

KINETIKA KONDENZÁCIE PYROKATECHÍNU S FORMALDEHYDOM V PROSTREDÍ HYDROXYDU SODNÉHO

RADISLAV DOMANSKÝ

Drevársky výskumný ústav v Bratislave

V prítomnom čase sa objavuje snaha nájsť nové suroviny na výrobu syntetických fenolformaldehydových lepidiel a zvýšená pozornosť sa venuje možnosti použiť na túto výrobu pyrokatechín. Pretože sa kinetika kondenzácie pyrokatechínu s formaldehydom dosiaľ neštudovala, zatiaľ čo o kinetike kondenzácie iných fenolov s formaldehydom existuje rad prác [1], rozhodol som sa venovať tejto otázke pozornosť.

Kinetika kondenzácie sa sleduje tým spôsobom, že v pravidelných časových intervaloch sa odoberajú vzorky reakčnej smesi, v ktorých sa stanoví buď množstvo niektorej z látok východiskových, buď množstvo reakčného produktu. U fenolformaldehydových živíc sa sleduje postup kondenzácie pomocou voľného formaldehydu. Voľný formaldehyd možno za prítomnosti pyrokatechínu a jeho kondenzačných produktov najlepšie stanoviť hydroxylamínovou metódou [2], ktorá je založená na titracii kyseliny soľnej, uvoľnenej z hydroxylamínhydrochloridu pri jeho slučovaní s formaldehydom. Iné metódy, ktoré sa osvedčujú alebo sú použiteľné za prítomnosti iných fenolov, ako napr. polarografická metóda [3] alebo modifikovaná [4] kyanidová metóda Romijnovova, zlyhávajú za prítomnosti pyrokatechínu.

Použité látky

Na kondenzáciu sa použil čistý pyrokatechín fy C. I. B. A. vo forme jemného prášku a čistý formaldehyd vo forme 37%-ného vodného roztoku.

Polusná časť a nájdené výsledky

Katalytická kondenzácia

Pyrokatechín sme kondenzovali s formaldehydom v molárnom pomere 1 : 1 v prostredí hydroxydu sodného. Na jeden mól pyrokatechínu sme použili 100 ml 10%-ného NaOH. Teplotu kondenzácie sme udržiavali termostatom na konštantnej výške.

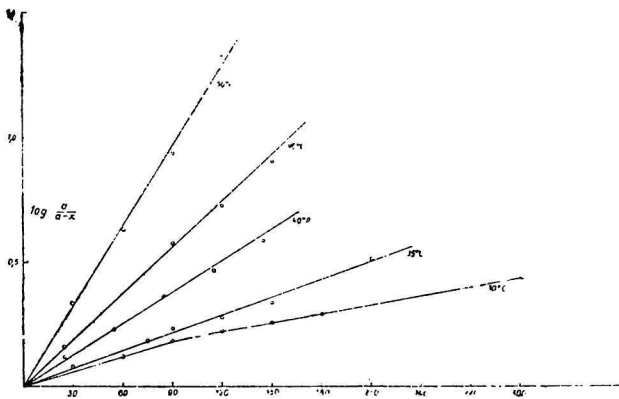
V pravidelných časových intervaloch sme vždy odpipetovali 2 ml reakčnej smesi, ktorú sme zriedili destilovanou vodou na 50 ml. Chyby, vznikajúce pipetovaním tekutiny so stále stúpajúcou viskozitou, odstraňovali sme tým, že sme pipetu po odpipetovaní dokonale vyplákli čistou destilovanou vodou, ktorú sme potom použili na uvedené zriedenie vzorky.

Z 50 ml zriedeného roztoku sme odpipetovali 10 ml, zneutralizovali sme ho na brómfenolovú modrú, pridali sme 10 ml 10%-ného roztoku hydroxylamínhydrochloridu, zahriali sme na 60° C a po 10 minútach sme titrovali n/10 NaOH. Ekvivalentný bod bol charakterizovaný farebnou zmenou brómfenolovej modrej zo žltej do červenej farby. Nájdenú spotrebu sme korigovali odčítaním spotreby pri slepom pokuse.

Kondenzáciu sme sledovali pri teplote 30°, 35°, 40°, 45° a 50° C.

Poriadok reakcie

Zistenie poriadku reakcie najľahšie vykonáme graficky. Reakcia prvého poriadku sa vyznačuje tým, že závislosť $\log \frac{a}{a-x}$ od času, kde a je počiatočná koncentrácia analyticky určovanej pôvodnej látky a $(a-x)$ je koncentrácia



Obr. 1. Grafické vyjadrenie rýchlosti kondenzácie pyrokatechínu s formaldehydom ako reakcie prvého poriadku pri rôznych teplotách.

