

Látható, hogy bár a félvezető anyagok elektródkapacitása bonyolult és nem egyértelmű függvénye az elektród felületi oxidvastagságának, adott, pontosan körülhatárolt körülmények között követhetők az oxidvastagságban bekövetkező változások.

A módszer — bár nem kvantitatív — gyorsasága, egyszerűsége révén jól kiegészítheti a közvetlenebb, pl. ellipszometriás módszerrel történő oxidvastagság-mérést.

### Összefoglalás

A germánium elektródkapacitás — polarizációs potenciál görbéinek minimuma függ az oxid felületi állapotai paramétereitől. Adott felületiállapot-szerkezet mellett arányosság áll fenn az oxidvastagság növekedése és az elektródkapacitás minimuma között. Ez utóbbit ui. félvezető elektródoknál a tértöltés-kapacitás szabja meg.

Méréseket végeztünk az elektródkapacitás-minimum függésére a tárolási idő függvényében „tisztá” és germánium-dioxiddal telített 1 n kálium-szulfát-oldatokban 2–12 pH-intervallumban, és az eredményekből következtetéseket vontunk le az oxidréteg-vastagságra

Megerősítettük azt a korábbi feltevésünket, hogy a felületi oxidréteg-vastagságot egy anódos oxidáció és egy konzekutív oxidoldódási folyamat együttesen határozza meg. Lúgos pH növeli az oxid oldhatóságát: ilyen esetekben vékony, extrém esetben még a frissen mart felületű elektródnál is vékonyabb oxid alakul ki. Ha az oldatot germánium-dioxiddal telítjük, a mérési eredmények savas és lúgos pH mellett egyaránt nagyobb oxidvastagságra utalnak, mint germánium-dioxidra telítetlen oldatban.

A módszer pontosan ellenőrzött körülmények között alkalmasnak látszik félvezető elektródok felületi oxidvastagság-változásainak követésére.

A nyert eredmények alapján értelmezhetőnek tűnik a germániumelektródon mért jodidion-adszorpció pH-függése.

**Investigations on the space-charge capacity of chemically treated germanium single-crystal surface in electrolytic solutions, III. Investigation of some properties of the oxide layer on germanium surfaces.** M. Fülöp and J. Giber

The space-charge capacity of germanium was determined by measuring the impedance and phase shift at various electrode potentials. The resulting capacity — polarizing potential curve has a minimum. The value of the capacity minimum increases when the oxide layer of the sample becomes thicker.

The capacity minimum of germanium electrode was measured in function of the contact time and pH in potassium sulfate solutions. When the pH of the solution is acidic or neutral, the value of the capacity minimum increases with time for 30–40 hours and afterwards remains constant. In basic solutions (at pH 12), according to the greater solubility of the oxide, the capacity minimum—time curve has a decreasing character. If the solution is saturated with hexagonal germanium-dioxide, the measured data indicate greater thickness of the oxide at both acidic and basic pH.

Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke és Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai Tanszéke.  
Érkezett: 1975. V. 16.

## A n-bután termikus bomlásának vizsgálata gázfázisban, I.

### A reakció kinetikai paramétereit

HALÁSZ DEZSÓ és MÁRTA FERENC

A szénhidrogének termikus bomlásának vizsgálata körében, amely kb. 50 éves múltra tekinthet vissza, a n-bután viszonylag kevesebb figyelmet kapott és az analitikai vizsgálatok is főleg a reakció kezdeti szakaszára irányultak, amikor még a szekunder reakciók szerepe nem nagyon jelentős.

Pease és Durgan<sup>1</sup>, valamint Steacie és Puddington<sup>2</sup> vizsgálatai 1930-ban azt mutatták, hogy a n-bután bomlása homogén és közelítőleg elsőrendű. Echols és Pease<sup>3</sup> szerint a reakció rendje közelebb van a 3/2-hez, mint az 1-hez. A n-bután bomlását is molekuláris reakciónak tekintették, amely a molekula C—C kötéseinek felhasadásával megy

végbe. A Rice<sup>4</sup> által javasolt mechanizmus először értelmezte e bomlási reakciót is láncmechanizmus alapján, amely mechanizmust megerősítették Rice és Johnston<sup>5</sup>, valamint Frey<sup>6</sup> további vizsgálatai a rendszerben levő gyökök vonatkozásában. Hinshelwood és munkatársai<sup>7</sup> molekuláris és gyökös folyamatokat egyaránt feltételeztek az inhibitorok hatásának értelmezésére.

A reakció korai szakaszában (1% konverzió alatt) Purnell és Quinn<sup>8</sup> részletes analitikai vizsgálatokat végeztek és megállapította, hogy a n-

<sup>1</sup> F. O. Rice: J. Amer. Chem. Soc., 53. 1939. 1931.

