

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

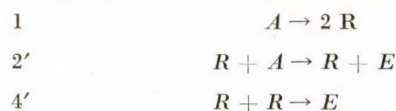
SZABÓ ZOLTÁN és MÁRTA FERENC

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 sebességmeghatározó lépések. Ennek az elméletnek az alapján dolgozták ki Szabó Zoltán és munkatársai⁴ a homogén láncreakciónál fellépő kataliti-

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

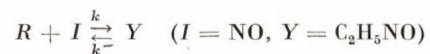
A propilaldehid bomlásának a nitrogénmonoxid által nem befolyásolt esetében, mint láttuk², a következő főbb — a sebességet elsősorban befolyásoló — reakciólépések vehetők fel:



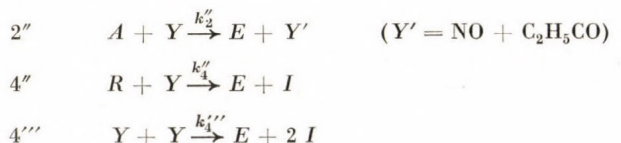
ahol A jelenti a propilaldehid, R az etil gyökök és E a végtermékek koncentrációját. Láttuk, hogy ezeknek a lépéseknek alapján, valamint a $\frac{dR}{dt} = 0$ feltétel figyelembevételével a bomlás sebességi egyenletére

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

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.

ahol a 2'' a láncvívő folyamatot jelenti a nem befolyásolt séma 2' lépésével együtt. A 4'' és 4''' a láncletörési aktusokat jelentik a nem befolyásolt séma 4' lépésével együtt. Ezeknek a lépéseknek, illetve sebességüknek egymáshoz való viszonya szabja meg — ez pedig a nitrogénmonoxid koncentráció függvénye —, hogy melyik lépés lesz a sebességhatározó és ennek következtében ezek eredőjeként inhibíció vagy katalízis következnek-e be.

Az új kibővített, illetve most már a teljes reakciósema a

$$\begin{aligned} -\frac{dA}{dt} &= 2k_1A + k_2'RA + k_2''AY \\ \frac{dR}{dt} &= 2k_1A - k_4'R^2 - k_4''RY - k^+RI + k^-Y \\ \frac{dY}{dt} &= -k_4''RY - k_4'''Y^2 + k^+RI - k^-Y \\ \frac{dI}{dt} &= -\frac{dY}{dt} \end{aligned}$$

differenciálegyenlet-rendszerrel írható le (ahol A a kiindulási anyag, R az etil gyök, Y az RNO és I az NO koncentrációit jelentik). Az egyenlet-rendszer negyedik tagja azt fejezi ki, hogy a 4'' és 4''' folyamatok az I (tehát az NO) regenerálása közben törnek le a láncot. Ennek az egyenlet-rendszernek a megoldásához az R -re és Y -ra vonatkozó egyenleteket összeadva, továbbá a Bodenstein-elv alkalmazásával 0-val egyenlítőve

$$2k_1A - (k_4'R^2 + 2k_4''RY + k_4'''Y^2) = 0$$

és az így nyert egyenletben a gyökstabilizáló reakció mindenkorai egyensúly beállítását jelentő $K = RI$ összefüggés alapján az $Y = RI$ helyettesítést elvégezve kapjuk

$$2k_1A - (k_4' + 2k_4''I/K + k_4'''I^2/K^2)R^2 = 0$$

$$R = \sqrt{\frac{2k_1A}{k_4' + 2k_4''I/K + k_4'''I^2/K^2}}$$

következtében a befolyásolt esetben a reakció sebességi egyenletére a következő kifejezést kapjuk

$$-\frac{dA}{dt} = 2k_1A + (k_2' + k_2''I/K) \sqrt{\frac{2k_1A}{k_4' + 2k_4''I/K + k_4'''I^2/K^2}} A \quad (2)$$

Ha feltételezzük azt, hogy a startlépés sebessége lényegesen kisebb a lánclépések sebességénél, az előbbi egyenlet a következő formában egyszerűsödik:

