

A Z E T I L - N I T R I T T E R M I K U S
B O M L Á S A

Doktori értekezés

Irta

és a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Karához
benyújtja

S E R E S L Á S Z L Ó

Készült

a József Attila Tudományegyetem Általános és Fizikai-Kémiai
Intézetében

1965



Diss. B 500



I. Az etilnitrit termikus bomlására vonatkozó irodalmi adatok áttekintése

Századunk 20-as és 30-as éveinek szakirodalma a különböző típusú szerves vegyületek egész sorának reakciókinetikai vizsgálatáról ad számot. A probléma érdekessége és a módszer egyszerűsége következtében széles körben vizsgálják a vegyületek termikus bomlását. Az eljárás lényege, hogy egy meghatározott hőmérsékletre felfűtött reakcióedénybe az anyag ismert mennyiségét beviszik és a reakció lefutását a rendszer valamilyen tulajdonságában - koncentráció, nyomás - bekövetkező változás mérésével követik. A különböző feltételek között mért sebességekből, a termékek analízisének adataiból következtetéseket vonnak le a reakció természetére és valószínű mechanizmusára.

Különös érdeklődéssel vizsgálták a homológ sorok viselkedését. Valamely vegyülettípus homológ sorának vizsgálatából következtetést lehet levonni a szubsztituenseknek a szomszédos atomok kötéseire kifejtett hatására. Ilyen vizsgálatok előfeltétele, hogy az adott vegyülettípusnál ugyanannak a kötésnek a felszakadásával induljon a reakció, és lehetőleg egyszerű legyen a mechanizmus. E feltételek nem teljesülnek minden vegyülettípusnál. Az alkiléterek homolog sorának esetében pl., amely először képezte szisztematikus vizsgálat tárgyát, a bomlás módja tagonként más és más. Az azo-vegyületek homolog soránál emellett még a bomlás mechanizmusa is eléggé bonyolult.

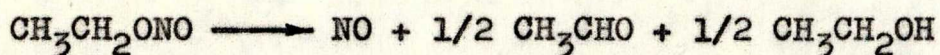
Az alkil-nitritek és nitrátok esetén a bomlás kezdeti lépése minden esetben az $-O-NO$, ill. az $-O-NO_2$ kötés felszakadása, így a startlépés egyértelmű az egész homológ sorban. A szerves nitrátok modellvegyületként történő felhasználását megnehezíti, hogy a képződő nitrogéndioxid oxidatív ágnesként hat, nemkívánatos szekunder reakciókat eredményez. Az alkilnitritek esetében ez a hatás nem lép fel, így ideális modellnek tekinthetők a fenti célra. Ezért fordult a kutatók figyelme már a 30-as évek elején e vegyületek felé.

Az alkil-nitritek termikus bomlásával kapcsolatos első vizsgálatok STEACIE és SHAW nevéhez fűződnek /1., 2., 3., 4./. Vizsgálataikat sztatikus rendszerben végezték, a reakció sebességét a nyomásváltozás követése alapján határozták meg. Az etil-nitritre vonatkozó méréseiket $190-240^{\circ}C$ hőmérséklet és 50-550 torr nyomás intervallumban végezték /2/. Analiziseik alapján a reakciótermékei: nitrogénmonoxid, szénmonoxid, acetaldehid és etilalkohol. A szobahőmérsékleten a reakció gázalmazállapotú termékeire vonatkozóan végzett analiziseik közül kettőt mutat az alábbi táblázat:

NO %	94,2	88,0
CO %	1,3	3,3
maradék %	4,5	8,7

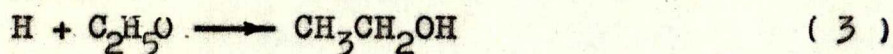
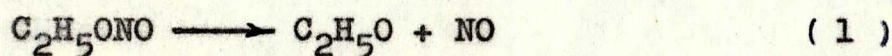
Az acetaldehidre és etilalkoholra csak kvalitatív analizist végeztek.

Az analízis adatokból azt a következtetést vonták le, hogy a bomlás az alábbi bruttó folyamat szerint megy végbe:



E szerint az észlelt nyomás felerészében a nitrogénmonoxid-tól ered. Megmérve a termékek nyomását -80 , $+13$ és $+87^\circ\text{C}$ -on, azt találták, hogy megközelítőleg kiadódott a fenti reakció alapján számított nyomás, figyelembe véve az egyes komponensek gőznyomását az adott hőmérsékleteken.

Az észlelt bruttó reakciót az alábbi mechanizmus útján értelmezték:



E mechanizmus alapján azt várhatnánk, hogy a reakció lefutása után a nyomás a reakcióedényben kétszeresére nő. A ténylegesen megfigyelt nyomásváltozás nem érte el ezt az értéket, de emellett még erős ingadozást is mutatott, amint azt különböző kísérleti feltételek esetében az I. táblázat szemlélteti.

I. táblázat

Maximális nyomásnövekedés etil-nitrit bomlásánál. /2/

Hőmérséklet $^\circ\text{C}$	Kezdeti nyomás torr	Maximális nyomásnövekedés %
199,9	238,9	88,7
209,8	134,8	90,3
209,8	184,8	83,3
219,9	284,0	90,7
219,9	333,6	83,3
230,2	228,5	84,2
230,2	232,1	85,3
240,7	279,6	80,7
átlag:		85,8

Az észlelt átlag 86 %-os nyomásnövekedés világosan mutatja, hogy a reakció nem írható le egyértelműen az (1), (2), (3) egyenletekkel.

Feltételezve, hogy a reakció elsőrendű és 86 %-os nyomásmá változás 100 %-os reakciólefutást jelent,

$$T_{50}:T_{25} = 2,54:1$$

ahol T_{50} , ill. T_{25} az 50, ill. 25 %-os nyomásnövekedéshez szükséges idő. Abból a tényből, hogy a fenti részídők hányadosa a mérések alapján 2,57-nek adódott, a szerzők igazoltnak vették, hogy a reakció elsőrendű és a továbbiakban főleg a T_{50} és T_{25} időértékeket használták a reakció sebességének jellemzésére.

Egy adott reakció esetében a különböző időpillanatokban mért nyomásnövekedés alapján számított sebességi állandók értékeinek menete van az idő függvényében, amint azt a II. táblázat mutatja.

II. táblázat

Etil-nitrit bomlása $T = 219,9\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P_0 = 206,2\text{ mm}$ /2/

Idő, perc	P torr	Reakció %	$k_{\text{perc}^{-1}}$
0	0	0	-
0,5	10,2	5,8	0,0522
1,0	20,7	11,6	0,0538
1,5	30,9	17,3	0,0553
2,0	40,8	23,0	0,0569
2,5	49,7	28,1	0,0572
3,0	58,3	32,9	0,0577
4,0	73,5	41,5	0,0582
5,0	86,3	48,7	0,0580
6,0	9,73	54,8	0,0576
7,0	10,73	60,5	0,0576

A sebességi állandó eléggé egyértelmű növekedése arra mutat, hogy a reakció nem tekinthető tisztán és egyértelműen elsőrendűnek, mint azt a szerzők állítják. Ezzel szemben a reakció elsőrendű volta mellett szól a reakciósebesség függetlensége a kiindulási nyomástól, mint azt a III. táblázat adatai mutatják. A sebesség - a különböző részidők - valóban igen széles nyomásintervallumban nem mutat menetet a kezdeti nyomás függvényében.

III. táblázat

Az etil-nitrit bomlási sebességének változása a nyomással és hőmérséklettel

T °C	P ₀ torr	T _{12,5} sec	T ₂₅ sec	T ₅₀ sec
209,8	134,8	156,0	323	846
209,8	211,4	146,0	326	834
209,8	251,7	141,0	307	744
209,8	261,4	147,0	315	792
209,8	365,7	150,0	310	792
209,8	átlag	148,1	316,2	802
219,9	54,6	72,0	157	432
219,9	102,6	72,0	154	369
219,9	130,2	70,8	134	351
219,9	132,4	67,8	144	387
219,9	206,2	75,0	157	395
219,9	263,4	73,8	154	384
219,9	284,0	67,8	144	364
219,9	328,7	66,0	132	360
219,9	332,9	67,8	148	379
219,9	545,0	66,0	142	-
219,9	átlag	69,3	146,7	378

A reakció homogenitását a felület/térfogat viszony változtatásával ellenőrizték. Kb. kilencszeresre növelve e hányados értékét, a sebesség nem változott lényegesen, ami azt mutatja, hogy a folyamat valóban homogén.

A reakciósebesség hőmérséklet-függéséből az aktiválási energia értékére

$T_{12,5}$	esetén	38,10
T_{25}	"	37,55
T_{50}	"	37,55
átlag:		$37,7 \text{ kcal/mol}^{-1}$

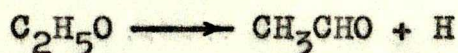
az akciókonstansza pedig

$$A = 1,39 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$$

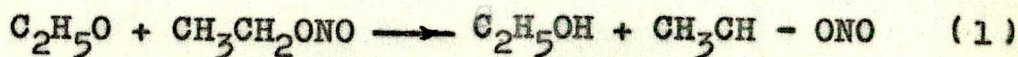
adódott, amelynek alapján a sebességi állandó a következő formában írható fel.

$$k = 1,39 \cdot 10^{14} \cdot e^{-37,7/RT} \text{ sec}^{-1}$$

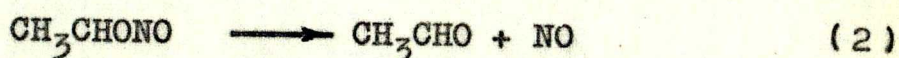
Későbbiek során RICE és RODOWSKAS tanulmányozták a reakciót és a folyamat mechanizmusát illetően az a véleményük, hogy az semmiképpen sem lehet láncjellegű /5/. A fő érvük az, hogy valószínűtlennek tartják az etoxi gyök



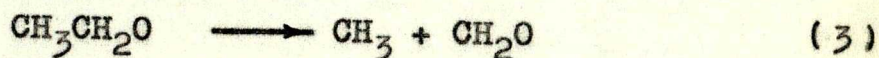
tipusu bomlását. A szerzők szerint valószínűbb az, hogy az etoxi gyök újabb etil-nitrit molekulával reagál, s az alfa szénatomról hidrogént von el:



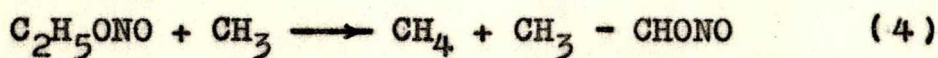
majd a keletkezett gyök tovább bomlik



Emellett kis nyomáson felveszik még a



reakciót is, amelyet a metilgyök és az etil-nitrit reakciója követ,



majd a $\text{CH}_3 - \text{CHONO}$ a (2) lépés szerint bomlik el.

Igy az alkil-nitritek bomlása nem történhet láncmechanizmus szerint, mert a rendszerben képződött szabadgyök igen gyorsan eltűnik, sőt ha más uton juttatnánk gyököket a rendszerbe azok is az



tipusu reakciókban - amelyet a (2) lépés követ -, eltűnnének a rendszerből.

A 3. reakciólépés lejátésozását a szerzők a Paneth technika alkalmazásával igazolják. Különösen magasabb hőmérsékleten, széndioxid vivőgázban alacsony etil-nitrit parciális nyomások alkalmazásával áramlásos rendszerben vizsgálva a reakciót, találtak nagy mennyiségben metilgyököket. A folyamat aktiválási energiájára $34,3 \pm 3$ kcal/mol értéket kaptak, a STEACIE és SHAW által mért $37,7$ kcal/mol értékkel szemben.

STEACIE és CALDER /6/, valamint STEACIE és KATZ /7/ sztatikus rendszerben metil-, etil- és n-propil-nitritre vonatkozó kis nyomásokon végzett mérései is igazolják az alkoxi gyökök szétesési reakcióinak fellepését. Vizsgálataik szerint a reakció sebessége csökken a kiindulási nyomás csökkenésével, amint azt monomolekuláris bomlásoknál várni is lehet. Pyrex csődarabokkal töltött reakcióedényben végzett méréseik azt mutatták, hogy 15 torr kezdeti nyomás esetén a reakció kb. 5 %-ban, 0,5 torr esetén már kb. 15 %-

ban heterogén természetű.

A homogén sor többi tagjára végzett vizsgálatok eredményeinek alapján lehetőség nyílt az alkil-nitritek reaktivitásának összehasonlítására. A sebességi állandók értékei az egyes anyagokra vonatkozóan a következők:

$$k_{\text{metil}} = 1,84 \cdot 10^{13} e^{-\frac{36,40}{RT}} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{\text{etil}} = 1,39 \cdot 10^{14} e^{-\frac{37,70}{RT}} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{\text{n-propil}} = 2,75 \cdot 10^{14} e^{-\frac{37,65}{RT}} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{\text{i-propil}} = 1,26 \cdot 10^{14} e^{-\frac{37,0}{RT}} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{\text{n-butil}} = 3,02 \cdot 10^{14} e^{-\frac{37,0}{RT}} \text{ sec}^{-1}$$

Megfigyelhető, hogy az aktiválási energiák - a homolog sor tagjaira nézve - a kísérleti hibák határain belül megegyeznek. Mégis nehéz lenne így összehasonlítást tenni az egyes sebességi állandók között, tekintve, hogy a hatványkitevőben levő nem jelentős eltérések lényegesen megváltoztatják a preexponenciális tényezők értékét. Az összehasonlítás céljára STEACIE és KATZ /6/ mindegyik kifejezésben 37,0 kcal aktiválási energia értéket helyettesített be és ilyen módon újra számolta az akciókonstansokat. Az így nyert értékek:

	A	A/A _{Me}
metil-nitrit	$0,33 \cdot 10^{14}$	1,0
etil-nitrit	$0,65 \cdot 10^{14}$	2,0
n-propil-nitrit	$1,35 \cdot 10^{14}$	4,1
i-propil-nitrit	$1,26 \cdot 10^{14}$	3,8
n-butil-nitrit	$3,02 \cdot 10^{14}$	9,1

Látjuk, hogy a sebesség minden új CH_2 csoport beépülésével jó közelítéssel megkétszereződik. A jelenség értelmezését azzal adják meg, hogy feltételezik a kötéserősség csökkenését a molekulaméret növekedésével. Hasonló következtetésre jutottak más homológ sorok vizsgálatánál is. Így pl. RAMSPERGER az azo-vegyületek homológ sorában, RICE és JOHNSON a telített szénhidrogének homológ sorában észlelte a két gyökre történő disszociációhoz szükséges aktiválási energia csökkenését a molsúly növekedésével.

Az eddigiekben ismertetett vizsgálatok, amelyek elsősorban STEACIE és iskolája, valamint RICE nevéhez fűződnek, lényegében csak a folyamat néhány fontosabb jellegzetességét derítették fel, amint az a továbbiakban végzett vizsgálatokból kiderül. TRAVERS már 1937-ben óvatosságra int a részletes analízisekkel alá nem támasztott kinetikai vizsgálatok eredményeinek értékelésével kapcsolatban /8/. Több szerves vegyület, így az alkil-nitritek termikus bomlásával kapcsolatban is észlelte, hogy a reakció termékei nem pontosan a sebességi egyenlet által meghatározott módon képződnek, hanem képződésüknek pl. indukciós periódusa, a koncentráció változásukat leíró görbének maximuma van. E "rendellenességeket" a termékek közötti, ill. a termékek és a kiindulási anyagok közötti szekunder folyamatoknak tulajdonítja.

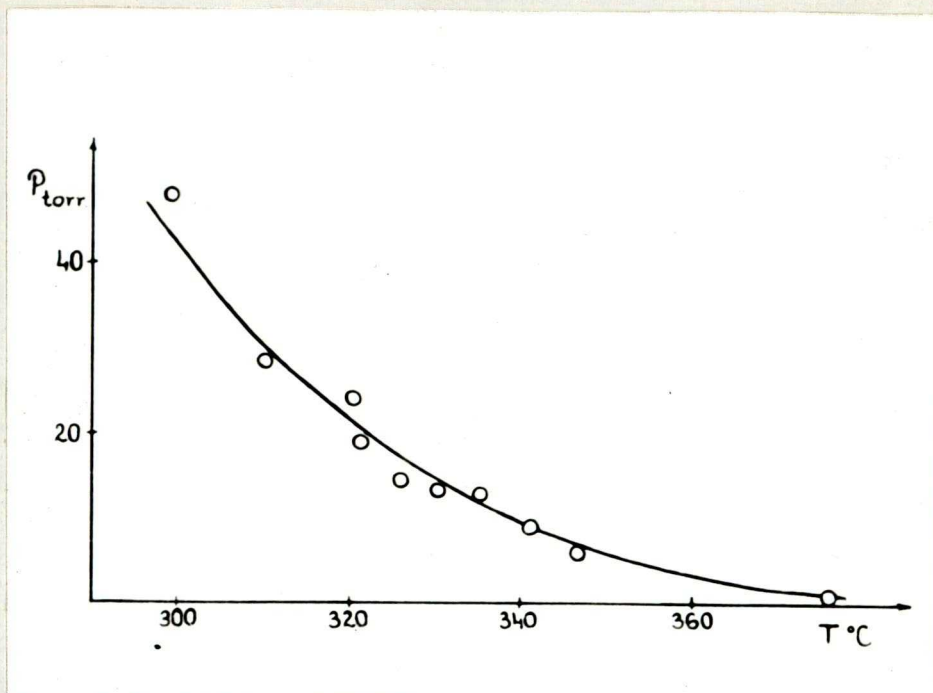
A kémia kísérleti eszközeinek fejlődése, de különösen a gázkromatográfiás és az infravörös spektroszkópiás módszer elterjedése lehetőséget nyújtott a kémiai reakciók részletesebb vizsgálatára, a reakciópartnerek és termékek, sőt a köztitermékek koncentráció-változásának pontos követésére is. Így az alkil-nitritek termikus bomlásával kapcsolatban is újabb eredmények láttak napvilágot.