<sup>2</sup> F. O. Rice, W. R. Johnston and B. L. Evering: J. Amer. Chem. Soc., 54. 3529. 1932.

<sup>3</sup> F. E. Frey: Ind. Eng. Chem., 26. 198. 1934.

<sup>1</sup> R. N. Pease and E. S. Durgan: J. Amer. Chem. Soc., 52. 1262. 1930.

<sup>2</sup> E. W. R. Steacie and I. E. Puddington: Can. J. Res. Sect., B 16. 176. 1938.

<sup>3</sup> L. S. Echols and R. N. Pease: J. Amer. Chem. Soc., 61. 208. 1939.

<sup>7</sup> F. J. Stubbs, K. U. Ingold, B. C. Spall, C. J. Danby and C. N. Hinshelwood: Proc. Roy. Soc., A 214. 20. 1952.

<sup>8</sup> J. H. Purnell and C. P. Quinn: Proc. Roy. Soc., A 270. 267. 1962.

-bután szekunder reakcióktól mentes bomlásában termékként csak  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  és  $C_3H_6$  keletkezik. A felület szerepének vizsgálatánál azt tapasztalták, hogy a felület/térfogat viszony változtatása nincs lényeges hatással a reakció sebességére, így tiszta reakcióedényben, kis konverzióig végrehajtott pirolízisek esetében a reakció homogen gyök-lánreakciónak bizonyult.

A reakciót nagyobb konverzióig 793–863 K hőmérséklet-tartományban Laidler és Sagert<sup>10</sup> vizsgálta, a reakciót pontosan 3/2-rendűnek, az aktiválási energiát 59,9 kcal/mól-nak, a preexponenciális tényezőt pedig  $3,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^3 \text{ mól}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$ -nek találta.

Az eddigi kísérleti adatok általában megerősítik a reakció igen korai szakaszára javasolt mechanizmust, azonban a reakció rendje vonatkozásában vannak véleménykülönbségek, a termékösszetétel nagyobb konverzióknál történő alakulása, valamint a reakcióban képződött olefinek szerepére vonatkozóan pedig nincs elegendő kísérleti adat.

### Kísérleti rész

A *n*-bután bomlását sztatikus rendszerben tanulmányoztuk 807, 823, 840 és 853 K hőmérsékleten és 26, 48, 74, 100, 150, 200 és 250 Torr kezdeti *n*-bután-nyomásokkal. A reakció előrehaladását nyomásméréssel és a kiindulási anyag, valamint a keletkezett termékek gázkromatográfiás analízisével tanulmányoztuk. A kísérlethez alkalmazott szupremax reakcióedény 320  $\text{cm}^3$  térfogatú volt, és előzetesen tisztítás céljából 60 °C-ra felmelegített salétromsavval, majd desztillált vízzel háromszor mostuk, szárítottuk, és 853 K-en *n*-bután pirolízisének ismételt lejátszásával kondicionáltuk. A kísérletek ezek után jól reprodukálhatónak bizonyultak. A holttérfogat a reakcióternek kevesebb mint 1%-át tette ki.

A mintavétel valamennyi analízis esetében úgy történt, hogy a reakcióedény tartalmát 5 s alatt a mintavevőbe expandáltattuk, ezt a mintát 20 s alatt elszívattuk, majd ismét a reakcióedény tartalmát expandáltattuk 5 s alatt a mintavevőbe. Ilyenformán átlagmintát sikerült kapnunk és a többször megismételt analízisek jó egyezést mutattak.

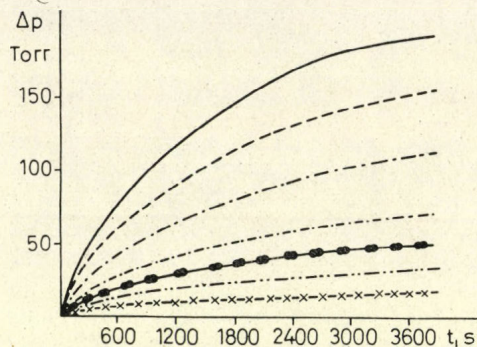
A metán, etán, etilén, propán, propilén és *n*-bután gázkromatográfiás analíziséhez 2,5 m hosszú, aktivált alumínium-oxidot (100–200 mesh) tartalmazó kolonnát alkalmaztunk, és az analízist 51,5 °C-on hajtottuk végre 41  $\text{cm}^3/\text{perc}$  hidrogén vivőgázáramlási sebesség mellett.

