

vezető vezeték térfogata elhanyagolható (1%) a reakció-edény térfogatához viszonyítva.

Az anyagok tisztítása és bevitele a következőképpen történt:

Propilaldehid. n-Propilalkoholból állítottuk elő krómsavas oxidációval. Az oxidáció lefutása alatt a 70–75 C° között átmenő párlatot szedtük. Ezt azután vízmentes nátriumsulfáton szárítottuk, leszűrtük, és a szűrletet desztillációnak vetettük alá, ahol az első párlatot és az utópárlatot elvetettük és csak a 48–49 C° között átmenő párlatot fogtuk fel. Az így kapott propilaldehidet azután egy kiszáritott kifagyasztó sorozatba vittük be, cseppfolyós levegővel kifagyasztottuk, az egész rendszert nagy vákuumra leszívattuk, és ebben a vákuumban kétszer-háromszor frakcionáltan desztilláltuk be az aldehidet tároló edénybe szén-sav—aceton és cseppfolyós levegő segítségével. Az így tárolt aldehidet fénytől óvtuk és tapasztalatunk szerint két hónapon keresztül reprodukálható eredményeket kaptunk.

Nitrogénmonoxid. Rézforgácsra kb. 10%-os salétrom-savat adtunk, amikor kezdetben a jelenlevő levegő miatt NO₂ is keletkezett az NO mellett. A fejlődő gázt tömény kénsavas és KOH-dal töltött gázmosón vezettük keresztül, és amikor a gázfejlesztő lombikban a gáz elszíntelenedett jeléről annak, hogy a most már keletkező gáz tiszta NO, a továbbiakban fejlődő gázt egy 10 literes gazométer edényben fogtuk fel. Innen a gázt azután már a készülékhez kapcsolt tisztító berendezésen vezettük át olyan módon, hogy a gáz először újra kénsavas, majd lúgos mosókon haladt át, azután pedig egy szén-sav—aceton keverékkel hűtött edényben, ahol a gáz az esetleges nedvesség tartalmától megszabadult és végül egy cseppfolyós levegővel hűtött kifagyasztó edényben fogtuk fel és többszöri mély hőmérsékletű frakcionált desztillációnak alávetve vezettük be a tároló edénybe.

Etán. Előállítására a nátriumacetát 40%-os oldatát sima platina elektródok között elektrolizáló edényben 4V feszültséggel és kb. 0,3 A/cm² áramsűrűséggel elektrolizáltuk, amikor etán, széndioxid, egész kevés metilalkohol és etilén is képződik. A gázt sorrendben az alábbi anyagokat tartalmazó mosókon vezettük át: 30%-os KOH, füstölő kénsav, koncentrált kénsav, 30%-os KOH, szilárd KOH és végül foszforpentoxid. Az így kikerülő gázt azután az előbbiekhöz hasonló módon vákuumban frakcionált desztilláció után vezettük be a tároló lombikba.

Szénmonoxid. Legkényelmesebben tapasztalatunk szerint nátriumformiátból állítható elő, mert itt egyrészt nem keletkezik semmiféle szennyező anyag a képződő szénmonoxid mellett, másrészt a fejlesztést és az igénybevételt egy lépésben meg lehet oldani. A gázfejlesztő lombikba pro anal. nátriumformiátot tettünk, a csiszolat segítségével pedig egy cseppentő tölsérs csatlakozott a lombikhoz. A nátriumformiát behelyezése után az egész rendszert nagy vákuumra leszívattuk és a kénsav becepegtetésével megindítottuk a gázfejlődést. A gáz cseppfolyós levegővel hűtött kifagyasztó edényeken keresztül haladva jutott be a tároló lombikba.

Itt jegyezzük meg, hogy minden esetben az előzetesen leszívott tároló lombikot egyszer-kétszer a bevezetendő gázzal átöblítettük, majd újra leszívattuk után töltöttük meg véglegesen.

Hidrogén. A gázt acéltartályból vettük és szilikagélre felvitt piroforos réz segítségével oxigénmentesítettük¹². A gázt ezután cseppfolyós levegővel hűtött edényeken keresztül vezettük be a tároló edénybe.

Nitrogén. Szintén acéltartályból vettük és hasonlóan oxigénmentesítettük, mint a hidrogént, a bevezetést szintén hasonló körülmények között végezve.

Tekintettel arra, hogy a propilaldehid bomlása azonnal megindul, a reakcióedénybe mindig először az előbb felsorolt gázokat engedjük be és azután a propilaldehidet.

A nitrogénmonoxiddal végzett méréseknél azokban az esetekben, amikor igen kevés nitrogénmonoxidot vittünk be, a leolvasást mindig az α -bróm-naftalinos manométeren végeztük.

Összefoglalás

Ismertettük azokat a tényeket, amelyek — az eddigi nagyszámú vizsgálat ellenére is — indokoltá teszik a nitrogénmonoxid hatásának tanulmányozását. Megemlítettünk néhány vitás kérdést, amely a nitrogénmonoxid hatásának értelmezésével kapcsolatban felmerült.

Röviden ismertettük a kísérleti berendezést, amellyel a vizsgálatokat végeztük, úgyszintén a vizsgálatokhoz szükséges anyagok előállításának és tisztításának módját.

Study of the effect of nitric oxide, I. F. Márta

We have described the facts which — in spite of the great number of experiments so far done — indicate the necessity of the study of the effect of nitric oxide. Some unsettled questions concerning the interpretation of the effect of nitric oxide have been mentioned here.

We have described in short the experimental apparatus which the investigations were performed with, also the methods of preparation and purification of substances necessary for the experiments have been described.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1960. IX. 22.

¹² F. R. Meyer, G. Ronge : Angew. Chem., 52. 637. 1939.

Nitrogénmonoxid hatása a propilaldehid bomlására, II.

A propilaldehid termikus bomlása

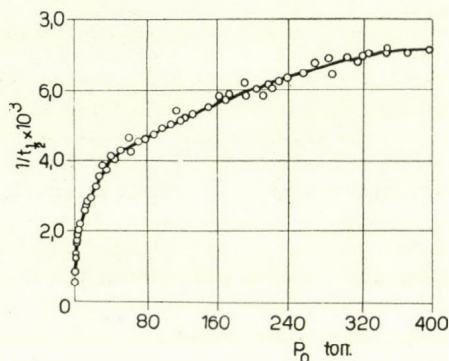
MÁRTA FERENC

Eleinte a legtöbb szerves vegyület bomlásának reakciójáról az a kép alakult ki, hogy igen egyszerű mechanizmus szerint megy végbe. Ezen szemlélet kialakulásának az volt az oka, hogy igen sok szerves molekula termikus bomlását tanulmányozva, azokat az eseteket nagy részében kinetikusan elsőrendűnek találták és ezen az alapon feltételezték, hogy ezek egyúttal egyszerű monomolekulás reakciók is. *Hinschelwood* és *Thompson*¹ 450–600 C° hőmérséklet-tartományban vizs-

gálta a propilaldehid bomlását és megállapításuk szerint a reakció teljesen homogén és 100 torr-nál nagyobb kezdeti nyomásokon monomolekulás, mintegy 55 kcal bruttó aktiválási energiával. A reakció rendjét egynek találták, a monomolekulás jellegét pedig azon kísérleti tényekkel vélték bizonyítottnak, hogy a t_{75}/t_{50} viszony, azaz a reakció 75, illetve 50%-os lejátszódásához szükséges idők aránya közelítően kettőnek adódott, valamint, ha a nyomásnövekedést mint a kiindulási aldehid nyomás százalékát vették fel az idővel szemben, majdnem egymást fedő görbéket kaptak.

¹ C. N. Hinschelwood and H. W. Thompson : Proc. Roy. Soc., A 113. 221. 1926.

Winkler, Fletcher és Hinshelwood² újból megvizsgálták a propilaldehid termikus bomlását, megállapítva, hogy a reakció molekuláris úton megy végbe, amelyben azonban több úgynevezett „kvázi-monomolekulás” reakció vesz részt. A sebességet, amit a félátalakulás idejének reciprokával adnak meg, a kezdeti nyomással szemben ábrázolták és a görbén látható irányváltásokból vonták le ezt az előbb említett következtetést (1. ábra).



1. ábra

A félátalakulási idők reciprokainak függése a kezdeti nyomástól

Az 1. ábrán levő görbe pusztán megtekintése mutatja egyébként, hogy a reakció nem lehet elsőrendű még 300 torr kezdeti nyomás értékeken felül sem. Staveley és Hinshelwood³ a nitrogénmonoxid hatását is a monomolekulás reakciók elméletének szemszögéből próbálta értelmezni; noha ebben az időben már kezdett egyre inkább tért hódítani az a vélemény, hogy a nitrogénmonoxidnak sebességgátló hatása elsősorban a láncmechanizmussal lefutó reakciókra jellemző. Igen kézenfekvőnek látszott tehát az a gondolat, hogy a szerves molekulák bomlása, így a propilaldehidé is, nem egyszerű molekuláris úton lefutó reakció, mint azt eddig gondolták, hanem láncmechanizmus szerint játszódik le. E bomlásokra vonatkozó általános mechanizmust Rice és Herzfeld⁴ adta meg, amely szemléletes értelmezését adja annak, hogy ezek a szabad gyökökön mint láncvivőkön keresztül lefutó láncreakciók hogyan vezetnek végül is a kísérletileg talált egyszerű reakciórendekhez. A mechanizmus alapján érthetővé válik az is, hogy noha az elsődleges bomlás, mely a szabad gyököket szolgáltatja, nagyobb aktiválási energiával járó folyamat, mint a rögtön stabilis végtermékekre vezető egyszerű molekuláris lépés, de a kialakuló reakcióláncok következtében mégis jóval hatásosabb lehet. Ezt egyébként igazolja a kísérletek során szerzett azon tapasztalat is, hogy a bomlásoknál talált bruttó aktiválási energia mindig jelentősen kisebb, mint a molekuláris bomlási lépés aktiválási szükséglete, ami más

² C. A. Winkler, C. J. Fletcher and C. N. Hinshelwood : Proc. Roy. Soc., A 146. 345. 1934.