GRAY közvetlen bizonyítékokat szolgáltat az alkoxi gyökök keletkezésére a reakció során /9/. Az eddigi vizsgálatok alapján, a STEACIE által javasolt mechanizmus első lépését két indirekt bizonyíték alapján tekintették igazottnak, mégpedig

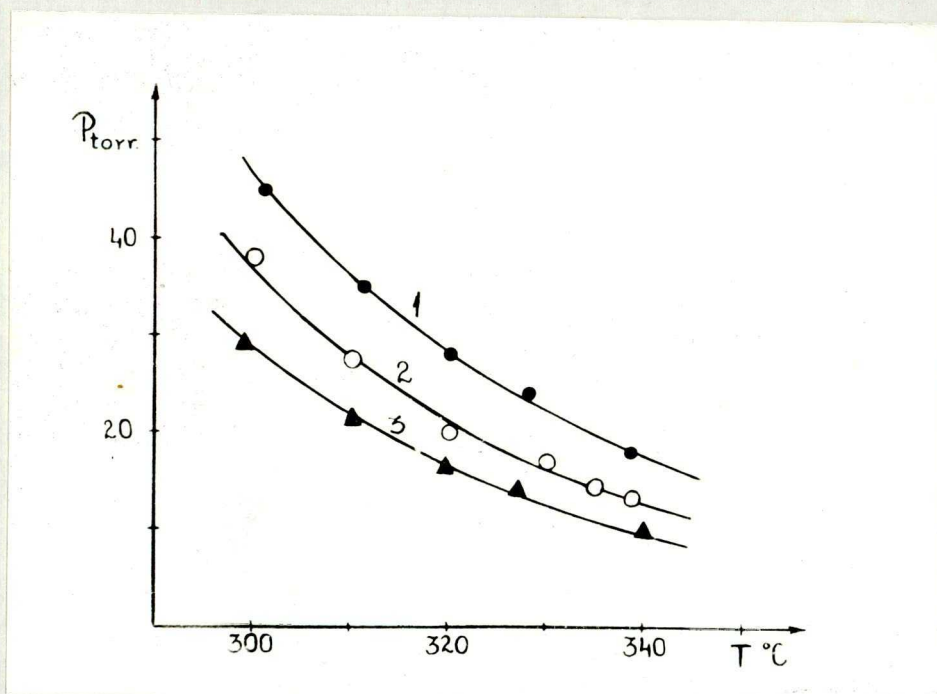
- a) a bomlás elsőrendűnek bizonyult és
- b) megközelítőleg azonos aktiválási energiát igényel a folyamat a homológ soron belül.

GRAY metil- és etil-nitrit termikus bomlását vizsgálta sztatikus rendszerben 290-400 C° hőmérsékleti intervallumban. Korábbi vizsgálataiból ismeretes volt, hogy az alkil-nitritek és nitrátok termikus bomlásának három különböző módja van: robbanás, bomlás kemolumineszcencia kíséretében és bomlás fényjelenség nélkül. Szisztematikus vizsgálatokat végeztek a kemolumineszcencia eredetének felderítésére. Előzetes kísérletek alapján megállapították, hogy a bomlás fő termékei magas hőmérsékleteken is a STEACIE által megadottak. Alumineszcencia-jelenség nyomáshatárának hőmérséklettől való függését mutatja az 1. ábra etil-nitrit esetén.

Semleges gáz adagolásával a lumineszcencia nyomáshatárának a csökkenése érhető el. Az edény átmérőjének növelése ugyancsak ezt a hatást váltotta ki. (2. ábra)



1. ábra. A lumineszcenciával kísért bomlás nyomáshatárának változása a hőmérséklettel.



2. ábra. Az edény átmérője és semleges gáz hatása a metil-nitrit lumineszcenciás bomlásának nyomáshatárára.

- 1: reakcióedény 3 cm átmérővel,
- 2: reakcióedény 5 cm átmérővel,
- 3: argon + metil-nitrit 5 cm átmérőjű edényben.

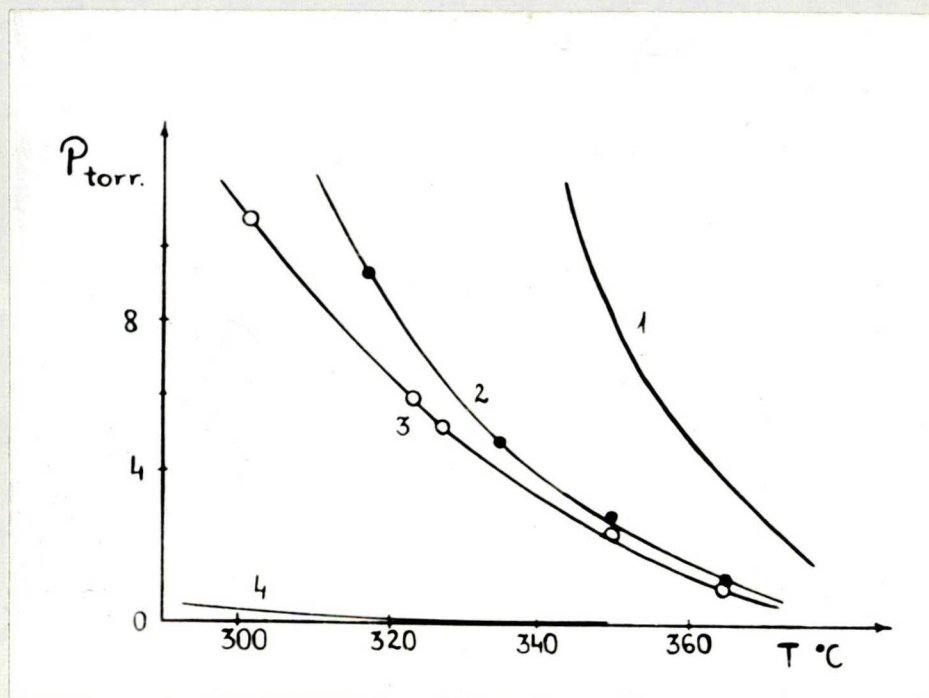
Az előbbi megfigyelés alapján megállapíthatjuk, hogy a semleges gáz megakadályozza a lumineszcencia jelenséget előidéző részecskék diffúzióját az edény falához. Az edény falának minősége szintén fontos lehet, mert a gyökök különböző mérvű befogásával befolyásolhatja a lumineszcencia-jelenség megjelenését. Ólom(II)-oxid-dal kezelt és nem kezelt pyrex üvegben végrehajtott reakciókból az a tapasztalat adódott, hogy a gyökök befogására igen alkalmas ólom(II)-oxid megnövelte a lumineszcencia fellépésének nyomáshatárát.

Igen értékes eredményt szolgáltatott sztöchiometriailag hasonló elegyek kemilumineszcenciájának vizsgálata. Ilyen jellegű méréseket a metil-nitrit-nitrogéndioxid és metil-nitrát-nitrogén-monoxid elegyek lumineszcenciájának nyomáshatárára vonatkozóan ismeretesek. Az eredményeket a 3. ábra szemlélteti, amelyen a tiszta metilnitrit és metilnitrát lumineszcenciájának nyomáshatára is fel van tüntetve.

GRAY és munkatársai megállapították, hogy nitrometán és nitro-etán termikus bomlásánál ugyanugy nem jelentkezik a lumineszcencia, mint a nitrátbomlás végtermékeinél. Ellenben lumineszcenciát figyeltek meg az alkil-nitritek és a szénhidrogének oxidációjánál, valamint dietil-peroxid termikus bomlásánál is.

A fenti kísérleti adatokból világosan látszik, hogy a lumineszcenciát az alkoxi és csakis az alkoxi gyökök idézhetik elő. Ezek keletkeznek az alkil-nitritek és nitrátok, valamint a dietil-peroxid bomlásánál is. Jelenlétükkel értelmezhető a lumineszcencia jelenség nyomáshatárának hőmérsékleti függése, a sztöchiometriailag hasonló elegyek esetében (3. ábra), továbbá a szénhidrogének és alkil-nitritek oxidációjánál észlelt lumineszcencia is.

Ezek diffúzióját akadályozza a semleges gáz adagolása, s ezeket fogja el az edény felülete, s a felületre vitt ólom(II)-oxid réteg.

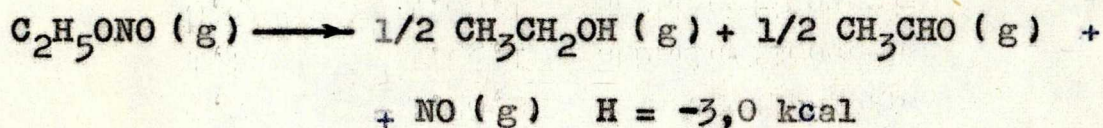


3. ábra. Sztöchiometriailag hasonló elegyek kemilumineszcenciája nyomáshatárának hőmérsékleti függése.

- 1: tiszta metil-nitrit
- 2: metil-nitrit + nitrogén-dioxid
- 3: metil-nitrát + nitrogén-monoxid
- 4: metil-nitrát

A nitrogén-monoxid hatástalanságát mutatja a lumineszcencia szempontjából a nitroalkánok termikus bomlásánál és a nitrit-bomlás végtermékeinek melegítésénél a lumineszcencia elmaradása. Ugyanígy inaktívak az aldehidek és alkoholok is, a lumineszcencia jelenség hőmérsékletére melegítve nem következik be a fényjelenség.

GRAY idézett dolgozatában foglalkozik a folyamat termokémiájával is. BICHOWSKY és ROSSINI adatait elfogadva, a STEACIE által megadott bruttó reakció csaknem termoneutrális:



Az etoxi-gyök standard képződéshője a többi molekula standard képződéshőjének és az aktiválási energiának az ismeretében kiszámítható

$$\Delta H^\circ_{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}} = -26 \text{ kcal}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{NO}} = +21,6 \text{ kcal}$$

$$E_{\text{aktiválási}} = 37,7 \text{ kcal}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}} = -9,8 \text{ kcal}$$

feltéve, hogy az első reakciólépéssel ellenkező irányú folyamat (gyök-gyök rekombináció) aktiválási energiája 0.

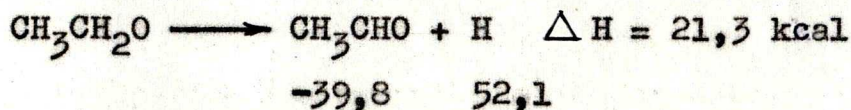
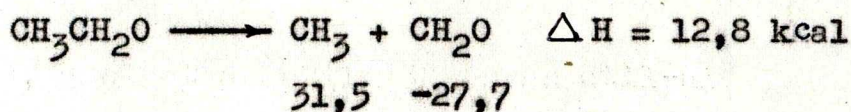
Ugyanilyen megfontolással az etilnitrát esetében:

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}} = -8,2 \text{ kcal/mol}$$

Figyelembevéve, hogy REBBERT és LAIDLER más úton $-8,1 \text{ kcal/mol}$ értékhez jutottak, elfogadhatjuk, hogy az etoxi gyök standard képződéshője $-8, -9 \text{ kcal/mol}$.

Kisebb hibát okozhat, hogy a képződéshők 25°C -ra vannak megadva, míg az aktiválási energiák 200°C -ra, de még a standard képződéshők meghatározási pontatlanságát figyelembevéve sem nagyobb a bruttó hiba kb. $\pm 2 \text{ kcal}$ értéknél.

A kapott érték segítségével számítani lehet az etoxi gyök további lehetséges bomlásának aktiválási energiáit



Mivel a fenti folyamatokban csak egy kötés hasad fel, a kapott aktiválási energia értékek a felszakadt kötés erősségének mértékéül tekinthetők. Látjuk, hogy az etoxi gyök metilgyökre és formaldehidre történő felhasadása kb. 8 kcal-val előnyösebb, mint az acetaldehidet és hidrogén atomot szolgáltató. ADLER, PRATT és GRAY /15/ a homolog sor több tagjánál mutatták ki a bomlástermékekben a kiindulási alkilgyöknél alacsonyabb szénatomszámu aldehid jelenlétét.

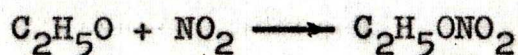
Az etil-nitrit - és joggal tételezhető fel, hogy a többi alkil-nitritek - bomlási mechanizmusának megállapításához lényeges megállapítást tettek POLLARD, PEDLER és HARDY /10/, akik 40 torr etil-nitrit és 40 torr nitrogén-dioxid elegyének reakcióját tanulmányozták. Gáz-kromatográfiás analízis céljára különböző időpontokban megszakítva a reakciót, mintákat vettek. A különböző időpontokban végzett analízisek eredménye (IV. táblázat) azt mutatta, hogy etil-nitrát képződik.

IV. táblázat

Az etil-nitrát koncentrációjának változása EtONO
és NO₂ reakciójában

Mintavétel időpontja (perc)	2,0	2,8	3,5	5,5	7,5	11	15	25	45	60
Etilnitrát nyomása (torr)	1,8	2,5	3,9	4,4	5,1	5,3	4,6	3,4	0,9	0

Az etil-nitrát képződése az etoxi gyök és az NO_2 molekula között lejátszódó reakcióban képzelhető el:



Mivel a képződött etil-nitrát 190°C -on maga is bomlik, koncentrációja maximum görbe szerint változik, amint az a IV. táblázatból látható. Az előbbi reakció analogiájára elképzelhető a



reakció is, amely értelmezné az etil-nitrit LEVY által megfigyelt képződését etil-nitrát bomlási reakciójában.

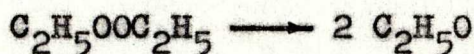
Ha fennáll az etoxi gyök és a nitrogén-monoxid között az előbbiekben felvett kölcsönhatás, akkor az etil-nitrit bomlási reakciójában is fennáll az első lépésben keletkezett termékek kölcsönhatására, azaz a reakció megfordítható. Ennek a feltételezésnek kísérleti igazolását LEVY szolgáltatta /11/, aki a dietilperoxid termikus bomlását tanulmányozta nitrogénmonoxid, ill. etilnitrit jelenlétében. Mérési eredményeit az V. táblázat mutatja.

V. táblázat

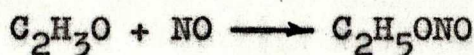
Dietilperoxid bomlási termékei nitrogénmonoxid, illetve etil-nitrit jelenlétében 181°C -on

Kísérlet	DEP	NO	C ₂ H ₅ ONO	Idő perc	Etil-nitrit össz. képz. torr	Termé- les %	
1	12	22	-	6,0	14,1	14,1	59
2	11,5	44,0	-	6,0	15,1	15,1	66
3	11,0	22,0	10,5	4,0	22,8	12,3	56
4	11,0	22,0	-	4,0	12,2	12,2	56
5	12,8	-	20,0	4,0	20,2	0,2	-
6	14,0	-	20,0	4,0	20,9	0,9	-

A dietil-peroxid bomlása első lépésben etoxi gyököket szolgáltat:



amelyek az előbbieket szerint a jelenlévő nitrogén-monoxiddal etil-nitrit képződése közben reagálnak



Az infravörös spektroszkópiás analizisek 64-66 mol-százalék etil-nitrit képződését mutatták.

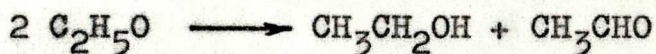
Az utolsó két mérési eredmény világosan mutatja, hogy a RICE és KODOWSKAS által feltételezett



reakcióképés, amelyet a képződött gyök bomlása követne:



nem játszik szerepet az etil-nitrit bomlásában. E helyett LEVY felveszi az etoxi gyökök diszproporcionálódásának lehetőségét



A diszproporcionálódási reakció sebessége a minden bizonnyal alacsony koncentrációban jelenlévő etoxi-gyökök koncentrációjának négyzetével arányos. Ez igen kis sebességet eredményezne. LEVY megítélése szerint a folyamat mégis jelentős sebességgel játszódik le, mivel nem igényel aktiválási energiát. Egy későbbi dolgozatban már LEVY maga sem veszi fel ezt a lépést /12/. LEVY vizsgálatai több új momentummal gazdagították az etil-nitrit bomlására vonatkozó ismeretein-

ket, ezért ezeket a vizsgálatokat részletesebben ismertetjük.

LEVY 10-50 torr nyomás és 181-201 °C hőmérséklet intervallumban végzett méréseket. A reakció termékében infravörös spektroszkópia segítségével acetaldehidet, nitrogén-monoxidot, etil-alkoholt és dinitrogén-oxidot talált főtermékként, emellett nyomnyi hidrogén-cianidot is észlelt, amelynek mennyisége nagyobb nyomás (70 torr), vagy acetaldehid jelenlétében végzett kísérletek esetén 5-10 %-ot is elért a kezdeti nitrit-nyomásra vonatkoztatva. Tömegspektrográffal végzett mérések alapján sem metánt, sem formaldehidet nem tudott kimutatni a reakciótermékek között.

A dinitrogén-oxid megjelenése a különböző alkil-nitritek bomlásánál megfigyelt analógia alapján nem meglepő. CARTER és TRAVERS /13/ a metil-nitrit termikus bomlásánál PURKIS és THOMPSON /14/ a metil- és etil-nitrit fotokémiai bomlásánál már korábban megfigyelte a dinitrogén-oxid képződését.

Mivel a reakció sötétben történt lejátszatása nem befolyásolja a dinitrogén-oxid keletkezését, ez a termikus bomlás valódi termékének tekinthető. Képződési mechanizmusának felderítésére nitrogén-monoxid-etil-nitrit, nitrogén-monoxid-etilalkohol, nitrogén-monoxid-acetaldehid és nitrogén-monoxid-dietil-peroxid elegyeket készítettek és tartottak a reakció hőfokán meghatározott ideig. Dinitrogén-oxid képződését csak az utóbbi elegy esetében észlelték, amikor is az etoxi gyök és a nitrogén-monoxid reakciójából a főtermékként képződő etil-

nitrit mellett 2-4 % dinitrogén-oxidot is találtak.

A termékek hatásának vizsgálatára méréseket végeztek acetaldehid, etilalkohol és nitrogén-monoxid jelenlétében. Néhány mérési eredményt a VI. táblázat mutat be.

VI. táblázat

Etil-nitrit termikus bomlásának kinetikája 181 C°-on

Kísérlet	P torr etil-nitrit	P torr hozzáadott anyag	idő perc	reakció %	$10^5 \cdot k$ sec ⁻¹
1	16,7	-	150	40,5	57,8
2	23,0	-	200	50,8	59,3
3	19,7	93,0 NO	145	39,0	57,0
4	30,1	14,0 NO	200	49,2	56,5
5	30,1	34,0 NO	200	49,2	56,5
6	26,8	-	300	68,1	63,6
7	18,8	-	300	67,1	62,0
8	44,7	20,5 NO	300	64,3	57,3
9	44,7	-	400	80,2	67,7
10	35,0	34,0 NO	450	79,4	57,3
11	31,0	30,0 CH ₃ CHO	126	52,6	97,0
12	31,0	50,0 CH ₃ CHO	126	57,0	110,3

Az 1, 2, 6, 7 és 9 kísérletekből látszik, hogy az első rend szerint számolt sebességi állandók nőnek a reakció előrehaladásával. Nitrogén-monoxid jelenlétében a sebességi állandó változatlan marad. $57 \cdot 10^{-5}$ sec⁻¹ értékkel, míg acetaldehid jelenlétében megnő.