A reakció során keletkezett hidrogént 1,8 m hosszú, 5 mm belső átmérőjű molekulaszita 5A (60–80 mesh) töltésű kolonnán elválasztva határoztuk meg, a hőmérséklet 48 °C, a nitrogén vivőgáz áramlási sebessége 31,5  $\text{cm}^3/\text{perc}$  volt. A hővezetőképességi detektorral ellátott kromatográf érzékenysége olyan volt, hogy a termékek  $10^{-7}$  mólnyi mennyisége még meghatározható volt az említett körülmények mellett. A kísérlethez használt *n*-butánt, valamint a termékmeghatározás kalibrációjához használt metánt, etánt, etilént, propánt és propilént alacsony hőmérsékletű desztillációval tovább tisztítottuk.

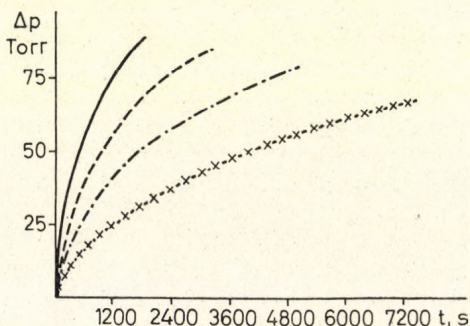
### Eredmények és tárgyalásuk

A kísérleti részben említett hőmérsékleteken és kezdeti nyomásokkal végzett kísérletekben a nyomásnövekedés mérésén alapuló mérési eredményeink — amelyeket azon célból közlünk, hogy

adataink összevethetők legyenek a korábbi vizsgálatok eredményeivel — azt mutatták, hogy a reakció közelítőleg „teljes lejátszódása” után nem kétszeres, hanem annál nagyobb, kb. 2,2-szeres nyomásnövekedés áll elő, és a nyomás–idő görbéknek induciós periódusa nincs. Az 1. és 2. ábra a nyomásnövekedés–idő görbéket mutatja különböző hőmérsékletek esetében.

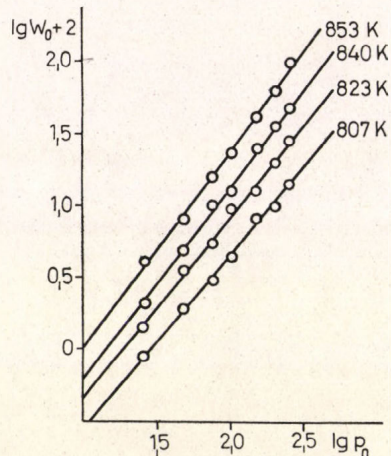


1. ábra  
 $\Delta p-t$  görbék 823 K-en és 250 Torr —, 200 ---, 150 - · - · -, 100 · · · · ·, 74 ●●●, 48 ·····, 26 × Torr kezdeti nyomásokkal



2. ábra  
 $\Delta p-t$  görbék 100 Torr kezdeti nyomással és 807 ×, 823 - · - · -, 840 ---, 853 —, K hőmérsékleten

A nyomás–idő görbék alapján számítógép segítségével különböző hőmérsékleteken meghatároztuk a reakció kezdeti sebességét. A 3. ábrán a kezdeti sebességek logaritmusának a kezdeti nyo-



3. ábra  
Kezdeti sebességek van't Hoff-féle ábrázolása a különböző hőmérsékleteken

<sup>9</sup> J. H. Purnell and C. P. Quinn: J. Chem. Soc., 1961. 4128.

<sup>10</sup> N. H. Sagert and K. J. Laidler: Canad. J. Chem., 41. 838. 1963.

más logaritmusával szembeni van't Hoff-féle ábrázolása látható.

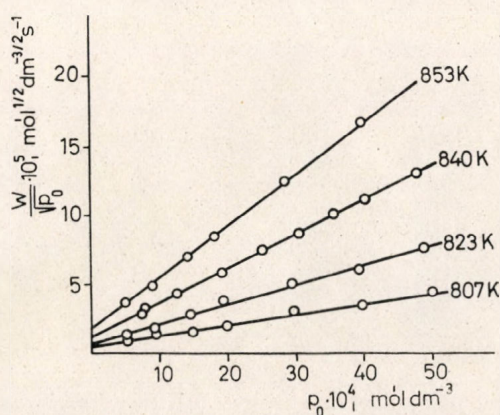
Az ábrából látható, hogy a reakció rendje a választott hőmérséklet-tartományban lényegesen nem változik és kb 1,32. Laidler és munkatársai<sup>10</sup> hasonló körülmények között 1,5-es rendet kaptak.