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

Ezt a sebességi kifejezést összehasonlítva a nitrogénmonoxid által nem befolyásolt reakció sebességi kifejezésével megállapítható, hogy a két sebességi egyenlet analóg egymással, csupán a nem befolyásolt reakció egyenletének

$$k_2' \sqrt{\frac{2k_1}{k_4'}}$$

sebességi állandója helyére a

$$\frac{(k_2' + k_2''I/K) \sqrt{2k_1}}{\sqrt{k_4' + 2k_4''I/K + k_4'''I^2/K^2}}$$

kifejezés került. Ennek a két sebességi állandónak a viszonya tehát az eddigiek során már említett befolyásolási faktor

$$F(I) = \frac{1 + \beta I}{\sqrt{1 + 2\delta_1 I + \delta_2 I^2}} \quad (4)$$

adja meg a befolyásolás mértékét. Az $F(I)$ kifejezésben levő konstansok

$$\beta = \frac{k_2''}{k_2'} \frac{1}{K} \quad \delta_1 = \frac{k_4''}{k_4'} \frac{1}{K} \quad \delta_2 = \frac{k_4'''}{k_4'} \frac{1}{K^2}$$

a befolyásolt és a nem befolyásolt reakció láncfolytatási és letörési lépéseinek viszonyát adják meg.

A befolyásolási faktor és a félátalakulási idő közötti kapcsolatot⁶, amelyre korábban már utaltunk, a következő egyszerű összefüggések alapján lehet szemléltetni. Láttuk, hogy a befolyásolt reakció sebességi egyenlete

$$-\frac{dA}{dt} = k_2' \sqrt{\frac{2k_1}{k_4'}} A^{3/2} F(I) \quad (5)$$

amelynek határozott integrálja:

$$2 \left(\frac{1}{\sqrt{A}} - \frac{1}{\sqrt{A_0}} \right) = k_2' \sqrt{\frac{2k_1}{k_4'}} F(I) t \quad (6)$$

Ez az egyenlet lehetővé teszi a félátalakulási idő explicit alakban való kifejezését. A (6) egyenletben $A = \frac{A_0}{2}$ helyettesítést elvégezve

$$\frac{2}{\sqrt{A_0}} (\sqrt{2} - 1) = k_2' \sqrt{\frac{2k_1}{k_4'}} F(I) t_{1/2}^{(1)} \quad (7I)$$

összefüggés adódik. Ezt a nem befolyásolt folyamatra vonatkozó

$$\frac{2}{\sqrt{A_0}} (\sqrt{2} - 1) = k_2' \sqrt{\frac{2k_1}{k_4'}} t_{1/2}^{(0)} \quad (7O)$$

egyenlettel elosztva (itt nyilván $F(I)|_{I=0} = 1$) a

$$t_{1/2}^{(1)} = \frac{1}{F(I)} t_{1/2}^{(0)} \quad (8)$$

összefüggéshez jutunk, amely valóban explicit alakban fejezi ki a befolyásolt folyamat félátalakulásának idejét, mint a befolyásoló anyag koncentrációjának függvényét. Ezt az egyenletet a számítások céljaira kényelmesebben kezelhető alakba hozhatjuk:

$$F(I) = \frac{t_{1/2}^{(0)}}{t_{1/2}^{(1)}} \quad (8a)$$

Ez az egyenlet az $F(I)$ befolyásolási faktornak a kísérleti eredményekkel való kényelmes összehasonlítását teszi lehetővé, s azt, hogy ebből az összehasonlításból meghatározzuk a befolyásolási

⁶ Huhn P. és Márta F.: Acta Phys. et Chem. (Szeged), IV. 38. 1958.

faktor β , δ_1 és δ_2 konstansainak értékét. Ennek az összehasonlításnak kiindulása néhány egyszerű összefüggés, amely a befolyásolási faktor karakterisztikus adatai és konstansai között áll fenn. Ezek a befolyásolási faktor (4) kifejezéséből könnyen levezethető karakterisztikus adatok, illetve kifejezések a következők:

a) A görbe kezdeti meredeksége, amelyet $F(I)$ -nek $(I=0)$ feltétel mellett I szerinti differenciálásával kapunk meg

$$m = \left. \frac{\partial F(I)}{\partial I} \right|_{I=0} = \beta - \delta_1 \quad (9)$$

b) A befolyásolás szélső értékének helye

$$\frac{dF(I)}{dI} = 0 \text{ szerint} \quad (10)$$

$$I_{\text{extr.}} = \frac{\beta - \delta_1}{\delta_2 - \beta\delta_1}$$

vagyis az a nitrogénmonoxid koncentráció, amely-nél az $F(I)$ görbének minimuma van.

c) A befolyásolási faktor határértéke $I \rightarrow \infty$ esetre

$$F_{\infty} = \lim_{I \rightarrow \infty} F(I) = \frac{\beta}{\sqrt{\delta_2}} \quad (11)$$

amikor is $\beta I \gg 1$ és $\delta_2 I^2 \gg 1 + 2\delta_1 I$.