A reakciótermékek koncentrációjának változására mind a tiszta nitrit bomlása során, mind a különböző termékek jelenlétében a VII. táblázat mutat be néhány adatot. A táb-

lázatban szereplő adatok számításánál - azaz, hogy az etil-nitritből hány százalék N_2O keletkezik - figyelembe vették, hogy két mól etil-nitritből egy mól dinitrogén-oxid képződik.

VII. táblázat

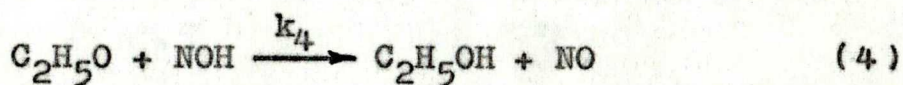
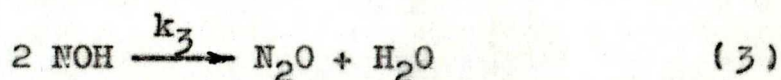
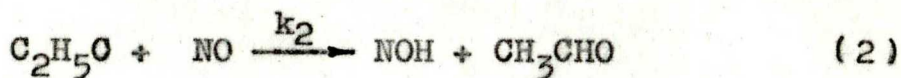
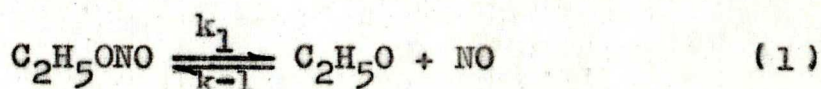
Etil-nitrit termikus bomlásának termékei 201 C°-on

Kísér- let	Idő perc	P torr nitrit	P torr hozzáadott anyag	reakció %	t e r m e l é s CH ₃ CHO	N ₂ O
1	10	29,6	-	20,0	83±5	25±5
2	15	29,6	-	27,5	87±5	22±4
3	30	29,6	-	51,4	70±3	21±2
4	76	29,6	-	84,2	62±1	19±1
5	245	59,5	-	100,0	60±1	19,5±5
6	10	21,2	33 NO	16,0	100±8	50±7
7	15	19,2	39 NO	26,6	89±5	-
8	15	18,2	101 NO	24,1	100±5	-
9	20	20,6	29 NO	34,5	87±6	51±5
10	30	33,5	33 NO	42,0	97±3	56±5
11	45	20,6	29 NO	59,0	86±3	48±3
12	45	18,2	101 NO	75,2	96±4	-
13	76	33,5	32 NO	77,6	81±2	49±1
14	15	20,0	24,5 CH ₃ CHO	47,0	-	-
15	30	20,0	58,0 CH ₃ CHO	78,4	-	-

Az analízis adatok több esetben ellentmondásban vannak a STEACIE által javasolt, majd RICE által módosított reakciómechanizmussal. Látható, hogy a dinitrogén-oxid fontos terméke a reakciónak és képződése az etoxi gyök és a nitrogén-monoxid közti reakcióban történik. Az acetaldehid mennyisége az 1-5 kísérletek alapján 60-90 %, az elbomlott etil-nitritre vonat-

koztatva, szemben a STEACIE-RICE mechanizmus alapján várható 50 %-kal. Annak ellenére, hogy az etoxi gyök és a nitrogén-monoxid közötti reakció gyors, a nitrogén-monoxid mégsem változtatja meg a sebességet, legalábbis a reakció első felében (VI. táblázat 3, 4, 5, 8, 10 sz. kísérletek). Az etil-nitrithez adott nitrogén-monoxid megnöveli az aldehid termelést csaknem 100 %-ra, míg a dinitrogén-oxid termelését 50 %-ra. Acetaldehid hozzáadására a reakció gyorsul (VI. táblázat 11, 12 sz. kísérlet) és a termékek közül eltűnik a dinitrogén-oxid.

Ezeket a kísérleti adatokat LEVY az alábbi mechanizmussal értelmezi:



A (2) és (3) reakció szerint a dinitrogén-oxid képződése a kísérleti adatokkal megegyezésben az etoxi gyök és a nitrogén-monoxid reakciójában történik. Az acetaldehid képződése a (3) és (4) lépés relatív sebességétől függ. Ha a reakció az (1), (2) és (3) lépéseken át játszódik le, az acetaldehid képződése 100 %-os, míg, ha az (1), (2) és (4) lépéseken át, 50 %-os. Így az észlelt 60-90 %-os termelés értelmezhető.

A nitrogén-monoxid inhibáló hatásának elmaradását az etil-nitrit esetében LEVY az alábbi megfontolással értelmezi.

Az etil-nitrit bomlásának sebességi egyenlete, ha a fenti mechanizmus alapján az etoxi gyökökre a Bodenstein-féle kvázistacionárius gyökkoncentráció feltételét alkalmazzuk, a következőképpen írható fel:

$$-\frac{d \ln [C_2H_5ONO]}{dt} = \frac{k_1(k_2[NO] + k_4[NOH])}{(k_{-1} + k_2)[NO] + k_4[NOH]}$$

Nagy nitrogén-monoxid koncentráció esetén

$$k_2[C_2H_5O][NO] \gg k_4[C_2H_5O][NOH]$$

így

$$k_2[NO] \gg k_4[NOH]$$

valamint

$$(k_{-1} + k_2)[NO] \gg k_4[NOH]$$

egyszerűsítő feltevéseket bevezetve a sebességi egyenlet

$$-\frac{d \ln [C_2H_5ONO]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$$

alakba hozható, amely valóban független a nitrogén-monoxid koncentrációjától.

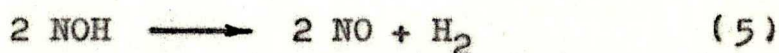
A nitrogén-monoxid hatására bekövetkező termékmegosztás megváltozását szintén értelmezi a fenti mechanizmus. Az etoxi gyök stacionárius koncentrációja nitrogén-monoxid jelenlétében:

$$[Eto] = \frac{k_k [C_2H_5ONO]}{(k_{-1} + k_2)[NO]}$$

S ezt a (2) lépés sebességét kifejező egyenletbe helyettesítve

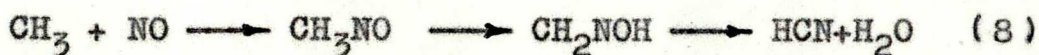
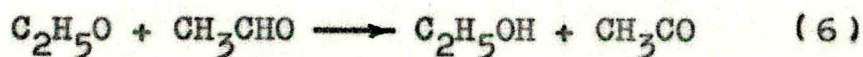
$$\frac{d [\text{NOH}]}{dt} = \frac{k_1 [\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}]}{k_{-1} + k_2}$$

kifejezés adódik, amely szerint a (2) lépés sebessége független a nitrogén-monoxid koncentrációjától. Mivel e lépés sebessége változatlan, nem változik meg lényegesen a HNO koncentrációja sem. Ellenben megváltozik a (4) lépés sebessége. Utóbbi csökkenése miatt a reakció tulnyomóan az (1), (2) és (3) lépéseken át játszódik le, ami mind az acetaldehid, mind a dinitrogén-oxid képződésének megnövekedését értelmezi. E szerint viszont a dinitrogén-oxid képződésnek is 100 %-ot kellene elérni. LEVY a valóságban észlelt 50 %-os képződés értelmezésére feltételezi, hogy a nitroxil $[\text{HNO}]$ részben a



tipusu reakcióban is elhasználódhat. Nem végzett azonban mérést a H_2 kimutatására a termékekben.

A fenti mechanizmus nem értelmezi az acetaldehid hatását. LEVY véleménye szerint a



reakciólépések felvételével lehet értelmezni a reakciósebesség megnövekedését aldehid hatására, valamint a STEACIE által ész-

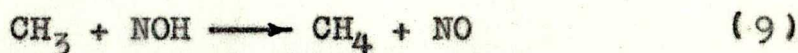
lert nem jelentős (4 %) szén-monoxid és a LEVY által észlelt HCN megjelenését a termékben.

Az (5), (6), (7) és (8) lépések figyelembevételével a sebességi egyenlet

$$-\frac{d \ln[C_2H_5ONO]}{dt} = k_1 \quad 1 - \left\{ \frac{k_{-1} [NO]}{(k_{-1} + k_2)[NO] + k_4[NOH] + k_6[CH_3CHO]} \right\}$$

alakban írható fel. Az egyenletből látható, hogy a sebességet a CH_3CHO/NO arány határozza meg. Így a VI. táblázat 11. és 12.sz. kísérlete nem alkalmas az aldehid hatásának kvantitatív értelmezésére, de a hatás kvalitatív jellemzésére jól használható.

Az acetaldehid hatásának értelmezését a dinitrogén-oxid termék mennyiségére még az így kibővített mechanizmus sem képes megadni. Ezért LEVY felveszi még a HNO reakcióját a (7) lépésben keletkező metilgyökökkel.



Így az (1) - (9) lépésekből álló mechanizmus képes az észlelt főbb kísérleti tapasztalatok értelmezésére, kivéve az észlelt maximális nyomásnövekedés alacsony értékét. A (7) és (8) egyenletek figyelembevételével ugyanis a nyomásváltozásnak 100 % felett kellene lennie.

GRÁY és WILLIAMS a metil-nitrit bomlásával kapcsolatban arra a következtetésre jutott, - 10-60 torr nyomás és 235-315 °C hőmérséklet intervallumban áramlásos rendszerben vizsgálva a reakciót, hogy a dinitrogén-oxid termelése 0,13 mól metil-nitrit mólonként. Többszörös feleslegben alkalmazott nitrogén-monoxid

hatására ez az érték kétszeresére nő.

BRONBERGER és PHILLIPS /16/ megfigyelése szerint a metil-gyöknek, ha képződik az alkil-nitritek bomlásánál, mint azt LEVY az etil-nitrit esetében feltételezi, fontos szerepet kell játszani más reakciólépésekben is, nemcsak a (8) és (9) lépésben.

A szerzők ennek igazolására 160 C°-on tanulmányozták a ditercier-butyl-peroxid bomlását (DTBP) etil-nitrit jelenlétében. Ezen a hőmérsékleten az etil-nitrit legfeljebb 1-2 %-os bomlást szenved a kísérlet ideje alatt. A szerves peroxid bomlásából keletkezett metil gyökök hatására a bomlás mértéke azonos feltételek között kb. 40 %-os. Egy, 30 perc után vett minta analízisének adatait a VIII. táblázat tartalmazza.

VIII. táblázat

113,6 torr DTBP + 108,8 torr C₂H₅ONO 160 C°-on végzett bomlásának analízise

Termék	P torr	Termék	P torr
CH ₄	12,2	Me ₂ CO	139,0
C ₂ H ₆	10,5	EtOH	30,0
CO	6,5	MeCHO	2,0
NO	0,8	DTBB	41,0
N ₂ O	1,0	Me ₂ CHO	8,0
C ₂ H ₅ ONO	68,0	t BuOH	4,0

A táblázat adataiból megállapítható, hogy a DTBP peroxid bomlásánál nagy mennyiségben keletkező metil gyökök valamilyen más reakciók révén is eltűnnek a rendszerből, mint a normális hidrogén elvonási reakció



vagy a rekombináció



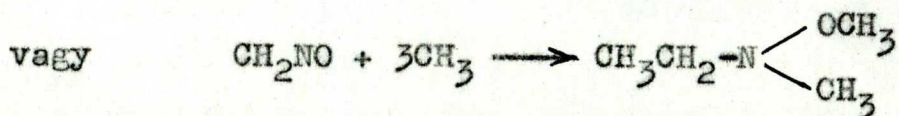
amint ezt a képződött metán és etán alacsony mennyisége is jelzi. A DTBP bomlása során - etil-nitrit távollétében - képződött metán mennyiségét levonva a nitrit jelenlétében képződöttből, megállapítható, hogy 40,8 torr nitrit elbomlásánál csak 1,2 torr metán keletkezik. Az is megállapítható, hogy igen kevés aldehid képződik. Elképzelhető lenne például, hogy csak aldehid keletkezik, de el is bomlik a metil gyökök hatására, de ebben az esetben több metánnak és szén-monoxidnak kellene képződni, amit a kísérletek nem igazolnak. Igen nagy viszont az alkohol relatív mennyisége, ami az etoxi gyök keletkezésén keresztül képzelhető el, és így az egyetlen valószínű reakcióként - a metil gyökök és az etil-nitrit között - a nitrogén-monoxid leszakítást lehet feltételezni:



amelyet az etoxi gyök és a nitrozo-metán reakciója követne



A képződött gyök azután tovább reagál újabb metil gyökökkel



A mechanizmus visszaadja az analízis szolgáltatotta nagy

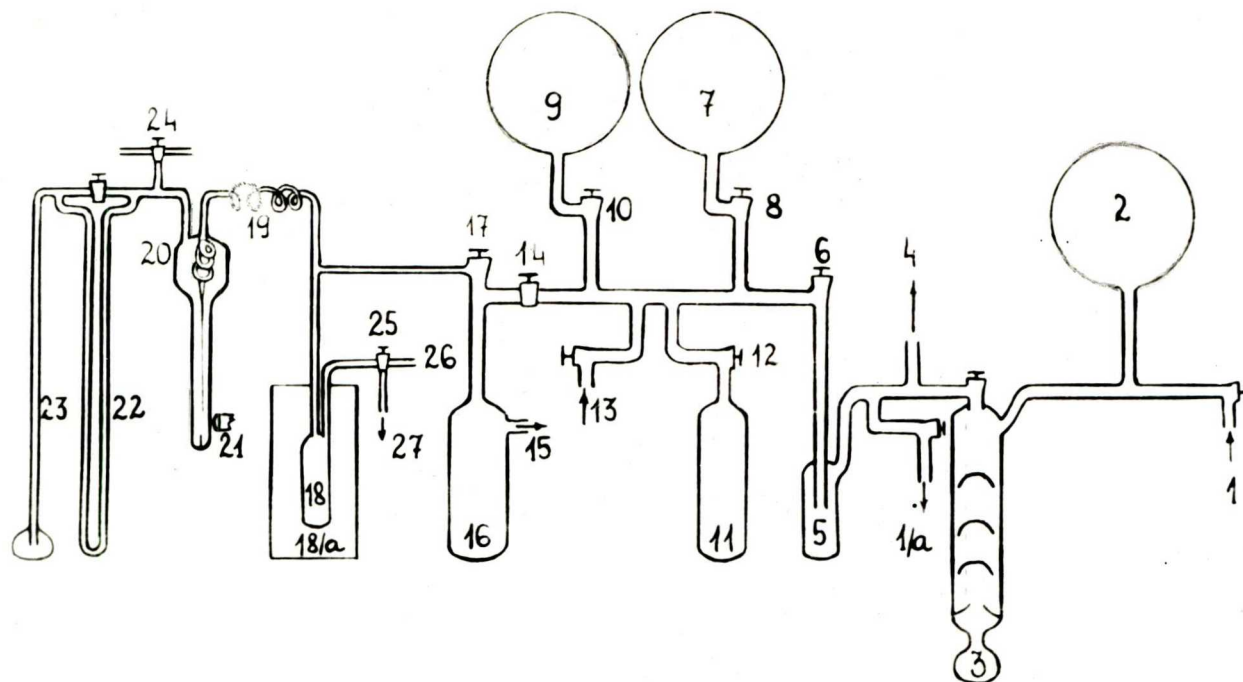
alkohol termelést. A felvett hidroxil-amin származékok a visszamaradó olajos termékből kimutathatók.

Az elmondottakból látható, hogy az etil-nitrit termikus bomlásának csak a főbb vonásai tisztázottak. Nem tekinthető tisztázottnak az aldehid hatása, az észlelt bruttó nyomásváltozás mértéke. A feltételezett mechanizmus alapján várható termékek közül a hidrogén, a metán és formaldehid létezése nem tekinthető igazoltnak, s nem következik LEVY mechanizmusából a dinitrogénoxid képződésének az aldehid által történő gátlása. A továbbiakban az etil-nitrit termikus bomlásával kapcsolatos, a fenti kérdésekre való válaszadást is megkísérlő vizsgálatokról adunk számot.

II. Kísérleti metodika

A vizsgálatok céljaira egy sztatikus rendszerű készüléket alkalmaztunk. Mivel a jól reprodukálható és megbízható adatok csak tiszta kísérleti körülmények között nyerhetők, ennek biztosítására, valamint az anyagok tisztaságára nagy gondot fordítottunk. Az anyagoknak a kísérleti berendezésbe történő bevitele, valamint minden egyes reakció előtt a készülék megfelelő részeit 10^{-5} torr vákuumra szivattuk^{1e}. A nyomásváltozás követésére szolgáló higanyos manométer gőzeinek a reakcióedénybe jutását pyrex üvegből készült üvegmanométer alkalmazásával akadályoztuk meg. A rendszer egyes részeinek elválasztására szolgáló vákuumcsapokat alacsony tenzióju (10^{-6} torr) csapzsirral kentük. A magas vákuum előállítására szolgáló higanydiffúziós szivattyu gőzeit cseppfolyós levegővel hűtött csapda segítségével fagyasztottuk ki.

A kísérleti berendezés vázlatát a 4. ábra mutatja. A rendszerhez 1. helyen rotációs szivattyu csatlakozott, amely a 2. elővákuum lombik és a 3. higanydiffúziós szivattyuval együtt megfelelő vákuum előállítását biztosította. Az 1.a. vezeték segítségével lehetőség nyílt a termékek elszívására a higanydiffúziós szivattyu kiiktatásával, ami utóbbi elszennyeződésének megakadályozását segítette elő. Az előállított vákuumot a 4. helyen csatlakozó McLeod manométerrel mértük. Az 5. csapdát a rendszer szívása közben cseppfolyós levegővel hűtöttük. Az evakuálás idejét kivéve 6. csapot állandóan zárva tartottuk, megakadályozva ezzel a higanygőzök és más szennyezések bejutását



4. ábra

A kísérleti berendezés vázlatos rajza

a rendszer további részébe. A 8. ill. 10. csappal elzárt 7. ill. 9. lombik a termékhatás vizsgálatára szolgáló anyagok tárolására, míg a 12. csappal elzárt 11. edény az etil-nitrit tárolására szolgált. Hűtőaggregátból és ultratermosztátból összeépített hűtőrendszer biztosította az etil-nitritet tartalmazó edény hőmérsékletének $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatt tartását. Utóbbi védekezést az etil-nitrit huzamosabb idő alatt szobahőmérsékleten bekövetkező bomlása tette szükségessé. A ¹³ vezetéken át történt a tiszta anyagok bevitele az anyagtartókba, míg 14. és 17. csapok a 16. keverőedény lezárására szolgáltak.

A 18. pyrex üvegből készült 255 ml térfogatu reakcióedény hőmérsékletének a kívánt értéken tartásáról nagy hőtehetetlenségű kályha gondoskodott. A kályhát stabilizált, állandó intenzitású árammal fűtöttük. A hőmérsékletet a reakcióedényt körülvevő vörösréz henger furatába helyezett $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os osztású higanyos hőmérővel mértük, melyen a tized fokokból becsülhetők voltak.