A reakció rendjére kapott eredményeinkből kiindulva Laidler és munkatársaihoz<sup>10</sup> hasonlóan mi is a reakció kezdeti szakaszára elfogadott mechanizmus kvázistacionárius kezeléséből adódó egyenletet alkalmaztuk a kísérleti eredmények leírására, amely egy 3/2 és egy 1/2 kitevőjű tagot tartalmaz, azaz

$$W_0 = \frac{dp}{dt} = \kappa_1 p^{3/2} + \kappa_2 p^{1/2}$$

ahol  $\kappa_1$  és  $\kappa_2$  empirikusan meghatározható konstansok.

A 4. ábrán a  $\frac{W_0}{\sqrt{p_0}}$  értékeket ábrázoltuk a  $p_0$ -lal



4. ábra

A  $W_0/\sqrt{p_0}$  hányadosnak a  $p_0$ -lal szembeni ábrázolása különböző hőmérsékleteken

szemben különböző hőmérsékleteken és a feltételezett sebességi egyenlettel összhangban, adott hőmérsékleten a különböző kezdeti nyomásokhoz tartozó  $\frac{W_0}{\sqrt{p_0}}$  értékek egy egyenesre esnek. Az egyenesek iránytangenséből és tengelymetszetéből a  $\kappa_1$  és  $\kappa_2$  sebességi állandókat kaptuk meg, amelyek számértékei az 1. táblázatban találhatóak.

1. táblázat

A  $W = \kappa_1 p^{3/2} + \kappa_2 p^{1/2}$  sebességi egyenlet konstansai különböző hőmérsékleteken

K	$\kappa_1$ , mol <sup>-1/2</sup> dm <sup>3/2</sup> s <sup>-1</sup>	$\kappa_2$ , mol <sup>1/2</sup> dm <sup>-3/2</sup> s <sup>-1</sup>
807	$6,73 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$
823	$12,86 \cdot 10^{-3}$	$3,68 \cdot 10^{-6}$
840	$21,50 \cdot 10^{-3}$	$10,08 \cdot 10^{-6}$
853	$35,15 \cdot 10^{-3}$	$14,52 \cdot 10^{-6}$

A kísérleti eredményeinkből 840 K hőmérsékletre az 1. táblázatban közölt  $\kappa_1$  és  $\kappa_2$  konstansok felhasználásával a felvett sebességi kifejezés ( $W = \kappa_1 p^{3/2} + \kappa_2 p^{1/2}$ ) 1. és 2. tagjának viszo-

nyára különböző nyomáson számított értékeket a 2. táblázatban közöljük.

2. táblázat

A  $W = \kappa_1 p^{3/2} + \kappa_2 p^{1/2}$  sebességi egyenlet 1. és 2. tagjának viszonya különböző kezdeti nyomásokon és hőmérsékleteken

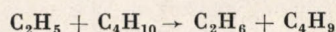
K	$p$ , Torr	25	75	150	250	500
807		1,18	3,54	7,08	11,80	23,60
823		1,20	3,60	7,20	12,00	24,00
840		0,98	2,94	5,88	9,80	19,60
853		1,24	3,70	7,44	12,40	24,80

A táblázat adataiból látható, hogy az általunk vizsgált nyomástartományban (25–250 Torr) a két tag általában összemérhető, ami megegyezik azzal az észlelésünkkel, hogy a rend 1–1,5 között van.

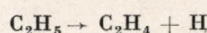
A reakció igen korai szakaszára a Purnell és Quinn<sup>8</sup> által javasolt és Laidler és munkatársai<sup>10</sup> által megerősített mechanizmus kvázistacionárius kezelése, mint azt már Laidler és munkatársai is megmutatták, olyan sebességi egyenlethez vezet, amely egy 3/2 és egy 1/2 kitevőjű tagot tartalmaz.

A két tag egymáshoz való viszonyát az  $\frac{1. \text{ tag}}{2. \text{ tag}}$

$= \frac{k_2}{k_6} [C_4H_{10}]$  összefüggés adja, ahol  $k_2 = 1,55 \cdot 10^9$  cm<sup>3</sup> mól<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (843 K hőmérsékleten), a



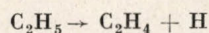
a  $k_6 = 1,74 \cdot 10^4$  s<sup>-1</sup> (843 K hőmérsékleten) pedig a



elemi reakciólépés sebességi állandója.

