



Nitrogénmonoxid hatása a propilaldehid termikus bomlására, III.

Propilaldehid termikus bomlása nitrogénmonoxid jelenlétében

SZABÓ ZOLTÁN és MÁRTA FERENC

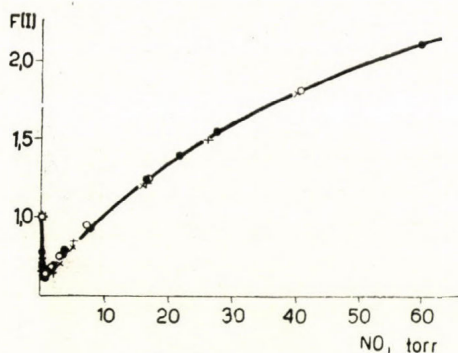
A nitrogénmonoxidos kísérletek kivitelezése mindig úgy történt, hogy a standard vákuumra leszívott reakcióedénybe először a kívánt mennyiségű nitrogénmonoxidot engedték be, amelynek nyomását a nitrogénmonoxid kis koncentrációinál az α -bróm-naftalin manométeren olvastuk le, majd a reakcióedény lezárása után az egész rendszert az előbbi vákuum értékig leszívva engedték be a propilaldehidet.

Először a nitrogénmonoxid hatásának a propilaldehid kezdeti koncentrációjától való függését vizsgáltuk oly módon, hogy mind a négy kezdeti aldehid nyomásértéknél különböző koncentrációjú nitrogénmonoxid jelenlétében végeztünk méréseket. Szükségesnek tartjuk továbbá megemlíteni

kapcsolatban mindenekelőtt meg kell jegyeznünk azt, hogy az $F(I)$ itt a nitrogénmonoxid nélküli végzett reakció és a nitrogénmonoxid jelenlétében lejátszódott reakció félátalakulási idejének hányadosát jelenti.

A befolyásolási faktor ilyen értelemben való alkalmazásának jogosultságára a későbbiek folyamán még visszatérünk, itt csak annyit említünk meg, hogy használata ebben az alakban nagymértékben megkönnyíti a kísérleti eredmények gyors áttekintését, kiértékelését, valamint lehetőséget nyújt arra vonatkozólag is, hogy az általunk talált eredményeket a félátalakulási időkkel operáló Hinshelwood-iskola eredményeivel összehasonlíthassuk.

Amint az 1. ábrából látható, a reakció sebessége a nitrogénmonoxid koncentráció növekedésével kezdetben csökken, majd egy minimumon áthaladva növekszik a nitrogénmonoxid nélküli reakció sebességének értéke fölé. Az is látható az ábrából, hogy a különböző kezdeti aldehid nyomásértéknél felvett kísérleti pontok szórása a mérési hibahatáron belül esik és nem lehet semmiféle menetet megállapítani a kezdeti koncentráció függvényeként. *Staveley* és *Hinshelwood*¹, majd később *Smith* és *Hinshelwood*² azon megállapítása, hogy a propilaldehid bomlásánál a nitrogénmonoxid hatása változik az aldehid kezdeti nyomásának változásával, első pillanatra ellentmond az általunk tett előbbi megállapításnak. A helyzet azonban az, hogy az említett esetekben a szerzők a félidőket ábrázolták — természetesen azonos nitrogénmonoxid koncentrációt alkalmazva — az aldehid kezdeti nyomásának függvényeként, ami valóban emelkedő menetet mutatott az aldehid koncentráció növekedésével. Az is látható viszont éppen a *Smith* és *Hinshelwood* által közölt ábra alapján, ahol a maximális inhibíciót okozó nitrogénmonoxid jelenlétében és anélkül végzett kísérletek félidőjének változását



1. ábra

$F(I)$ változása a nitrogénmonoxid koncentráció függvényeként

× 100 torr aldehid, ● 150 torr aldehid, ○ 200 torr aldehid, ⊗ 250 torr aldehid

azt, hogy adott kezdeti aldehid nyomásértéknél vizsgálva a nitrogénmonoxid hatását, a nitrogénmonoxid koncentrációját sohasem egyirányban változtattuk, hanem váltakozva alkalmaztunk nagyobb és kisebb mennyiségeket, közben nitrogénmonoxid nélkül is végezve kísérletet. Így lefolytatva méréseinket, azok eredménye minden esetben reprodukálhatónak bizonyult.