³ L. A. K. Staveley and C. N. Hinshelwood : J. Chem. Soc., 1936. 812.

⁴ F. O. Rice and K. F. Herzfeld : J. Amer. Chem. Soc., 56. 284. 1934.

szavakkal azt jelenti, hogy a folyamatban szükség-szerűen kell kisebb aktiválási energiájú reakciólépéseknek is tevékeny szerepet játszani. A propilaldehid esetében Staveley és Hinshelwood fentebb idézett dolgozatukban a molekuláris bomlás mellett egyébként felveszik annak lehetőségét is, hogy bizonyos esetekben a propilaldehid molekulában az aktiválási energia eloszlása olyan is lehet, hogy a molekula disszociációja következtében szabad gyök képződik, amely azután láncot indíthat. Ugyanebben a dolgozatukban egyébként az acetaldehid bomlását is vizsgálták, és annak alapján a nitrogénmonoxidnak semmiféle gátló hatását nem tapasztalták, azt a következtetést vonták le, hogy ez a reakció összetett, de nem láncmechanizmus szerint lejátszódó folyamat. Később, 1942-ben Smith és Hinshelwood⁵ ismételt tanulmányozva a propilaldehid termikus bomlását, a nitrogénmonoxidnak és propilénnek a reakcióra gyakorolt hatásából azt a következtetést vonta le, hogy a bomlás két egymással párhuzamosan futó mechanizmus szerint játszódik le, melyek közül az egyik molekuláris, a másik viszont láncmechanizmus.

Újabban Boyer és Niclause⁶ tanulmányozta a propilaldehid bomlását, akik a reakciónak a kezdeti sebességét mérték és erre a következő kifejezést adták meg:

$$V_0 = 1,45 \cdot 10^{13} e^{-\frac{50,700}{1,98 T}} [C_2H_5CHO]_0^{3/2} \quad (1)$$

A reakciót a felület-térfogat viszony nagymértékű változtatása mellett is homogénnek találták, ami egyezik Hinshelwood és munkatársainak előbbi tapasztalataival, a reakció rendje azonban $3/2$ -nek adódott az eddig észlelt első renddel szemben. Kísérleteik során a diacetil hatását is tanulmányozták, és azt tapasztalták, hogy igen kis mennyiségű diacetil jelenlétében a bomlás sebessége jelentősen megnövekszik. Diacetil jelenlétében a kezdeti sebességet a következő kifejezéssel adták meg:

$$v_0' = (v_0^2 + v_0'^2)^{1/2} \quad (2)$$

ahol

$$v_0' = 1,8 \cdot 10^{15} [\text{diacetil}]^{1/2} [C_2H_5CHO]^1 e^{-\frac{52,000}{1,98 T}}$$

A sebességi egyenletekben a koncentrációk mol/mol térfogatban a sebesség pedig mol/mol térf. min-ban vannak megadva. A reakciót kísérő nyomásváltozást, amellyel a folyamatot követték, mind diacetil jelenlétében, mind anélkül pontosan a kiindulási aldehid nyomás kétszeresének találták. A reakciótermékek összetételét mind diacetil jelenlétében, mind tisztán, a propilaldehiddel végrehajtott bomlás esetében azonosnak találták. A táblázatból látható, hogy a szerzők méréseik során jóval kevesebb etilént és hidrogént találtak, mint Hinshelwood és munkatársai. A táblázatokból egyébként az is látható, hogy az etilén és

⁵ J. R. E. Smith and C. N. Hinshelwood : Proc. Roy. Soc., A 180. 237. 1942.

⁶ A. Boyer and M. Niclause : J. Chim. Phys., 49. 354. 1952.

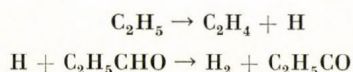
1. táblázat
 $p_0 = 200$ torr — 15%-os bomlásig

	T K°	CO%	C ₂ H ₆ %	CH ₄ %	C ₂ H ₄ %	H ₂ %
Boyer és Nicla- se : J. Chim. Phys., 49, 354. 1952.	700	50,2	47,6	0,1	1	
	716	50,0	47,0	0,4	1,5	1,1
	759	49,2	45,4	0,8	2,8	1,7
Winkler, Flet- cher, Hinshel- wood : Proc. Roy. Soc., A 146. 345. 1934	822	49	28	6,5	6	3

2. táblázat⁶
 $p_0 = 180$ torr — 21% bomlásig

T K°	% diacetil	CO%	C ₂ H ₆ %	CH ₄ %	C ₂ H ₄ %	H ₂ %
698	0,90	50,8	46,5	0,7	1	1
700	4,2	50,1	45,5	1,1	2,0	1,1
760	0,92	49,1	44,6	1	3	2,2

hidrogén mennyisége a reakciótermékekben a hőmérséklet emelkedésével kismértékben növekszik, aminek a szerzők véleménye szerint nem az az oka, hogy a keletkezett etán tovább bomlik, mint ezt Winkler, Fletcher és Hinshelwood feltételezte, hanem a következő reakció lejátszódása,



vagyis magasabb hőmérsékleten az etil gyök instabilis és az előbbi reakciók szerint bomlik. Az etil gyöknek magasabb hőmérsékleten való instabilis volta kétségen kívül igaz, és ennek igazolására számos kísérleti bizonyítékot találhatunk az irodalomban. Ilyen például Sworski és Burton⁷ mérése is, akik a CH₃/C₂H₅ gyök koncentrációviszony változását vizsgálták a propilaldehidnek különböző hőmérsékleteken végrehajtott bomlásánál és azt találták, hogy ez a hányados növekszik a hőmérséklet emelkedésével (0,10–0,80), amint ez a 3. táblázatból is kitűnik.

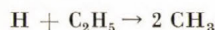
3. táblázat⁷

Hőmérséklet, C°	C ₂ H ₅ %	CH ₃ /C ₂ H ₅
850	91	0,10
900	76	0,32
950	56	0,80

Ezek az adatok is bizonyos mértékig ellentmondanak Rice azon megállapításainak, mely szerint a propilaldehid molekula bomlásánál a

⁷ T. J. Sworski and M. Burton : J. Amer. Chem. Soc., 73. 3194. 1951.

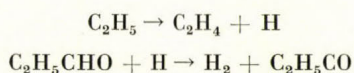
CH₃ és C₂H₅ gyök keletkezésének valószínűsége — az aktiválási energia szempontjából — egyenlő. Sworski és Burton szerint az etil gyökök lényeges szerepet játszanak a propilaldehid bomlásában. Szerintük két bomlási út is van, az egyik etil gyökökön át és alacsonyabb hőmérsékleten játszódik le, míg a másik magasabb hőmérsékleten és nem etil gyökök részvételével. A szerzők szerint az etil gyökök bomlását a keletkezett hidrogén atomok is előidézhetik magasabb hőmérsékleten



Paneth és Loleit⁸ szerint az etil gyökök bomlása 600 C°-nál kezdődik és kb. 900 C°-nál már majdnem teljesen mondható, ami megegyezik Sworski és Burton adataival. Ezek szerint viszont Boyer és Niclaue magyarázata a H₂ keletkezésére az etil gyök bomlásán keresztül nem látszik egészen helytállónak, mert ők 420–500 C° hőmérséklet-intervallumban dolgoztak, ahol pedig az előbbi adatok tanúsága szerint még nem kell számolni az etil gyök bomlásával. Sokkal valószínűbbnek látszik az, hogy a primer lépésben keletkezett COH gyök bomlik el és a keletkező hidrogén atomok a már ismertetett úton szolgáltatják ezután a hidrogént. Boyer, Niclaue és Letort⁹ az acetaldehid bomlását is megvizsgálta, mint a propilaldehid esetében, tisztán és diacetil jelenlétében egyaránt, és a propilaldehidnél észlelt tapasztalatokkal összehasonlítva azt találták — Hinshelwood és munkatársai megállapításával ellentétben —, hogy a két bomlás kinetikailag teljesen hasonló egymáshoz; a reakciórend mindkét esetben 3/2, a folyamatok aktiválási energiái szintén majdnem azonosak, mindkettő láncreakció, melyek közül a propilaldehidnél a C₂H₅CO és C₂H₅ gyökök, míg az acetaldehidnél a CH₃CO és CH₃ gyökök a láncvivők. A propilaldehid bomlása esetében a reakció lefutása a következő mechanizmus szerint megy végbe a szerzők szerint:

1. C₂H₅CHO → C₂H₅ + CHO
2. C₂H₅ + C₂H₅CHO → C₂H₆ + C₂H₅CO
3. C₂H₅CO → C₂H₅ + CO
4. C₂H₅ + C₂H₅ → C₂H₆ + C₂H₄

Ezenkívül magasabb hőmérsékleten felveszik még a



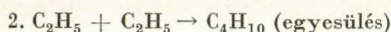
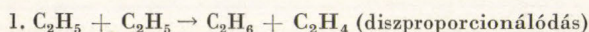
reakciólépéseket is. A 4. letörési reakcióval kapcsolatban megjegyzik, hogy ez a lépés két irányban is lejátszódhat, és pedig — amint ezt Ivin, Wijnen és Steacie¹⁰, valamint Ivin és Steacie is¹¹ kimutatta —

⁸ F. Paneth and H. Loleit : J. Chem. Soc., 366. 1935

⁹ A. Boyer, M. Niclaue and M. Letort : J. Chim. Phys., 49. 345. 337. 1952.

¹⁰ K. J. Ivin, M. H. Wijnen and E. W. R. Steacie : J. Phys. Chem., 56. 967. 1952.

¹¹ K. J. Ivin and E. W. R. Steacie : Proc. Roy. Soc., A 208. 25. 1951.



reakciók szerint. Boyer és Niclause azért döntöttek az 1. reakció mellett, mert a termék analízise során a butánnak még a nyomait sem tudták kimutatni.