Laidler és munkatársai<sup>10</sup> az  $\frac{1. \text{ tag}}{2. \text{ tag}}$  viszonyra

843 K hőmérsékleten és 500 Torr kezdeti butánnyomáson  $k_2 = 1,55 \cdot 10^9$  cm<sup>3</sup>mól<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> és  $k_6 = 1,74 \cdot 10^4$  s<sup>-1</sup> értékkel számolva 0,85-öt kaptak. Ez szintén arra mutat, hogy a két tag összemérhető. Ezzel szemben Laidler és munkatársai<sup>10</sup>, hivatkozva Purnell és Quinn<sup>8</sup> azon kísérleti eredményére, hogy a



reakciólépés elsónél magasabb rendű és így a  $k_6$  kisebb lesz, mint első rend esetén volna — a 2. tagot mégis elhanyagolhatónak vélik az 1.-vel szemben. Megjegyezzük, hogy  $k_6$  nyomásfüggő és értékét kellő pontossággal nem ismerjük, így a Laidler-féle számítás az  $\frac{1. \text{ tag}}{2. \text{ tag}}$  viszonyra meglehetősen bizonytalan.

A *n*-bután, valamint a hőbomlás során keletkezett termékek analitikai vizsgálatát különböző reakcióidőknél vett mintákból végeztük el, általában a reakció 60%-os konverziójáig 25, 50, 75, 100, 150, 200 és 250 Torr kezdeti *n*-bután-nyomásoknál, 807, 823, 840 és 853 K hőmérsékleten.

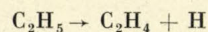
Kromatográfiás vizsgálataink során a primer termékeknek a reakció különböző szakaszaiban történt alakulásáról, hőmérsékleti és nyomásfüggéséről kívántunk adatokat kapni adalékanyagokkal (etilén és propilén) befolyásolt és nem befolyásolt reakciók esetében.

Primer termékeknek tekintjük a reakció igen korai szakaszában is megjelenő termékeket, ahol a termékek közreműködésével lejátszódó ún. szekunder reakciók nem játszanak jelentős szerepet.

A primer termékek Purnell és munkatársai adatai alapján mintegy 99%-át teszik ki az összetérmekeknek még a reakció későbbi szakaszában is, ilyenformán a nyomásmérési és az analitikai adatok összehasonlításakor jó közelítéssel elegendő csak a primer termékeket figyelembe venni. Ilyen összehasonlítást a 3. táblázatban láthatunk, ahol

A különböző kezdeti nyomásokon és különböző hőmérsékleteken végzett kísérleteink közül az 5. ábra egy 823 K hőmérsékleten és  $p_0 = 100$  Torr kezdeti butánnomással végrehajtott kísérlet termékeinek időbeni változását mutatja.

Az ábrán látható, hogy a metán és a propilén képződési sebessége igen kis konverzióval kb. egyenlő, azonban a konverzió növekedésével a metán képződési sebessége egyre inkább meghaladja a propilénét. Az etilén az adott kísérleti körülmények között nagyobb sebességgel képződik, mint az etán, amit mi is az etilgyök monomolekulás bomlásával értelmezünk,



mivel a termékek között hidrogént is találtunk.

3. táblázat

A nyomásmérési adatok alapján mért és a számított nyomásnövekedés ( $\Delta p$ ) összehasonlítása különböző hőmérsékleteken, 98 Torr kezdeti butánnomással

$t$ , perc	807 K $p_0 = 58$ Torr		823 K $p_0 = 98$ Torr		840 K $p_0 = 98$ Torr		853 K $p_0 = 98$ Torr	
	$\Delta p$	$A$	$\Delta p$	$A$	$\Delta p$	$A$	$\Delta p$	$A$
1	2,72	2,02	3,50	3,50	8,10	7,24	11,00	10,00
2	4,79	4,60	9,00	7,70	14,00	12,90	21,00	19,80
5	9,39	8,72	16,78	16,33	25,00	24,80	36,00	34,50
10	15,80	14,90	26,50	25,40	39,77	38,50	54,00	51,25
20	24,20	24,74	40,13	38,60	56,89	53,60	75,60	62,50
30	31,05	30,20	49,60	44,50	69,28	64,90	86,00	75,00
40	37,00	36,15	59,80	56,70	77,82	67,60	88,00	77,70
60	45,90	46,70	69,80	66,00	84,24	80,00	99,10	85,70
120	67,23	63,30	89,00	82,25	95,37	89,25	105,30	98,30
240	86,30	83,70	109,00	101,60	99,10	96,00	106,40	99,45

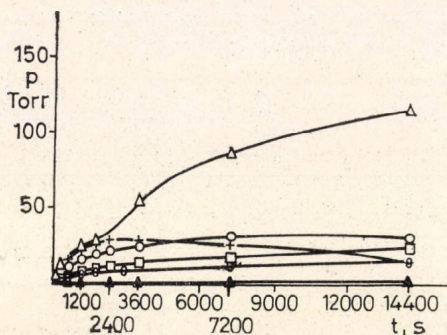
$\Delta p$  a nyomásnövekedés Torr-ban.