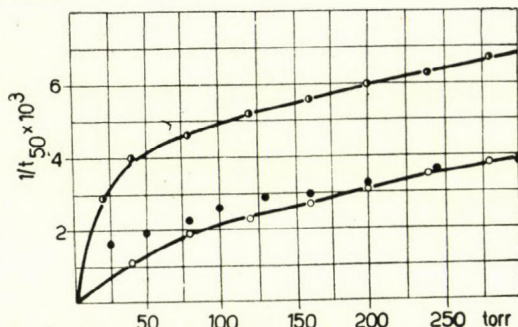
a) A nitrogénmonoxid hatásának a kezdeti aldehid koncentrációtól való függését és egyben a nitrogénmonoxid hatását a propilaldehid bomlásának sebességére mutatja az 1. ábra. Az ábrával

¹ L. A. K. Staveley and C. N. Hinshelwood : J. Chem. Soc., 1936. 812.

² J. R. E. Smith and C. N. Hinshelwood : Proc. Roy. Soc., A 180. 237. 1942.

vették fel az aldehid kezdeti koncentrációjával szemben, hogy mindkét esetben a félidők kezdeti koncentrációtól való függésének menete közel azonos.

Abban az esetben azonban, ha a megfelelő félidők hányadosát képezzük, a menet gyakorlatilag megszűnik, a görbének legfeljebb egy egészen enyhe emelkedése mutatható ki a kezdeti kon-



2. ábra

A félidők függése a kezdeti koncentrációtól nitrogénmonoxid jelenlétében és annak távollétében²
● NO nélkül, ○ NO-val

centráció függvényeként. Ugyanilyen kismértékű függés a sebességminimum környékén levő nitrogénmonoxid koncentrációnál a mi esetünkben is

tapasztható, azonban a görbének nincs semmiféle menete a kezdeti koncentráció függvényeként. Éppen ezért ezt nem is lehet figyelembe venni, mint rendszeres eltérést, hanem csak az értékek rendszertelen szórásának tekinthetjük, amely szórás azonban a kísérleti hibák határán belül esik, amint ez az ábrából is megállapítható. Ebből tehát az következik, hogy mivel az aldehid kezdeti koncentrációjától független a nitrogénmonoxid hatása, a nitrogénmonoxidnak olyan gyökkel kell reakcióba lépni, amelyik nem reagál közvetlenül a kiindulási anyaggal. Ez a gyök a már ismert mechanizmus alapján a C_2H_5CO lenne, amely közvetlenül valóban nem reagál a kiindulási anyaggal, és nem lehet az etil gyök, amelyik az aldehid molekulával lép reakcióba. Ennek a megállapításnak helyes voltát szemléletesen könnyű belátni, de általános érvényességével kapcsolatban bizonyos fenntartással kell élnünk. Ugyanis a nitrogénmonoxid hatásának a kezdeti koncentrációtól való függetlensége — mint látni fogjuk — nem minden esetben bizonyíték amellett, hogy a nitrogénmonoxid olyan gyökkel reagál, amelyik nem lép a kiindulási anyaggal közvetlenül reakcióba. Ennek a feltevésnek részletes értelmezését és megindokolását a későbbiekben ismertetjük.