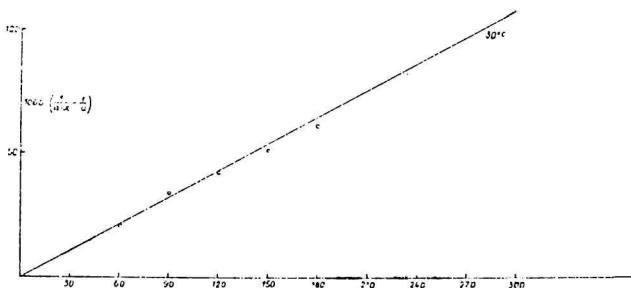
v určitom časovom okamihu, je lineárna. Reakcie druhého poriadku sú charakterizované lineárnou závislosťou výrazu $\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right)$ od času. Namiesto koncentrácií možno za $\frac{1}{a-x}$, resp. $\frac{1}{a}$ dosadiť veličiny úmerné koncentrácii, napr. spotrebu činidla pri titrácii, čo sa aplikovalo v tejto práci.

Ak pomocou titračne nájdených hodnôt vyjadríme závislosť $\log \frac{a}{a-x}$ od času pre rôzne teploty, dostaneme krivky obr. 1, z ktorého vidieť, že kondenzácia prebieha približne ako reakcia prvého poriadku pri teplotách

35°, 40°, 45° a 50° C. Pri 30° C krivka závislosti $\log \frac{a}{a-x}$ od času javí zakrievanie, z čoho vyplýva, že pri tejto teplote kondenzácia neprebíha ako reakcia prvého poriadku. Ak naproti tomu pre kondenzáciu pri 30° C graficky vyjadríme závislosť $\left(\frac{1}{a-x} = \frac{1}{a}\right)$ od času, môžeme nájsť bodmi položiť priamku (obr. 2), čo ukazuje na to, že pri tejto teplote experimentálne hodnoty omnoho lepšie vyhovujú časovému zákonu reakcií druhého poriadku.

Číselné hodnoty konštanty reakčnej rýchlosti pre rôzne teploty sú uvedené v tab. 1—5.

Zhruba môžeme povedať, že pri nižších teplotách kondenzácia postupuje približne ako reakcia druhého poriadku, kým pri teplotách vyšších nad 35° C blíži sa skôr reakcii prvého



Obr. 2. Grafické vyjadrenie rýchlosti kondenzácie pyro-katechínu s formaldehydom ako reakcie druhého poriadku pri teplote 30° C.

poriadku. Ak si všimneme hodnoty reakčných konštant pri teplotách nad 35° C, počítaných pre reakciu prvého poriadku, pozorujeme početné úchyľky, z ktorých niektoré sú zrejme spôsobené nepresnosťou analytickej metódy, iné však majú zaiste charakter systematický. Možno napr. pozorovať, že na začiatku prebieha reakcia zpravidla rýchlejšie, konštanta reakčnej rýchlosti je tu väčšia a len neskôr sa rýchlosť ustáli tak, ako vyžaduje časový zákon. Táto značná reaktivnosť na začiatku kondenzácie sa prejavuje značným reakčným teplom, čo má za následok, že musíme smes chladíť, aby teplota nestúpala.

Tabuľka 1

teplota 35° C

čas v minútach	korigovaná spotreba v ml n/10 NaOH	log spotreby	$\log \frac{a}{a-x}$	1000 k
0	13,9	1,1430	—	—
30	11,6	1,0645	0,0785	2,62
75	9,2	0,9638	0,1792	2,39
90	8,2	0,9138	0,2292	2,55
120	7,4	0,8692	0,2738	2,28
150	6,5	0,8129	0,3301	2,20
180	5,2	0,7160	0,4270	2,37
210	4,4	0,6435	0,4995	2,38
stred				2,40

Tabuľka 2

teplota 40° C

čas v minútach	korigovaná spotreba v ml n/10 NaOH	log spotreby	$\log \frac{a}{a-x}$	1000 k
0	14,4	1,1584	—	—
25	11,2	1,0492	0,1092	4,37
55	8,5	0,9294	0,2290	4,16
85	6,3	0,7993	0,3591	4,22
115	5,0	0,6990	0,4594	4,00
145	3,8	0,5786	0,5786	3,99
stred				4,15