A reakcióedény és a falon elhelyezett 20. üvegmanométer közötti rugalmas összeköttetést 19. üvegspirál biztosította. Az üvegmanométert nulleszközként alkalmaztuk. A 24. csap két szára szabad levegőre, ill. elővákuumra nyílt. Így az üvegmanométer külső köpenyében a nyomást be tudtuk állítani a reakcióedényben uralkodó nyomás értékre. A nullhelyzet pontos beállítását 21. távcső tette lehetővé. A nyomás értékét 22 α brom-naftalinnal, ill. 23. higannyal töltött manométerrel olvastuk

le, attól függően, hogy kicsiny, vagy nagy volt a nyomás-változás értéke. A 15. üvegvezeték 20., 21., 24.-el teljesen azonos felépítésű üvegmanométerhez csatlakozott, amely rendszer a keverőedényben megkívánt nyomás pontos beállítását tette lehetővé. 27. vezetéken keresztül történt a gázkromatográfiás minták kivétele 25.csap megfelelő elfordításával. 26. vezeték a magasvákuum-vezetékhez csatlakozott a cseppfolyós levegővel hűtött 5. csapda után, s lehetővé tette a mintavevő rendszer magas vákuumra történő leszívását.

A termékek analízisét Carlo Erba Fractovap Mod. C típusu termisztoros detektorral ellátott gázkromatográfval végeztük. A mintát gondosan evakuált hatágu gázbemérő csappal vettük. A forgatható csaptest teflon anyaga kenésmentes, igen jó zárást biztosított. A mintavevő csaphoz 6 ml térfogatu fémből készült bemérőspirál csatlakozott. Tekintve, hogy atmoszféra alatti nyomásokon dolgoztunk, az alkalmazott minták térfogata 1-5 normál ml volt.

Vivőgázként nitrogént, ill. héliumot alkalmaztunk. A technikai minőségű nitrogén oxigén-, ill. vízmentesítését 220 C^o-ra melegített piroforos rézzel, ill. az oxigén mentesítő után elhelyezett szilikagéllel töltött oszloppal végeztük. Stabil vivőgáznyomás elérése céljából pneumatikus tápegységet használtunk. A vivőgáz alkalmazott 0,3-1 l/h áramlási sebességét szappanhártyás sebességmérővel állítottuk be.

A reakció várható termékeinek teljes analízisét azok igen eltérő tulajdonságai miatt egyetlen mintából nem tudtuk elvégezni. A nehezebb komponensek elválasztására szilikonelaj megosztófolya-

dék alkalmazása látszott előzetes kísérletek alapján célszerűnek, mivel ez az etil-nitrit, acetaldehid és etilalkoholra jó elválasztást és megfelelő alakú, mennyiségi kiértékelésre is alkalmas csucst biztosított.

Megfelelően porított termolittégla 0,4-0,25 mm szemcse-átmérőjű frakciójára 10 % szilikonolajat vittünk fel. A megosztóval nedvesített hordozót 5 mm belső átmérőjű fémkolonnákba töltöttük.

A reakció könnyű komponenseinek (NO , N_2O) meghatározása Al_2O_3 adszorbensen történő elválasztás útján, tehát gáz-szilárd kromatográfiás módszerrel történt.

A termékek minőségi analizise a retenciós térfogat alapján történt. Mivel a retenciós térfogat jelentősen változik a kolonna méreteinek és a kromatográfálás egyéb feltételeinek megváltozásával, egy-egy sorozaton belül szigorúan azonos feltételek között dolgoztunk. A kolonna-méret és töltet geometriai és minőségi jellemzőinek hatását egy-egy sorozaton belül azonos kolonna alkalmazásával küszöböltük ki. A kolonna hőmérsékletét a berendezés légtermosztát segítségével $\pm 0,1^\circ \text{C}$ pontossággal azonos értéken tartotta. A vivőgáz áramlási sebességét $\pm 1\%$ maximális eltéréssel azonos értékre állítottuk be. Egy-egy sorozaton belül nem változott lényegesen a minta mennyisége sem.

A fenti feltételek mellett a tiszta komponensek retenciós térfogatai nem tértek el észrevehetően a gázelegy komponenseinek retenciós térfogatától. Bár a kisszámu komponens jelenléte kizárta a tévedés lehetőségét, a minőségi analízis így kapott eredményeinek megerősítését egy-egy komponensnek a mintához keverésével is elvégeztük. Ekkor a feldusított minta megfelelő csuccsa

valóban megnőtt.

A komponensek mennyiségi értékelését a kromatogram-csúcsok területének mérése útján végeztük. A pontos területmérést elektromechanikus integrátor tette lehetővé. A kiértékeléshez a reakció termékeinek analízisének alkalmazott mintavételi technikát alkalmaztuk a reakcióedénybe bevitt tiszta komponensre, amelynek nyomása közelítőleg megegyezett a reakciótermékben kifejtett parciális nyomással. Az adott nyomású minta és az integrátor által mért terület ismeretében meghatároztuk azt a területet, amely a termék 1 torr nyomásával ekvivalens. A kalibrációt az egyes termékek esetében 3-4 mintára elvégezve az átlagértékkel számítottuk a reakciótermékek parciális nyomását az elegyben.

Az anyagok előállítása, tisztítása.

Etil-nitrit: Előállítását STEACIE és SHAW eljárását némileg módosítva végeztük. 500 g (7,2 mol) nátrium-nitritet és 200 g (4,35 mol) etilalkoholt 1000 g vízben, illetve 400 g 96 %-os (3,92 mol) kénsavat és 200 g (4,35 mol) etilalkoholt 2000 g vízben feloldottunk. Az oldatokat só - jég keverékkel -5°C -ra hűtöttük, majd ezen a hőmérsékleten a kénsavas oldatot állandó keverés közben vékony sugárban a nitrites oldatba öntöttük. Az észteresítés terméke külön fázist alkotott, amit választótölcsérrel elkülönítettünk. A salétromsav esetleges bomlásából származó nitrogénmonoxidtól hideg 2 M FeSO_4 oldattal történő kirázással szabadítottuk meg a terméket. Az alacsony hőmérséklet biztosítása a párolgási veszteségek csökkentését szolgálta,

tekintettel az etil-nitrit alacsony forráspontjára (17°C). Izzított kalcium-kloridon szárítottuk egy napon át, majd át-desztilláltuk a terméket, s a desztilláció középső frakcióját használtuk csak fel. A vákuum-készülékhez csatlakozó desztillálóberendezés segítségével négyszeri mélyhőmérsékletű vákuumdesztillációval a vákuumkészülék anyag-tartójába juttattuk a nitritet. Desztilláció közben a szedőben nem kondenzáló anyagokat elszívattuk, s mindegyik lepárlásnál az utópárlatot eldobtuk. A desztilláló anyagot tartalmazó edényt acetonszárazjeges fürdővel, a szedőt cseppfolyós levegővel hűtöttük. Az ily módon mind az illékonyabb, mind a kevésbé illékony szennyezésektől feltehetőleg megtisztított anyag tisztaságát gázkromatográfiásan ellenőriztük. Amennyiben gondoskodtunk az anyagtartó edény hőmérsékletének -5°C alatt tartásáról, és fénytől óvtuk, még két hónap után sem lehetett lényeges szennyezést kimutatni az anyagban.

Acetaldehid: P.a. minőségű Reanal készítményt használtunk fel. Frakcionáltan desztilláltuk, s a középső frakcióval dolgoztunk. Fénytől elzárva tároltuk.

Nitrogén: Acélpalackból nyertük. Oxigéntartalmától horzskőre vitt piroforos rézen 220°C -on, víztartalmától cseppfolyós levegővel hűtött csapdák-on történő átvezetéssel szabadítottuk meg. Ügyeltünk arra, hogy elegendően kicsiny áramlási sebesség alkalmazásával megfelelő kontakt időt biztosítsunk. Az így megtisztított gázt a készüléken elhelyezett lombikban tároltuk.

Nitrogén-monoxid: Kálium-nitritből jóddihidrogén-savval végrehajtott redukcióval állítottuk elő, WINKLER szerint. 1 súlyrész vízből 0,3 súlyrész kálium-nitritből és 0,15 súlyrész

kálium-jodidból készült oldathoz 50 %-os kénsavat csepegtettünk. A csepegtetés megkezdése előtt a gázfejlesztőt evakuáltuk. A képződött gáz első részletét elszivattuk. 90 %-os kénsavval, majd 50 %-os kálium-hidroxiddal történő mosás után aceton-szénsavas hűtőkeverékkel hűtött csapdán átvezetve cseppfolyós levegővel hűtött foszfor-pentoxidot tartalmazó csapdában kifagyasztottuk a képződött nitrogén-monoxidot, majd átdestilláltuk a készülék egyik gáztartó lombikjába. A lombikot előzőleg kétszer átöblítettük nitrogén-monoxiddal.

Etilalkohol: P.a. minőségű Reanal készítményű alkoholt ledestilláltunk, s a középső frakcióval dolgoztunk.

III. Az etil-nitrit termikus bomlásával kapcsolatos vizsgálatok

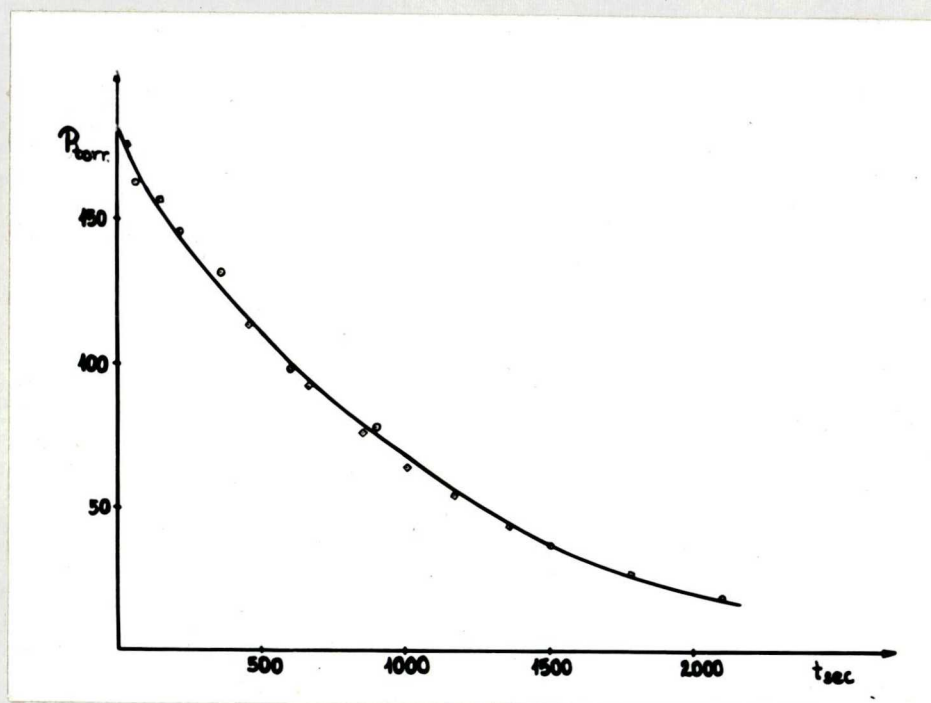
1. A kezdeti nyomás hatása

Előzetes kísérletek alapján kiválasztottuk azt a nyomásintervallumot, melyben az alkalmazott mérési metodika mellett a reakció jól követhető volt. Méréseinket 100, 140, 180 és 220 torr kiindulási etil-nitrit nyomásokkal végeztük.

Mivel az etil-nitrit koncentrációjának változását a nyomásváltozás követéséből kívántuk számítani, szükséges volt megvizsgálni, hogy a nyomásváltozásból egyértelműen számítható-e a nitrit-koncentráció változása. Ezt annál is inkább indokolt volt ellenőrizni, mert a bruttó nyomásváltozás értéke 80-90 % közt változott STEACIE és SHAW /2/ mérései alapján, s kérdéses, hogy a nem ekvimoláris reakciók részesedése az átalakulásból az egész folyamat során azonos-e, illetőleg, hogy részesedésük arányának megváltozása a kísérleti hibák határán belül van-e. Az irodalomban található elsőrendű sebességi állandók növekedése a reakció előrehaladása során megerősíti ennek szükségességét. Elképzelhető, hogy az elsőrendű főfolyamat mellett lejátszódó szekunder reakciók okozzák a sebességi állandók értékében is tükröződő anomáliát.

Ennek érdekében gázkromatográfiás analízis céljára mintákat vettünk az azonos körülmények között lejátszatott reakciókból különböző időpontokban és meghatároztuk bennük az etil-nitrit koncentrációját. Mivel több reakció lejátszatása esetében a bruttó nyomásnövekedés jól reprodukálhatóan 85,1 %-

nak adódott, - jó egyezésben a STEACIE és SHAW által mért 85,8 %-kal, - a reakció előrehaladtával arányos nyomásnövekedést feltételezve, 1,176 torr etil-nitrit bomlása 1 torr nyomásváltozásnak felel meg. Ezzel a feltétellel kiszámítottuk a reakció különböző időpillanataiban a még el nem bomlott nitrit koncentrációját és az így kapott értékeket összehasonlítottuk a gázkromatográfiásan meghatározottakkal (5.ábra).



5. ábra

Számított és mért P nitrit - t görbék, $P_0=180$ torr, $T=210$ C°

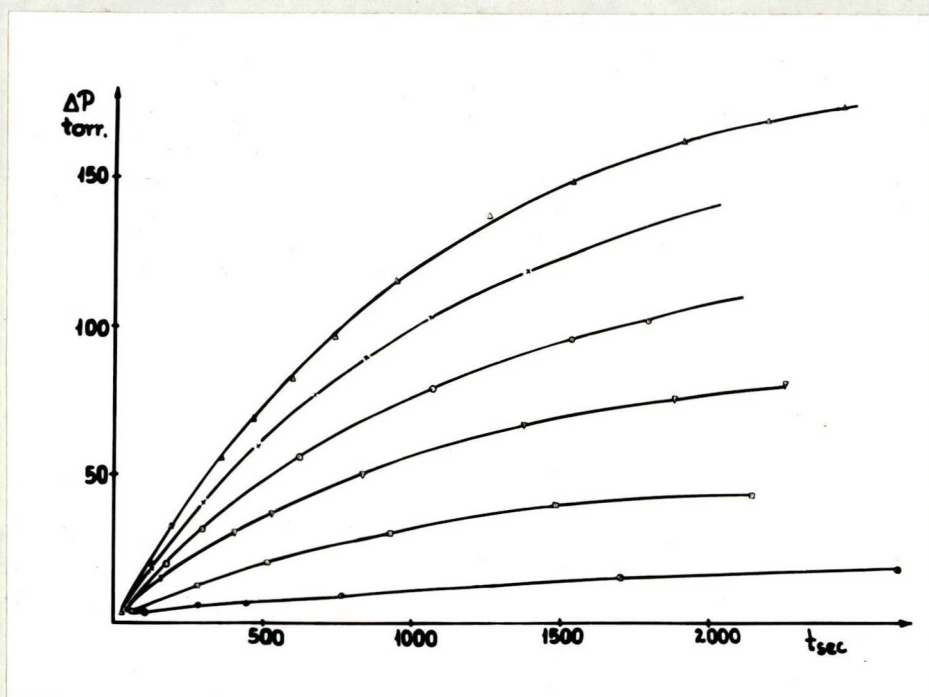
○ gázkromatográfiásan mért P

□ nyomásmérés alapján számított P

Az ábrából kitűnik, hogy a nyomásváltozás alapján számított értékek kísérleti hibák határain belül megegyeznek a gázkromatográfiásan meghatározottakkal, tehát a nem ekvimoláris

szekunder reakciók szerepe elhanyagolható, a reakció valóban követhető nyomásmérés útján. A továbbiakban az etil-nitrit koncentrációját - hacsak külön nem hivatkozunk a gázkromatográfiás módszerre - mindig a nyomásváltozás alapján számított értékekkel adjuk meg

A különböző kezdeti nyomásértékeknél 210°C -on felvett jellegzetes $\Delta P - t$ görbéket mutatja a 6. ábra.

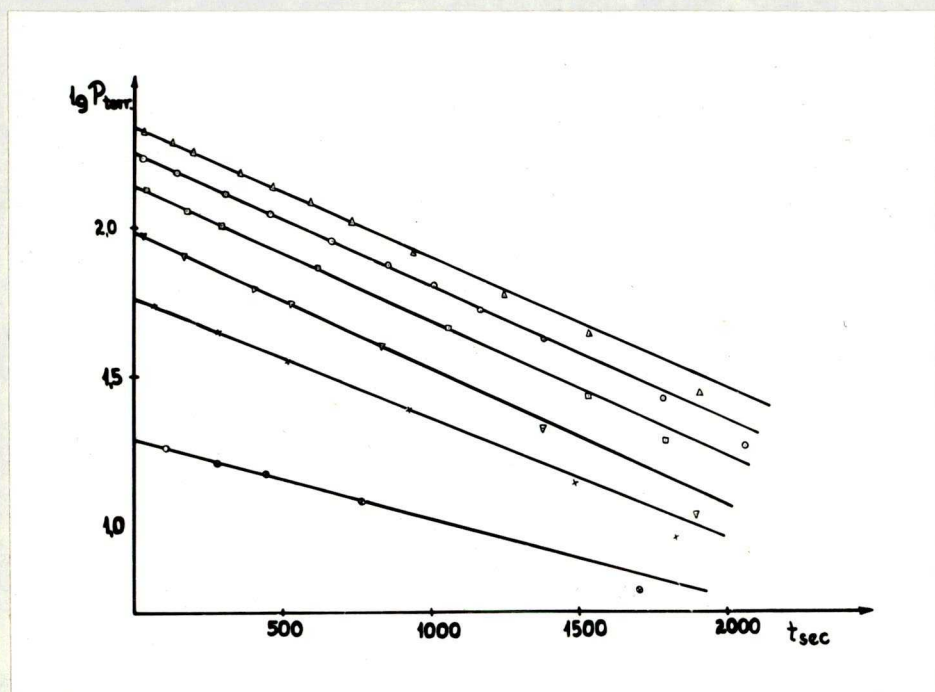


6. ábra.

$\Delta P - t$ görbék 210°C -on, 220, 180, 140, 100, 60 és 20 torr kezdeti nyomásoknál.

A kezdeti nyomásnak a reakciósebességre gyakorolt hatásából következtethetünk a reakció bruttó kinetikus rendjére. Az irodalmi adatok alapján feltételezett első rend érvényességének ellenőrzésére az elsőrendű sebességi egyenlet

határozatlanul integrált alakját használtuk fel. A különböző kezdeti nyomások esetében nyert $\log P$ -t értékpárokat a 7. ábrán ábrázoltuk.