Egy másik tény, amelyet a nitrogénmonoxid jelenlétében végzett kísérleteink esetében szintén

1. táblázat

(128) 515 C°, $P_{aldehid} = 150$ torr, $P_{NO} = 0,18$ torr

t_{perc}	ΔP	$k \cdot 10^3$
32"	1,33	1,66
1' 12"	3,55	1,67
1' 54"	5,54	1,58
2' 34"	7,23	1,65
3' 8"	8,35	1,54
3' 59"	10,91	1,59
5	13,56	1,59
6	16,31	1,62
7	18,84	1,59
8	20,89	1,58
9	22,96	1,60
10	24,89	1,62
12	28,98	1,58
14	32,92	1,57
16	36,92	1,58
18	40,94	1,61
20	44,98	1,60
25	53,22	1,66
30	59,49	1,56
40	72,82	1,61
50	81,60	1,59
60	91,29	1,60
80	103,02	1,60
		ké.: 1,60

(130) 515 C°, $P_{aldehid} = 150$ torr, $P_{NO} = 5,2$ torr

t_{perc}	ΔP	$k \cdot 10^3$
34"	2,58	3,02
1' 1"	4,95	2,55
1' 33"	6,65	2,64
2' 7"	9,23	2,45
2' 55"	12,93	2,62
3' 33"	15,88	2,71
4' 17"	19,02	2,67
5'	21,78	2,60
6	26,01	2,62
7	30,06	2,66
8' 7"	34,02	2,65
9' 10"	38,23	2,81
10	40,02	2,73
12	46,10	2,60
14	52,07	2,66
16	56,88	2,75
18' 40"	62,69	2,51
20' 30"	65,57	2,67
25	72,77	2,58
30	79,42	2,52
40	90,58	2,42
50	97,60	2,42
60	105,98	2,59
		ké.: 2,61

1. táblázat (folytatás)

(137) 515 C°, $P_{\text{aldehid}} = 150$ torr, $P_{\text{NO}} = 48,5$ torr

t_{perc}	ΔP	$k \cdot 10^3$
22"	4,39	6,81
49"	8,62	6,52
1' 15"	14,06	6,67
1' 41"	18,52	6,70
2' 18"	24,11	6,51
2' 44"	28,05	6,53
3' 8"	31,56	6,56
3' 48"	37,36	6,65
4' 18"	41,09	6,58
5	46,37	6,64
6	52,30	6,52
7	58,72	6,59
8	64,51	6,61
9	69,10	6,54
10	73,99	6,61
12	82,07	6,57
14	90,03	6,77
16	95,57	6,68
18	100,20	6,62
20	104,08	6,54
25	112,58	6,52
27	115,92	6,63
33	122,85	6,70
205	148,20	6,59
		ké.: 6,61

megállapíthattunk, hogy a reakció bruttó rendje itt is egyértelműen 3/2-nek adódik. Egyébként ezzel kapcsolatban *Smith* és *Hinshelwood* is azt találták, hogy nitrogénmonoxid jelenlétében a reakciórend egy és fél és kettő között ingadozik. Kísérleteink alapján mind az inhibíciós mind a katalitikus szakaszon 3/2-nek adódik a reakciórend. Ez az 1. táblázatból is könnyen megállapítható, amelyben a 3/2 rend szerint számolt sebességi állandókat tüntettük fel három különböző nitrogénmonoxid koncentrációnál.

A sebességi állandók számértéke — mint látható — a nitrogénmonoxid koncentrációval változik. A különböző nitrogénmonoxid koncentrációknál kapott sebességi állandók osztva a nitrogénmonoxid nélkül kapott sebességi állandóval, pontosan az $F(I)$ -nek a félidők viszonyából meghatározott értékét adják. Ezt az összefüggést a 2. táblázat adatai tüntetik fel.

2. táblázat

NO	0,18 torr	5,2 torr	48,5 torr
$F(I) = \frac{k_{\text{NO}}}{k}$	0,77	1,21	3,19
$F(I) = \frac{t_{1/2}^{(0)}}{t_{1/2}^{\text{NO}}}$	0,78	1,22	3,19

Az előbbieket alapján tehát teljesen közömbös, hogy a nitrogénmonoxid koncentráció hatását kifejező $F(I)$ értéket a félidők vagy a sebességi konstansok viszonyával adjuk meg.

