

A BENZALDEHID FOLYADÉKFÁZISBAN TÖRTÉNŐ AUTOOXIDÁCIÓJA

$\text{Co}-(\text{Ac})_2$, $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ és $\text{CoCl}_2\text{Kin}_2$

KATALIZÁTOROK JELENLÉTÉBEN

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Irta

és

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Karához

benyújtja

BOGA ENDRE

okl.vegyész

Készült

a József Attila Tudományegyetem Általános és Fizikai Kémiai
Intézetében

SZEGED

1965.



Diss. B 63



TARTALOM JEGYZÉK

BEVEZETÉS 1. old.

KISÉRLETI RÉSZ

Anyagok előállítása és tisztítása 15. "

Oxigén abszorpció mérése, kísérleti metodika . 17. "

Mérési eredmények 21. "

A BzH koncentráció hatása a reakció sebességére 21. "

A katalizátorkoncentráció hatása a reakció sebességére 29. "

A sebességi állandók meghatározása 38. "

Az aktiválási energia meghatározása 42. "

Az aktiválási entrópia meghatározása 50. "

Az inhibitorok hatása a BzH autooxidációjára 56. "

A reakció termékeire vonatkozó vizsgálatok 60. "

Spektroszkópiai vizsgálatok 60. "

Polarografikus mérések 68. "

Titrimetrikus vizsgálatok 73. "

A BzH autooxidációjánál Co^{2+} katalizátor hatására előálló határsebesség 78. "

AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE 85. "

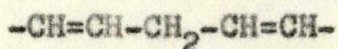
ÖSSZEFOGLALÁS 103. "

IRODALOM 105. "

B E V E Z E T É S

Az autooxidáció kifejezést a viszonylag lassú oxidációs folyamatokra alkalmazzák. Ezek a folyamatok oxigén segítségével (pl. levegő) szobahőmérsékleten és légköri nyomáson játszódhatnak le. Az autooxidációs folyamattal szembeállítható az égés magas hőmérsékleten nehezen kontrollálható feltételek mellett lejátszódó folyamata. Az autooxidáció nem korlátozódik a szerves vegyületekre. Lassú oxidáció útján lesznek a szulfitek szulfátokká, továbbá ez okozza a szulfidekből való kénkiválást. A fémek oxigén hatására történő korróziója szintén tipikus autooxidáció.

A szerves vegyületek autooxidációja gyakorlati szempontból nagy fontosságú. Az oxigén oxidáló hatása okozza az éhtő zsírok és olajok hosszabb tárolásukkor fellépő megromlását, avasodását, a plastik és gumi-árúk tönkremenését, a szénhidrogénolajok kellemetlen üledékét, a kenőolajok lebomlását. Ezeknek az oxidációknak nemcsak a hátrányuk ismert: a légzés folyamata biokémiai autooxidáció, ami gyors energiamozgatást tesz lehetővé. Nagyon fontos terület a festékipar "száradó" olajai, mint az autooxidáció jellegzetes példája. Ezek telítetlen szénhidrogéneket tartalmaznak



I.

és ezek a csoportok az autooxidáció során polimerizálódnak: a festék "megszárad".

Régóta ismert, hogy az autooxidációs folyamatok lejátszódását a fény és néhány katalizátor igen kis mennyisége

elősegíti. Ilyen katalizátorok az egyes oxidok, mint a Kiesel-gél, szilikátgél, Al_2O_3 és bentonit, valamint olyan nehézfém-sók, amelyek apoláros közegben oldhatók. Ilyenek a réz-, kobalt-, mangán és ólomsztearátok. Katalizátorként viselkednek még a különböző peroxid vegyületek /1/.

Lehetséges az autooxidáció folyamatát erősen késleltetni, sőt megakadályozni néhány szerves vegyület - alkoholok, fenolok és aminok - nyomnyi mennyiségével is. Ezek a természetes növényi és állati termékekben fordulnak elő, mint védőanyagok /2/.

Mint hogy az oxigénmolekula az elektronelrendezése miatt biradikális szerkezetű

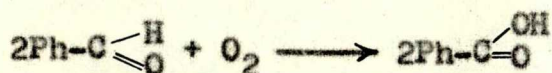


II.

ezért ezen folyamatok többsége szabadgyökök részvételével lejátszódó láncreakció. Ezeknek a reakcióknak a szerves peroxidok általánosan egyik közti- vagy éppen végtermékei, amint ezt analitikai vizsgálatok is mutatják.