A propilaldehid termikus bomlásának láncjellege mellett szól Volman és Brinton¹² vizsgálata is, akik a propilaldehidnek metil gyökök által indukált bomlását tanulmányozták 122–156 °C hőmérséklet-tartományban, metil gyök forrásként (CH₃)₃COOC(CH₃)₃-t (di-t-butil peroxid) használva. Az indukált bomlásra vonatkozóan megadták a mechanizmust, valamint hidrogén atom etil gyök által történő leszakításának — az etil gyöknek a propilaldehid molekulával való reakciója során — az aktiválási energiáját és e lépés sebességi állandóját is. Ezzel a reakcióval kapcsolatban megállapították, hogy a hidrogén atom leszakításának aktiválási energiája a metil és etil gyökre vonatkozóan közel azonos érték, és hogy mindig a karbonil csoport hidrogén atomja szakad le. Ez utóbbit azzal magyarázzák, hogy ha a szekunder szénatomról történne a hidrogén atom leszakítása, az így keletkező CH₃CHCHO gyök nagyobb stabilitása folytán nem folytatná a láncot. Ezzel szemben a CH₃CH₂CO gyök könnyen elbomlik CO-ra és CH₃CH₂-re.

Az eddigiek összegezéséeként azt mondhatjuk, hogy a propilaldehid termikus bomlásával foglalkozó vizsgálatok, más szerves vegyületek bomlásához hasonlóan, egyre inkább a reakció láncmechanizmus szerint történő lejátszódására hoznak adatokat és újabb bizonyítékokat szolgáltatnak azzal a felfogással szemben, amely szerint a reakció molekuláris úton, vagy pedig molekuláris és láncfolyamatok egymás mellett történő lefutásával játszódna le.

A propilaldehid termikus bomlására vonatkozó vizsgálataink

a) Külső paraméterek megválasztása.

A külső paraméterek helyes megválasztása alatt a kísérletekhez legmegfelelőbb nyomás és hőmérséklet értékek megállapítását értjük.

Először is azt kellett megállapítanunk, hogy melyik az a hőmérséklet-intervallum, amelyen belül a propilaldehid bomlásának sebessége a mi kísérleti technikánknak megfelelően kinetikailag jól mérhető. Ilyen irányú vizsgálataink arra mutatnak, hogy a propilaldehid manometrikusan mérhető sebességgel 500 °C-nál kezd bomlani és a hőmérséklet felső határának értéke, amelynél a reakció sebességét még hiba nélkül tudjuk követni, 580 °C körül van. Ezen adatok alapján kísérleteinket ezen a hőmérséklet-tartományon belül kiválasztott négy hőmérsékleti értéknél végeztük, és pedig 515, 535, 550 és 565 °C-on.

A másik külső paraméter, amelynek helyes megválasztására szintén ügyelnünk kellett, az alkalmazandó kezdeti nyomásértékek voltak. Itt mindenekelőtt két körülményt kellett figyelembe vennünk, és pedig egyrészt azt, hogy a propilaldehid tenziója milyen kezdeti nyomásértékek alkalmazását teszi lehetővé, másrészt már itt gondolnunk kellett arra is, hogy ezeket a megválasztandó kezdeti nyomásértékeket a későbbi tulajdonképpeni feladathoz, a nitrogénmonoxid-dal végzendő mérésekhez is igazítsuk (ugyanis a nitrogénmonoxiddal végzett kísérleteknél a nitrogénmonoxidot kell először a reakcióedénybe engednünk és azután a propilaldehidet). Mivel szobahőmérsékleten a propilaldehid tenziója kb. 320 torr körüli értéknél van, a kezdeti nyomás értékének felső határát nem lehetett 250 torrnál magasabbra választani. Az alsó határ megállapításánál pedig részben figyelembe vettük az eddigi tapasztalatokat, részben pedig azon célunkat, hogy a kezdeti nyomásintervallum ne legyen túlságosan kicsi. Ennek megfelelően a 100 torr értéket választottuk. A kezdeti nyomásértékek, amelyeknél kísérleteinket végeztük, 100, 150, 200 és 250 torr voltak.

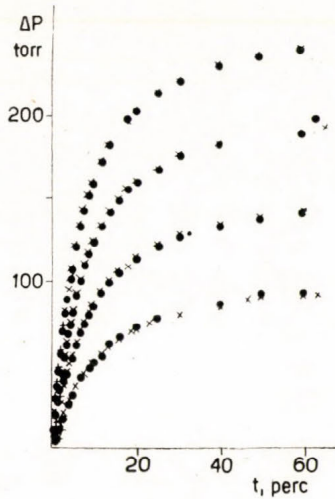
Sorrendben a következő feladat volt annak megállapítása, hogy a reakció lejátszódását kísérő nyomásváltozás valóban igazi függvénye-e a sztöchiometriai változásnak, vagyis fel lehet-e minden kétséget kizáróan használni a reakció követésére. Noha erre vonatkozóan támaszkodhattunk volna az irodalomban található eddigi idevágó tapasztalatokra, célszerűnek és főleg megnyugtatóbbnak látszott erről a mi kísérleti feltevéleink mellett is meggyőződni annál is inkább, mert az irodalmi adatok ebben a kérdésben nem mindig egybehangzóak. Így pl. Winkler, Fletcher és Hinshelwood a reakció végpontját nem tudta pontosan megállapítani, csak korrekció figyelembevételével, mivel szerintük a reakció során képződött etán tovább bomlik. Boyer és Niclause viszont ezt nem tapasztalta, hanem a nyomásnövekedést mindig pontosan a kiindulási nyomás kétszeresének találta. A mi kísérleteink az utóbbi szerzők tapasztalatait erősítették meg.

b) A kezdeti nyomás változásának hatása a propilaldehid bomlására.

A kezdeti nyomás hatásának tanulmányozására mind a négy említett hőmérsékleten végeztünk kísérleteket. A felvett jellegzetes kinetikai görbéket a 2. ábra mutatja be.

Először is szeretnénk kiemelni azt a tényt — amely egyébként az ábra pusztá megtekintéséből is kitűnik —, hogy a reakció igen jól reprodukálhatónak bizonyult. Ez egyébként a többi hőmérsékleten végzett kísérletekre is vonatkozik, sőt nemcsak az úgynevezett „tisztá” (nitrogénmonoxid nélküli), hanem a nitrogénmonoxiddal végzett kísérletekre is, amint ezt a későbbiek folyamán bemutatjuk. Hangsúlyozni kívánjuk azonban, hogy a méréseknek ez a jó reprodukálhatósága csak abban az esetben állt fenn, ha gondosan ügyeltünk a kísérleti körülmények azonosan tiszta beállítására (azonos vákuum, szennyezé-

¹² D. H. Volman and R. K. Brinton: J. Chem. Phys., 22. 929. 1954.



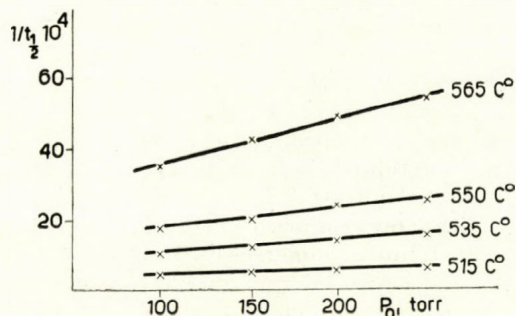
2. ábra

$\Delta p-t$ görbék 550 °C hőmérsékleten 100, 150, 200, 250 torr kezdeti nyomásértékekkel

sek kiiktatása stb.). A kísérleti körülmények azonosságának fontosságára megemlítjük, hogy például a reakcióedény levétele esetén, amikor az természetesen levegővel szennyeződik, csak hosszas szivatus és néhány kísérlet lejátszatása után kaptunk ismét reprodukálható eredményeket.

A propilaldehid bomlására vonatkozó irodalmi adatok tanulmányozása alapján megállapítható egy lényeges hiányosság, hogy ti. a reakció mechanizmusára vonatkozó megállapítások csak a folyamat egyetlen jellemző sajátosságára épültek fel. Így pl. *Hinshelwood* és munkatársai a félidők, *Boyer* és *Niclause* pedig a kezdeti sebességek alapján kapott adatokból vonta le következtetéseit a folyamat egészére vonatkozóan. Nyilvánvaló azonban, hogy az említett adatok csak egy-egy jellemzői a folyamatnak, ezért a belőlük levont következtetések nem mindig szükségszerűen érvényesek a reakció egészére. Ennek alapján helyesnek tartottuk, ha az egész kinetikai görbét felvesszük, és így állapítjuk meg a reakció lejátszódását megszabó törvényszerűségeket, azaz a reakció mechanizmusát. Összehasonlítás kedvéért természetesen felhasználtuk azokat a jellemzőket is, amelyeket *Hinshelwood* és munkatársai, illetve *Boyer* és *Niclause* alkalmaztak.

A kezdeti nyomásnak a reakció sebességére gyakorolt hatásából a reakciórend megállapítása volt az első feladatunk. A *Hinshelwood*-iskola

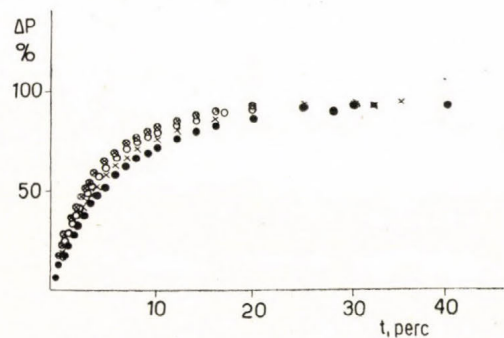


3. ábra

Félidők reciprokának függése a kezdeti nyomástól

által használt metodikát alkalmazva — vagyis a félidőket a különböző kezdeti nyomásértékeknel meghatározva — világosan látszott, hogy a reakció nem követi az első rendet. Ezt mutatja a 3. ábra, amelyen a félidők reciprokát ábrázoltuk a kezdeti nyomással szemben mind a négy hőmérsékleten.

