

Über die Kinetik der durch Schwefelsäure katalysierten Reaktion von Chloral und Benzol

Kurze Mitteilung

László Gubicza*, László Szotyory, Aurél Ujhidy und Tibor Virágh

Forschungsinstitut für Technische Chemie der Ungarischen Akademie der
Wissenschaften, 8200 Veszprém, Ungarn

(Eingegangen 16. Januar 1979. Angenommen 26. Januar 1979)

*Kinetical Studies on the Sulphuric Acid Catalysed Reaction of Chloral and
Benzene (Short Communication)*

The kinetical parameters of 1-phenyl-1-hydroxy-2,2,2-trichloro-ethane and 1,1-diphenyl-2,2,2-trichloro-ethane production and the simultaneous sulphonation reaction were determined, taking into account the alteration of the reaction rate constants caused by the dilution of the sulphuric acid catalyst.

(*Keywords: Catalytic reaction; Consecutive reaction; Herbicide; Kinetics; Plant protective*)

Der erste Schritt der Herstellung der Pflanzenschutzmittel mit einem Wirkstoff von Diphenyl-Essigsäureamid ist die Kondensationsreaktion von Chloral und Benzol. Im ersten Schritt der Folgereaktion bildet sich aus Chloral (*A*) und Benzol (*B*) 1-Phenyl-1-Hydroxy-2,2,2-Trichlorethan (*C*), das mit Benzol weiterreagiert und sich zu 1,1-Diphenyl-2,2,2-Trichlorethan (*F*) umsetzt.

Die Schwefelsäure katalysiert beide Schritte der Reaktion, im zweiten Schritt hat sie auch eine Dehydrationsrolle.

In einer Nebenreaktion sulfoniert die Schwefelsäure (*K*) einen Teil des vorhandenen Benzols und Benzolsulfonsäure (*G*) entsteht.

Das Chloral: Benzol-Molverhältnis wurde (statt des stöchiometrisch nötigen 1:2-Molverhältnisses) 1:5 gewählt, wobei der Benzolüberschuß als Lösungsmittel dient. Es wurde der Einfluß des Molverhältnisses und der Konzentration der Schwefelsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten untersucht, indem die Reaktion ausgehend von *A* und *B* bzw. von *B* und *C* durchgeführt wurde. Als optimales Chloral:

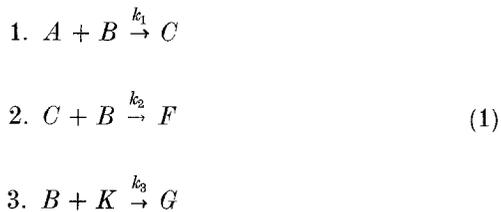
Schwefelsäure-Molverhältnis erwies sich 1:4, weil bei Anwendung größerer Schwefelsäuremengen nämlich auch die Zersetzungsprodukte von F aufscheinen. Es wurde festgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des ersten Schrittes nur in geringem Maße, die des zweiten aber erheblich von der Konzentration der Schwefelsäure abhängt, die sich jedoch durch den Einfluß des in dem 2. und 3. Schritt entstehenden Wassers ändert. Als optimal erwies sich 96%ige Schwefelsäure, weil in diesem Falle:

die Abnahme der Schwefelsäurekonzentration durch die Wasserbildung die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des 1. Schrittes nicht sehr verändert;

die Geschwindigkeit des 2. Schrittes abnimmt, aber k_2 immer noch größer ist als k_1 ;

das Chloral bei höherer Schwefelsäurekonzentration (über 96%) auch an weiteren unerwünschten Reaktionen teilnimmt.

Im untersuchten System finden die Reaktionen nach dem folgenden Schema statt:



Werden Reaktion 1. und 2. als von zweiter Ordnung¹, die Reaktion 3. als von erster Ordnung² angesehen, so lassen sich dem erwähnten System formell die folgenden kinetischen Gleichungen zuordnen:

$$\frac{dc}{dt} = k_1 a \cdot b - k_2 bc \quad (2)$$

$$\frac{df}{dt} = k_2 b \cdot c \quad (3)$$

$$\frac{dg}{dt} = k_3 b, \quad (4)$$

worin a , b , c , f und g die tatsächlichen Konzentrationen der entsprechenden Komponenten bedeuten (in mol/l gemessen).

Das Schema (1) bestimmt die Erhaltungsgleichungen:

$$a + c + f = a_0 \quad (5)$$

$$b + c + 2f + g = b_0 \quad (6)$$

Die Anfangsbedingungen für die Differentialgleichungen sind:

$$a(0) = a_0; \quad b(0) = b_0; \quad c(0) = 0; \quad f(0) = 0; \quad g(0) = 0.$$

Zur Bestimmung der Zahlenwerte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurde zu verschiedenen Zeitpunkten die Konzentration der einzelnen Komponenten im Reaktionsgemisch gemessen; daraus wurde k_3 durch eine graphische Methode bestimmt.