d) A befolyásolási faktor szélső értéke:

$$F(I)_{\text{extr.}} = \sqrt{\frac{\beta^2 + \delta_2 - 2\beta\delta_1}{\delta_2 - \delta_1^2}} \quad (12)$$

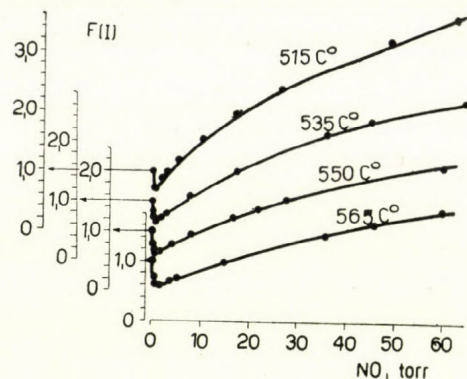
A (9–12) egyenleteket abban az értelemben is célszerű volt felhasználni, hogy a δ_1 és δ_2 ki-küszöbölésével β -ra másodfokú egyenletet vezessünk le

$$(1 + \beta I)^2 = \left(\frac{t_{1/2}^{(0)}}{t_{1/2}^{(I)}} \right)^2 \left[1 + 2(\beta - m)I + \frac{I^2}{F_{\infty}^2} \beta^2 \right] \quad (13)$$

és ebből határozzuk meg β értékét. A β birtokában most már a δ_1 és δ_2 konstansok is könnyen meghatározhatók. A konstansokra kapott értékekkel ezután kiszámítjuk különböző nitrogénmonoxid koncentrációknál $F(I)$ értékét és összehasonlítjuk a kísérletileg kapott értékekkel. A β , δ_1 és δ_2 konstansok ilyen úton történő meghatározásához néhányzori próbálgatás szükséges, mivel az $F(I)_{\infty}$ értékét nem ismerjük, mert annak pontos kísérleti meghatározására csak jóval nagyobb nitrogénmonoxid koncentrációknál lenne lehetőség, mint amelyekenél mi dolgoztunk.

A számításokat így elvégezzük, a nyert β , δ_1 és δ_2 konstansokkal a (4) összefüggés alapján meghatározzuk $F(I)$ értékét azoknál a nitrogénmonoxid koncentrációknál, amelyekenél méréseket végeztünk. Az így számított $F(I)$ értékeknek a kísérletileg meghatározott $F(I)$ értékekkel való

egyezését mutatja az 1. ábra, ahol mind a négy hőmérsékleti értéknél feltüntettük a mért és számított értékeket.



1. ábra

● mérési adatok, — számított adatok

Az egyes görbéken látható adatokat az 1.–4. táblázatban is feltüntettük.

1. táblázat

A befolyásolási faktor kísérletileg talált és a (4) kifejezés alapján számított értékei

515 C°

$\beta = 1,3$, $\delta_1 = 4,1$, $\delta_2 = 0,003$

NO, torr	$F(I)_{\text{kísérleti}}$	$F(I)_{\text{számított}}$
0,00	1,00	1,00
0,18	0,78	0,78
0,22	0,76	0,76
0,52	0,71	0,72
0,80	0,72	0,74
2,00	0,90	0,87
3,00	0,99	0,97
5,20	1,21	1,18
10,00	1,55	1,54
17,00	1,97	1,94
26,40	2,40	2,39
48,50	3,21	3,20
62,00	3,62	3,61

Amint a görbékéből és a táblázatokban közölt adatokból is megállapítható, a befolyásolási faktor (4) egyenlete szerint számolt és a kísérletileg mért adatainak egyezése elég jónak mondható. Ebből viszont az következik, hogy a nitrogénmonoxid hatásának magyarázatára felvett mechanizmusunk helyes, hiszen ennek a sémának az alapján vezetük le a befolyásolási faktor (4) kifejezését, amelybe behelyettesítve a méréseknél alkalmazott nitrogénmonoxid koncentrációkat, a görbe egész tartományában hűen visszaadta a kísérletileg mért értékeket. Mivel a β , δ_1 , δ_2 konstansok sebességi és egyensúlyi állandókból alkotott szorzat és hányados kifejezések, természetesen merül fel azoknak Arrhenius-függés szerinti ábrázolása. Az ábrázolás-