Tekintettel arra, hogy a nitrogénmonoxid hatása a propilaldehid bomlásának sebességére nem egyirányú, hanem ellentétes, a sebességnek a nitrogénmonoxid koncentrációtól való függése nem adható meg a nitrogénmonoxid koncentrációját valamilyen hatványon feltüntetett kifejezéssel, mert ez a koncentrációtól való monoton függést fejezné ki. Már pedig jelen esetben a nitrogénmonoxid hatásáról ez egyáltalán nem mondható el. A sebesség nitrogénmonoxid koncentrációtól való függésének kifejezésére tehát itt egy olyan kifejezés alkalmas, amely az NO koncentrációtól való függést egy bonyolultabb, a kísérletileg tapasztalt hatásnak megfelelően tartalmazza. Egy ilyen kifejezés, amelyet *Szabó* és munkatársai vezettek le egy általános reakciósémából, kiindulva a befolyásoló anyag és szubsztátum közötti lehetséges elemi lépések vizsgálatából, az ún. befolyásolási faktor, amelynek közvetlen kapcsolatát a reakciómechanizmussal a későbbiek folyamán még kifejtjük, itt csak azért említjük meg, hogy bemutassuk, hogy a befolyásolási faktor milyen formában fejezi ki a bomlás sebességének a nitrogénmonoxid koncentrációjától való függését.

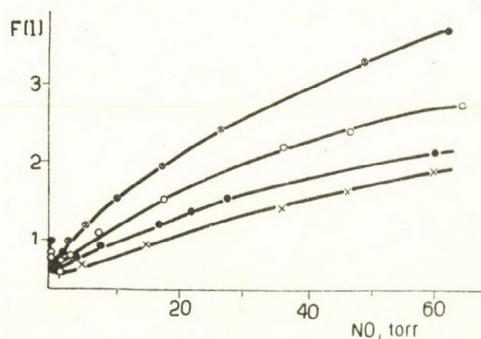
$$F(I) = \frac{1 + \beta I}{\sqrt{1 + 2\delta_1 I + \delta_2 I^2}} \quad (1)$$

ahol

 $F(I)$ = a befolyásolási faktor, I = a befolyásoló anyag koncentrációja, β = a láncvívó elemi folyamatok sebességi állandóinak viszonya, δ_1 és δ_2 = a letörési folyamatok sebességi állandóinak viszonya.

Ez a kifejezés le tudja írni a nitrogénmonoxidnak a sebességre gyakorolt előbbiekben bemutatott hatását, vagyis az inhibícióból a katalízisbe való átmenetet.

b) Megvizsgáltuk a hőmérséklet hatását a nitrogénmonoxid jelenlétében végzett kísérleteinknél is. Az eredményeket a 3. ábra mutatja be.



3. ábra

A hőmérséklet hatása a nitrogénmonoxid jelenlétében végzett mérésekre

⊗ 515 C°, ○ 535 C°, ● 550 C°, × 565 C°

Az ábrából látható, hogy a hőmérséklet emelkedésével növekszik az inhibíció, ugyanakkor

azonban csökken a katalízis mértéke. Az is megállapítható továbbá, hogy az egyes hőmérsékletekhez tartozó sebességminimum értéke a hőmérséklet növekedésével nagyobb nitrogénmonoxid koncentrációk felé tolódik el. Ez utóbbi jelenség szemléletes értelmezése könnyen megadható, hiszen magasabb hőmérsékleten a primer lépés gyakoribb volta miatt a gyökkoncentráció is nagyobb, aminek az „elfogására” több nitrogénmonoxid szükséges. A sebességminimum értékek abszolút értelemben való csökkenésének oka is belátható a mechanizmus alapján. A mechanizmus ismertetése során kitérünk ennek a jelenségnek értelmezésére is.

Az inersz gáz, valamint a már említett gázok hatásának vizsgálatát is összekapcsoltuk a nitrogénmonoxid hatásának tanulmányozásával. Ezek a vizsgálatok azt mutatták, hogy ilyen körülmények között sem kell számolni semmiféle heterogén reakcióval, mert a nitrogénmonoxid hatásának mértéke minden esetben pontosan akkora volt inersz gáz illetve reakciótermék gáz jelenlétében is, mint azok távollétében. A 3. táblázatban a különböző gázok esetében talált $F(I)$ értékeket tüntettük fel.