Az ábrából viszont az is látható, hogy alacsonyabb hőmérsékleteken a félidők nyomásfüggése nem nagy és valóban — durva közelítéssel — a folyamatot első rend szerint lefutó reakciónak is lehetne nevezni. A hőmérséklet emelkedésével azonban ez a nyomásfüggés már ilyen ábrázolásban is egyre inkább kifejezésre jut. Ugyanez állapítható meg lényegében a 4. ábra megtekintése alapján is, ahol a nyomásnövekedést mint a kiindulási nyomás százalékát ábrázoltuk a reakció előrehaladásának függvényeként.



4. ábra

Százalékos átalakulás függése a kezdeti nyomástól
● 100, × 150, ○ 200, ⊗ 250 torr, 565 °C

A görbék közel egymás mellett futása — de nem egymást fedése — amint ennek az első rend esetében lenni kellene — szintén az első rendtől való eltérést mutatja. Az első rend szerint számolt sebességi állandók az idő függvényében szintén monoton csökkenést mutatnak, még azon a hőmérsékleten is, amelyen egyébként a félidők nyomásfüggése látszatra legalább is nem tér el lényegesen az első rendtől, amint ez a 3. ábrán az 515 °C hőmérsékleten felvett félidők alapján megfigyelhető. Ezen hőmérsékleten az első rend szerinti sebességi állandókat a 4. táblázat mutatja mind a négy kezdeti nyomásértéknél.

Az első rend szerint számolt sebességi állandók tehát egy kísérleten belül csökkennek az idő függvényében, de ugyanakkor megfigyelhető a kezdeti nyomás függvényében való csökkenésük is. Ez a jelenség természetesen a többi hőmérsékleten végzett méréseknél is ugyanígy fennáll, mint az előbbi táblázatban példaként bemutatott esetben.

Az eddigiek tehát meggyőzően mutatták, hogy a reakció nem első rend szerint zajlik le. Ezek után célszerűnek látszott ellenőrizni azt, hogy a reakció lefutása megfelel-e egyáltalán valamilyen egységes rendnek. A van't Hoff-féle grafikus differenciálási módszer szerint felvéve a $\log w - \log c$ értékeket, az egyenes iránytangensére 1,5 körüli érték adódott. Az 1,5 rend helyes voltát igazolja a $3/2$ rend szerint számolt sebességi állandók kitűnő állandósága, amint ezt a 4. táblázat mutatja.

4. táblázat

t_{perc}	ΔP	$\Delta P/\Delta t$	$k \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$	t_{perc}	ΔP	$\Delta P/\Delta t$	$k \cdot 10^2$	$k \cdot 10^3$
(156) 515 C°, $P_0 = 100$ torr					(40) 515 C°, $P_0 = 200$ torr				
1'30"	3,35	2,24	2,31	2,23	35"	3,45	5,90	3,01	2,09
2'31"	5,33	1,97	2,18	2,21	1'21"	7,59	5,45	2,86	2,05
3'30"	7,26	1,92	2,15	2,18	2'18"	12,98	5,67	2,92	2,09
5	9,86	1,74	2,08	2,19	3	16,51	5,07	2,87	2,08
7	13,26	1,70	2,05	2,25	3'42"	20,21	5,29	2,87	2,08
9	17,17	1,95	2,09	2,21	4'16"	22,52	4,13	2,80	2,06
11	20,43	1,63	2,07	2,19	5	26,21	5,05	2,81	2,04
13	23,61	1,59	2,07	2,21	6	30,98	4,77	2,80	2,06
15	26,73	1,56	2,07	2,25	7	35,75	4,77	2,81	2,09
17	28,77	1,02	1,99	2,17	8	39,52	3,77	2,75	2,07
20	32,92	1,38	2,01	2,21	9	43,87	4,35	2,75	2,07
25	38,53	1,13	1,94	2,20	10	47,51	3,64	2,71	2,06
30	43,51	1,00	1,90	2,18	12	55,01	3,75	2,68	2,05
40	51,85	0,83	1,82	2,20	14	62,11	3,50	2,65	2,07
50	58,98	0,73	1,80	2,24	16	68,32	3,10	2,61	2,05
76	71,01	0,75	1,62	2,24	18	73,41	2,53	2,54	2,03
116	80,90	0,33	1,42	2,21	20	80,11	3,35	2,55	2,08
középtérték: 2,21					középtérték: 2,07				
(38) 515 C°, $P_0 = 150$ torr					(149) 515 C°, $P_0 = 250$ torr				
42"	2,48	3,54	2,40	2,11	25"	3,48	8,48	3,44	2,09
1'10"	4,25	3,85	2,48	2,05	49"	6,51	7,62	3,24	2,09
1'51"	6,78	3,56	2,51	2,08	1'17"	10,01	7,51	3,18	2,03
2'32	8,95	3,08	2,44	2,06	2	15,77	8,00	3,24	2,10
3'27"	12,27	3,67	2,48	2,06	2'35"	19,65	6,65	3,17	2,06
4'11"	14,71	3,34	2,46	2,08	3'19"	24,33	6,40	3,09	2,04
5	17,13	3,00	2,42	2,06	3'52"	27,98	6,60	3,08	2,02
6	20,51	3,38	2,45	2,06	5	35,87	6,95	3,09	2,04
7	23,37	2,86	2,42	2,05	6	41,82	5,95	3,04	2,03
8	26,14	2,77	2,39	2,06	7	48,69	6,87	3,10	2,06
9	29,12	2,98	2,39	2,07	8	53,98	5,29	3,04	2,05
10	31,52	2,40	2,35	2,04	10	65,11	5,56	3,01	2,07
12	36,93	2,70	2,32	2,06	12	74,53	4,71	2,94	2,04
14	40,99	2,03	2,28	2,04	14	83,86	4,66	2,92	2,06
16	45,79	2,40	2,27	2,05	16	92,69	4,31	2,89	2,07
18	49,87	2,04	2,24	2,05	18	100,01	4,16	2,83	2,04
20	54,01	2,07	2,23	2,04	20	107,91	3,95	2,82	2,07
25	63,14	1,83	2,18	2,06	25	123,87	3,20	2,73	2,07
30	71,18	1,61	2,14	2,07	30	136,94	2,60	2,64	2,05
40	84,43	1,32	2,06	2,09	40	160,01	2,30	2,55	2,10
50	93,88	0,94	1,96	2,07	55	181,03	1,40	2,34	2,07
60	101,71	0,79	1,89	2,08	70	196,81	1,05	2,21	2,11
70	108,24	0,65	1,82	2,09	90	209,54	0,63	2,02	2,07
középtérték: 2,07					135	226,17	0,37	1,74	2,06
					180	234,22	0,18	1,53	2,08
					középtérték: 2,06				

ahol az első rend szerint számolt sebességi állandók mellett a $3/2$ rend szerint számolt állandókat is feltüntettük. Bár a konstansok állandósága mellett nem szükséges más oldalról ellenőrizni a megállapított reakciórend helyes voltát, mégis megemlítjük, hogy a t_{75}/t_{50} viszony 2,4 értéke, amely minden egyes kísérletből megállapítható, továbbá a kezdeti sebességek nyomásfüggéséből szintén kiadódó 1,5 rend kétségen kívül megerősíti a reakció $3/2$ rendű voltát.

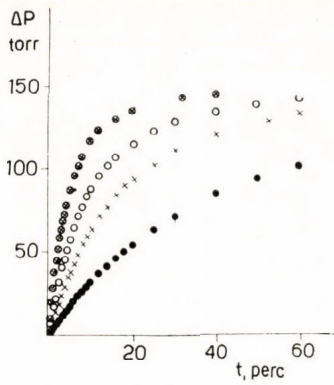
Egyébként meg kell jegyeznünk, hogy megállapításunk a reakciórendet illetően lényegében megegyezik Boyer és Nichlause megállapításával, sőt még Winkler, Fletcher és Hinshelwood mérési adataival is, hiszen ha a két azonos jellegű adatra épülő 1. és 3. ábrát összehasonlítjuk, amelyen a

félidők reciprokaiknak a kezdeti koncentrációtól való függését vettük fel, az analógia minden kétséget kizáróan megállapítható.

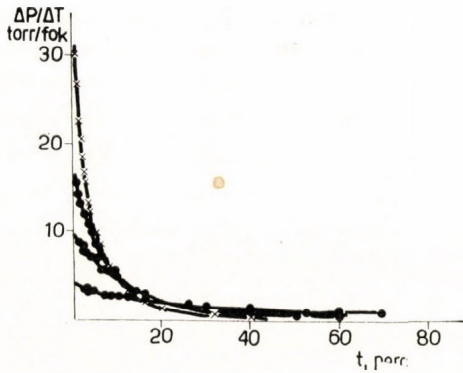
c) Hőmérséklet hatása a propilaldehid bomlására.

A hőmérsékletnek a reakció sebességére gyakorolt hatását mind a négy kezdeti nyomásértéknél megvizsgáltuk a már említett négy hőmérsékleti értéknél. A hőmérséklet hatását az 5., 6. és 7. ábrán mutatjuk be.

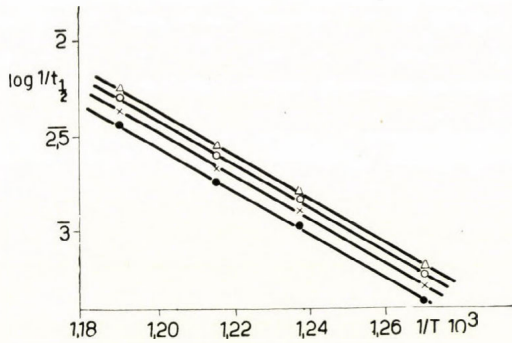
Az ábrán mind a négy kezdeti nyomásértéknél talált félidők hőmérséklet-függését feltüntettük. Az aktiválási energia meghatározásához természetesen elegendő lett volna egy adatnak, tehát vagy a félidők, vagy a kezdeti sebességek, vagy pedig a sebességi konstansok hőmérséklet-függé-



5. ábra
ΔP-török
P = 150 torr ● 515 C°, × 535 C°, ○ 550 C°, ⊙ 565 C°



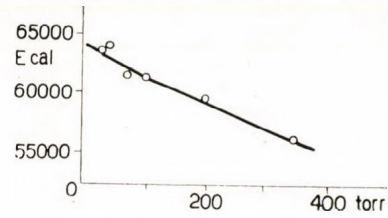
6. ábra
Sebenségi görbék az előbbi ábra adataival



7. ábra
A félidök reciprokainak hőmérséklet-függése
● 100 torr, × 150 torr, ○ 200 torr, Δ 250 torr

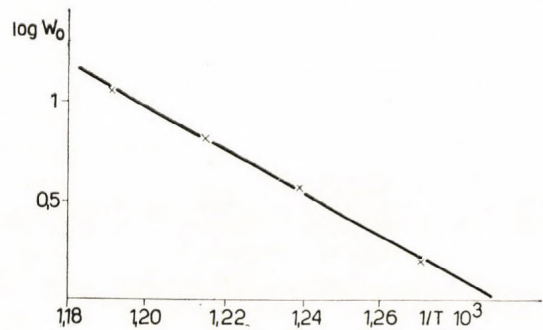
sét figyelembe venni. Azért vettük fel mégis mindhárom adatot, hogy egyrészt módunk legyen összehasonlítást tenni a más szerzők által talált aktiválási energia értékekkel, másrészt pedig, hogy bizonyos mértékű lehetőséget szerezzünk adataink megbízhatóságának ellenőrzésére.