Für die Bestimmung von k_2 werden (2) und (3) addiert, und diese Summe durch (4) dividiert. Unter Anwendung der Erhaltungsgleichungen (5) und (6) ergibt sich folgende Differentialgleichung:

$$\frac{d(c+f)}{dg} = \frac{k_1}{k_3}(a_0 - c - f) \quad (7)$$

Die Lösung dieser Gleichung lautet für die Anfangsbedingung $c+f=0$:

$$\ln \frac{a_0 - c - f}{a_0} = \frac{k_1}{k_3} g \quad (8)$$

Daraus wurde k_1/k_3 mit einer Linearregression berechnet, aus k_3 wurde k_1 ermittelt.

Für die Bestimmung von k_2 wurde der Quotient von (3) und (4) gebildet:

$$\frac{df}{dg} = \frac{k_2}{k_3} c \quad (9)$$

Da k_2 von der Schwefelsäurekonzentration erheblich abhängt, diese aber mit der Entstehung von F und G abnimmt, wurde k_2 in Form $k_2(f+g)$ gesucht. Zur Bestimmung der Menge auf der linken Seite der Gleichung (9) wurde f in Abhängigkeit von g dargestellt. Es ergab sich, daß die Linearisierung des obigen Zusammenhanges einen geringeren Fehler als die eventuelle numerische Ableitung verursacht. Auf Grund dieser wurde die Menge df/dg als konstant angesehen. Unter Berücksichtigung von dieser wiesen die Meßergebnisse darauf hin, daß die Funktion $k_2(f+g)$ am besten durch eine Hyperbel angenähert werden kann.

Die Linearregression wurde auf die linearisierte Form der Hyperbel

$$\frac{df/dg}{c} = \frac{k_2}{k_3} = \frac{\alpha}{\beta + f + g} \cdot \frac{1}{k_3} \quad (10)$$

angewendet. Es wurde gefunden, daß von den Konstanten α und β , die zur Anpassung eingeführt wurden, β von der Temperatur nicht abhängt, α mit zunehmender Temperatur wächst.

Im Diagramm nach *Eyring-Polányi* (Abb. 1) ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Temperatur dargestellt. Man sieht, daß im untersuchten Temperaturbereich die Aktivierungsenthalpie wirklich konstant ist. Für Reaktion 2. ist die

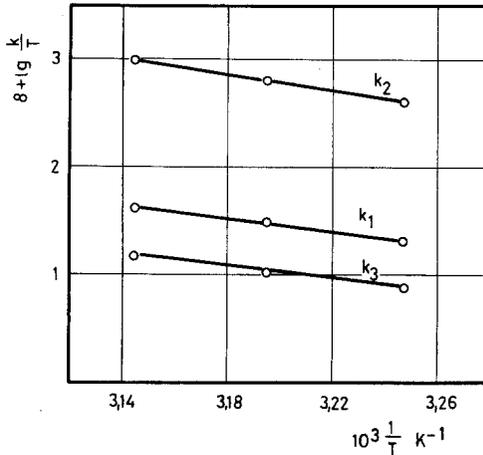


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Temperatur

Tabelle 1

T (°C)	$10^5 k_1$ (l Mol ⁻¹ s ⁻¹)	$10^5 k_3$ (s ⁻¹)	$10^3 \alpha$ (s ⁻¹)	$10^1 \beta$ (mol l ⁻¹)
35	$6,55 \pm 0,17$	$2,32 \pm 0,07$	$0,83 \pm 0,03$	1,75
40	$9,57 \pm 0,25$	$3,20 \pm 0,09$	$1,31 \pm 0,04$	1,75
45	$13,07 \pm 0,34$	$4,59 \pm 0,13$	$2,04 \pm 0,06$	1,75

Temperaturabhängigkeit der zu einer bestimmten Schwefelsäurekonzentration gehörenden k_2 -Werte dargestellt. Die Unabhängigkeit von β von der Temperatur sichert, daß im obigen Diagramm die Abhängigkeit des zu jeder Schwefelsäurekonzentration gehörenden k_2 -Wertes von $1/T$ linear ist, wenn es eine Schwefelsäurekonzentration gibt, bei der dieser Zusammenhang linear ist.

In Tab. 1 werden die Werte der zu drei verschiedenen Temperaturen gehörenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und

Koeffizienten zusammengefaßt. Die aus der Gleichung nach *Eyring-Polányi* berechnete Aktivierungsenthalpie beträgt bei der Reaktion 1. $53,6 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($12,8 \pm 0,7 \text{ kcal mol}^{-1}$), bei der 3. $53,2 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($12,7 \pm 0,7 \text{ kcal mol}$), die Aktivierungsentropie beträgt $-176,7 \pm 10$ ($-42,2 \pm 2,5$) bzw. $-186,7 \pm 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($-44,6 \pm 2,5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Literatur

- ¹ *E. F. Pratt* und *L. Q. Green*, *J. Chem. Soc.* **75**, 275 (1953).
- ² *H. Cerfontain*, *A. W. Kaandorp* und *F. J. Sijma*, *Rec. Trav. Chim.* **79**, 935 (1960).