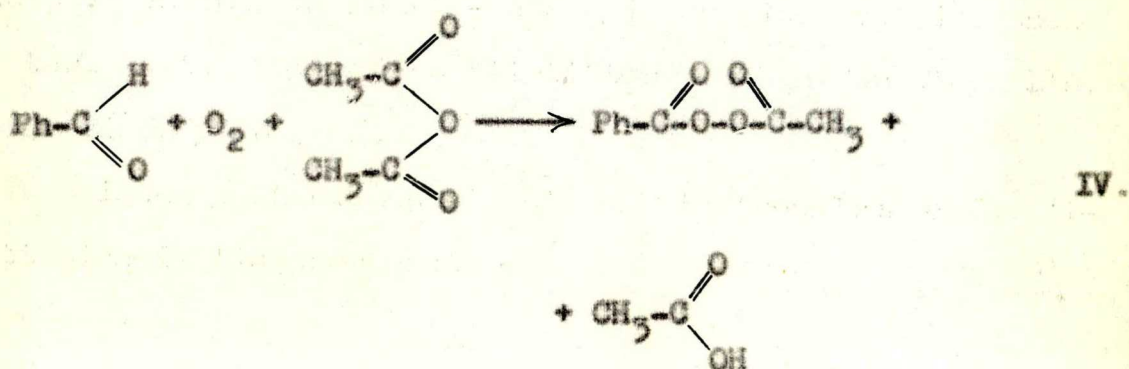
Az autooxidációs folyamatokkal kapcsolatban leggyakrabban tanulmányozott modellvegyületek az olefinek, alkilált aromás szénhidrogének, éterek, aldehidek.

Az aldehidek autooxidációjára igen jó példa a benzaldehid benzooesavvá való átalakulása.

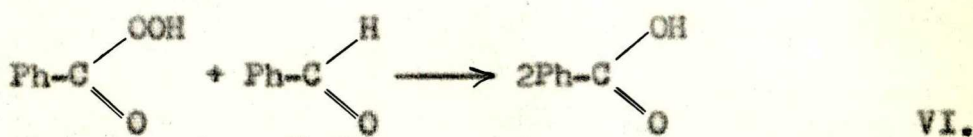
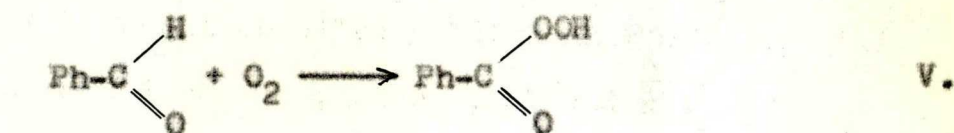


III.

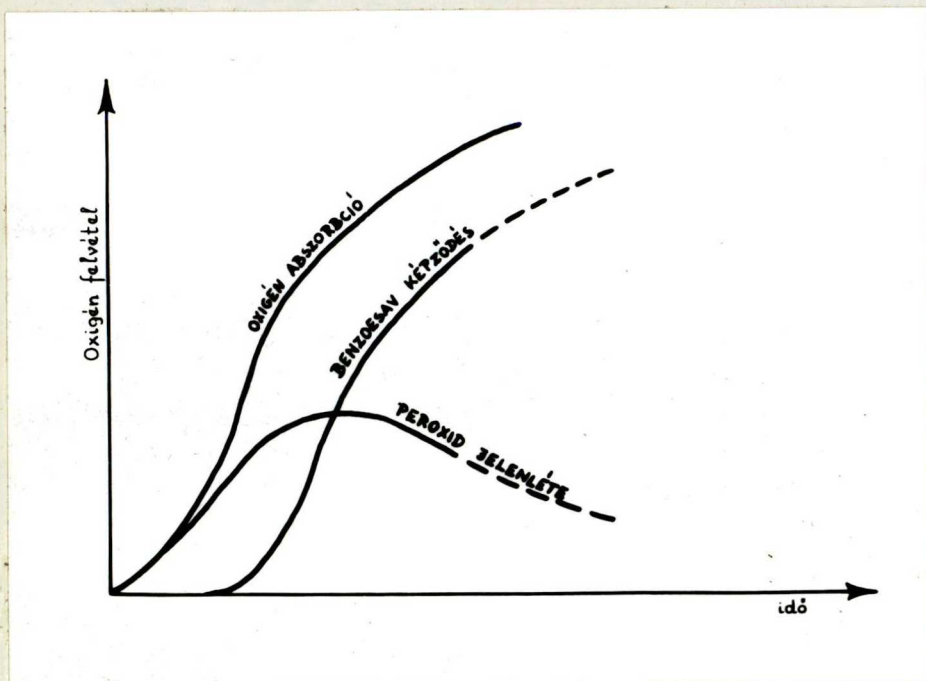
Ezt a folyamatot WOHLER és LIEBIG már 1832-ben megfigyelték /3/. Pontosan leírták a levegő hatására történő oxidációt és megállapították, hogy a reakciót a fény gyorsítja. Azt is megfigyelték, hogy a frissen oxidálódott benzaldehid oldata igen erős oxidatív hatású, továbbá ecetsavanhidrid jelenlétében kétszerannyi oxigén fogy és termékként benzoylacetilperoxid és ecetsav keletkezik /4/.



Ennek alapján feltételezhető volt, hogy III. reakció nem egy lépéses folyamat és 1900-ban BAEYER és VILLIGER /5/ ki is mutatta, hogy a redukció közti terméke a benzoylperox. V.