Tabuľka 3

teplota 45° C

čas v minútach	korigovaná spotreba v ml n/10 NaOH	log spotreby	$\log \frac{a}{a-x}$	1000 k
0	12,7	1,1038	—	—
25	8,9	0,9494	0,1544	6,18
60	5,4	0,7324	0,3714	6,19
90	3,4	0,5315	0,5723	6,36
120	2,4	0,3802	0,7236	6,03
150	1,6	0,2041	0,8997	5,99
stred				6,15

Závislosť rýchlosti kondenzácie od teploty

Rýchlosť kondenzácie sa zvyšuje so stúpajúcou teplotou. V teplotnom rozsahu medzi 35° až 50° C, keď sa kondenzácia svojím priebehom blíži reakcii prvého poriadku, teplotný koeficient je

$$\frac{k_{45^{\circ}\text{C}}}{k_{35^{\circ}\text{C}}} = \frac{6,15}{2,4} = 2,56, \text{ resp. } \frac{k_{50^{\circ}\text{C}}}{k_{40^{\circ}\text{C}}} = \frac{10,78}{4,15} = 2,59.$$

Tabuľka 4

teplota 50° C

čas v minútach	korigovaná spotreba v ml n/10 NaOH	log spotreby	$\log \frac{a}{a-x}$	1000 k
0	12,9	1,1106	—	—
30	6,0	0,7782	0,3324	11,08
60	3,0	0,4771	0,6335	10,55
90	1,5	0,1761	0,9345	10,38
120	0,6	-0,2218	1,3324	11,10
stred				10,78

čas v minú- tach	korigo- vaná spotreba v ml n/10 NaOH	log spotreby	$1000 \frac{1}{a-x}$	$1000 \cdot \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$	1000 k
0	15,3	1,1847	65,36	—	—
60	11,65	1,0663	85,83	20,47	0,341
90	10,10	1,0043	99,02	33,66	0,374
120	9,3	0,9685	107,5	42,14	0,351
150	8,6	0,9345	116,3	50,94	0,339
180	7,9	0,8976	126,6	61,24	0,340
300	5,6	0,7482	178,6	113,24	0,377

Jeho hodnota leží v rozsahu obvyklom pri bežných reakciách.

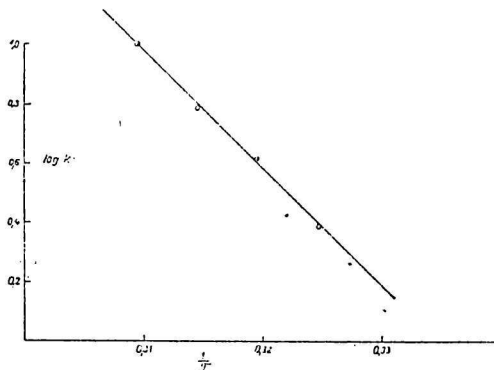
Závislosť konštanty reakčnej rýchlosti od teploty možno vyjadriť Arrheniovou rovnicou, ktorá v integrovanej forme má tvar:

$$\ln k = H - \frac{E}{RT}, \quad (1)$$

kde H, E a R sú konštanty. Písmeno H značí integračnú konštantu, ktorá závisí od počtu srážok a sterických vlastností reagujúcich molekúl, E značí aktivačnú energiu a R je univerzálna plynová konštanta. Arrheniova rovnica sa osvedčuje pri homogénnych reakciách plynov, pri reakciách v roztokoch a niekedy aj pri reakciách heterogénnych. Jej platnosť sa prejavuje tým, že graf závislosti logaritmu konštanty reakčnej rýchlosti od prevrátenej absolútnej teploty je priamka.

Ak Arrheniovu rovnicu aplikujeme na nájdené výsledky, dostaneme lineárnu závislosť $\log k$ od $\frac{1}{T}$ (obr. 3), čo ukazuje na to, že nájdené hodnoty konštanty reakčnej rýchlosti sú v súhlase s Arrheniovou rovnicou.

Výpočet najlepšej hodnoty aktivačnej energie E pre kondenzáciu pyrokatechínu s formaldehydom za opísaných podmienok z nájdených hodnôt konštanty



Obr. 3. Závislosť konštanty reakčnej rýchlosti kondenzácie pyrokatechínu s formaldehydom od teploty.

reakčnej rýchlosti pomocou Arrheniovej rovnice vykonáme metódou najmenších štvorcov:

$$\sum \left(\ln k + \frac{E}{RT} - H \right)^2 = \text{Min.} \quad (2)$$

Deriváciou podľa H a podľa E dostaneme rovnice:

$$\begin{aligned} \sum \left(\ln k + \frac{E}{RT} - H \right) &= 0 \\ \sum \left[\left(\ln k + \frac{E}{RT} - H \right) \cdot \frac{1}{RT} \right] &= 0. \end{aligned}$$