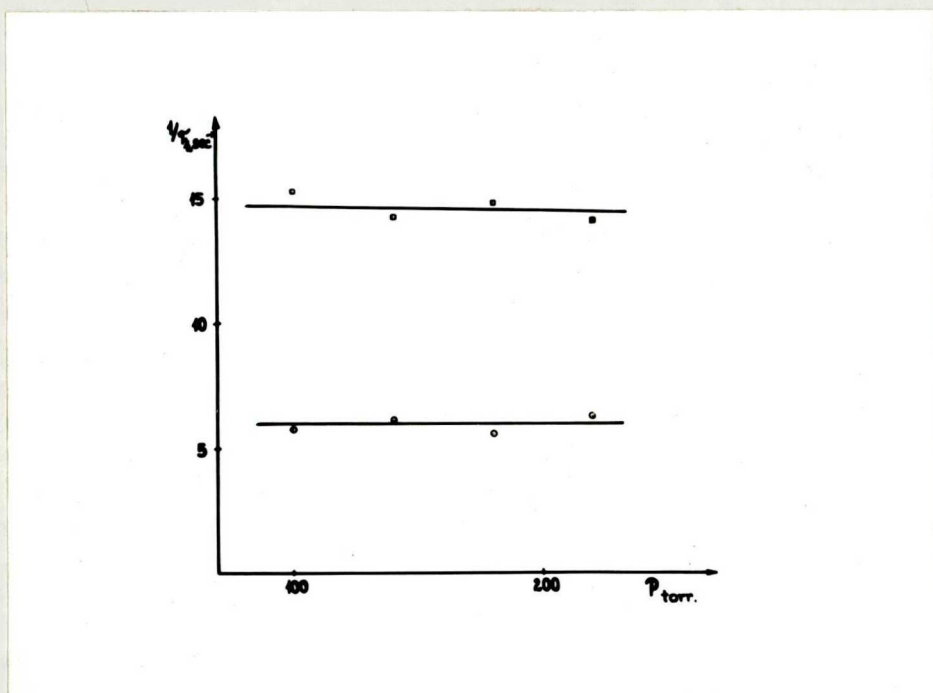
7. ábra

$\lg P$ -t összefüggés 210°C -on, 220, 180, 140, 100, 60 és 20 torr kiindulási nyomásoknál.

Az ábrából kitűnik, hogy a reakció kb. 60-70 %-ig igen jó pontossággal első rend szerint játszódik le, s csak 80-90 %-os átalakulás után jelentkezik nem túl jelentős, de határozottan egyirányú eltérés az első rend által megkövetelt egyenestől. Bár méréseinket, mint már említettük, főleg 100-220 torr kezdeti nyomás-intervallumban végeztük, a 7. ábrán a 60 és 20 torr kezdeti nyomásnál felvett kinetikus görbéket is feltüntettük. Ezek lehetővé teszik mérési eredményeink összehasonlítását LEVY [12] adataival. LEVY eredményeivel teljes összhangban a reakció ezeken a nyomásokon is elsőrendű nem túl nagy

átalakulási százalékig, de az egyenesek iránytangensével jellemezhető sebesség némileg kisebb.

A felezési idők reciprokának nyomásfüggése is (8. ábra) elsőrendű reakcióra mutat, éppugy, mint az első rend szerint különböző kiindulási nitrit nyomás esetében számolt sebességi állandók átlag értékeinek függetlensége a kiindulási etil-nitrit nyomástól.



8. ábra

A felezési idők reciprokának függése a kiindulási nyomástól. ○ 200 °C, □ 210 °C

Az első rend szerint számított állandók értékeit a 9. táblázatban foglaltuk össze. A két különböző módszer relatív pontosságának ellenőrzésére ugyanebben a táblázatban tüntettük fel a 7. ábra alapján grafikusán meghatározott sebességi állandókat is.

IX. táblázat

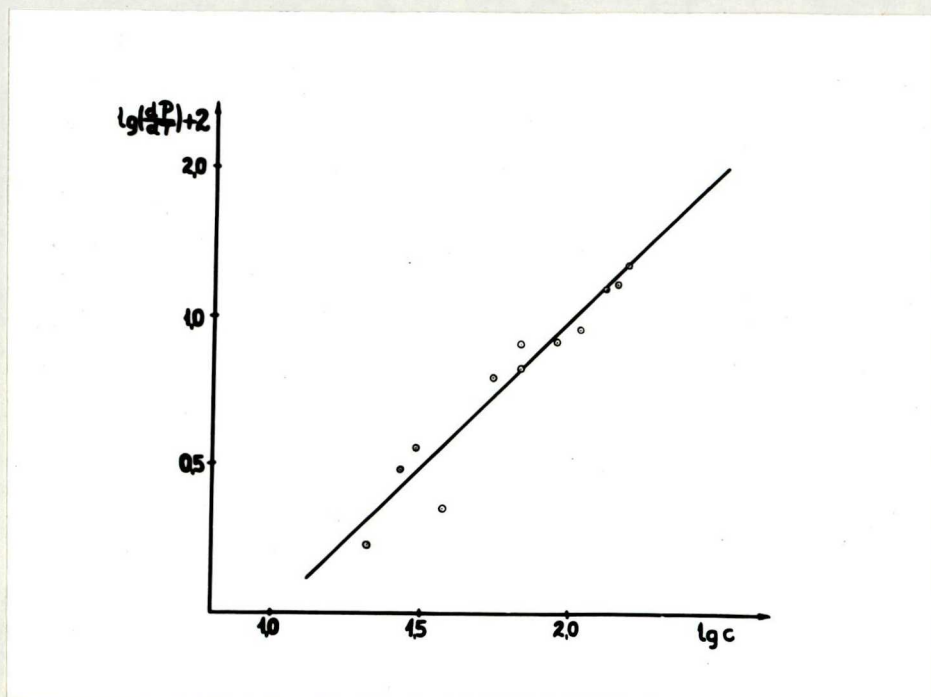
Az első rend szerint számított sebességi állandók különböző kiindulási nyomások esetén $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$

P torr	$k \cdot 10^3$ grafikusan	$k \cdot 10^3$ számított
220	1,006	1,011
180	1,031	1,020
140	1,020	1,038
100	1,043	1,023
60	0,938	1,023
átlag:	1,008	1,0154

A másik szokásos eljárás valamely reakció rendjének megállapítására a van't Hoff féle differenciális módszer. Szükségesnek láttuk az reakciórendet illetően az eddigiekben tett megállapításunkat e módszer segítségével is ellenőrizni. Az 5. ábrán látható, gáukromatográfiásan is kimért görbe grafikus differenciálásával nyert effektív sebességértékeket az etil-nitrit mindenkori koncentrációjával szemben logaritmikus ábrázolásban tünteti fel a 9. ábra.

A grafikus differenciálás nagy pontatlansága miatt az ábrán kihuzott egyenes iránytangensét a legkisebb hibanégyzetek módszerével meghatározva $n = 0,9935$, tehát jó pontossággal elsőrend adódik.

Az előzőek alapján indokoltnak látszik a sebességi állandók első rend szerinti számítása. Az alábbi táblázatban az első rend szerint számított sebességi állandókat foglaltuk össze különböző kezdeti nyomások esetében.



9. ábra

A van't Hoff féle módszer alkalmazása etil-nitrit bomlásrendjének megállapítására

X. táblázat

Elsőrendű sebességi konstansok különböző kezdeti nyomásértékeknél
 $T = 210,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P_0 = 220\text{ torr}$

t_{sec}	ΔP_{torr}	Reakció %	$k \cdot 10^3\text{ sec}^{-1}$
24	4,2	2,255	0,948
118	20,8	11,16	1,005
194	33,1	17,78	1,208
358	56,4	30,27	1,006
467	69,8	37,48	1,005
593	83,6	44,89	1,001
533	97,9	52,57	1,017
944	116,2	67,65	1,036
1234	135,3	72,65	1,036
1536	150,6	80,87	1,070
1909	164,5	88,33	1,119
2199	171,7	92,20	1,152
2465	177,0	95,05	1,219
átlag:			1,0478

$T = 210,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P_0 = 180,5\text{ torr}$

t_{sec}	ΔP_{torr}	Reakció %	$k \cdot 10^3_{\text{sec}}$
40	6,3	4,12	1,029
103	15,4	10,06	1,022
158	26,0	16,98	1,024
254	36,5	23,84	1,066
353	48,3	31,55	1,070
449	58,6	38,28	1,071
615	74,7	48,60	1,079
829	90,9	59,30	1,083
1060	104,3	68,10	1,072
1383	118,1	77,15	1,070
1632	127,2	83,10	1,081
2014	136,0	88,85	1,076
2347	140,5	91,79	1,052
3068	147,2	96,17	1,042
3810	151,4	98,91	1,129
átlag:			1,0644

$T = 210,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P_0 = 140,8\text{ torr}$

t_{sec}	ΔP_{torr}	Reakció %	$k \cdot 10^3_{\text{sec}}$
40	4,6	3,864	0,955
175	20,2	16,96	1,055
244	26,4	22,17	1,021
294	31,4	26,37	1,033
472	46,4	39,00	1,040
616	56,3	47,29	1,029
812	68,7	57,70	1,051
1064	79,5	66,77	1,023
1535	96,4	80,97	1,065
1791	103,0	86,52	1,026
átlag:			1,0298

$T = 210,2\text{ }^{\circ}\text{C}$

$P_0 = 101,2\text{ torr}$

t_{sec}	ΔP_{torr}	Reakció %	$k \cdot 10^3\text{ sec}$
30	2,6	3,021	1,018
163	13,6	15,80	1,050
327	24,2	28,12	0,9938
404	29,4	34,16	1,023
529	36,0	41,84	1,016
832	49,1	57,06	1,074
1078	58	67,40	1,040
1375	66,5	77,27	1,074
1884	75,4	87,62	1,107
2265	80,3	93,31	1,186
átlag:			1,0581

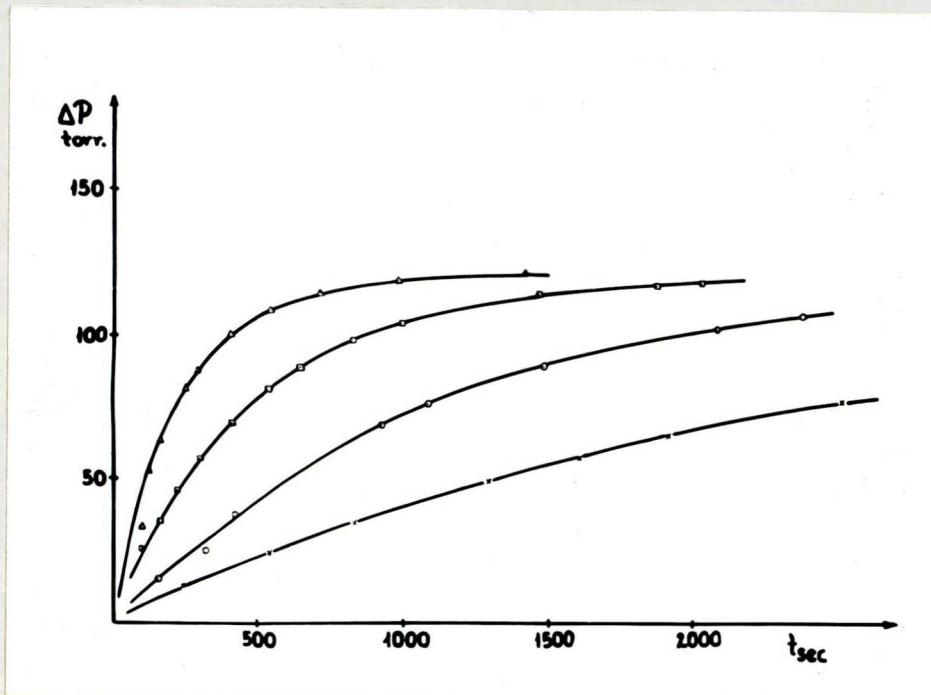
A táblázatokban megadott reakciósebességi állandók egy-egy reakción belül ugyanazt a menetet mutatják, melyet STEACIE és SHAW méréseinél megfigyeltünk (II. táblázat). Ez összhangban áll LEVY mérési adataival is (VI. táblázat).

2. A hőmérséklet hatása.

Az előzőekben ismertetett nyomásintervallumban 200, 210, 220 és 230 $^{\circ}\text{C}$ hőmérséklet értékeknél végeztünk méréseket. Az azonos nyomáson felvett P-t görbéket mutatja be a 10. ábra.

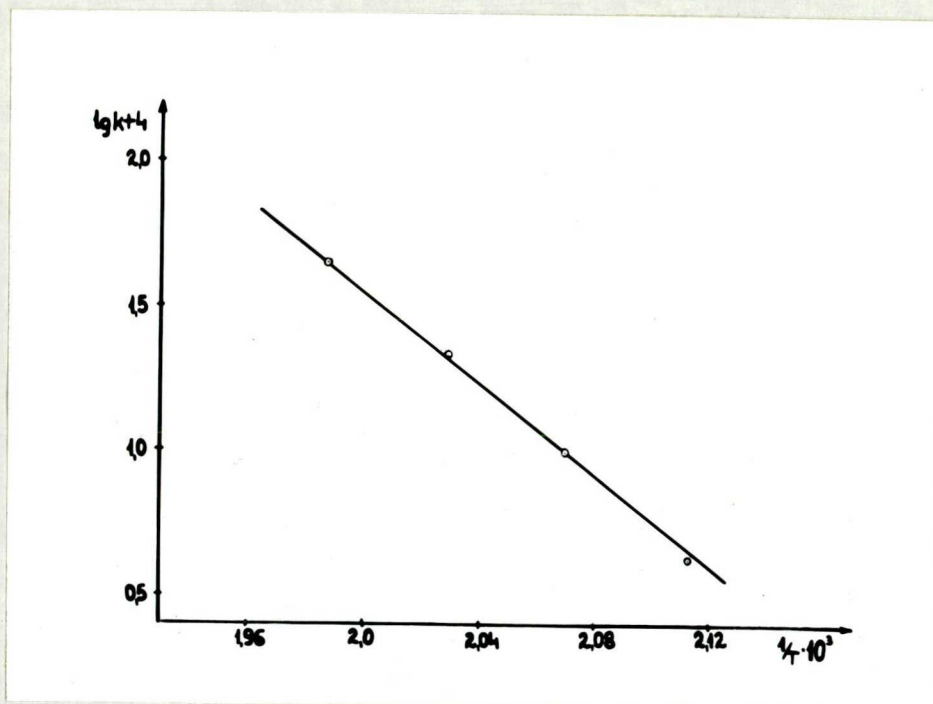
A reakciósebesség igen erősen változik a hőmérséklettel. (0,1 $^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletváltozásra a specifikus sebesség kb. 1 %-kal változik.) Ez némiképp érthetővé teszi a sebességi állandók viszonylag jelentős szórását, hiszen a reakcióedény hőmérsékletének $\pm 0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os ingadozása a sebesség $\pm 3\text{ }%$ -os megváltozását eredményezi. A sebességi állandók hőmérséklettől való

függését a 11., míg az 50, ill. 25 %-os átalakuláshoz szükséges idők változását a hőmérséklettel a 12. ábra tünteti fel.



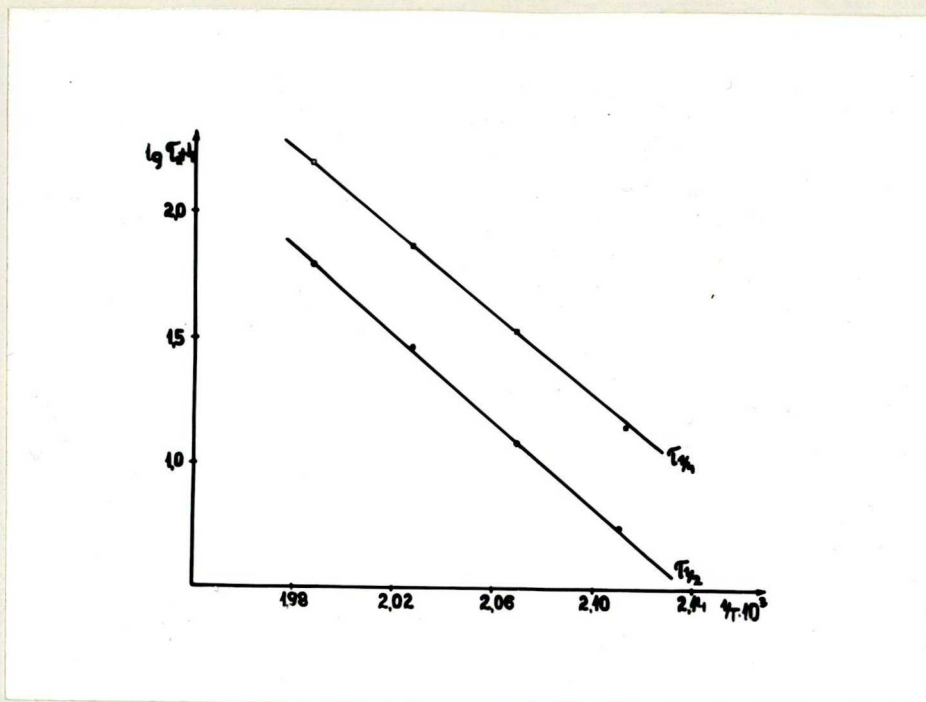
10. ábra

ΔP - t görbék, $P_0 = 140$ torr, $T = 200, 210, 220, 230$ °C



11. ábra

Az elsőrendű sebességi állandók hőmérsékletfüggése.



12. ábra

Az azonos átalakuláshoz tartozó részidők hőmérséklet függése.

A hőmérséklet függésből a legkisebb hibanégyzetek módszerével meghatározzuk az aktiválási energia, ill. a frekvencia-tényező értékét.

		ΔH	A
k hőmérséklet függéséből		36,60 kcal	$3,38 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$
1/2	"	36,78 "	$5,78 \cdot 10^{13} \text{ "}$
1/4	"	37,26 "	$24,7 \cdot 10^{13} \text{ "}$
átlag:		$36,88 \pm 0,25 \text{ kcal}$	$11,29 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$

A kapott értékek jól megegyeznek a STEACIE és SHAW által nyert $\Delta H = 37,70 \text{ kcal}$ és $A = 1,39 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$, ill. a LEVY által megadott $\Delta H = 37,5 \pm 0,55 \text{ kcal}$ és $A = 6,1 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ értékekkel.

A különböző hőmérsékleteken végzett mérések közül mutatunk be néhányat a XI. táblázatban.