2. táblázat

A befolyásolási faktor kísérletileg talált és a (4) kifejezés alapján számított értékei
535 C°

$$\beta = 0,85, \quad \delta_1 = 3,1, \quad \delta_2 = 0,0017$$

NO, torr	F(I) _{kísérleti}	F(I) _{számított}
0,00	1,00	1,00
0,10	0,84	0,85
0,20	0,74	0,77
0,38	0,68	0,71
0,45	0,66	0,70
0,65	0,66	0,69
1,80	0,74	0,73
3,10	0,80	0,80
7,20	1,11	1,10
17,30	1,52	1,50
36,00	2,17	2,11
45,00	2,37	2,32
64,00	2,72	2,71

3. táblázat

A befolyásolási faktor kísérletileg talált és a (4) kifejezés alapján számított értékei
550 C°

$$\beta = 0,65, \quad \delta_1 = 2,75, \quad \delta_2 = 0,0011$$

NO, torr	F(I) _{kísérleti}	F(I) _{számított}
0,00	1,00	1,00
0,20	0,77	0,78
0,38	0,68	0,70
0,65	0,62	0,66
0,90	0,60	0,64
1,00	0,63	0,64
1,30	0,64	0,64
1,60	0,68	0,65
3,80	0,80	0,74
7,70	0,93	0,91
16,40	1,24	1,22
21,50	1,40	1,37
27,50	1,55	1,52
60,00	2,12	2,15

ban tapasztalható linearitás azért bír különös jelentőséggel, mert a konstansok előbbi meghatározása, nem közvetlenül kinetikai mérések révén, hanem a kísérletileg talált és a teoretikusan számolt befolyásolási faktor fedésbe hozatalának útján történt. Ha arról lett volna szó, hogy ezen fedésbe hozatal során egy olyan formulába kényszerítettük volna bele a befolyásolási faktor függését a nitrogénmonoxid koncentrációtól, amely csak alakja szerint hasonlít a tapasztalt — és a mechanizmusból következő — függéshez, de amely-

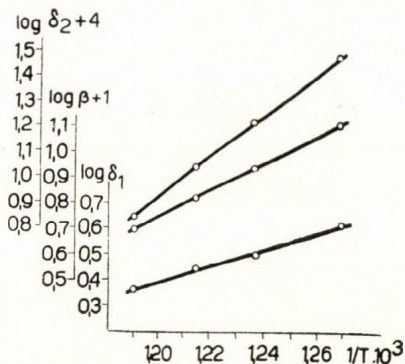
4. táblázat

A befolyásolási faktor kísérletileg talált és a (4) kifejezés alapján számított értékei
565 C°

$$\beta = 0,50, \quad \delta_1 = 2,30, \quad \delta_2 = 0,0007$$

NO, torr	F(I) _{kísérleti}	F(I) _{számított}
0,00	1,00	1,00
0,25	0,74	0,76
0,60	0,62	0,67
1,60	0,57	0,61
3,70	0,66	0,66
5,00	0,71	0,71
14,60	0,97	0,99
36,00	1,43	1,46
46,00	1,66	1,64
60,00	1,90	1,87

nek nincs köze a folyamat mechanizmusához, akkor ennek feltétlenül mutatkoznia kellene a β , δ_1 , δ_2 konstansok Arrhenius-függésében. Ezzel szemben a három konstansnak Arrhenius-függés szerinti ábrázolása (2. ábra) egyöntetűen kitűnő linearitást mutat, és ezt a tényt úgy kell felfogni, mint amely a felvett mechanizmusnak a folyamatban való érvényesülését támasztja alá.



2. ábra

A β , δ_1 és δ_2 állandók hőmérséklet-függése

Az F(I) nitrogénmonoxid függésének értelmezése során láttuk, hogy a nitrogénmonoxid hatása független a propilaldehid kiindulási koncentrációjától. A befolyásolási faktor valóban csak a nitrogénmonoxid koncentrációjától való függést tartalmazza és független a propilaldehid koncentrációjától. Ez a megállapítás első pillanatra talán furcsán hat, mivel több mechanizmus megvizsgálása alapján az a vélemény szűrődik le, hogy az inhibíció mértéke a kiindulási anyag koncentrációjától aszerint függ, vagy független attól, hogy az inhibitor a kiindulási molekulával közvetlenül vagy nem közvetlenül reagáló gyököt távolítja el. Esetünkben az inhibitor az aldehid molekulával közvetlenül reagáló gyököt stabilizálja, tehát azt lehetne várni, hogy a befolyásolási faktornak az aldehid kezdeti koncentrációjától is függnie

kellene. Már pedig ez nem így van. Ennek ellenére ezt a körülményt nem szabad ellentmondásként felfogni. Először is a befolyásolásnak a mechanizmusa nem a gyök megsemmisítése hanem átalakítása. Másodsor, a befolyásolásnak a kiindulási anyag koncentrációjától való függése bizonyos konkrét mechanizmusok alapján adódott, és nem általános jellemzője az inhibíciós reakciómechanizmusoknak. Ez látszik éppen a Szabó és munkatársai⁴ által levezetett reakciósémából is, amely szintén a kiindulási anyag koncentrációjától függő, vagy független befolyásolást eredményezhet, de más feltételek, ti. a letörési reakciók molekularitása szerint tesznek különbséget a két eset között.