Z druhej rovnice odstránime H dosadením z rovnice prvej:

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{n} \left(\sum \ln k + \frac{E}{R} \sum \frac{1}{T} \right) \\ \sum \left[\left(\ln k + \frac{E}{RT} - \frac{1}{n} \sum \ln k - \frac{E}{nR} \sum \frac{1}{T} \right) \frac{1}{RT} \right] &= 0 \\ \sum \frac{\ln k}{RT} - \frac{1}{n} \sum \frac{1}{RT} \sum \ln k &= E \left[\frac{1}{n} \left(\sum \frac{1}{RT} \right)^2 - \sum \frac{1}{R^2 T^2} \right] \\ E &= R \frac{\sum \frac{\ln k}{T} - \frac{1}{n} \sum \frac{1}{T} \sum \ln k}{\frac{1}{n} \left(\sum \frac{1}{T} \right)^2 - \sum \frac{1}{T^2}}. \quad (3) \end{aligned}$$

Hodnoty potrebné na vyčíslenie aktivačnej energie zostavíme tabelárne (tab. 6) a vypočítame jednotlivé súčty.

Tabuľka 6

T	$10^3 \frac{1}{T}$	$10^6 \frac{1}{T^2}$	k	log k	lnk	$10^3 \frac{\ln k}{T}$
308	3,2468	10,5415	$2,40 \cdot 10^{-3}$	0,38021-3	-6,03228	-19,58532
313	3,1950	10,2075	$4,15 \cdot 10^{-3}$	0,61805-3	-5,48462	-17,52275
318	3,1446	9,8888	$6,15 \cdot 10^{-3}$	0,78888-3	-5,09129	-16,01035
323	3,0960	9,5852	$10,78 \cdot 10^{-3}$	1,03262-3	-4,53002	-14,02486

$$\sum \frac{1}{T} = 12,6824 \cdot 10^{-3} \quad \sum \frac{1}{T^2} = 40,2230 \cdot 10^{-6} \quad \sum \ln k = -21,13821$$

$$\left(\sum \frac{1}{T} \right)^2 = 160,841 \cdot 10^{-6} \quad \sum \frac{\ln k}{T} = -67,14328 \cdot 10^{-3}$$

Dosadením nájdených súčtov do rovnice (3) dostaneme pre najlepšiu hodnotu aktivačnej energie:

$$E = 19020 \text{ cal.}$$

Závislosť rýchlosti kondenzácie od koncentrácie katalyzátora

Rýchlosť kondenzácie závisí v značnej miere od koncentrácie hydroxydu sodného. Túto závislosť sme sledovali pri teplote 40° C, a to tak, že sme merali rýchlosť kondenzácie pri molárnom pomere pyrokatechínu a formaldehydu 1 : 1 za pridania 100 ml roztoku hydroxydu sodného o koncentracii 5% (tab. 7), 10% (tab. 2), 15% (tab. 8) a 20% (tab. 9). Vyššie koncentrácie hydroxydu sodného nebolo možné skúšať, pretože rozpustnosť pyrokatechínu potom silne klesala, takže ho nebolo možné pri začiatku kondenzácie úplne uviesť do roztoku.

Tabuľka 7

čas v minútach	korigovaná spotreba v ml n/10 NaOH	log spotreby	$\log \frac{a}{a-x}$	1000 k
0	13,7	1,1367	—	—
30	11,9	1,0755	0,0612	2,04
60	10,5	1,0212	0,1155	1,92
90	9,1	0,9590	0,1777	1,96
120	8,0	0,9031	0,2336	1,95
150	7,1	0,8513	0,2854	1,90
210	5,7	0,7559	0,3808	1,86
300	3,9	0,5911	0,5450	1,82

Tabuľka 8

čas v minútach	korigovaná spotreba v ml n/10 NaOH	log spotreby	$\log \frac{a}{a-x}$	1000 k
0	13,6	1,1335	—	—
30	7,75	0,8893	0,2442	8,11
60	4,55	0,6580	0,4755	7,93
90	2,60	0,4150	0,7185	7,98
120	1,60	0,2041	0,9294	7,74
160	0,80	—0,0969	1,2304	7,70

Tabuľka 9

čas v minútach	korigovaná spotreba v ml n/10 NaOH	log spotreby	$\log \frac{a}{a-x}$	1000 k
0	13,6	1,1335	—	—
30	5,15	0,7118	0,4217	14,06
60	2,9	0,4624	0,6711	11,19
75	1,9	0,2780	0,8555	11,41
90	1,25	0,0969	1,0366	11,52

Hodnota konštanty reakčnej rýchlosti značne rastie so stúpajúcou koncentráciou hydroxydu sodného, a to zo začiatku približne geometrickou progresiou. Až pri vysokých koncentráciách hydroxydu sodného rastie konštanta reakčnej rýchlosti pomalšie, ako by zodpovedalo vzrastu podľa geometrického radu.