Megemlítjük, hogy a maximális nyomásváltozás értéke a különböző hőmérsékleteken végzett mérések esetén is a kísérleti hibák határain belül azonos volt. Az első rendnek megfelelő sebességi állandó kifejezésében

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$$

koncentrációk helyett nyomásokkal számoltunk, x értékét a minden egyes esetben észlelt maximális nyomásnövekedés alapján az előzőekben már ismerttetett megfontolás alapján számítva.

XI. táblázat

Elsőrendű sebességi állandók különböző hőmérsékleteken

$$T = 200,1 \text{ C}^{\circ}$$

$$P_0 = 140 \text{ torr}$$

t_{sec}	P_{torr}	Reakció %	$k \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$
291	13,0	8,785	3,956
571	24,6	20,59	4,033
830	35,0	29,30	4,047
1291	49,2	41,19	4,096
1608	57,7	48,30	4,099
1919	65,2	54,58	4,111
2520	77,6	64,88	4,152
3235	89,1	74,59	4,234
4317	101,3	84,80	4,363
5635	110,3	92,33	4,556
6301	113,2	94,76	4,638
átlag:			4,212

$T = 220,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P_0 = 140\text{ torr}$

t_{sec}	$P\text{ torr}$	Reakció %	$k \cdot 10^3\text{ sec}^{-1}$
100	25,5	21,34	2,395
165	35,9	30,05	2,151
224	46,1	38,59	2,078
306	57,6	48,21	2,141
413	69,8	58,43	2,160
537	81,1	67,89	2,118
645	89,0	74,50	2,117
825	98,7	82,62	2,123
996	104,8	87,73	2,103
1465	114,9	96,18	2,225
1874	117,9	98,69	2,311
2030	118,7	99,36	2,482
átlag:			2,2003

$T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P_0 = 140$

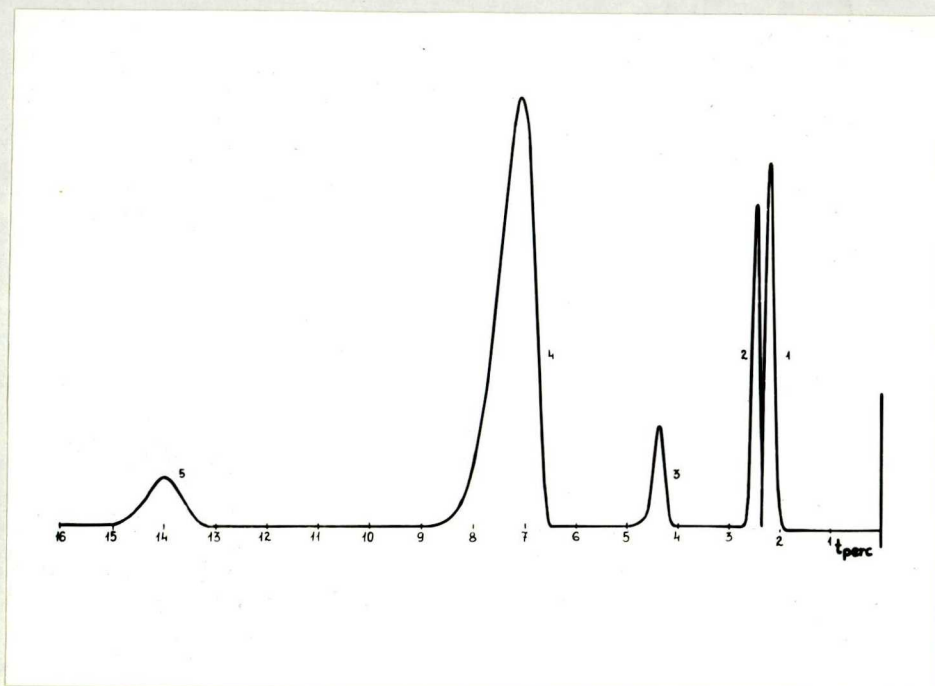
t_{sec}	$P\text{ torr}$	Reakció %	$k \cdot 10^3\text{ sec}^{-1}$
46,8	21,8	18,45	4,355
78,4	34,6	29,27	4,416
100,0	42,6	36,04	4,446
129	52,0	43,99	4,486
168	62,8	53,13	4,507
255	80,9	68,45	4,433
296	86,8	73,45	4,479
410	99,0	83,76	4,426
546	107,9	91,29	4,463
711	113,3	95,86	4,600
987	118,0	99,82	4,150
átlag:			4,433

3. Az etil-nitrit termikus bomlásának termékei.

STEACIE és SHAW, GRAY, valamint LEVY adatai alapján a reakcióban várható termékek: acetaldehid, nitrogén-monoxid, dinitrogén-oxid, etilalkohol és kisebb mennyiségben formaldehid, metán, hidrogén-cianid, szén-monoxid, hidrogén, esetleg formaldoxim. Mint azt már a kísérleti metodika ismertetése alkalmával megemlítettük, egyetlen egy meghatározott körülmények mellett elvégzett gázkromatográfiás mintának analizise nem szolgáltatott adatokat még a főkomponensek mindegyikére sem. Így pl. nitrogén vivőgáz alkalmazása esetén csak az etil-nitrit és az acetaldehid mennyiségét lehetett megmérni. Ez esetben tájékoztatást lehetett nyerni a dinitrogén-oxid és nitrogén-monoxid mennyiségének arányára is. Mennyiségük pontos megadása nem volt lehetséges, mivel az alkalmazott szilikonolaj kolonnán nem következett be teljes mértékben a két anyag szétválása, s így, a két vegyületnek megfelelő csucskok részben elfedték egymást. Tekintettel arra, hogy a két vegyület hővezető képessége a kromatografálás hőmérsékletén a nitrogén hővezetőképességéhez viszonyítva eltérő volt (a nitrogén-monoxid negatív, a dinitrogén-oxid pozitív csucst adott), ez az átfedés két közvetlen egymás mellett elhelyezkedő csucsban jelentkezett, ha a nitrogén-monoxid jelét negatív polaritással vettük fel (13. ábra 1. csucs). Az alkohol meghatározását szintén nem tette lehetővé a nitrogén vivőgáz alkalmazása. E komponensre a minta mennyiségétől és a mérés külső paramétereitől függően különböző alakú, torz csucsokat kaptunk, amelyek mennyiségi kiértékelésre nem



voltak alkalmasak. Nitrogén vivőgázzal készült kromatogramot mutat be a 13. ábra.



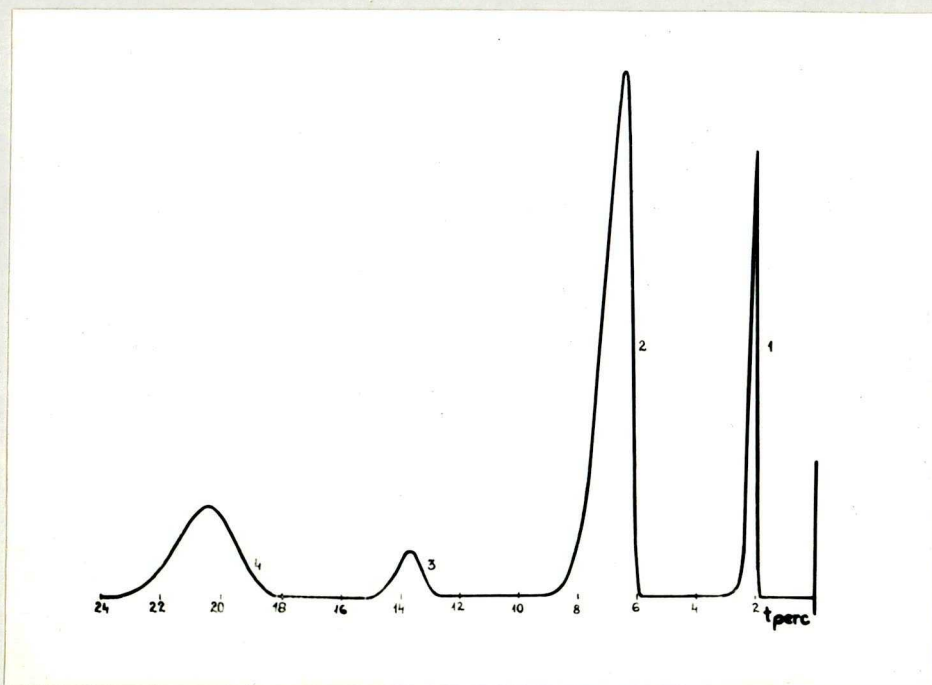
13. ábra

Etil-nitrit bomlási reakciótermékeinek
analizise

A mintát 210 C°-on 140 torr kiindulási nyomásnál végzett reakcióból 62' időpillanatban vettük. Szilikon-olaj töltésű, két méter hosszú kolonna, N₂ vivőgáz 0,71 l/h, papirsebesség, 2,54 cm/perc, hőmérséklet 115 C°, érzékenység

1. nitrogén-monoxid	- 4 mV
2. dinitrogén-oxid	4 "
3. etil-nitrit	2 "
4. acetaldehid	2 "
5. nitrozo-acetaldehid	2 "

Hélium vivógáz alkalmazása esetén az analízis eredményei lényegesen jobbak. Egyetlen mintából meghatározható a nitrit, acetaldehid, etilalkohol mennyisége, valamint a két nitrogén-oxid mennyiségének összege. (A nitrogén-oxidok itt egyetlen csucst adnak.) Hélium vivógáz alkalmazásával készült kromatogramot mutat a 14. ábra.



14. ábra

Etil-nitrit bomlásának végtermékei

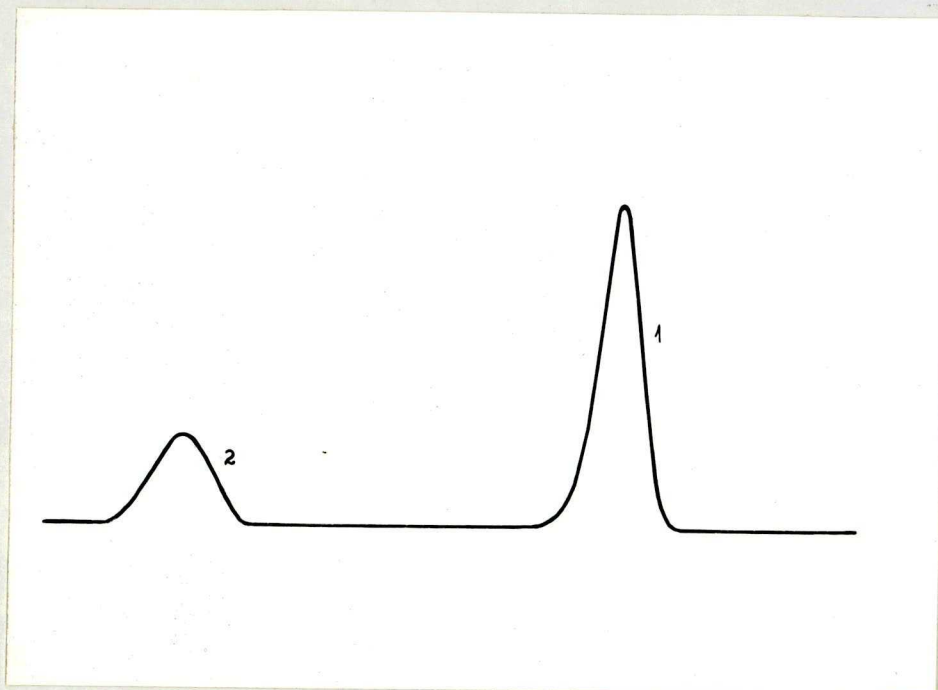
$T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P_0 = 140\text{ torr}$

A kromatogram felvétele ugyanolyan feltételek mellett történt, mint a 13. ábra esetében, érzékenység:

1. nitrogén-monoxid + dinitrogén-oxid	128 mV
2. acetaldehid	64 "
3. nitrozo-acetaldehid	64 "
4. etilalkohol	16 "

Ugyancsak hélium vivőgázt alkalmazva végeztük el néhány esetben a nitrogén-oxidok adszorpciós kromatográfiás elválasztását. Ez esetben a szerves komponenseket szobahőmérsékleten tartott szilikon-olajos előtét kolonnán átvezetve választottuk el a minta alacsonyabb forráspontú komponenseitől.

A 15. ábra egy ilyen analízis kromatogramját mutatja.



15. ábra

Minta: etil-nitrit bontásának termékei

$T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P_0 = 140\text{ torr}$

Két méteres szilikon-olajos előtét kolonna ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on) + 1,6 m Al_2O_3 kolonna ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on), vivőgáz He, gázsebesség 0,4 l/óra
érzékenység 32 mV.

Mivel hélium vivőgáz csak a kísérleti munkánk utolsó fázisaiban állott rendelkezésre, analíziseink zömét nitrogén vivőgázzal végeztük.

Egy hélium vivőgázzal készült analízis adatait foglaltuk össze a XII. táblázatban.

XII. táblázat

Etil-nitrit bomlástermékeinek anyagmérlege

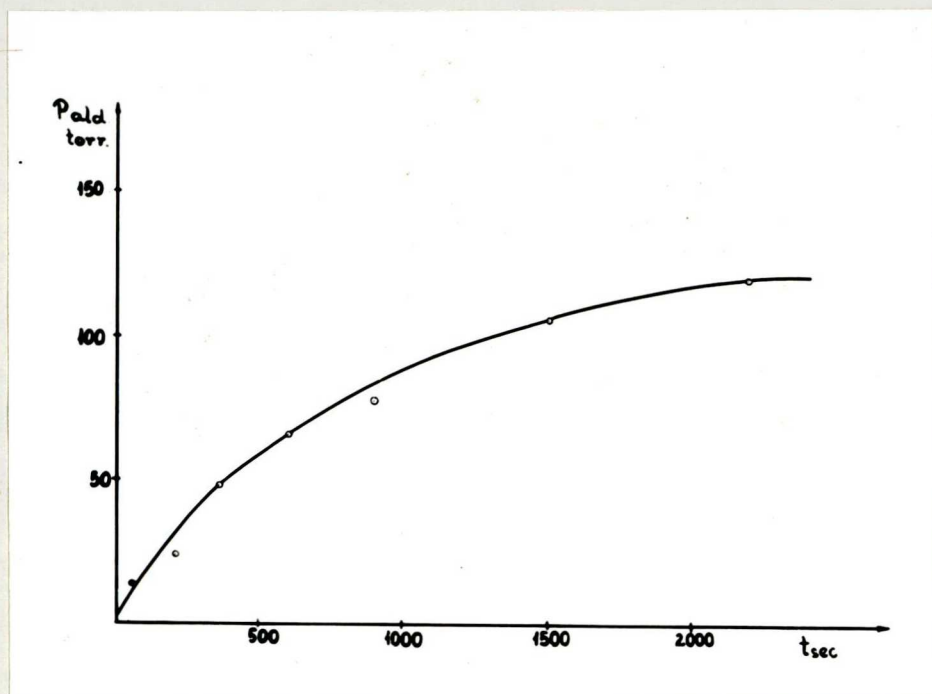
NO + N ₂ O	130,8 torr
acetaldehid	62,6 "
alkohol	8,53 "
nitrozó-acetaldehid	7,96 "
összesen:	209,9 torr
mért össznyomás:	261,3 "
eltérés	15,8 %

Bár az észlelt eltérés nem túl nagy, mégis túl esik a mérési hibahatáron. Emiatt fel kell tételezni a magasabb forr-
pontu termékek bizonyos mértékű kondenzálását a mintavétel so-
rán. A mintavevő csap környezetében a fűtetlen üvegvezetéken
valóban meg lehetett figyelni egy világos színű bevonat képző-
dését, ami az előbbi feltételezés mellett szól.

Az analízis adatokból megállapítható az etil-nitrit és
az acetaldehid koncentrációjának időbeni változása. Az etil-
nitrittel kapcsolatban már megadtuk ezt az összefüggést a 4. áb-
rán. Az acetaldehid parciális nyomásának időbeni változását a
16. ábra mutatja.

Ha az aldehid parciális nyomásának logaritmusát ábrázol-
juk az idővel szemben, nem kapunk lineáris összefüggést, ami ar-
ra mutat, hogy az idő előre haladtával vagy egyre kisebb arány-

ban képződik acetaldehid az elbomlott nitritre vonatkoztatva, vagy a már képződött aldehid bomlik el valamilyen reakcióban.



16. ábra

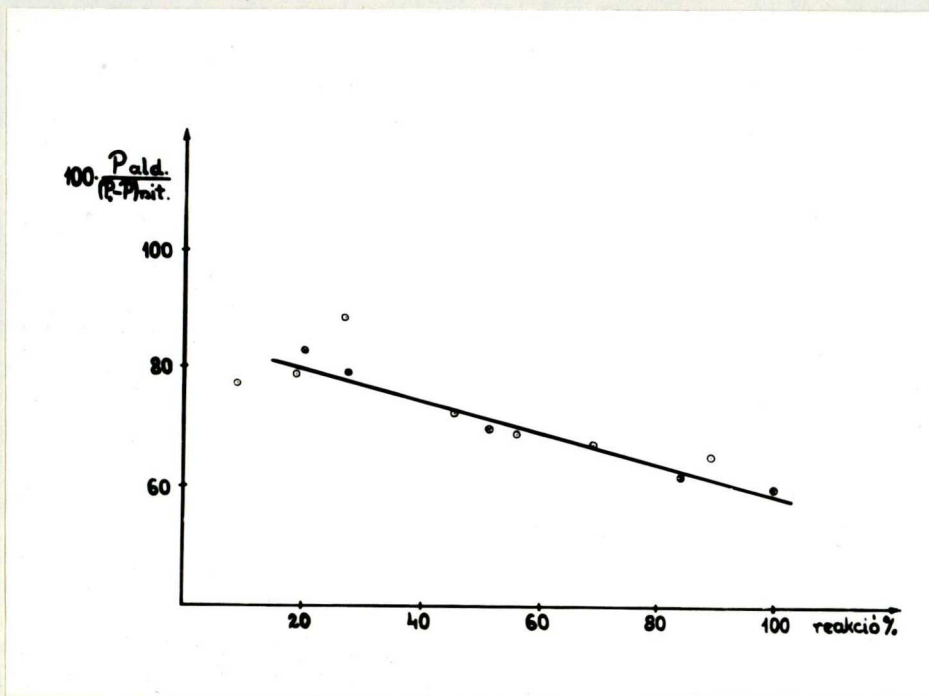
Az acetaldehid parciális nyomásának változása az idővel

$$T = 210 \text{ C}^{\circ} \quad P_0 = 180 \text{ torr}$$

Tekintve, hogy LEVY adataiból /12/ is ez látszik, szükségesnek láttuk a probléma részletesebb vizsgálatát. Ábrázoltuk az aldehidképződésnek a nitritre vonatkoztatott százalékos értékét a reakció-százalékban kifejezett átalakulási fokával szemben (17. ábra), amelyből látható, hogy az aldehidtermelés csökkenése a reakció előrehaladtával.