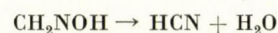
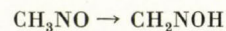
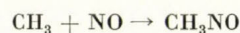
3. táblázat

550 °C, $P_{\text{aldehid}} = 150$ torr

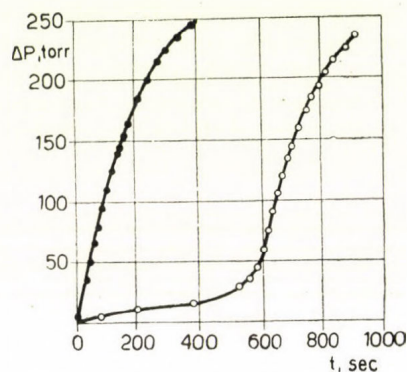
	19,5 torr NO, 54 torr N ₂	53 torr N ₂ + 16 torr NO	50 torr C ₂ H ₆ , 7,5 torr NO
$F(I)$	1,31	1,21	0,92
	19,5 torr NO	16 torr NO	7,5 torr NO
$F(I)$	1,31	1,21	0,92

A nitrogénmonoxid hatásának értelmezésével kapcsolatban már rámutattunk néhány problémára^{3, 4}, amelyek az egyes szerzők különböző állásfoglalásából adódnak. Ezeken kívül azonban van még egy lényeges kérdés, amelyet illetően a vélemények szintén megoszlanak. Ez a következő: Kétségtelen kísérleti tény, hogy a nitrogénmonoxid különböző esetekben inhibíciós vagy katalitikus hatást mutat — vagy mindkettőt egy folyamaton belül is —, de továbbra is tisztázatlan az a kérdés, mi történik magával a nitrogénmonoxiddal, miután résztvett a folyamatban. Egyesek véleménye szerint a nitrogénmonoxid a különböző gyökökkel történő reakciója után maga is megsemmisül, illetve valamilyen más terméké alakul át, és ezután már eredeti hatása szempontjából nem jön számításba. Ez az álláspont elég régóta ismeretes és most el is tekintünk attól, hogy valamennyi idevonatkozó irodalmi adatot felsoroljuk, csak néhány jelentősebb vizsgálatot szeretnénk megemlíteni, amely szerint Freeman és Danby a nitrogénmonoxid elhasználódását ve-

szik fel. A nitrogénmonoxid eltűnését, pl. a metilgyök esetében a következő reakciókkal magyarázzák:



Staveley és Hinshelwood tanulmányozta a nitrogénmonoxid hatását a dimetiléter⁵ és a dietiléter bomlására⁶. Az első reakciónál felvéve a teljes nyomásváltozás görbáját az adódott, hogy a nitrogénmonoxid csak egy bizonyos ideig fejti ki hatását — az általuk közölt esetben inhibíciót — a reakció sebességére, egy idő múlva azonban a nyomásváltozási görbe éppen olyan lefutású, mint nitrogénmonoxid távollétében. Eredményeiket a 4. ábra tünteti fel.



4. ábra

A dimetiléter bomlása nitrogénmonoxid nélkül és nitrogénmonoxiddal⁵

● NO nélkül, ○ 1 torr NO-val

A nyomásváltozás-görbe alakja valóban arra mutat, hogy a két reakciósebesség kiegyenlítődségének csak az lehet a magyarázata, hogy a nitrogénmonoxid eltűnt a rendszerből. Ezt azonban éppen az említett szerzők által talált további kísérleti adatok cáfolják meg, hogy ti. a sebesség kiegyenlítődsége után újabb mennyiségű étert engedve a reakcióterbe, a nitrogénmonoxidnak újból az előbbi hatását észlelték. Ez a két kísérleti adat véleményünk szerint teljesen ellentmond egymásnak. Echols és Pease⁷ például azt találta, hogy a nitrogénmonoxidnak csak egy kis mennyisége — 5 %-a — használódik el, és ez valószínűen az $\text{R} + \text{NO} = \text{RNO}$ reakció eredményeként valamilyen komplex alakban van jelen, amely komplex ismét széteshet nitrogénmonoxidot szolgáltatva.