$A$  a főtermékek mennyiségének összege Torr-ban

2

különböző hőmérsékleteken és 100 Torr kezdeti nyomással mért  $\Delta p$ -értékeink összehasonlítását mutatjuk be a primer termékek össznyomásának felével.

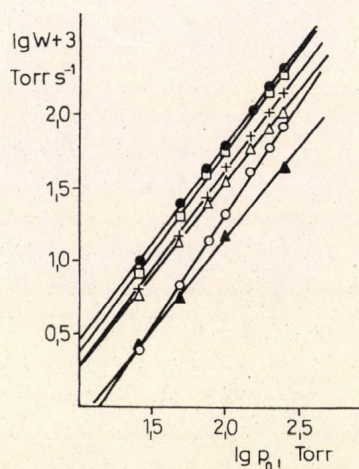
A táblázatból látszik, hogy a  $(p_{\text{primer termék}})/2$  értéke kisebb, mint a  $\Delta p$ , ami arra enged következtetni, a nyomásmérési adatokkal összhangban, hogy a *n*-bután termikus bomlása során nem kétszeres, hanem annál nagyobb nyomásnövekedéssel kell számolni.



5. ábra

A *n*-bután bomlásából keletkezett primer termékek alakulása az idő függvényében 823 K hőmérsékleten 100 Torr kezdeti nyomáson.  $\Delta$  Hidrogén,  $\triangle$  metán,  $\square$  etán,  $\circ$  etilén,  $+$  propilén,  $\blacktriangle$  propán

A 6. ábrán a primer termékek kezdeti képződési sebességének a logaritmusát ábrázoltuk a kezdeti nyomás logaritmusával szemben, az ebből adódó részrendeket a 4. táblázat tartalmazza.



6. ábra

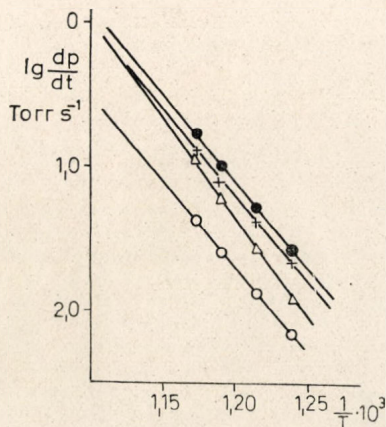
A *n*-butánból keletkező primer pirolízis-termékek kezdeti képződési sebességének ( $W_0$ ) a kezdeti nyomással szembeni kettős logaritmusos ábrázolása;  $T = 823$  K.  $\blacktriangle$  Hidrogén,  $\bullet$  metán,  $\circ$  etán,  $\triangle$  etilén,  $+$  propilén,  $\square$  etilén + etán

4. táblázat

A reakció primer termékei képződésének rendje  
T = 823 K-en, valamint Purnell és Quinn<sup>8</sup> megfelelő  
adatai 791 K hőmérsékleten

Termékek	Kísérleteinkből adódó részrendek 823 K-en	A részrendek Purnell és Quinn adataiból 791 K-en
CH <sub>4</sub>	1,38 ± 0,05	1,52 ± 0,06
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,56 ± 0,02	1,60 ± 0,08
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,28 ± 0,05	1,39 ± 0,06
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1,43 ± 0,04	1,52 ± 0,06
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,37 ± 0,04	1,50 ± 0,06
H <sub>2</sub>	1,28 ± 0,04	1,24 ± 0,04

A 7. ábrán a *n*-bután termikus bomlásakor keletkezett termékek kezdeti képződési sebességének logaritmusát ábrázoltuk a hőmérséklet reciprok értékével szemben.



7. ábra

A  $\lg \frac{dp}{dt} - T$  Arrhenius-féle ábrázolás  $p_0 = 100$  Torr *n*-bután pirolízisekor keletkezett fontosabb termékekre. ● Metán, + propilén, Δ etilén, ○ etán

A 7. ábra adataiból számítógép segítségével meghatároztuk a termékek képződésének látszólagos aktiválási energiáit és preexponenciális tényezőit, majd a 823 K hőmérsékletre kapott sebességi állandókból 100 Torr kiindulási *n*-bután-nyomás esetére a termékek képződésének kezdeti sebességét Torr s<sup>-1</sup>-ben. Kísérleti eredményeinket Purnell és Quinn<sup>8</sup>, valamint Laidler adataival összevetve az 5. és 6. táblázatban közöljük.