A 17. ábra lehetővé teszi méréseink összehasonlítását LEVY infravörös spektroszkóppal végzett analizisének eredményeivel. Adataink ez esetben is LEVY adataival igen jó egyezésben vannak. Megjegyezzük, hogy LEVY nem tulajdonított fontossá-

got ennek a körülménynek, vagy csak a mérési módszer hibájának gondolta az ingadozást, bár éppen ez az eredmény az általa felvett mechanizmus 6. lépésének valószínűsége mellett szól.



17. ábra

Aldehid-termelés - reakció % összefüggés etil-nitrit termikus bomlásánál ($P_0 = 140$ torr, $T = 210$ C°)

○ saját mérések, ⊗ LEVY adatai.

4. Termékek hatása az etil-nitrit bomlására.

a) Az acetaldehid hatása.

Etil-nitrit termikus bomlásánál acetaldehid jelenlétében LEVY a reakciósebesség jelentős megnövekedését észlelte és a dinitrogén-oxid eltűnt a termékek közül. E megfigyelés

alapján arra következtetett, hogy a reakció későbbi szakaszában az első rendtől való eltérés a növekvő koncentrációban jelenlévő acetaldehydnek tulajdonítható.

Az aldehid hatásának vizsgálatához különböző mennyiségű aldehidet adtunk azonos mennyiségű nitrithez. Az első észrevételünk az volt, hogy a maximális nyomásnövekedés kisebb lett, mint aldehid távollétében és ez a csökkenés növekedett az aldehid mennyiségének növelésével. A reakció rendjére az aldehid jelenléte nem volt hatással, amint ezt az első rend szerint számolt sebességi állandók kielégítő volta is bizonyítja.

XIII. táblázat

Acetaldehyd hatása etilnitrit bomlására

$T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P_0 = 140\text{ torr}$ $P_{\text{aldehid}} = 100\text{ torr}$

t_{sec}	P_{torr}	Reakció %	$k \cdot 10^4\text{ sec}^{-1}$
117	12,6	12,85	1,179
169	18,2	18,57	1,221
262	26,8	27,34	1,220
418	39,1	39,89	1,219
512	45,4	46,32	1,224
600	51,0	52,04	1,226
808	61,8	63,06	1,237
1077	72,2	73,67	1,240
1462	81,7	83,36	1,231
2374	92,7	94,59	1,246
3240	97,7	99,69	0,813

A sebességi állandók értéke ellenben növekedett az aldehid mennyiség növelésével, teljes összhangban LEVY megfigyelésével.

Az aldehid hatását a maximális nyomásváltozásra, illetve a reakció félátalakulási idejére a XIV. táblázat szemlélteti.

XIV. táblázat

Acetaldehid hatása etil-nitrit bomlására

$T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$

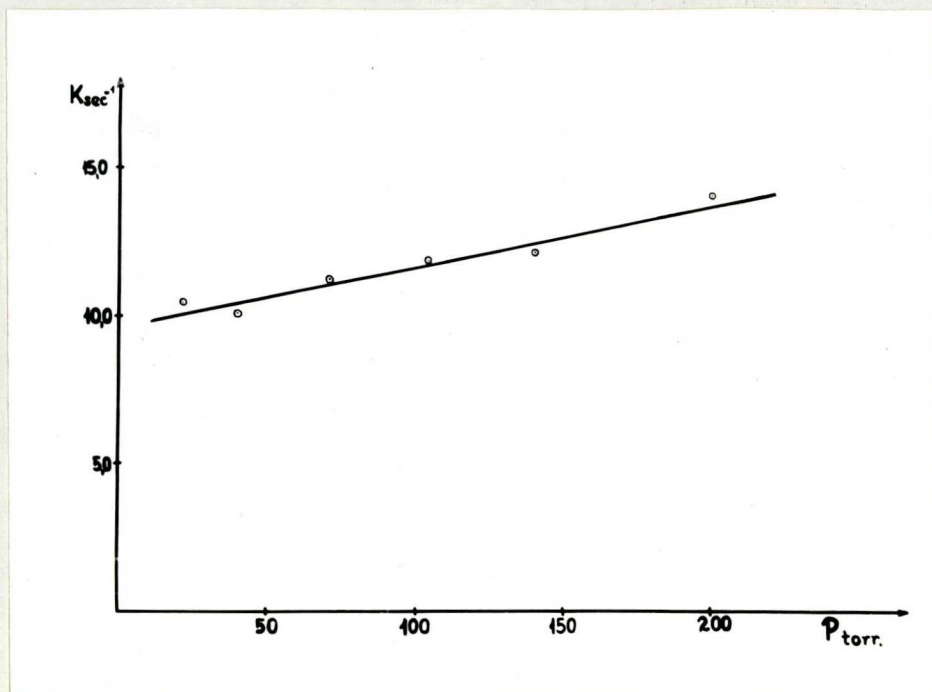
$P_0 = 140\text{ torr}$

$P_{\text{aldehid, torr}}$	P_{torr}	$\tau_{1/2}\text{ sec}$
0	121,3	800
1	120,0	800
5	112,2	795
20	117,0	710
21	114,3	705
50	88,3	638
100	105,3	635
100	98,0	-
104	98,0	600
140	84,5	555
140	87,0	523
200	75,5	498

A táblázat adataival kapcsolatban jegyezzük meg, hogy a tiszta, aldehid nélkül etil-nitrittel végzett bomlási reakciók lényegesen reprodukálhatóbbak voltak, mint azokat amelyeket acetaldehid jelenlétében végeztünk.

A felezési idők reciprokával jellemzett sebesség az

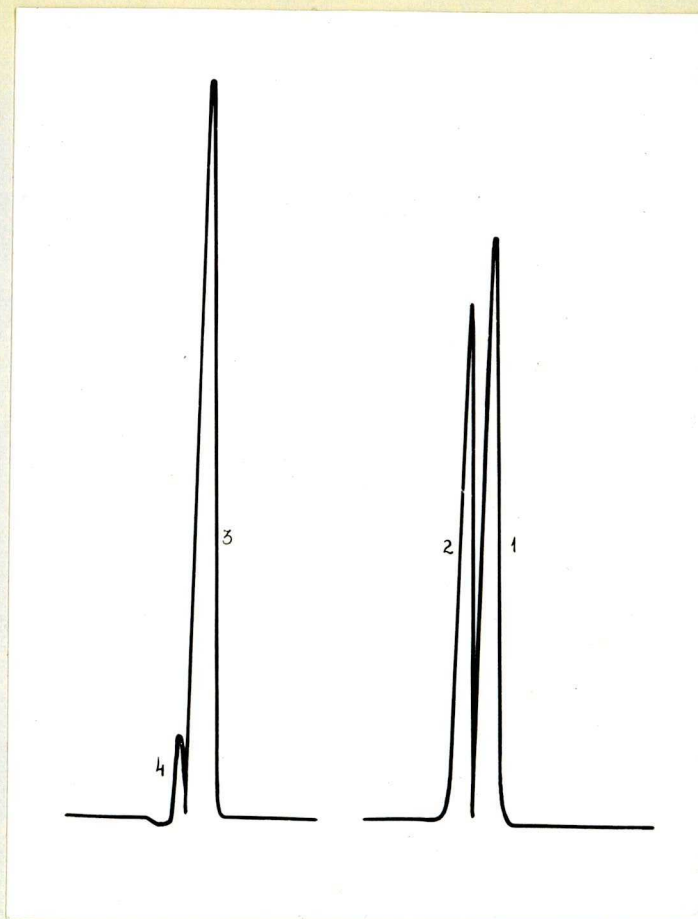
aldehid nyomás növelésével megközelítően lineárisan változik. Ugyanezt a hatást mutatja a sebességi konstansok változása is, (18. ábra).



18. ábra

Acetaldehid hatása az etilnitrit bomlási sebességére

A termékeloszlást illetően is igazolják kísérleteink LEVY ama megfigyelését, hogy aldehid jelenlétében a dinitrogén-oxid mennyisége élesen lecsökken. Ez a tény jól látható a 19. ábrán lévő kromatogramon, ahol a dinitrogén-oxidnak megfelelő csucs csaknem teljesen eltűnt. (3:NO; 4:N₂O) összehasonlítás kedvéért az aldehid nélkül végrehajtott reakció esetében is feltüntettük a két termék kromatogramját (1:NO; 2:N₂O). A XV. táblázat az aldehid jelenlétében mutatja a termékek megoszlását.



19. ábra

Acetaldehid hatása a dinitrogén-oxid termelésére

XV. táblázat

Anyagmérleg acetaldehid jelenlétében végzett reakciónál

$T = 210\text{ C}^{\circ}$	$P_0 = 140\text{ torr}$	$P_{\text{aldehid}} = 140\text{ torr}$
NO + N ₂ O	120 torr	
aldehid	176,6 "	
alkohol	14,7 "	
nitrozó acetaldehid	13,5 "	
összesen	324,8 torr	
mért nyomás	366,8 "	
eltérés	11 %	
képződött aldehid	36,6 torr	

Ha a táblázat adatait a XII. táblázatban megadott aldehid nélküli reakció anyagmérlegével összevetjük, több fontos

eltérést látunk. A külön hozzáadott acetaldehid jelenlétében a reakcióban keletkezett acetaldehid mennyisége csaknem fele a hozzátétanyag nélküli reakcióban képződöttnek. Hasonlóan csökken a végtermék össznitrogén tartalma. A nitrogén-oxidok össznyomása ugyan csak 10,8 torr-ral kisebb, de itt figyelembe kell vennünk, hogy az aldehidhatás a relative kétszeres nitrogén-tartalmu dinitrogén-oxid termelést csaknem teljesen kizárja. Az aldehid képződésében beállt változás megerősíti az aldehidtermelés-reakciószázalék összefüggés (17. ábra) tanulmányozása kapcsán tett azon feltevésünket, hogy az aldehid mennyisége valamely mellékreakció hatására fogy. Utóbbi megállapítás a nitrogén-oxidra is kiterjeszthető.

b) Nitrogén-monoxid hatása.

A nitrogén-monoxidról ismeretes, hogy a szerves vegyületek termikus bomlási és oxidációs reakcióinak egész soránál inhibiáló hatást fejt ki. Ezt az inhibiáló hatást az alkil-nitriteknél is megfigyelték /17/. Ezzel szemben LEVY mérései szerint /12/ az etil-nitrit bomlási sebességét nem befolyásolja a nitrogén-monoxid, illetőleg hatására reakció az eredeti sebességgel fut le mindvégig. Ez a meglepő eredmény külön is indokolja a nitrogén-monoxid hatásának vizsgálatát.

A nitrogén-monoxid hatásának vizsgálatánál az aldehid hatás vizsgálatához hasonló módon különböző mennyiségű

nitrogén-monoxid jelenlétében mértük a reakció sebességét.

Az első rend alapján számított sebességi állandók kielégítő egyezése (XVI. táblázat) mutatja, hogy nitrogén-monoxid hatására, - akárcsak acetaldehid esetében - sem változik meg a reakció rendje. A nitrogén-monoxid hatása a sebesség és a reakciót kísérő nyomásváltozás csökkenésében nyilvánul meg.

XVI. táblázat

Nitrogén-monoxid hatása etil-nitrit bomlására

$T = 209,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P_0 = 140\text{ torr}$ $P_{\text{NO}} = 140\text{ torr}$

t_{sec}	P torr	Reakció %	$k \cdot 10^4\text{ sec}^{-1}$
232	12,0	12,43	5,686
449	23,8	24,66	6,302
569	29,5	30,57	6,408
699	34,8	36,06	6,389
866	41,2	42,69	6,425
1027	47,5	49,22	6,592
1378	57,6	59,69	6,585
1834	68,3	70,78	6,697
2444	78,1	80,93	6,771
3660	87,8	90,98	6,559
5462	92,8	96,16	5,946

A reakció reprodukálhatósága itt sem érte el a hozzátét anyag nélküli reakciónál tapasztalt mértéket.

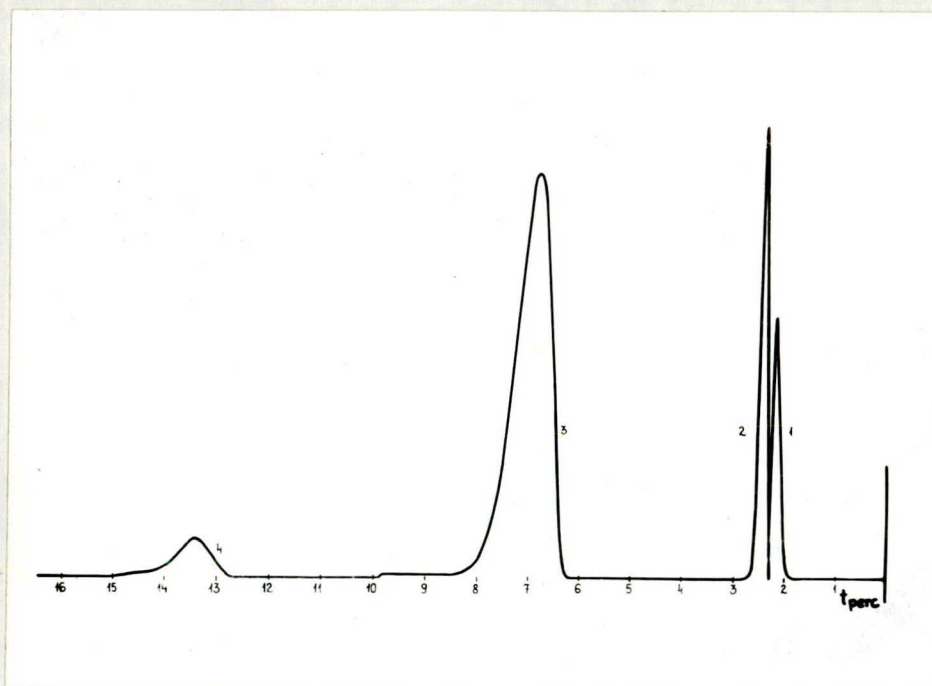
A nitrogén-monoxid hatását a nyomásváltozásra, illetve a sebességre a XVII. táblázat mutatja.

XVII. táblázat

Nitrogén-monoxid hatása etil-nitrit bomlására

P_{NO} torr	ΔP torr	$k \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$	$\tau_{1/2} \text{ sec}$
0	119,6	10,3	800
10	120,5	7,30	940
20	118,8	7,35	950
41	118,0	7,2	1000
50	112,5	6,7	1085
99	112,3	6,4	1060
100	-	6,7	1060
140	93,8	6,6	1050
200	110,4	5,8	1025

Nitrogén-monoxid jelenlétében megnőtt a dinitrogén-oxid mennyisége, amint azt a 19. ábra 1 és 2 illetve a 20. ábra 1 és 2 kromatogram csúcsának összehasonlítása mutatja. A két kromatogram azonos feltételek mellett készült.



20. ábra

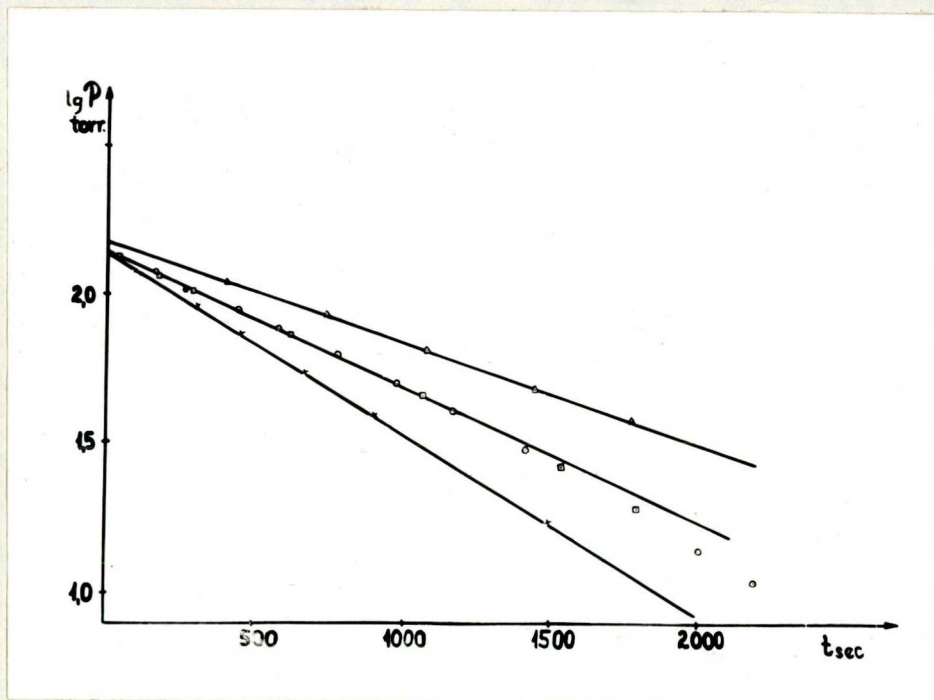
Nitrogén-monoxid jelenlétében végzett reakció termékének kromatogramja. $P_O = 140$ torr, $P_{NO} = 50$ torr, $T = 210^\circ C$

Megjegyezzük, hogy az indirekt bizonyítékok alapján nitrozó-acetaldehidként azonosított termék mennyisége a nitrogén-monoxid jelenlétében végzett kísérletek esetén erősen lecsökkent a csak etil-nitrittel végzett reakcióhoz képest.

c) Etilalkohol hatása

Az etilalkohol hatásának vizsgálatát csak mérsékelt alkohol nyomásokig tudtuk elvégezni (max. 40 torr), az alkohol alacsony tenziója miatt. Vizsgálatunk eredményeképpen az alkohol nincs hatással sem a reakció sebességére, sem a nyomásváltozás értékére. Ez a megállapításunk is egybeesik LEVY megfigyelésével.

A termékek hatását a 21. ábrán mutatjuk be összefoglalóan.



21. ábra

Reakciótermékek hatása etil-nitrit bomlására.

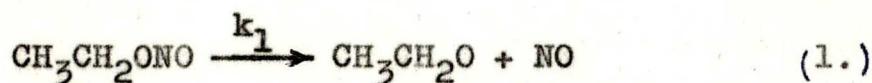
○ etil-nitrit egyedül; △ nitrogén-monoxid
□ etilalkohol; × acetaldehyd

Az etilalkohol jelenlétében és az etil-nitrittel egyedül végzett kísérletnek megfelelő egyenes valóban egybeesik, míg az acetaldehid jelenlétében végzett reakció nagyobb, a nitrogén-monoxid jelenlétében végzett reakció kisebb iránytangensű egyeneseket ad.