Mint az említett dolgozatban közölt táblázatból megállapítható, a befolyásolási faktornak csak a befolyásoló anyag koncentrációjától való függése abban az esetben áll fenn, ha a reakció rendje mind a befolyásolt, mind a nem befolyásolt esetben $3/2$ és ezenkívül a k_4' és k_4'' letörési reakciók konstansai bimolekulásak. Ez a feltétel, amint erről az eddigiek során meggyőződhetünk, a propilaldehid bomlásánál fennáll, ami szintén a felvett — kísérleti adatokra támaszkodó — mechanizmus helyességét bizonyítja. A táblázatból egyébként is az látható, hogy más feltételek esetén a befolyásolási faktor nemcsak a befolyásoló anyag, hanem a kiindulási anyag kezdeti koncentrációjának is függvénye.

Mint láttuk, nitrogénmonoxid jelenlétében a reakció sebessége

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

egyenlettel írható le. Ez a nitrogénmonoxidtól való függést a befolyásolási faktorban foglalja össze, és ennél fogva a nitrogénmonoxid koncentrációtól való függésnek nincs reakciórendje. Másrésztől, mivel az inhibíciós és katalitikus jelenségek vizsgálatában elég gyakran lehet találkozni azzal, hogy a szerzők — különösen katalízis, illetve inhibíció — a minimum utáni szakaszának értelmezésére — a befolyásoló anyag koncentrációjától valamilyen reakciórend szerinti függést vesznek fel, tanulságos annak megvizsgálása, hogy az $F(I)$ befolyásolási faktor (4) kifejezése összeegyeztethető-e valamilyen reakciórend szerinti függéssel. A befolyásolási faktor értékváltozása a jelen konkrét esetben azt mutatja, hogy lehetséges. Ti. 15–200 torr nitrogénmonoxid nyomástartományban $F(I)$ kifejezésben $\beta I \gg 1$ és $2\delta_1 I \gg 1 + \delta_2 I^2$ folytán durva megközelítéssel

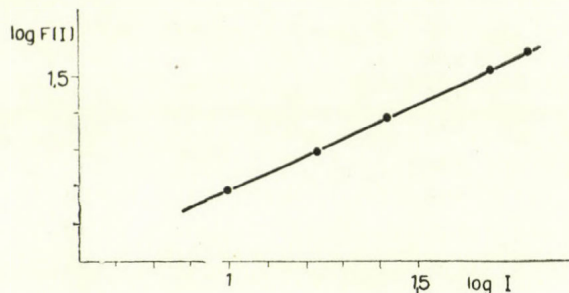
$$F(I) \approx \frac{\beta I}{\sqrt{2\delta_1 I}} = \frac{\beta}{\sqrt{2\delta_1}} \sqrt{I}$$

adódik. Ez azt mutatja, hogy ezen a szakaszon a befolyásolási faktor nagyjából arányos \sqrt{I} -vel. A kérdés pontosabb megvizsgálása adódik a $\log F(I)$ -nek $\log I$ -vel szembeni ábrázolásából. Ti. ha valamilyen szakaszon:

$$F(I) = CI^v, \quad \text{akkor} \quad \log F(I) = \log C + v \log I$$

Ennek alapján a $\log F(I)$ -nek $\log I$ -vel szembeni ábrázolásából a lokális linearitás tényéből következtethetünk a reakció esetleges rendjére. Ez az ábrázolás látható a 3. ábrán.

Megállapítható, hogy a 14–200 torr nitrogénmonoxid nyomástartományban megvan a kielégítő linearitás, s az iránytangens alapján a v exponens értékéül mintegy 0,45 körüli érték adódik. Kísérleti adatok analízise alapján ez



3. ábra
 $\log F(I)$ függése $\log I$ -től

kétségtelenül egy 0,5 reakciórendben nyilvánul meg.