A 7. ábra alapján összehasonlítottva a mi mérési adatainkat Winkler, Fletcher és Hinshelwood adataival, a következő megállapításokat tehetjük. Először is a mi kísérleteink során nem találkoztunk az előbb említett szerzők azon megfigyelésével, mely szerint a folyamat bruttó aktiválási energiája növekszik a kiindulási nyomás csökkenésével, amint ezt az általuk közölt 8. ábrán látni lehet.



8. ábra
Az aktiválási energia változása a kezdeti nyomással²

Amint az ábrából látható, a szerzők által talált aktiválási energia 56–64 kcal érték között változik a kezdeti nyomás függvényeként. A mi általunk talált aktiválási energia viszont a 7. ábra adataiból meghatározva, $52,4 \pm 2$ kcal értéknek adódik. A 9. ábra a kezdeti sebességek hőmérséklet-függését mutatja be.



9. ábra
A kezdeti sebesség hőmérséklet-függése

Az ábra adataiból adódó aktiválási energia $50,4 \pm 2$ kcal, ami igen jó egyezést mutat Boyer és Niclause által szintén a kezdeti sebesség hőmérséklet-függése alapján kapott $50,3 \pm 2$ kcal értékkel. Végül meghatároztuk az általunk alkalmazott valamennyi nyomás és hőmérséklet értéknél a sebességi állandókat, amelyeket az 5. táblázatban tüntettünk fel.

5. táblázat

k torr^{-1/2} min⁻¹ · 10³

T K°	P ₀ = 100 torr	P ₀ = 150 torr	P ₀ = 200 torr	P ₀ = 250 torr	Középtérték
788	2,07	2,07	2,07	2,06	2,07
808	5,15	5,10	5,18	5,12	5,137
823	8,73	8,55	8,68	8,38	8,58
838	17,66	17,69	17,52	17,47	17,58

A sebességi állandókat célszerű a további számításokhoz mindjárt a szokásos mol⁻¹ liter sec⁻¹ egységekbe átszámítani. Ehhez a sebességi egyenlet

$$\frac{dp}{dt} = kp^{3/2} \quad (3)$$

alakja helyett

$$\frac{dc}{dt} = k \sqrt{\frac{760 \cdot 22,42 \cdot T}{T_0}} \frac{1}{60} c^{3/2} \quad (4)$$

egyenletet kell használnunk, vagyis a torr szerint számolt sebességi állandókat

$$\sqrt{\frac{760 \cdot 22,42 \cdot T}{T_0} \cdot \frac{1}{60}}$$

értékkel kell megszoroznunk, amelyet elvégezve a sebességi állandók középértékére az egyes hőmérsékleteken a következő értékeket kapjuk:

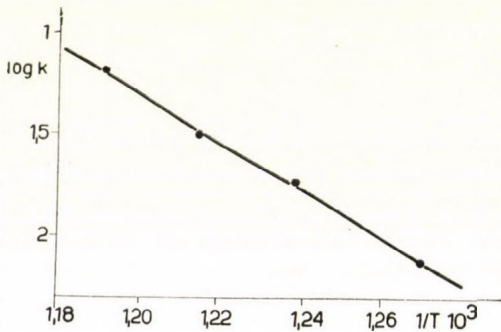
788 K° $k = 7,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}} \text{ liter}^{\frac{1}{2}} \text{ sec}^{-1}$

808 K° $k = 1,918 \cdot 10^{-2}$ „

823 K° $k = 3,24 \cdot 10^{-2}$ „

838 K° $k = 6,60 \cdot 10^{-2}$ „

Ezeket az adatokat logaritmizálva és felvéve a hőmérséklet reciprokával szemben, az így nyert értékek igen szorosan rajta fekszenek a meghúzott egyenesen, amint ez a 10. ábrán látható.



10. ábra
A sebességi állandók hőmérséklet-függése

Az egyenes iránytangenséből $52,4 \pm 1$ kcal aktíválási energia adódik. Látható tehát, hogy mindhárom módon meghatározott aktíválási energia értékek elég jól egyeznek, a későbbi tárgyalásokhoz, illetve számításokhoz azonban — mint a legmegbízhatóbb adatot — a sebességi állandók hőmérséklet-függéséből adódó aktíválási energia értéket használjuk fel.

A 10. ábra alapján az akciókonstans értékét is meghatározhatjuk, amely $k = 4,08 \cdot 10^{12}$ -nek adódik. A bruttó folyamat sebességi konstansának teljes alakja tehát

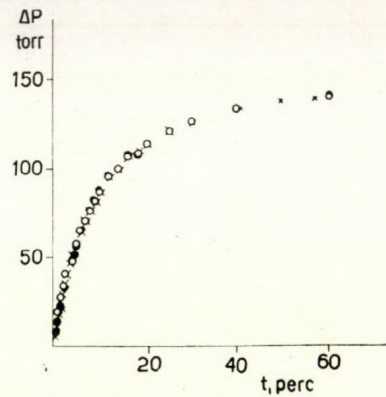
$$k = 4,08 \cdot 10^{12} e^{-\frac{52,400}{1,98 T}} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}} \text{ liter}^{\frac{1}{2}} \text{ sec}^{-1}$$

d) Közömbös gáz és a reakciótermékek hatásának vizsgálata.

Közömbös gázként nitrogént használtunk és 150 torr kezdeti aldehid koncentrációval három különböző nitrogén koncentrációnál végeztünk kísérleteket. Ezen kísérletek tanúsága szerint a nitrogénnek semmiféle hatását nem lehetett észrevenni, mint ezt a 11. ábra is mutatja.

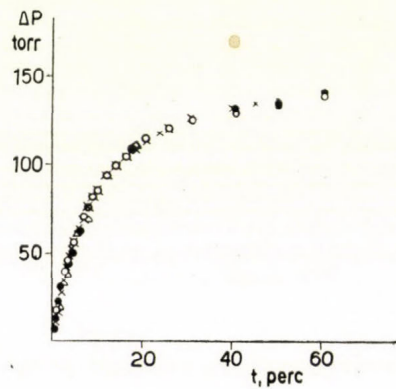
Ez legalábbis arra mutat, hogy a reakció homogen és hármasképes lépés nem szerepel benne.

A hidrogénnek mint egyik lehetséges reakcióterméknek hatását az előbbihez hasonló feltételek



11. ábra
Nitrogén hatása a propilaldehid bomlására
● nitrogén nélkül, × 55 torr, ○ 107 torr, ▲ 150 torr N₂

mellett tanulmányoztuk. Kísérleteink azt mutatták, hogy a hidrogénnek sincs észrevehető hatása a reakció sebességére, amint ez a 12. ábrából megállapítható.



12. ábra
Hidrogén hatása a propilaldehid bomlására
● hidrogén nélkül, × 50 torr CO, ○ 151 torr H₂

Winkler, Fletcher és Hinshelwood a hidrogén tanulmányozásánál azt találták, hogy a kis kezdeti aldehid nyomásokon lecsökkent sebességi állandó értékét a H₂ elegendő nagy mennyisége a nagy aldehid nyomásokon talált sebességi konstans értékére hozza vissza, de nem emeli azon felül. Adataikat a 6. táblázat mutatja.

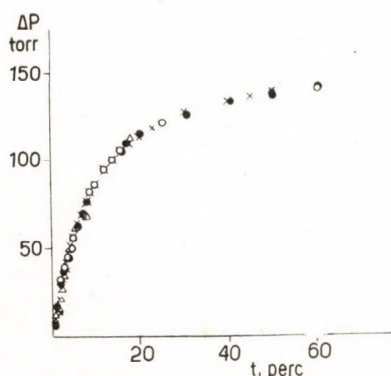
6. táblázat

$$T = 549 \text{ C}^\circ$$

P _o torr	P _{H₂} torr	t _{1/2} sec	H ₂ nélkül	Végpont (P _v -P _o)/P _o
57,5	41,0	228	240	0,96
46,5	82,5	195	250	1,00
40,5	161,0	198	256	0,92
45,5	241,0	183	252	0,92

Ilyen kis kezdeti aldehid koncentrációnál a hidrogénnek ez a hatása fennállhat, mi ennek a kérdésnek vizsgálatát nem is tűztük ki feladatul. Mi csak annak eldöntésére törekedtünk, hogy az általunk kiválasztott kísérleti körülmények között

milyen mértékben kell figyelembe venni a hidrogén esetleges hatását. De mint a görbék alapján kiderül és a sebességi állandók értékének változatlan voltából is látható, az eredmények értékelésénél ezt a hatást nem kell figyelembe venni. A szénmonoxidnak — mint egyik nagyobb mennyiségben keletkező reakcióterméknek — a hatását hasonlóan tanulmányozva szintén nem találtunk eltérést a szénmonoxid jelenlétében és anélkül végzett mérések között, amint ezt a 13. ábra mutatja.