Ez utóbbi szerzők már közbülső álláspontot foglalnak el a Hinshelwood-iskola felfogása és azon szerzők állásfoglalása között, akik a nitrogénmonoxidnak a fenti módon történt elhasználódásával szemben azt veszik fel, hogy a nitrogénmon-

⁵ L. A. K. Staveley and C. N. Hinshelwood: Proc. Roy. Soc., A 159. 192. 1937.

⁶ L. A. K. Staveley and C. N. Hinshelwood: Proc. Roy. Soc., A 154. 335. 1936.

⁷ L. S. Echols and R. N. Pease: J. Amer. Chem. Soc., 61. 1024. 1939.

³ Márta F.: Magy. Kém. Folyóirat, 67. 216. 1961.

⁴ Márta F.: Magy. Kém. Folyóirat, 67. 219. 1961.

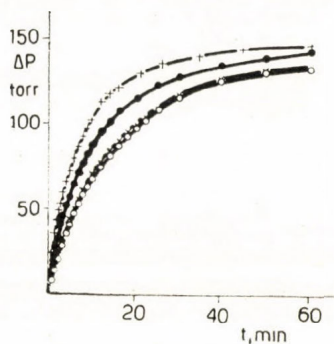
oxid a reakció során visszaképződik, tehát nem használdik el. Így pl. Taylor és Vesselovsky⁸ szintén felveszik annak a lehetőségét, hogy pl. a CH_3NO etánra és nitrogénmonoxidra esik szét. Érdekes, hogy újabban Freeman és Danby⁹ a dietiléter bomlásánál ismét megvizsgálva a nitrogénmonoxid hatását, már felveszik annak a lehetőségét, hogy a nitrogénmonoxid regenerálódik a következő reakció szerint:



Ugyanakkor azonban még felveszik a nitrogénmonoxidnak a már ismertetett módon történő elhasználódását is.

Ezzel a problémával kapcsolatban a mi vizsgálataink alapján a következőket mondhatjuk:

Egyik esetben sem tapasztaltuk azt, hogy az inhibiált reakció sebessége a reakció teljes lezajlása alatt bármikor is megközelítette volna a nitrogénmonoxid nélküli reakció sebességét. Tehát egy bizonyos sebességsökkenést előidéző nitrogénmonoxid koncentráció esetén a sebesség mindig, a reakció egész tartama alatt kisebb volt a nitrogénmonoxid nélküli sebességértéknél. Ez jól látható az 5. ábrából.



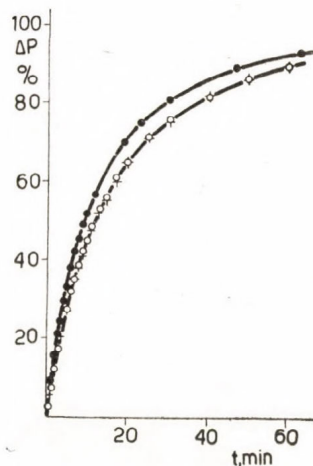
5. ábra

A propilaldehid bomlása nitrogénmonoxid nélkül és különböző nitrogénmonoxid koncentrációknál
+ 21,5 torr NO, × 1,2 torr NO, ○ 0,8 torr NO, ● NO nélkül

Kísérleteink alapján az a következtetés vonható le, hogy a nitrogénmonoxid hatása a reakció egész tartama alatt érvényesül és nem vehető fel az elhasználódása.

Ennél még meggyőzőbb kísérleti bizonyítéknak tekinthetők a nitrogénmonoxid elhasználódásával szemben azon jellegű vizsgálataink eredményei, amelyeknek során egy adott nitrogénmonoxid koncentrációval lejátsszatott kísérlet után a reakcióedénybe újabb, az előbbivel azonos mennyiségű aldehidet engedtünk be és a reakciót újból teljesen lejátsszatuk. A második esetben is, anélkül, hogy újabb nitrogénmonoxidot vittünk volna be a rendszerbe, a nitrogénmonoxid hatása pontosan ugyanolyan mértékben volt tapasztalható, mint az első esetben. A nitrogénmonoxid által gyakorolt