Azon kísérleti megfigyelésünket továbbá, hogy a reagáló rendszerbe bevitt nitrogénmonoxid nem azáltal fejt ki hatását, hogy elhasználdik a reakció folyamán, szintén igazolja, illetve ezzel összhangban van a reakcióra felállított mechanizmus, amelyben az egyes lépések során valóban visszaképződik a nitrogénmonoxid a reakciótermékek egyidejű keletkezése mellett.

A felvett mechanizmus alapján a nitrogénmonoxidnak a propilaldehid bomlására gyakorolt hatására a magyarázatot tehát valóban a nitrogénmonoxid által bekapcsolt új elemi lépések és az eredeti lépéseknek a nitrogénmonoxid koncentrációjától függően kialakuló viszonyában kell keresni. Így a nitrogénmonoxid koncentrációtól függő két ellentétes hatásnak, mint az elmondottakból kitűnik, ezen a módon valóban egyszerűen belátható és valós magyarázatát lehet adni. A kis nitrogénmonoxid koncentrációknál fellépő inhibíciót ennek megfelelően tehát az idézi elő, hogy egyrészt az



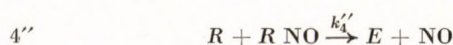
lépés gyakorisága az R gyökök koncentrációjának csökkenése miatt kisebb lesz, amit nem pótolhat még az



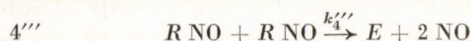
reakciólépés bekapcsolódása sem, mert az



eredeti letörési reakció mellett a lánc letörését idézik elő az



és az

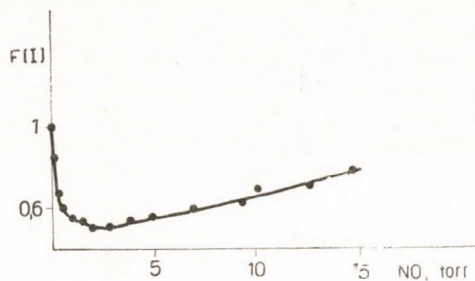


elemi reakciók is, azaz lényegében a letörés sebességének nagyobb arányú megnövekedése a folyamat sebességének csökkenéséhez vezet, mert ezt a sebességcsökkenést a 2'' reakcióval bekövetkező viszonylagos növekedés nem kompenzálja. Egy bizonyos nitrogénmonoxid koncentrációig eljutva, a sebesség csökkenése megszűnik. Ekkor a 4'' letörési reakciónak az *I*-ben négyzetgyökös függést mutató csökkentő hatása már nem kompenzálja a 2'' reakcióból adódó gyorsulást. Ennélfogva a sebesség növekedni kezd, sőt a tiszta reakció sebességénél nagyobbá is válik, de nem növekszik végtelenségig, mert a nitrogénmonoxid nyomásának növekedésével mind dominánsabbá váló 4'''' letörés a számlálónak végtelenbe növekedését, a nevezőnek ugyanakkora rend szerinti végtelenbe növekedésével kompenzálja. Természetesen mindazon a szakaszon, ahol a katalitikus hatás domborodik ki, megvan a katalízist előidéző reakció és az inhibíciót előidéző reakció is, csak az előbbi esetben a folyamat sebességét csökkentő, az utóbbiban a sebesség növekedését előidéző reakciólépések dominálnak.

A hőmérséklet hatása a befolyásolt reakcióra, amely mint ezt már előbb* feltűntettük, abban nyilvánult meg, hogy a hőmérséklet emelkedésével az inhibíció mértéke nőtt és nagyobb nitrogénmonoxid koncentráció is volt szükséges a minimum eléréséhez, a katalízis mértéke viszont az eredeti folyamat sebességéhez viszonyítva csökkent a hőmérséklet növekedésével, szintén könnyen értelmezhető. Elegendő ehhez a β , tehát a 2' és 2'' láncfolytató lépések viszonyának és a δ_1 , valamint a δ_2 , tehát a letörési reakciók viszonyának hőmérséklet-függését figyelembe venni. Ebből látható, hogy a β -nak, tehát a láncfolytató lépések viszonya értékének csökkenése a hőmérséklet növekedésével nagyobb mértékű, mint a letörési lépéseké, különösen a δ_1 -éhez viszonyítva, amelynek döntő szerepét már láttuk a folyamat sebessége szempontjából. Ez viszont a kísérletileg tapasztalt jelenséget idézi elő, vagyis alacsonyabb hőmérsékleten a görbe nagyobb kezdeti meredekségét és hamarabb történő átváltását, továbbá nagyobb mértékű katalízist, míg nagyobb hőmérsékleten kisebb kezdeti meredekséget és későbbben történő átváltást, valamint kisebb mértékű katalízist.