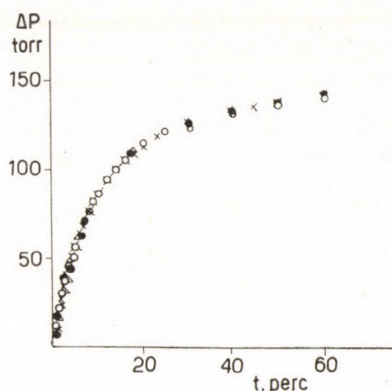
13. ábra

Szénmonoxid hatása a propilaldehyd bomlására

● CO nélkül, ▲ 50 torr CO, ○ 99 torr CO, × 151 torr CO

Az etánnak, mint a másik nagy mennyiségben keletkező reakciótermék hatásának vizsgálatánál különösen az érdekelt bennünket, hogy megérősíthető-e *Hinshelwood* és munkatársai azon észlése, amely szerint a propilaldehyd bomlása során keletkezett etán további bomlása zavarja a reakció végpontjának megállapítását. Ezt a jelenséget mi nem tapasztaltuk, mert a nyomásnövekedés mindig kétszerese volt a kiindulási aldehyd nyomásnak, már pedig ha az etán tovább bomlott volna, ennek a viszonyoknak szükségszerűen növekedni kellett volna. Továbbá, ennek a folyamat egyéb jellemzőiben, pl. a sebességi állandókban is meg kellett volna mutatkoznia, amit ugyancsak nem észleltünk. Azonban annak eldöntésére, hogy ez a hatás milyen kísérleti körülmények között kezd észrevehetővé válni, két kísérlet-sorozatot is végeztünk. Az egyiknél azon legmagasabb hőmérsékleti értéknél — amelynél a propilaldehyd bomlását vizsgáltuk — csak etánt engedtünk be a reakcióedénybe és figyeltük a nyomásváltozást. Több órán keresztül nem történt semmiféle változás, holott ezen a hőmérsékleten a propilaldehyd teljes elbomlása legfeljebb 40 percet vesz igénybe. A másik kísérlet-sorozatban a reakcióelegy propilaldehyd mellett különböző mennyiségű etánt is tartalmazott. Ebben az esetben sem észleltünk semmiféle eltérést az etán nélkül végzett mérésekkel való összehasonlításban. Az 550 C°-on végzett ilyen méréseket mutatja a 14. ábra.

Tehát a reakció során képződő etán esetleges hatását adataink tanúsága szerint a kinetikai görbék értékelésénél gyakorlatilag figyelmen kívül lehet hagyni.



14. ábra

Etán hatása a propilaldehyd bomlására

● etán nélkül, ▲ 54 torr etán, ○ 101 torr etán, × 148 torr etán

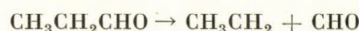
A kísérleti eredmények értékelése

A propilaldehyd termikus bomlására kapott és az előbbieken vázolt eredményekből a következő kvalitatív megállapítások, illetve következtetések vonhatók le:

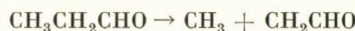
1. A reakció semmiféleképpen sem lehet egyszerű, egyetlen lépésben végbemenő folyamat, hanem összetett, szabad gyökök részvételével több lépésen keresztül lefutó láncreakció. Erre mutat az, hogy

2. a reakció bruttó rendje egész értéktől eltérő tört szám: $\frac{3}{2}$, amely a reakció sztöchiometriai bruttó folyamata alapján semmiféleképpen sem értelmezhető.

3. A folyamat bruttó aktiválási energiája lényegesen kisebb, mint az a molekuláris lépés alapján várható lenne, vagyis a folyamatban elég nagy számban kell kis aktiválási energiát igénylő folyamatoknak is szerepelniük. A reakció eddigiekben bemutatott viselkedését értelmezni képes mechanizmus felépítésénél célszerű sorba venni az egyes lehetséges elemi lépéseket. A startreakciót minden kétséget kizáróan a propilaldehyd molekulának a láncok kialakulását biztosító gyökökre való elbomlása kell, hogy jelentse. A gyököknek a startlépésben való keletkezését illetően két lehetőség is fennáll, mint ezt már az irodalmi részben ismertettük, éspedig metil és etil gyökök keletkezése a



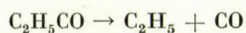
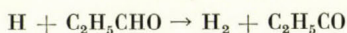
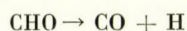
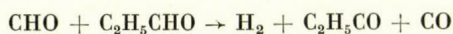
1.



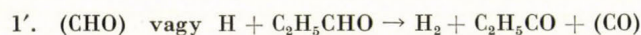
reakciók szerint. *Sworski* és *Burton* adatai szerint a propilaldehyd bomlásánál 850 C° hőmérsékleten — tehát kb. 200 C°-kal magasabb hőmérsékleten, mint ahol mi dolgoztunk — az etil gyök koncentrációja 91% a metil gyökkel szemben, ami nagyon valószínűvé teszi, hogy a tényleges lánvivőknek esetünkben az etil gyököket kell tekinteni. Ez még abban az esetben is belátható, ha feltesszük, hogy a primer lépésben egyenlő valószínűséggel metil gyök is keletkezik, mert ez lényegében a további reakciólépések során csak egy alkalommal szerepel, mégpedig abban a lépésben, amelyben a propilaldehyd molekulával történő ütközés során a hidrogén atomot arról leszakítja.

Eszerint tehát a metil gyökök által előidézett konverzió praktikusán zérus az etil gyökökéhez képest, és nem követünk el nagy hibát, ha a start-lépésben is számításán kívül hagyjuk. Egyébként a kötése erősség alapján történő számításoknál belátható, hogy a metil gyök képződése nagyobb aktiválási energiát igényel, mint az etil gyöké.

A következő lépésnek a primer aktusban keletkezett CHO gyök vagy annak elbomlása során keletkezett hidrogén atomnak a kiindulási molekulával történő reakcióját vehetjük fel. A primer aktussal egyidejűleg ugyanis a CHO gyök az igen gyors



reakción keresztül praktikusán etil gyökké alakul át. Ezen úton keletkezett etil gyök mennyisége tehát ugyanannyi, mint amennyit a primer reakció közvetlenül termel. Az is látható továbbá, hogy ennek a lépésnek a gyakorisága megegyezik a primer aktus gyakoriságával. Az előbbi reakciókat összegezve a



lépést kell tehát felvenni, mint közvetlenül a primer aktus után következőt.

Második lépésként a primer folyamatban keletkezett gyöknek az aldehid molekulával történő reakcióját lehet felvenni:



Az etil gyök stabilitására vonatkozó vizsgálatok szerint az általunk választott hőmérséklet-tartományban nem lehet az etil gyök bomlásával számolni

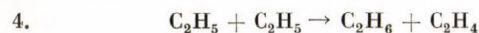


mert ez a lépés elég nagy, kb. 49.000 kcal aktiválási energiát igényel¹³.

Az 1'. és 2. lépést egyaránt az itt keletkező instabilis $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ gyök bomlása követi, amelynek eredménye az etil gyökök újraképződése:

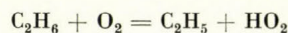


Letörési reakcióként elsősorban az etil gyökök egymás közötti reakciója jön számításba. Ez a reakció két irányban is lejátszódhat, amint ezt az irodalmi részben már ismertettük. Ugyanitt utaltunk arra is, hogy Boyer és Niclaue a propilaldehyd bomlásánál nem talált butánt, ami mellett szól, hogy az etil gyökök egymással történő reakciója sokkal nagyobb valószínűséggel vezet a diszproporcionálódás

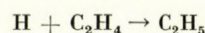


¹³ A. D. Sztjepuchovics and L. M. Timonyin : Zs. Fiz. Him., 26. 145. 1952.

irányába, mint a bután képződését eredményező rekombinációhoz. Ez a véleménye egyébként Szemjonovnak is¹⁴ A 4. lépés mellett szolgáltatott bizonyítékot egyébként Szabó és Gál vizsgálatai is az etán oxidációjával kapcsolatban,¹⁵ akik kimutatták, hogy kevés oxigén jelenlétében az etán oxidációja tulajdonképpen etilén-oxidáció, mely utóbbi a primer



lépésben keletkezett etil gyökök előbbi reakciója révén keletkezik. Az eddig felsorolt reakciólépéseken kívül egyébként lehetséges még a már ismertetett módon keletkező hidrogén atomoknak etilénrel történő reakciója is,



amely Steacie véleménye¹⁶ és R. D. McDonald és R. G. W. Norrish mérései szerint¹⁷ mintegy 5 kcal aktiválási energiát igényel. Ez a reakció tehát igen könnyen lejátszódhat, szerepét azonban a folyamatban mégsem lehet számottevő mértékben figyelembe venni, mert az etilén koncentrációja a többi reakciópartneré mellett oly elenyészően csekély, hogy a hidrogén atomok etilénrel történő ütközésének valószínűsége közel zérusnak vehető. Sokkal valószínűbb a hidrogén atomoknak az etilénnél több mint százszorosan nagyobb koncentrációban jelenlevő propilaldehyddel való reakciója. Az eddig elmondottak alapján a reakció sebességét elsősorban befolyásoló egyes elemi lépések a következők:



Ennek a sémának az alapján alkalmazva az etil és CHO, illetve (H) gyökökre a kvázistacionárius koncentráció Bodenstein-féle feltételét, a következő kifejezéseket kapjuk

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5]}{dt} &= k_1 [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] + \\ &+ k_3 [\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}] - k_2 [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] [\text{C}_2\text{H}_5] - k_4 [\text{C}_2\text{H}_5]^2 = 0 \\ \frac{d(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})}{dt} &= k_1' [\text{CHO}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] + \\ &+ k_2 [\text{C}_2\text{H}_5] [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] - k_3 [\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}] = 0 \\ \frac{d[\text{CHO}]}{dt} &= k_1 [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] - k_1' [\text{CHO}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] = 0 \end{aligned}$$

¹⁴ N. N. Szemjonov : O nyekatorich problémach himicseszkaj kinetiki i reakcionnoj szposzobnosztyi. Izd. ANSZSZ SzR 1954. Második kiadás. 1958. 107. o.