hatásnak mindkét esetben tapasztalható szigorú egyezése kétségkívül elég döntő bizonyítéknak tekinthető abból a szempontból, hogy a jelen esetben nem lehet szó a nitrogénmonoxidnak a kísérletek folyamán bekövetkező olyan jellegű irreverzibilis elhasználódásáról, mint amelyet Hinshelwood és munkatársai a dimetiléter bomlása alkalmával találtak. Azt az általunk tapasztalt kísérleti tényt, hogy a nitrogénmonoxid hatása az egész reakció folyamán érvényesül, szemléltetően tükrözi a 6. ábra.



6. ábra

550 °C ● 100 torr aldehid, × 100 torr aldehid, + 4,7 torr NO, ○ 106 torr aldehid újból

Összefoglalás

Kísérleti adatainkból kimutattuk, hogy a reakció bruttó rendje nitrogénmonoxid jelenlétében is $3/2$ -nek adódik. A nitrogénmonoxid hatása csak a bruttó sebességi állandó nagyságának megváltozásában mutatkozik, mégpedig oly módon, hogy kisebb koncentrációi csökkentik, nagyobb koncentrációi megnövelik ezt az állandót.

Megállapítottuk, hogy a nitrogénmonoxidnak a reakcióra gyakorolt hatása független a propilaldehid kezdeti koncentrációjától.

Kísérleteink során az is bebizonyítást nyert, hogy a nitrogénmonoxid úgy fejt ki hatását, hogy közben önmaga nem használdik el. A reakció teljes lezajlása után a végtermék + nitrogénmonoxid rendszerhez hozzáadott újabb aldehid mennyiség bomlása szigorúan az előző kísérletben alkalmazott nitrogénmonoxid mennyiségnek megfelelő lefutást mutatta.

Effect of nitric oxide on the thermal decomposition of propionaldehyde, III. Thermal decomposition of propionaldehyde in presence of nitric oxide. Z. G. Szabó and F. Márta

From experimental data we have pointed out that the overall reaction order is $3/2$ even in presence of nitric oxide. The effect of nitric oxide appears only in changes in the magnitude of the overall velocity constant, so that its smaller concentrations decrease and its higher concentrations increase this constant.

⁸ Taylor and Vesselovsky: J. Phys. Chem., 39. 1095. 1935.

⁹ G. R. Freeman, C. J. Danby and C. N. Hinshelwood: Proc. Roy. Soc., A 245. 28. 1958.

We have stated that the effect of nitric oxide exerted on the reaction is independent of the initial concentration of propionaldehyde.

During our experiments it had been proved that nitric oxide exerts its effect so that itself remains unconsumed in the meanwhile. After the reaction takes place totally, the decomposition

of newer portion of aldehyde added to the system: end-product + nitric oxide, has strictly the same run as the amount of nitric oxide applied in the previous experiments had.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1960. IX. 22.

Nitrogénmonoxid hatása a propilaldehid termikus bomlására, IV.

Nitrogénmonoxid hatásának mechanizmusa a propilaldehid termikus bomlásában

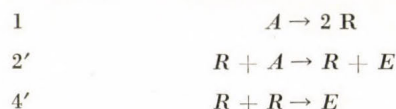
SZABÓ ZOLTÁN és MÁRTA FERENC

Az előző dolgozatokból^{1,2,3} világosan látható, hogy a nitrogénmonoxidnak a propilaldehid termikus bomlására gyakorolt hatása távolról sem nevezhető egyszerű mechanizmus szerint lejátszódó folyamatnak. Az eddigiek során ugyancsak rövid ismertetését adtuk azoknak az elképzeléseknek, amelyek a nitrogénmonoxid hatását általában értelmezni próbálták, továbbá azon ellenvetéseknek, amelyek ezekkel kapcsolatban felmerülnek. Lényegében véve közös hiányosságként állapítható meg az eddigi törekvésekkel kapcsolatban, hogy nem jutottak el a kísérleti eredményeket visszaadó konkrét reakciósema felállításáig, különösen azokban az esetekben nem, amikor a nitrogénmonoxid hatása kettős. Ennek a problémának lényegesen egyszerűbb és kvantitatív formában történő megoldását teszi lehetővé Szabó Zoltánnak a gyökök stabilizációjára vonatkozó elmélete.