IV. A kísérleti eredmények értékelése.

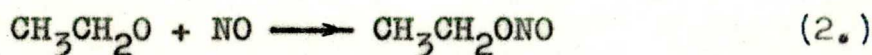
Az előzőekben vázolt kísérleti eredmények és irodalmi adatok birtokában ^{meg}kísérrelhetjük megállapítani a reakció valószínű mechanizmusát. A termékekre vonatkozóan végzett analízisek adatainak birtokában megállapíthatjuk, hogy a bomlási folyamat nem lehet egyszerű. Bár a primer bomlás minden valószínűség szerint egyértelmű, a termékek között több - eltérő termékre vezető - reakció lejátszódását kell feltételeznünk.

A reakció első lépésének az etil-nitrit molekula szét-
esését kell tekintenünk



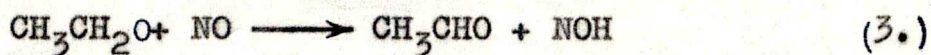
E lépés felvételének jogosságát bizonyítják a termékek között általunk is talált nagymennyiségű nitrogén-monoxid, valamint GRAY kísérletei az etoxi gyök kimutatására, a bomlást kísérő kemilumineszcencia jelenség alapján.

LEVY-nek a dietil-peroxid - nitrogén-monoxid jelenlétében történő - bomlására vonatkozóan végrehajtott kísérletei alapján jogosult felvenni az 1. reakcióval ellentétes rekombinációs folyamatot



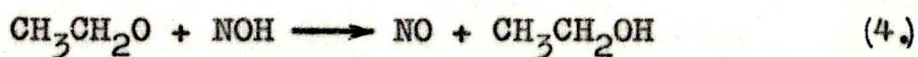
E reakciólépés felvételének jogos voltát látjuk alátámasztani a NO-nak a kísérleteink során észlelt inhibíciós hatása alapján is.

A továbbiakban, a keletkezett etoxi gyök reakcióba lép a nitrogén-monoxiddal

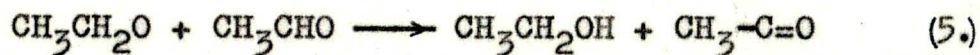


Az acetaldehid mennyiségére vonatkozóan nyert kísérleti adatok tanúsága alapján e lépés igen fontos szerepet játszik a folyamatban, ugyanakkor magyarázza a nitrogén-monoxid mennyiségének csökkenését a reakció termékeiben.

Az etilalkohol képződése az etoxi gyök és az NOH közötti reakcióban képzelhető el



LEVY szerint ez az etilalkohol képződés egyetlen utja. Az előzőekben ismertetett kísérleti eredmények alapján az acetaldehid fogyását értelmező olyan reakciólépés felvétele indokolt, amely az etilalkohol termelésének megnövekedését is értelmezi. A karbonil csoport hidrogénje leszakításának viszonylag nem jelentős aktiválási energiáját figyelembe véve a



reakció lejátszódása valószínű. A képződött karbonil gyök elvileg monomolekulás bomlást szenvedhet, vagy a rendszerben jelenlévő szabad gyökök valamelyikével léphet kölcsönhatásba.

A monomolekulás bomlás



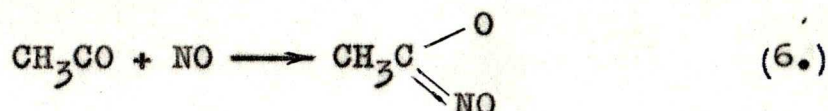
feltehetőleg nem játszik szerepet, mivel gázkromatográfiás méréseink LEVY tömegspektrográffal végzett analízisével megegyezésben sem metán, sem szén-monoxid jelenlétét nem mutatták ki

Mindkét gyök alacsony koncentrációja (és a frekvenciáté-nyező feltehetően kis értéke) alapján az sem várható, hogy



tipusu reakcióban etilacetát képződjék. A termékanalízis valóban nem mutatta e termék jelenlétét sem.

Ezzel szemben, - bár első pillanatban meglepőnek tűnhet - jogosnak látszik a



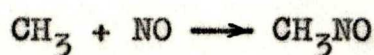
reakció felvétele. A reakció termékeinek kromatogramján, a lényegében forráspontok sorrendje szerint elválasztó szilikonolaj kolonnán végezve az analízist, minden esetben észleltünk egy, az acetaldehidnél nagyobb retenciós idővel megjelenő terméket. (Előző fejezet kromatogramjai.) E termék mennyisége erősen megnőtt külön a rendszerhez hozzáadott acetaldehid jelenlétében, mégpedig az alkohol termelésének megnövekedésével azonos mértékben, ami a (6) lépés felvételének jogosságát igazolja. Nitrogén-monoxid jelenlétében e termék mennyisége lecsökkent összhangban azzal, hogy sok nitrogén-monoxid jelenléte is ^{az} etoxi gyökök koncentrációjának csökkenéséhez vezet, s ezáltal csökkenti az (5) lépés sebességét.

A dinitrogén-oxid képződését az NOH bimolekulás reakciójában képzelhetjük el a gáztérben, vagy még inkább az edény falán



összhangban az analízis során észlelt dinitrogén-oxid és víz jelenlétével a termékben.

181 C°-on 10-50 torr nyomásokon végzett mérései alapján LEVY felveszi az 5. reakció folytatásaként a monomolekulás bomlást, majd a képződött metilgyökök és a nitrogén-monoxid reakciójában nitrometán képződését



utóbbi izomerizációja formaldoximot eredményezne



amely tovább bomlana



egyenlet szerint.

A reakció termékeiben sikerült is hidrogén-cianidot kimutatniok. Mint már rámutattunk, nem sikerült igazolniok szén-monoxid, ill. formaldehid jelenlétét, ami a CH_3CO , ill. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ bomlásából keletkezne. Mi méréseink során nem tapasztaltuk hidrogén-cianid képződését sem. Annak ellenőrzésére, hogy a rendszerben formaldoxim van e jelen, előállítottuk a vegyület éteres oldatát (tisztá állapotban nem tartható el erős polikondenzációs készsége miatt) és kromatografikusan megvizsgáltuk. A retenciós idők alapján nem találtunk a termékben formaldoximot sem. Így, ha a monomolekulás bomlás valóban lejátszódna, a reakció hőmérsékletén polikondenzációs reakció játszódna le a formaldehid, ill. a formaldoxim között. Utóbbi lehetőségét a reakció analízise anyagmérlegének hiánya, valamint a reakció edény vezetékeiben észlelt kátrányképződés valószínűsíti.

RICE és RODOWSKAS felveszik az etoxigyök reakcióját az észter molekulájával



majd a képződött gyök szétesését



Az előzőekben már utaltunk LEVY dietil-peroxid és etil-nitrit elegyének pirolizisének tett megállapítására, amely szerint az etoxi gyök nem vonja el az etil-nitrit szénatomjának hidrogénjét. A RICE-HERZFELD mechanizmus alapján joggal várható lépés elmaradását még meggyőzőbben igazolja BROMBERGER és PHILLIPS dittercier-butylperoxid és etil-nitrit elegyével végzett kísérlete, ahol csak csekély mennyiségű metán képződését tapasztalták.

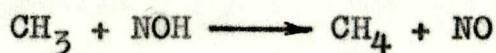
LEVY a dinitrogén-oxid keletkezett mennyiségének értelmezésére még két mellékreakció lejátszódását tételezi fel. Nitrogén-monoxid hatására a dinitrogén-oxid termelése nem nőtt meg az általa felállított mechanizmus által megkövetelt mértékben. Ezért felveszi az NOH



- egyenlet szerint - lejátszódó bomlását.

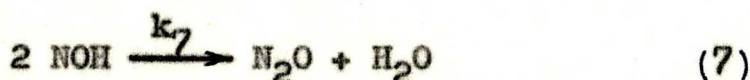
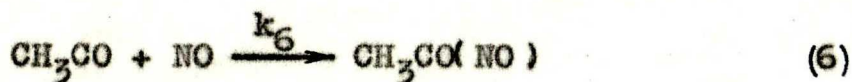
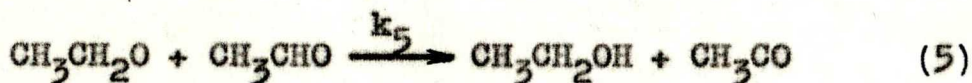
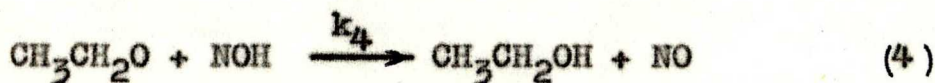
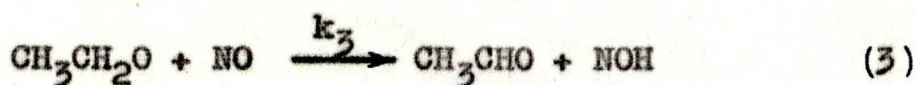
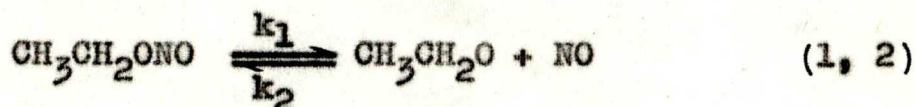
Hidrogén jelenlétét sem az ő, sem a mi analiziseink nem mutatták.

Az acetaldehid jelenlétében dinitrogén-oxid alig képződik a termékben. Ennek értelmezését LEVY a



reakcióval adja meg, ellentétben a kísérleti adatokkal, melyek nem mutatták metán jelenlétét. Így az utóbbi két reakciót nem tartjuk indokoltnak felvenni.

Ezek alapján a reakció fő vonásaiban értelmezhető az alábbi lépések felvételével



A reakcióban szereplő szabad gyökökre a kvázistacionárius gyökkoncentráció BODENSTEIN féle feltételét alkalmazva

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]}{dt} &= k_1[\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}] - k_2[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}][\text{NO}] - k_3[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}][\text{NO}] - \\ &- k_4[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}][\text{NOH}] - k_5[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{CHO}] = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}]}{dt} = k_5[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_6[\text{CH}_3\text{CO}][\text{NO}] = 0 \quad (9)$$

Az első egyenletből az etoxi gyök koncentrációja

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}] = \frac{k_1 [\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}]}{(k_2+k_3)[\text{NO}] + k_4[\text{NOH}] + k_5[\text{CH}_3\text{CHO}]} \quad (10.)$$

Az etil-nitrit bomlásának sebessége ennek figyelembevételével

$$\begin{aligned} - \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}]}{dt} &= k_1 [\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}] - k_2 [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}][\text{NO}] = \\ &= k_1 [\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}] \left\{ 1 - \frac{k_2 [\text{NO}]}{(k_2+k_3)[\text{NO}] + k_4[\text{NOH}] + k_5[\text{CH}_3\text{CHO}]} \right\} \end{aligned}$$

azaz

$$- \frac{d \ln[\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}]}{dt} = k_1 \left\{ 1 - \frac{k_2}{k_2+k_3+k_4 \frac{[\text{NOH}]}{[\text{NO}]} + k_5 \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{NO}]}} \right\} \quad (11.)$$

A kifejezésből látszik, hogy a reakció sebessége az acetaldehid és nitrogén-monoxid relatív mennyiségétől függ. A reakció előrehaladtával a zárójelben lévő tört értéke kisebb lesz és így a bruttó sebesség megnő.

A termékek mennyiségi megoszlását, valamint a sebesség megváltozását a befolyásolt reakciók esetén is értelmezni lehet az (1)-(7) egyenletek alapján.

Acetaldehid jelenlétében az (5.) és ennek következtében a (6) reakció sebessége megnő. Ez az etoxi gyökök koncentrációjának csökkenését eredményezi. A (3) reakció jelentősége kisebb lesz, ennek folytán, ami az acetaldehid, ill. a 4. és 7. reakciók sebességének csökkenése útján a dinitrogén-oxid termelésének csökkenését vonja maga után. Az etil-alkohol mennyisége az 5. lépés sebességének emelkedése foly-

tán megnő. (4.) és (5.) reakció közül feltétlenül (5.) bir nagyobb fontossággal a reakciópartnerek koncentráció viszonyai miatt.)

Az (5.) reakció sebességének megnövekedése a nitrozó-acetaldehid termelésének növekedését eredményezi egyetértésben az analizisekkel, továbbá a nitrogén mérleg jelentős hiányát.

A sebességi egyenlet sok aldehid hatására, tekintve, hogy

$$(k_2 + k_3)[\text{NO}] + k_4[\text{NOH}] \ll k_5 \text{CH}_3\text{CHO} \quad \text{azaz}$$

az egyenlőtlenség baloldala elhanyagolható,

$$-\frac{d \ln[\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}]}{dt} = k_1 \left\{ 1 - \frac{k_2[\text{NO}]}{k_5[\text{CH}_3\text{CHO}]} \right\} \quad (12)$$

alakú lesz, ami a sebesség jelentős megnövekedését jelenti 11.-hez képest.

Nitrogén-monoxid jelenlétében (2) rekombinációs folyamat sebessége megnő, ami az etoxi gyökök koncentrációjának csökkenését eredményezi. A (3) reakció sebessége nem változik meg lényegesen, mivel az etoxi gyök koncentrációcsökkenésének hatását kompenzálja a nitrogén-monoxid koncentrációjának megnövekedése. (4.) és (5.) folyamatok sebessége lecsökken s utóbbi ugyancsak csökkenti (6.) sebességét is. (7.) reakció lényegében változatlan sebességgel játszódik le.

A nitrogén-monoxid hatása a termékek mennyiségére ez esetben is a kísérleti eredményekkel megegyezésben értelmezhető. A (4.) (5.) és (6.) reakciók sebességének csökkenése miatt

csökken az alkohol és a nitrozó-acetaldehid termelése. Így az etoxi gyököket a lényegében változatlan sebességű (3.) és (7.) reakciók fogyasztják nagyobb mértékben, összhangban az acetaldehid és dinitrogén-oxid mennyiségének növekedésével.

A (11.) sebességi egyenlet nitrogén-monoxiddal befolyásolt reakció esetén

$$k_2 + k_3 \gg k_4 \frac{[\text{NOH}]}{[\text{NO}]} + k_5 \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{NO}]}$$

egyenlőtlenség fennállása folytán

$$-\frac{d \ln [\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}]}{dt} = k_1 \left\{ 1 - \frac{k_2}{k_2 + k_3} \right\} \quad (13.)$$

alakú lesz, ami értelmezi a sebesség csökkenését a befolyásolatlan reakcióhoz képest, valamint az inhibíció határértékét a nitrogén-monoxid mennyiségének növelésével. (LEVY mérései, valamint a XVII. táblázat adatai.) Természetesen (12) és (13) csak többszörös acetaldehid és nitrogén-monoxid felesleg esetén érvényes összefüggések

A befolyásolatlan és az acetaldehid jelenlétében lefolytatott reakció analízis adataiból azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a nitrogén-mérleg hiánya valószínűleg a BROMBERGER és PHILLIPS által a DTBP bomlásával kapcsolatban felvett trimetil-formaldoximhoz vezető reakcióval analóg kátrányképződési reakcióval értelmezhető, ami az észlelt nyomásváltozás értelmezését is lehetővé teszi.

Ö s s z e f o g l a l á s

Az etil-nitrit termikus bomlását vizsgáltuk 100-220 torr nyomás és 200-230 C° hőmérséklet-intervallumban. Megállapítottuk, hogy a reakció a vizsgált tartományban első rend szerint játszódik le, de a reakció rendjét a reakció termékei befolyásolják. Meghatároztuk a reakció sebességét különböző hőmérsékleteken, megállapítottuk a folyamat brutto aktiválási energiáját és akciókonstansát.

Gázkromatográfiás módszerrel meghatároztuk a reakció termékeit különböző feltételek között végrehajtott reakciók végtermékei, ill. a reakció különböző időpontjában vett minták analízisével. Megállapítottuk, hogy a primer termékek további reakciólépésekben vesznek részt. E szekunder reakciók felvételével sikerült megadni egy, a reakció rendjének a reakció során történő megváltozását is, értelmező reakciómechanizmust.

Megvizsgáltuk a termékek hatását a bomlási folyamatra. A hatás a sebesség megváltozásában és a reakció termékei relatív mennyiségének megváltozásában áll. Kimutattuk, hogy a felállított mechanizmus alapján értelmezhető a termékek mindkét hatása.

E helyen is köszönetemet fejezem ki dr.Márta Ferenc tanszékvezető docensnek, a kémiai tudományok kandidátusának, aki a téma kidolgozását számomra lehetővé tette, munkám közben hasznos tanácsaival ellátott, és az eredmények értékelésénél segítségemre volt. Köszönetemet fejezem ki továbbá Takács Lászlóné és Tranger Béláné vegyésztechnikusoknak a kísérletek és számítások során nyújtott munkájukért,

Irodalomjegyzék

1. E.W.R. STEACIE, G.T. SHAW: Proc. Roy. Soc. (London) A 146, 388
2. E.W.R. STEACIE, G.T. SHAW: J. Chem. Phys. 2, 345 (1934)
3. E.W.R. STEACIE, G.T. SHAW: J. Chem. Phys. 3, 394 (1935)
4. E.W.R. STEACIE, G.T. SHAW: Proc. Roy. Soc. (London) A 151, 685
(1935)
5. F.O. RICE, E.L. RODOWSKAS; J. Am. Chem. Soc. 57, 350 (1935)
6. E.W.R. STEACIE, D.S. CALDER; J. Chem. Phys. 4, 96 (1936)
7. E.W.R. STEACIE, S. KATZ: J. Chem. Phys. 5, 125 (1937)
8. M.W. TRAVERS: Trans. Far. Soc. 33, 1342 (1937)
9. P. GRAY: Proc. Roy. Soc. London A 221, 462 (1954)
10. F.M. POLLARD at all.: Nature, 979 (1954)
11. J.B. LEVY: J. Am. Chem. Soc. 75, 1801 (1953)
12. J.B. LEVY: J. Am. Chem. Soc. 78, 1780 (1956)
13. A.G. CARTER, M.W. TRAVERS: Proc. Roy. Soc. (London) A 148, 495
(1937)
14. C.H. PURKIS és H.W. THOMPSON: Trans. Far. Soc. 32, 1466 (1936)
15. D.G. ADLER et al.: Chem. and Ind. (1955) 1517.
16. B. BROMBERGER, L. PHILLIPS: J. Chem. Soc. (London) 1961, 5302
17. J.B. LEVY: Ind. and Eng. Chem. 48, 762 (1956)
18. L.W. WINKLER, Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 1408 (1901)
19. A. KEIMENC: Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien
Springer V. (1948) 205
20. S.W. BENSON: The Foundations of Chemical Kinetics, McGraw-Hill
Book Company, 1960, New York