5. táblázat

A metán, etán, etilén, propilén képződésének látszólagos Arrhenius-paraméterei 807–853 K hőmérséklet-tartományban, valamint Purnell és Quinn<sup>8</sup> aktiválási energiái (693–803 K)

Termékek	Aktiválási energia, kcal/mól	Frekvenciafaktor lg A	E*
CH <sub>4</sub>	54,79 ± 1,08	11,2551 ± 0,28	60
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	53,70 ± 1,25	10,3769 ± 1,40	58
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	59,04 ± 2,50	12,1043 ± 1,30	64
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	52,85 ± 1,10	10,6477 ± 1,27	60

E\* az aktiválási energia Purnell és Quinn<sup>8</sup> mérései alapján.

6. táblázat

A reakció nyomásmérési adatokból számított bruttó kezdeti sebességének összehasonlítása Sagert és Laidler<sup>10</sup> által mért adatokkal, valamint a metán, etán, etilén és propilén képződésének kezdeti sebessége  
T = 823 K-en és  $p_0 = 100$  Torr-on

Termékek	W <sub>0</sub> Torr s <sup>-1</sup>	A reakció bruttó kezdeti sebessége nyomásmérési adatokból, Torr s <sup>-1</sup>	
		kísérleteink alapján	Laidler adataiból
CH <sub>4</sub>	4,83 · 10 <sup>-2</sup>	6,67 · 10 <sup>-2</sup>	5,50 · 10 <sup>-2</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,24 · 10 <sup>-2</sup>		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,53 · 10 <sup>-2</sup>		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,53 · 10 <sup>-2</sup>		
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3,91 · 10 <sup>-2</sup>		

A 6. táblázatból látható, hogy a reakció nyomásmérési adataiból számított bruttó sebessége nagyságrendileg egyezik Sagert és Laidler<sup>10</sup> által meghatározott bruttó kezdeti sebességgel. A termékekre 823 K hőmérsékleten adódott kezdeti sebességekből láthatjuk a reakció kezdeti szakaszaiban tapasztalható termékeloszlást is.

A 6. táblázatban 823 K hőmérsékletre és 100 Torr kezdeti *n*-bután-nyomásra közölt 6,67 · 10<sup>-2</sup> bruttó reakciósebesség, valamint a reakció láncindító lépésére Benson és O'Neal<sup>11</sup> által javasolt lg A = 17,27 és 81,8 kcal/mól aktiválási energia alapján számított reakciósebesség figyelembevételével a reakció láncossza 22-nek adódott. Ez jó egyezést mutat a Frey<sup>6</sup> (1934) által hasonló körülmények között számított láncosszal.

Az általunk tanulmányozott legkisebb konverzióknál (1,5–2%) a kísérletileg talált kezdeti sebességekből már látható, hogy az alkalmazott körülmények között a termékeloszlás különbözik a reakciónak alacsonyabb hőmérsékleten tanulmányozott igen korai szakaszában észlelttől, és ezért célszerű megvizsgálni a primer termékek mennyiségének alakulását a nagyobb konverziók tartományában.

## Összefoglalás

A *n*-bután termikus bomlását 807–853 K hőmérsékleten és 26–250 Torr nyomástartományban vizsgáltuk, a reakció sebességét a nyomásváltozás méréseiből és a termékek gázkromatográfiás úton meghatározott felhalmozódási görbéiből számítottuk. Megállapítottuk, hogy a reakció bruttó rendje 1 és 1,5 között van és a reakciót legjobban egy olyan sebességi egyenlet írja le, amely egy 3/2 és egy 1/2 kitevőjű tagot tartalmaz. Megadtuk a CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> és C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> termékek képződésének Arrhenius-paramétereit, a reakció bruttó sebességét és a láncösszát 823 K hőmérsékleten,  $p_0 = 100$  Torr kezdeti nyomáson.

Megmutattuk, hogy az alkalmazott körülmények között a termékek közül a CH<sub>4</sub> képződik a legnagyobb kezdeti sebességgel és az etilénképződés kezdeti sebessége kb. kétszerese az etánénak.

<sup>11</sup> S. W. Benson and H. E. O'Neal: Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions. 385. o.

### Investigations on the thermal decomposition of *n*-butane, I. Kinetic parameters of the reaction. D. Halász and F. Márta

The thermal decomposition of *n*-butane has been investigated at temperatures between 807 and 853 K and at pressures of 26–250 Torr; the reaction rate was calculated from the data obtained by measuring the pressure changes and analysing the products by GLC.

The overall order of the reaction was found to be between 1 and 1.5 and the reaction rate can be described by an equation consisting of 3/2 order and 1/2 order terms.

The Arrhenius parameters for the formation of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , as well as the total rate and chain length of the reaction at 823 K and at 100 Torr initial pressure are given.

The initial rate of formation of methane is the highest among the main products and the initial rate of formation of ethylene is about twice that of ethane.