Végezetül annak igazolására, hogy a nitrogénmonoxid hatásának értelmezése szempontjából a reakció mechanizmusában nem kell felvenni a molekuláris reakciót, továbbá azt, hogy a katalízist a nitrogénmonoxid közvetlenül a kiindulási molekulával történő reakciója során váltja ki — mint ezt a Hinshelwood-iskola teszi —, véleményünk szerint az eddig elmondottakon kívül nem szükséges több bizonyítékot felhozni, de talán nem árt bemutatnunk, hogy a nitrogén-

monoxid hatását a propilaldehid termikus bomlására éppen az ő mérési adataik alapján — *Staveley* és *Hinshelwood*⁷ — milyen szépen lehet az általunk követett úton értelmezni. Ezt mutatja a 4. ábra és az 5. táblázat.



4. ábra

A számított befolyásolási faktor összehasonlítása *Staveley* és *Hinshelwood* mérési adataival*

5. táblázat

A befolyásolási faktor *Staveley* és *Hinshelwood*⁷ mérési adatai alapján és azoknak a (4) kifejezés alapján számított értékei
 $\beta = 0,36$, $\delta_1 = 2,31$, $\delta_2 = 0,001$

NO, torr	$F(I)_{\text{kísérleti}}$	$F(I)_{\text{számított}}$
0,00	1,00	1,00
0,18	0,86	0,79
0,38	0,68	0,68
0,51	0,60	0,64
1,00	0,55	0,57
1,53	0,54	0,54
1,95	0,50	0,53
2,90	0,51	0,53
3,90	0,54	0,55
4,90	0,56	0,56
6,90	0,60	0,60
9,40	0,63	0,65
10,10	0,70	0,67
12,70	0,71	0,72
14,70	0,78	0,78

Összefoglalás

Megállapítható, hogy az általunk javasolt reakciómechanizmus, amelyet a gyökök stabilizációjára vonatkozó elmélet alapján állítottunk fel, a nitrogénmonoxidnak a propilaldehid bomlásánál kísérletileg tapasztalt hatását teljesen hűen visszaadja, tehát a mechanizmusnak a kísérleti eredményekkel egybevágó volta, annak helyes voltát bizonyítja. Ezen mechanizmus alapján viszont látható, hogy a nitrogénmonoxidnak a propilaldehid bomlásánál kísérletileg talált kettős hatását valóban a folyamat lefutásába bekapcsolódott új elemi lépéseknek az eredetiekkel, illetve

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

⁷ L. A. K. Staveley and C. N. Hinshelwood: J. Chem. Soc., 1936. 812.

egymás között történő vetélkedése idézi elő. Tehát a nitrogénmonoxid koncentrációtól függően egy bizonyos szakaszon a sebesség csökkenéséhez vezető, egy más szakaszon annak növekedését előidéző reakciólépések dominálnak.

A felvett reakciómechanizmus egységes nézőpontból kiindulva tudja szemléletes és a kísérleti adatokkal egyező értelmezését adni a reakció lefutásának. Nincs szükség tehát pl. az inhibíció magyarázatánál a molekuláris reakció felvételére, amelyet fel kell venni, ha abból indulunk ki, hogy a nitrogénmonoxid teljesen letöri a láncokat, bár ez a felvétel is helytelen, mint ezt az utóbbi időben izotópokkal végzett vizsgálatok bizonyítják, még abban az esetben is, amikor a nitrogénmonoxid hatása csak gátló a sebességre nézve. De nincs szükség arra sem, hogy a katalízis magyarázatánál feltételezzük, hogy a nitrogénmonoxid a kiindulási anyaggal közvetlenül reagálva indít láncokat, mert ekkor a sebességnek a nitrogénmonoxid koncentrációval arányosnak kellene lennie, ami a propionaldehid esetében viszont nem áll fenn.

Effect of nitric oxide on the thermal decomposition of propionaldehyde, IV. Mechanism of the effect of nitric oxide in the thermal decomposition of propionaldehyde. Z. G. Szabó and F. Márta

It can be stated that the reaction mechanism suggested by us, established on the basis of the theory of stabilisation of the free radical truly reflects the effect of nitric oxide during the decompo-

sition of propionaldehyde, thus the accordance of mechanism with the experimental results stands for the correctness of the former. On the basis of this mechanism it appears that the double effect of nitric oxide in the thermal decomposition of propionaldehyde is caused by the concurrence of new elementary steps with the original ones and with each other, respectively. Therefore depending on the nitric oxide concentration in a certain phase reaction steps, leading to a decrease in velocity, while in another phase those, leading to an increase in velocity, dominate.