Súhrn

Sledovala sa kinetika kondenzácie pyrokatechínu s formaldehydom (molárny pomer 1 : 1) pri teplotách 30°, 35°, 40°, 45° a 50° C vo vodnom prostredí hydroxydu sodného a konštatovalo sa, že časový priebeh kondenzácie pri nižších teplotách uvedeného rozsahu prebieha približne ako pri reakciách druhého poriadku, kým pri ostatných teplotách sa blíži skôr časovému priebehu reakcie prvého poriadku. Závislosť konštanty reakčnej rýchlosti od teploty sa konfrontovala s Arrheniovou rovnicou a vypočítala sa aktivačná energia kondenzácie. Ďalej sa dokázala značná závislosť konštanty reakčnej rýchlosti od koncentrácie hydroxydu sodného.

КИНЕТИКА КОНДЕНСАЦИИ ПИРОКАТЕХИНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В СРЕДЕ ГИДРООКИСИ НАТРИЯ

РАДИСЛАВ ДОМАНСКИ

Институт химии дерева, Братислава

Выводы

Исследована кинетика конденсации пирокateхина с формальдегидом (молярное отношение 1 : 1) при температурах 30°, 35°, 40°, 45°, 50°С в водной среде гидроокиси натрия и найдено, что при более низких температурах конденсация оказалась приблизительно реакцией второго порядка, а при остальных температурах она приближается реакции первого порядка. Зависимость константы скорости реакции от температуры контролировалась уравнением Аррениуса и вычислена энергия активации этой конденсации. Доказана далее значительная зависимость константы скорости от концентрации гидроокиси натрия.

Получено в редакции 27-го сентября 1952 г.

KINETIK DER BRENZKATECHIN-FORMALDEHYDKONDENSATION IN GEGENWART VON NATRIUMHYDROXYD

RADISLAV DOMANSKÝ

Institut für Holzforschung in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde die Kinetik der Kondensation von Brenzkatechin mit Formaldehyd (Molverhältnis 1 : 1) bei Temperaturen von 30°, 35°, 40°, 45° und 50° C in Gegenwart von NaOH verfolgt. Dabei wurde konstatiert, dass der Zeitverlauf der Kondensation bei den niedrigeren Temperaturen ungefähr wie eine Reaktion zweiter Ordnung verläuft, während sie sich bei den höheren Temperaturen eher dem Zeitverlauf einer Reaktion erster Ordnung nähert. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurde mit der Arrheniusschen Gleichung konfrontiert und die Aktivierungsenergie der Kondensation berechnet. Weiter wurde eine bedeutende Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von der NaOH Konzentration bewiesen.

In die Redaktion eingelangt den 27. IX. 1952

LITERATÚRA

1. Šorygin P. D., *Izbrannyye trudy*, Moskva 1950, 160.
Dostal H., Raff R., *Z. phys. Chem. B* 36, 117 (1936).
Nordlander B. W., *Oil Paint. Drug Repr.* 130, 3, 27 (1936).
Sprung M. M., *J. Am. Chem. Soc.* 63, 334 (1941).
Andrianov K. A., Kardašev D., *Praktičeskije raboty po iskusstvennym smolam i plastmassam*, Moskva 1946.
Fineman M., Puddington I., *Ind. Eng. Chem.* 39, 1288 (1947).
Sprung M. M., Gladstone M. T., *J. Am. Chem. Soc.* 71, 2907 (1949).
Vorožcov N. N., *Osnovy promežutočnych produktov i krasitelej*, Moskva 1950, 716.
Raff R., Silverman B., *Ind. Eng. Chem.* 43, 1423 (1951).
Domanský R., Berger V., *Chem. zvesti* 5, 441 (1951).
Dalton L., Fitzgerald J., Hatt H., *Austr. J. Appl. Science* 2, 288 (1951).
Debing L., Murray E., Schatz R., *Ind. Eng. Chem.* 44, 356 (1952).
2. Brochet A., Cambier R., *Z. Anal. Chem.* 34, 623 (1895).
Květoň R., Králová M., *Chem. listy* 46, 403 (1952).
3. Domanský R., Berger V., *Chem. zvesti* 5, 441 (1951).
4. Bring A., *Chem. průmysl J*, 272 (1951).

Došlo do redakcie 27. IX. 1952