¹⁵ Szabó Z. és Gál D. : MTA VII. Oszt. Közl., 7. 411. 1956.

¹⁶ E. W. R. Steacie : Atomic and Free Radical Reactions. Reinhold Publ. Corp. New York, 1946. Free Radical Mechanism. Reinhold Publ. Corp. New York, 1946. 266. o.

¹⁷ R. D. McDonald and R. G. W. Norrish : Proc. Roy. Soc., A 157. 480. 1936.

Az utóbbi két egyenletből kifejezve a C_2H_5CO és CHO gyökkoncentrációt és behelyettesítve az első egyenletbe, átrendezés után a következő kifejezést kapjuk az etil gyökök koncentrációjára:

$$[C_2H_5] = \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}} [C_2H_5CHO]$$

A propilaldehyd bomlásának sebességi egyenletébe

$$-\frac{d[C_2H_5CHO]}{dt} = k_1[C_2H_5CHO] + k_1'[CHO][C_2H_5CHO] + k_2[C_2H_5][C_2H_5CHO]$$

behelyettesítve az előbbieket során a gyökök koncentrációjára kapott kifejezéseket a

$$-\frac{d[C_2H_5CHO]}{dt} = 2k_1[C_2H_5CHO] + k_2 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}} [C_2H_5CHO] [C_2H_5CHO]$$

egyenletet nyerjük. Azzal a feltevéssel, hogy a propilaldehyd első láncindító lépés szerinti fogyása elhanyagolható a második lépéshez képest, ebből a kifejezésből kiadódik a *Rice* és *Herzfeld* által felállított — a kiindulási anyag $3/2$ hatványát tartalmazó — sebességi egyenlet

$$-\frac{d[C_2H_5CHO]}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}} [C_2H_5CHO]^{3/2} \quad (6)$$

amelynek érvényességét kísérleteinkben az előzőek folyamán már bemutattuk.

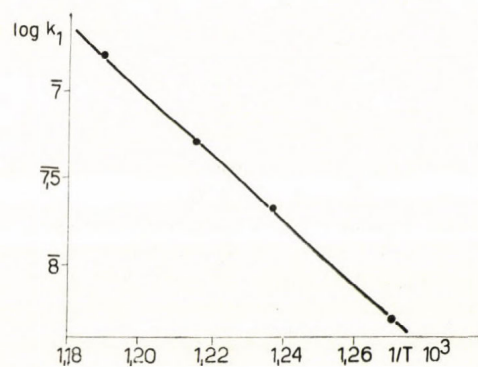
Tekintettel arra, hogy ma már elég sok és megbízható mérés áll rendelkezésünkre a 2. és 4. elemi lépést jelentő reakció sebességi állandójára^{12, 10, 11, 18}, nem jelent túl nagy problémát a propilaldehyd sebességi egyenletében szereplő konstans komplexum harmadik tagjának — a startreakció sebességi konstansának — kiszámítása. A számításokhoz meg kívánjuk jegyezni, hogy a 2. reakció, tehát az etil gyök hidrogént leszakító aktusának aktiválási energiájaként 7,500 cal értéket vettünk fel. Kifejezetten ilyen gyökreakciókkal foglalkozó elég nagyszámú munka áttekintéséből, amely munkák a metil és etil gyök által történő hidrogén atom leszakítást tanulmányozták a különböző vegyületekről, az adódott, hogy ennek a reakciónak az aktiválási energiája 7,000 és 8,000 cal között ingadozik^{19, 20, 21, 22, 23, 24, 25}. A 2. reak-

ció akciókonstansára *D. H. Volman* és *R. K. Brinton*¹² adatai alapján $2,35 \cdot 10^8$ liter \cdot mol⁻¹ sec⁻¹ értéket vettünk fel. A 4. letörési reakcióval kapcsolatban, tehát gyököknek egymás között történő reakciójára leggyakrabban zérus aktiválási energiát vesznek fel, vagy legfeljebb 500 cal-t^{26, 27, 28}. A k_1 értékének meghatározásánál erre a reakcióra mi zérus aktiválási energiát, az akciókonstansra pedig *Stearie* és munkatársai,^{10, 11} valamint *A. Sheppy* és *K. O. Kutschke*¹⁸ adatai alapján $1,6 \cdot 10^{10}$ liter \cdot mol⁻¹ sec⁻¹ értéket vettünk fel. Ezeknek az adatoknak a felhasználásával és az általunk meghatározott bruttó sebességi állandó segítségével a számításokat elvégezve, a k_1 sebességi állandóra kapott értékeket a 7. táblázat tar-

7. táblázat

	515 C°	535 C°	550 C°	565 C°
k_1 sec ⁻¹	$4,89 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$

talmazza. A táblázatban levő konstansok hőmérséklet-függését a 15. ábra mutatja.



15. ábra

A számított k_1 konstansok hőmérséklet-függése

A 15. ábrán látható hőmérséklet-függésből $82,8 \pm 2$ kcal aktiválási energia adódik a startfolyamatra, míg az akciókonstans értékére $A = 1,7 \cdot 10^{15}$. A startfolyamat aktiválási energiájára kapott érték jó egyezést mutat a *Rice* által erre a folyamatra felvett 82 kcal értékkel, meg kell azonban említeni, hogy az utóbbi időben a kötés-erősség alapján végzett számításokból alacsonyabb érték, 76 kcal adódik erre a reakcióra. Az akciókonstansra kapott 10^{15} nagyságrendű érték eltér a monomolekulás reakciók zöme esetében talált 10^{13} nagyságrend körüli értéktől, viszont nagyobb értékekre is adódik bőven példa az irodalomból. Pl. a dimetiléter bomlásánál *Rice* és *Herzfeld*⁴ 10^{14} nagyságrendű értéket találtak az akciókonstansra. Ugyanez a reakció *S. W. Benson* szerint²⁹ $3/2$ rend szerint játszódik le, a bruttó

¹⁸ *A. Sheppy* and *K. O. Kutschke* : J. Chem. Phys., 26, 1020, 1957.

¹⁹ *G. B. Kistiakowsky* and *E. K. Roberts* : J. Chem. Phys., 21, 1637, 1953.

²⁰ *A. F. Trotman-Dickenson* and *E. W. R. Steacie* : J. Chem. Phys., 18, 1097, 1950.

²¹ *R. Gomer* and *G. B. Kistiakowsky* : J. Chem. Phys., 19, 85, 1951.

²² *A. F. Trotman-Dickenson* and *E. W. R. Steacie* : J. Chem. Phys., 19, 329, 1951.

²³ *A. F. Trotman-Dickenson* and *E. W. R. Steacie* : J. Chem. Phys., 19, 163, 1951.

²⁴ *A. F. Trotman-Dickenson* and *E. W. R. Steacie* : J. Chem. Phys., 19, 169, 1951.

²⁵ *D. H. Volman* and *R. K. Brinton* : J. Chem. Phys., 20, 1764, 1952.

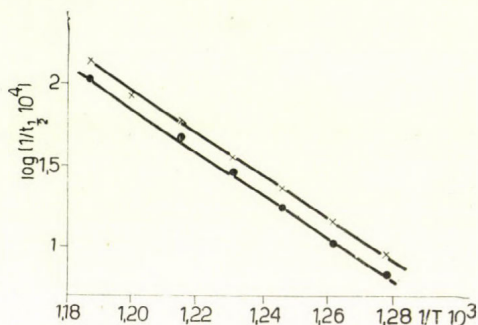
²⁶ *K. U. Ingold* and *F. P. Lossing* : J. Chem. Phys., 21, 1135, 1953.

²⁷ *V. E. Lucas* and *O. K. Rice* : J. Chem. Phys., 18, 993, 1950.

²⁸ *D. M. Miller* and *E. W. R. Steacie* : J. Chem. Phys., 19, 73, 1951.

²⁹ *S. W. Benson* : J. Chem. Phys., 25, 27, 1956.

folyamat aktiválási energiája pedig a korábban megadott 62 kcal értékkel szemben 50 kcal. A $3/2$ rend szerint adódó konstans komplexumból a startfolyamat sebességi állandójára $9,7 \cdot 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ -t, aktiválási energiájára 81,1 kcal-t, az akciókonstans értékére pedig $6,1 \cdot 10^{16} \text{ sec}^{-1}$ -t adott meg. Az aceton termikus bomlására több szerző vizsgálata alapján a bruttó folyamat akciókonstansaként^{30, 31, 32} 10^{15} adódott, hasonlóan az azo és diazo vegyületek bomlása során is 10^{16} körüli értéket találtak. Egyébként ha a *Winkler*, *Fletcher* és *Hinshelwood*² által a propilaldehid bomlására megadott félidők hőmérséklet-függését vesszük fel, belőle $(2,2 \pm 1) \cdot 10^{17}$ adódik az akciókonstans értékére.



16. ábra

Félidők reciprokainak hőmérséklet-függése *Winkler*, *Fletcher*, *Hinshelwood* adatai alapján²

● $P_0 = 100$ torr, × $P_0 = 200$ torr

Ezzel kapcsolatban emlékezhetünk a már bemutatott 7. ábrára, amelyen a félidők hőmérséklet-függését ábrázoltuk; az ábra adatai alapján az akciókonstansra 10^{12} nagyságrendű érték, az aktiválási energiára pedig $52,5 \pm 1$ kcal adódik. A konstansok meghatározásával lehetőség adódott az etil gyök koncentrációnak és a lánchossznak a meghatározására is. Ezek értékét a 8. és 9. táblázatban foglaltuk össze.