Tekintettel arra, hogy azok a reakciók, amelyeknél a nitrogénmonoxidnak az említett hatása érvényesül, szabad gyökökön át lefutó láncreakciók, az elmélet szerint a nitrogénmonoxid hatásának jellegét az dönti el, hogy — mint paramágneses gyök — ezekkel a láncevívő gyökökkel milyen jellegű reakcióba lép. Az elmélet szerint a nitrogénmonoxid a láncevívő gyökökkel többé vagy kevésbé stabilis komplexet képez. Ezek a stabilizált és nem stabilizált gyökök azután vagy egymással vagy a kiindulási anyag molekulájával lépnek reakcióba, vagyis a gyökök stabilizációjának eredményeképpen új letörési és láncfolytató lépések jönnek létre, amelyeknek sebessége a nem stabilizált gyökök megfelelő reakcióitól lényegesen el is térhet. Ezen a módon tehát ugyanaz az anyag képes két egymással merőben ellentétes hatást előidézni, mert csupán a koncentrációjától függ, hogy az eredeti, nem stabilizált gyökökön keresztül lefutó reakciók, vagy pedig a stabilizált gyökökön keresztül lejátszódó reakciók lesznek a sebességhatározó lépések. Ennek az elméletnek az alapján dolgozták ki Szabó Zoltán és munkatársai⁴ a homogén láncreakcióknál fellépő kataliti-

kus és inhibíciós hatások értelmezésére alkalmas általános reakciósemát, felhasználva a négylépcsős mechanizmus⁵ által nyújtott matematikai korlátozásokat, illetve könnyítéseket. Ebből az általános reakciósemából választjuk most ki a kísérleti eredményeink által megszabott esetekre alkalmazható megállapításokat és segítségükkel végezzük el eredményeink kiértékelését.

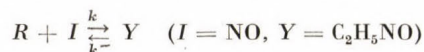
A propilaldehid bomlásának a nitrogénmonoxid által nem befolyásolt esetében, mint láttuk², a következő főbb — a sebességet elsősorban befolyásoló — reakciólépések vehetők fel:



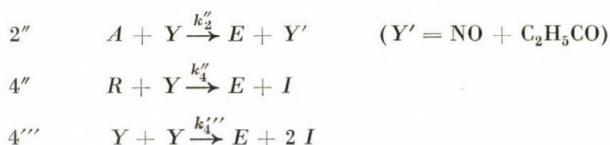
ahol A jelenti a propilaldehid, R az etil gyökök és E a végtermékek koncentrációját. Láttuk, hogy ezeknek a lépéseknek alapján, valamint a $\frac{dR}{dt} = 0$ feltétel figyelembevételével a bomlás sebességi egyenletére

$$-\frac{dA}{dt} = k_2^I \sqrt{\frac{2k_1}{k_4^I}} A^{3/2} \quad (1)$$

kifejezés adódott. Ha a reakcióegyhez valamilyen I anyagot, jelen esetben nitrogénmonoxidot adunk, ez a reakcióban jelenlevő gyökökkel



reakció szerint reagál, tehát — amint ezt már említettük — a láncfolytatást biztosító gyökökkel egyesülve, azokkal egy bizonyos stabilitású komplexet képez. Ebben az esetben viszont a nem katalizált reakció elemi lépésein túl még a következő elemi aktusokat kell figyelembe venni:



¹ Márta F.: Magy. Kém. Folyóirat, 67. 216. 1961

² Márta F.: Magy. Kém. Folyóirat, 67. 219. 1961.

³ Szabó Z. és Márta F.: Magy. Kém. Folyóirat, 67. 233. 1961

⁴ Szabó Z. Huhn P. és Bergh Á.: Magy. Kém. Folyóirat, 61. 137. 1955,

⁵ Szabó Z.: MTA VII. Oszt. Közl., I. 11. 1952.