This reaction mechanism from a unitary viewpoint interprets vividly and in accordance with experimental data the course of reaction. It is superfluous therefore to assume e. g. a molecular reaction to interpret the inhibition, if we start from that the nitric oxide totally breaks down the chains, although this assumption is also incorrect, as it is proved by recent investigations with isotopes, even when the nitric oxide exerts only inhibiting effect on the velocity. Similarly for the interpretation of catalysis it is not necessary to suppose that nitric oxide starts chains directly reacting with the initial substance, since in this case the velocity must be proportional to nitric oxide concentration, and in the case of propionaldehyde it is not so.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1960. IX. 22.

Szinuszáram hatása elektródfolyamatokra, I.

Szinuszáram hatása a hidrogén túlfeszültségre higany katódon

ERDEY-GRÚZ TIBOR, DÉVAY JÓZSEF, VAJASDY IRMA és HORÁNYI GYÖRGY

Az elektródfolyamatok kinetikájának tanulmányozására gyakran felhasználták az elektród váltóáramú impedanciájának mérési módszerét¹⁻⁴⁶. Ez lényegében abban áll, hogy váltóáram segít-

ségével kis (néhány mV) amplitudójú periodikus potenciálváltozásokat idéznek elő az elektródon és mérik az elektródfelületnek megfelelő impedanciát. Ha a periodikus potenciálváltozás elég kicsi,

¹ E. Warburg : Ann. Phys. u. Chem., 67. 493. 1899.

² E. Krüger : Z. phys. Chem., 45. 1. 1903.

³ E. Merritt : Physical Rev., [2] 17. 524. 1921.

⁴ H. Fricke : Philos. Mag., 7. 14. 310. 1932.

⁵ J. Wolfe : Physical. Rev., 27. 755. 1926.

⁶ T. Borissova M. Proskurnin : Acta Physicochim., URSS, 4. 819. 1936.

⁷ R. H. Müller, R. L. Garman, M. E. Droz, J. Petras : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10. 339. 1938.

⁸ J. Boeke, H. van Suettelen : Z. Elektrochem., 45. 753. 1939.

⁹ B. Breyer, F. Gutmann : Trans. Faraday Soc., 42. 645. 1946.

¹⁰ D. C. Grahame : Chem. Reviews, 41. 441. 1947.

¹¹ J. E. B. Randles : Disc. Faraday Soc., 1. 11. 1947.

¹² B. Breyer, F. Gutmann : Disc. Faraday Soc., 1. 19. 1947.

¹³ B. V. Ershler : Disc. Faraday Soc., 1. 269. 1947.

¹⁴ K. Розенталя, Б. В. Эршлер : Ж. Ф. Х. 2. 1344. 1948.

¹⁵ Б. В. Эршлер : Ж. Ф. Х. 22. 638. 1344. 1948.

¹⁶ J. D. Ferry : J. Chem. Physics, 16. 737. 1948.

¹⁷ J. van Cakenberghe : Bull. Soc. chim. Belgique, 60. 3. 1952.

¹⁸ H. Gerischer : Z. phys. Chem., 198. 286. 1951.

¹⁹ H. Gerischer : Z. Elektrochem., 55. 98. 1951.

²⁰ В. И. Мелик-Гайказян : Ж. Ф. Х. 26. 560. 1184. 1951.

²¹ Б. Н. Фрумкин, В. И. Мелик-Гайказян : Докл. Акад. Наук СССР, 77. 855. 1951.

²² B. Breyer, S. Hacobian : Australian J. Sci. Research, A 5. 500. 1952.

²³ B. Breyer, S. Hacobian : Australian J. Sci. Research, 14. 118. 1952.

²⁴ H. Gerischer : Z. phys. Chem., 201. 55. 1952.

²⁵ J. E. B. Randles : Trans. Faraday Soc., 48. 828. 1952.

²⁶ J. E. B. Randles, K. W. Somerton : Trans. Faraday Soc., 48. 937. 951. 1952.

²⁷ D. C. Grahame : J. Elektrochem. Soc., 99. 370 C. 1952.

²⁸ J. Silverman, A. E. Remick : J. Electrochem. Soc., 51. 324. 1952.

²⁹ G. Joffé, Hung-chi Chang : J. Chem. Phys., 20. 1071. 1952.