8. táblázat

$$[C_2H_5] = \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}} [C_2H_5CHO]_0 \text{ mol/liter}$$

	100 torr	150 torr	200 torr	250 torr
515 C°	$6,72 \cdot 10^{-12}$	$8,22 \cdot 10^{-12}$	$9,49 \cdot 10^{-12}$	$1,06 \cdot 10^{-11}$
535 C°	$1,35 \cdot 10^{-11}$	$1,66 \cdot 10^{-11}$	$1,91 \cdot 10^{-11}$	$2,14 \cdot 10^{-11}$
550 C°	$2,06 \cdot 10^{-11}$	$2,52 \cdot 10^{-11}$	$2,92 \cdot 10^{-11}$	$3,26 \cdot 10^{-11}$
565 C°	$3,63 \cdot 10^{-11}$	$4,45 \cdot 10^{-11}$	$5,14 \cdot 10^{-11}$	$5,75 \cdot 10^{-11}$

A lánchossznak a hőmérséklet emelkedésével történő — bár kismértékű — csökkenése értelemszerűen adódik a számításra használt kifejezésből, mert a 2. és 1. lépés aktiválási energiái között levő nagy különbség miatt a két konstans hánya-

³⁰ C. N. Hinshelwood and W. K. Hutchison: Proc. Roy. Soc., A 111, 245, 1926.

³¹ C. A. Winkler and C. N. Hinshelwood: Proc. Roy. Soc., A 149, 340, 1935.

³² J. R. Huffman: J. Am. Chem. Soc., 58, 1815, 1936.

dosának az értéke a hőmérséklet emelkedésével valóban csökken.

9. táblázat

$$v = \frac{k_2}{\sqrt{2k_1k_4}} [C_2H_5CHO]_0^{3/2}$$

	100 torr	150 torr	200 torr	250 torr
515 C°	$3,64 \cdot 10^4$	$4,45 \cdot 10^4$	$5,14 \cdot 10^4$	$5,74 \cdot 10^4$
535 C°	$1,97 \cdot 10^4$	$2,42 \cdot 10^4$	$2,79 \cdot 10^4$	$3,12 \cdot 10^4$
550 C°	$1,39 \cdot 10^4$	$1,71 \cdot 10^4$	$1,98 \cdot 10^4$	$2,21 \cdot 10^4$
565 C°	$0,85 \cdot 10^4$	$1,04 \cdot 10^4$	$1,20 \cdot 10^4$	$1,35 \cdot 10^4$

Összefoglalás

Kísérleti adatainkból megállapítottuk, hogy a propilaldehid termikus bomlása nem első rend szerint lejátszódó monomolekulás folyamat, hanem egy $3/2$ rendű — lényegében a *Rice—Herzfeld* által javasolt reakciómechanizmus $\beta\beta$ letöréssel meghatározott típusa szerinti átalakulás.

A reakció lánccjellegét mutatja az, hogy a folyamat bruttó aktiválási energiájára adódó érték 52 kcal, lényegesen kisebb, mint a molekuláris lépés alapján várható lenne, vagyis a reakcióban elég nagy számban kell kis aktiválási energia szükségletű elemi folyamatnak szerepelni.

Megvizsgáltuk semleges gáz, valamint a reakció során képződő termékek hatását és megállapítottuk, hogy ezek egyáltalán nem befolyásolják a reakció sebességét és a reakció homogén voltát valóban igazolják. Kimutattuk, hogy az etán esetleges szekunder bomlása az általunk választott kísérleti feltételek között egyáltalán nem számottevő, és így a kísérleteknek az aldehid bomlás szempontjából történő értékelését nem zavarja.

Az irodalomból vett adatok alapján a sebességi egyenletben szereplő konstans komplexumot felbontottuk és meghatároztuk a startreakció sebességi állandóját, valamint ennek hőmérséklet-függéséből a startlépés aktiválási energiáját és akciókonstansát. Az egyes konstansok értékének birtokában lehetőség adódott a lánchossz, továbbá a gyökkoncentráció meghatározására is.

Study of the effect of nitric oxide, II. F. Márta

From experimental data we have stated that the thermal decomposition of propionic aldehyde is not a monomolecular process taking place according to the first order but a transition of $3/2$ order — essentially the type of *Rice—Herzfeld's* suggested reaction mechanism determined by a $\beta\beta$ breaking.

The chain character of the reaction is showed by the 52 kcal value obtained for the overall activation energy of the process, which is considerably smaller than expected from the molecular step, i. e. in the reaction there will be present a great number of elementary processes requesting small activation energies.

We have studied the effect of inert gas and of products formed during the reaction and stated that the reaction velocity is not influenced by them and they really prove the homogeneous nature of the reaction. We have pointed out that under the experimental conditions chosen by us the supposed secondary decomposition of ethane is not decisive at all, thus it does not disturb the evaluation of aldehyde.

On the basis of data in literature the complex constant of the rate equation was decomposed

and the velocity constant of the starting reaction determined, further from its temperature dependence the activation energy and action constant of the starting step were also determined. Knowing the values for single constants it became possible to determine the length of chain and the concentration of radicals, too.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.

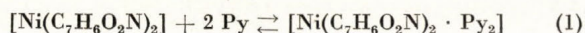
Érkezett: 1960. IX. 22.

A bisz-Ni(II)-(szalicilaldoxim)-ról

(Előzetes közlemény)

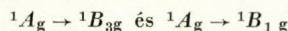
CSÁSZÁR JÓZSEF

A bisz-Ni(II)-(szalicilaldoxim)-nál az oldószerhatás érdekes esetét figyelhetjük meg. A mérgezőld vegyület kristályosan, kloroformos, illetve benzolos oldatban 1,1 BM-1 para-, illetve diamágneses¹. Piridinben oldva a szín világos vörösre változik és a mágneses momentum értéke 3,1 BM-ra emelkedik.^{1, 2} Feltételezik, hogy az



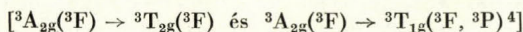
egyensúly alakul ki,¹ mely egyensúlyban a hatos koordinációjú alak dominál (gyors kicserélési reakció, erősen poláros sp^3d^2 kötés,² szemben a D_{2h} szimmetriájú³ kiindulási komplexszel. A Py-adukt csak piridin felesleg esetén stabilis².

A komplex elnyelési színekepe metanol, etanol, propanol, aceton, kloroform, dioxán oldatban teljesen azonos lefutású és szerkezetű. A 380, 305 és 250 $m\mu$ körüli sávok a szalicilaldoxim molekula aromás gyűrűjében, illetve a komplex konjugált rendszerében végbemenő átmenetekhez rendelhetők. A 620–625 $m\mu$ között megjelenő közepes intenzitású sávot és a kb. 470 $m\mu$ -os inflexiót Maki³ az



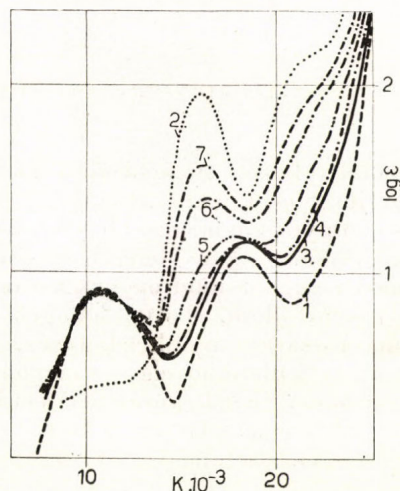
átmenetekhez rendeli. A porszínképekben 1220 és 1115 $m\mu$ -nál megfigyelt dublett spin-tiltott ${}^1A_g \rightarrow {}^3B_{1g}$ és ${}^1A_g \rightarrow {}^3A_g$ átmeneteknek felel meg³.

Szemben az említett oldószerekkel piridinben 930 és 548 $m\mu$ -nál két $d-d$ átmenetnek⁴



megfelelő sáv jelenik meg, míg kloroform–piridin elegyben az aránytól függően egy görbesorozatot kapunk (1. ábra) kb. 860 $m\mu$ -nál egy többékevésbé állandó metszésponttal. A piridin koncentráció növekedésével a 625 $m\mu$ -os sáv intenzitása csökken, és eltolódik az 548 $m\mu$ -os sáv irányában. Ezen $d-d$ sáv intenzitása és a piridin

koncentráció, illetve a paramágneses alak koncentrációja között összefüggés áll fenn, a sáv intenzitása csökkenő piridin koncentrációval és emelkedő hőmérséklettel növekszik.



1. ábra

bisz-Ni(II)-(szalicilaldoxim)

1. görbe: piridinben ($c = 0,003$);
2. görbe: kloroformban ($c = 0,0012$);
3. görbe: $\text{CHCl}_3 + 6,21 \cdot 10^{-1} \text{ mol Py}$ ($c = 0,01$);
4. görbe: $\text{CHCl}_3 + 4,97 \cdot 10^{-1} \text{ mol Py}$ ($c = 0,01$);
5. görbe: $\text{CHCl}_3 + 2,48 \cdot 10^{-1} \text{ mol Py}$ ($c = 0,01$);
6. görbe: $\text{CHCl}_3 + 1,24 \cdot 10^{-1} \text{ mol Py}$ ($c = 0,01$);
7. görbe: $\text{CHCl}_3 + 4,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol Py}$ ($c = 0,01$)

Oldatban a két piridin molekula bekötődése egy axiális perturbációt eredményez, minek következtében a Ni(II) ion legalacsonyabb szinglett és triplett állapotának relatív energiája megváltozik, és termátmetszés következtében paramágneses komplex állhat elő³. A hőmérséklet emelkedésével azonban a koordinált piridin molekulák leszakadása miatt csökken a perturbáló hatás és fokozatosan előtérbe kerül ismét a szinglett alapállapot, a diamágneses alak.

Kloroform–piridin elegyben tehát egyensúly alakul ki a para-, illetve a diamágneses alak között. Az egyensúlyi állandókat 22, 30, 35, 40 és 45 $^\circ\text{C}$ -on meghatározva és az (1) egyensúly alapján számítva, rendre $\log K = 2,235, 2,217, 2,195, 2,154$ és $2,100$

¹ J. B. Willis and D. P. Mellor: J. Amer. Chem. Soc., 69. 1237. 1947.

* Py = piridin

² H. C. Clark and A. L. Odell: J. Chem. Soc., 1955. 3431. 3435.

³ G. Maki: J. Chem. Phys., 29. 1129. 1958.

⁴ L. E. Orgel: J. Chem. Phys., 23. 1004. 1955.