Szeged, József Attila Tudományegyetem Általános- és Fizikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1975. V. 19.

## A *n*-bután termikus bomlásának vizsgálata gázfázisban, II.\*

Szekunder folyamatok jelentősége a reakció különböző szakaszaiban

HALÁSZ DEZSÓ és MÁRTA FERENC

A *n*-bután termikus bomlásával foglalkozó előző közleményünkben<sup>1</sup> a kísérleti eredmények alapján megadtuk a reakció kinetikai jellemzőit, és rámutattunk arra, hogy a reakció 1,5–2%-os átalakulásánál adódó termékeloszlás már eltér a reakció igen korai szakaszában tapasztalt aránytól. Purnell és Quinn<sup>2</sup> szerint az általuk vizsgált kis konverzióknál

a) a metán és a propilén hozama egyenlő volt;  
b) az etán és etilén hozama között tekintélyes különbség volt az etilén javára;

c) mivel az etilén bizonyos feltételek között az etán rovására képződik várható, hogy a hidrogénképződés kezdeti sebessége egyenlő a többletetilénével;

d) a primer termékek eloszlása a konverziótól független bármely nyomáson és hőmérsékleten.

Purnell és Quinn<sup>2</sup> eredményeihez hasonló termék-eloszlást talált Torok és Sandler<sup>3</sup> ugyancsak alacsonyabb hőmérsékleten és 0,15%-os konverzióig. A reakciót nagyobb konverzióknál eddig kevésbé vizsgálták. Laidler és Sagert<sup>4</sup> közölt néhány, a metán és etán képződésére vonatkozó analitikai adatot a *n*-bután mintegy 30%-os átalakulásáig.

Célszerűnek látszott megvizsgálnunk ezért, hogy a konverzió növekedésével hogyan változik a termékösszetétel és milyen szerepe van a hőmérsékletnek és nyomásnak a termékek mennyiségi és minőségi viszonyainak az alakulására, mivel ezen adatokból következtetéseket lehet levonni a termékek részvételével lejátszódó szekunder reakciókra.

\* I. közlemény: <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Halász D. és Márta F.: Magy. Kém. Folyóirat, 81. 541. 1975.

<sup>2</sup> J. H. Purnell and C. P. Quinn: Proc. Roy. Soc., A 270. 267. 1962.

<sup>3</sup> J. Torok and S. Sandler: Canad. J. Chem., 47. 3863. 1969.

<sup>4</sup> N. M. Sagert and K. J. Laidler: Canad. J. Chem., 41. 838. 1963.

### Kísérleti rész

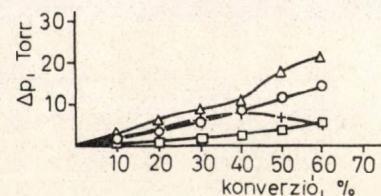
Kísérleteinket 807–853 K hőmérséklet-tartományban és 25–250 Torr nyomástartományban végeztük az előző közleményünkben<sup>1</sup> már leírt készülékben és módon. A szupremax reakcióedény kívánt hőmérsékletét elektromos fűtésű, hőmérséklet-szabályozóval ellátott kályhával biztosítottuk, amely 773–873 K tartományban  $\pm 0,3$  K intervallumon belül tartotta a hőmérsékletet. A termékeket (hidrogén, metán, etán, etilén, propán, propilén), valamint a kiindulási anyagot (*n*-bután) a különböző konverzióknál ugyancsak az előző részben említett körülmények között kromatográfias úton határoztuk meg.

### Az eredmények és tárgyalásuk

A *n*-bután termikus bomlására vonatkozó analitikai vizsgálataink folyamán már 1,5–2%-os konverzióknál propánt találtunk a termékek között. Mivel a reakció igen korai szakaszában Purnell és Quinn<sup>2</sup> nem talált propánt, így ezen kísérleti eredményünk egyik jele annak, hogy 1,5% konverzió körül már szekunder reakciókkal kell számolni.

A reakció primer termékeinek alakulását a konverzió előrehaladásával a konverzió függvényében három különböző kezdeti nyomásnál az 1., 2. és 3. ábra mutatja.

Az 1. ábrán a reakció során képződött metán, etán, etilén és propilén nyomását ábrázoltuk a konverzió függvényében az általunk tanulmányozott legkisebb kezdeti nyomásnál, míg a 2. és 3. ábra az említett termékek mellett a hidrogénét és a



1. ábra  
Metán (Δ), etán (□), etilén (○) és propilén (+) parciális nyomása a konverzió függvényében.  $T = 823$  K,  $P_0 = 26$  Torr *n*-bután