A VI. lépés egy poláris viszonylag gyors reakció, amelyet a benzoészav katalizál /6/. A relatív koncentrációviszonyokat az 1. ábra mutatja

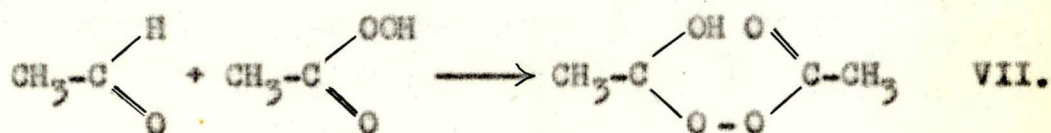


1. ábra. A benzaldehid autooxidációja

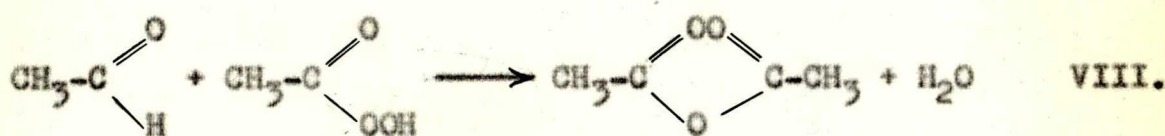
Az ecetsavanhidrid jelenlétében a köztitermék sav acetileződik (IV.) és termékként diacetilperoxid keletkezik, amely csak nagyon lassan reagál a benzaldehiddel /7/. A diacetilperoxid képződése kvantitatív különösen ha nátrium-acetát is van jelen, mert ez katalizálja az acetilezést /8/. Az oxigénfogyasztási görbe alakja - szintén az 1. ábrán látható - egy öngyorsuló folyamatra utal, amely sajátság leg több autooxidációs folyamatra jellemző. Az öngyorsulás oka

a peroxidok képződése, amelyek ezekben a folyamatokban lánc-iniciátorok szerepét játsszák.

Az aldehidek autooxidációja igen könnyen lejátsszódik, a köztiterméként keletkező persavakat azonban ritkán izolálták, pedig, mint az előbb láttuk, ezek diacálperoxiddá való átalakítás útján könnyen stabilizálhatók. Az acetaldehid oxidációja esetében különféle peroxidokat észleltek /9, 10/, amelyek a következő reakcióból eredhetnek

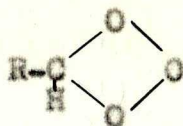


Az acetaldehid autooxidációjának végtermékei rendszerint savak, amelyek valószínűleg a VII. reakció termékének poláris átrendeződésével képződnek. Alacsony hőmérsékleten a brutto reakció iránya más és ez az ecetsavanhidrid ipari gyártását teszi lehetővé /11/.



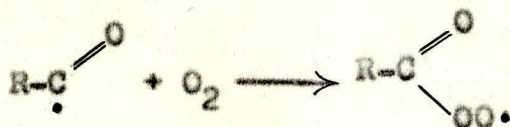
Ha az aldehidek autooxidációjánál magasabb hőmérsékletet alkalmazunk, akkor a dekarboxilező hatás dominál, különösen α -helyzetben elágazott szénláncú aldehideknél. Így pl. a 2-metil-pentanal esetében 20% n-pentant, 32% szén-monoxidot és csak 10% savat nyertek, ha 80°-on a reakcióelegyen oxigént buborékolttak át fémkatalizátor jelenlétében /12/.

1920-as évek kinetikai vizsgálatai arról számoltak be, hogy az aldehidek autooxidációját bizonyos nehézfémek igen kis mennyiségben is meggyorsítják és inhibíálják olyan anyagok, mint a hidrokinon vagy az α -naftol. BÄCKSTRÖM kimutatta, hogy a fotokémiai iniciálás esetén a kvantumhasznosítási tényező értéke 10000-15000 /13/. Azt találták továbbá, hogy az autooxidálódó benzaldehid olyan reaktív anyagot tartalmaz, amely az antracént és a széntetrakloridot is oxidálja /15/, amely vegyületek egyébként stabilak a perbenzoesav oxidáló hatásával szemben. Ezen adatok egyre inkább az autooxidáció gyökláncreakció jellege mellett szolgáltattak tanubizonyyságot. Noha a peroxid képződéséhez vezető reakciót úgy fogták fel, ^{mint} egy egy láncfolyamatot, mégis a helyes gyökláncreakció-elmélet kifejlődését két elképzelés gátolta. Az egyik egy olyan energialánc feltételezése volt, amelyben az inhibitorok a forró molekulákat dezaktiválják, a másik pedig egy átmeneti intermedier moloxid feltételezése, amelyet a reakció reaktív termékének tekintettek /16/

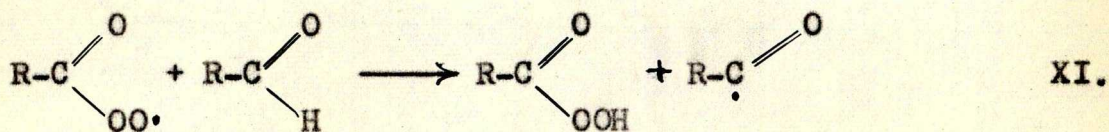


IX.

1934-ben BÄCKSTRÖM /17/ a gyökláncfolyamatra a következő láncvivő lépéseket tétélezte fel:

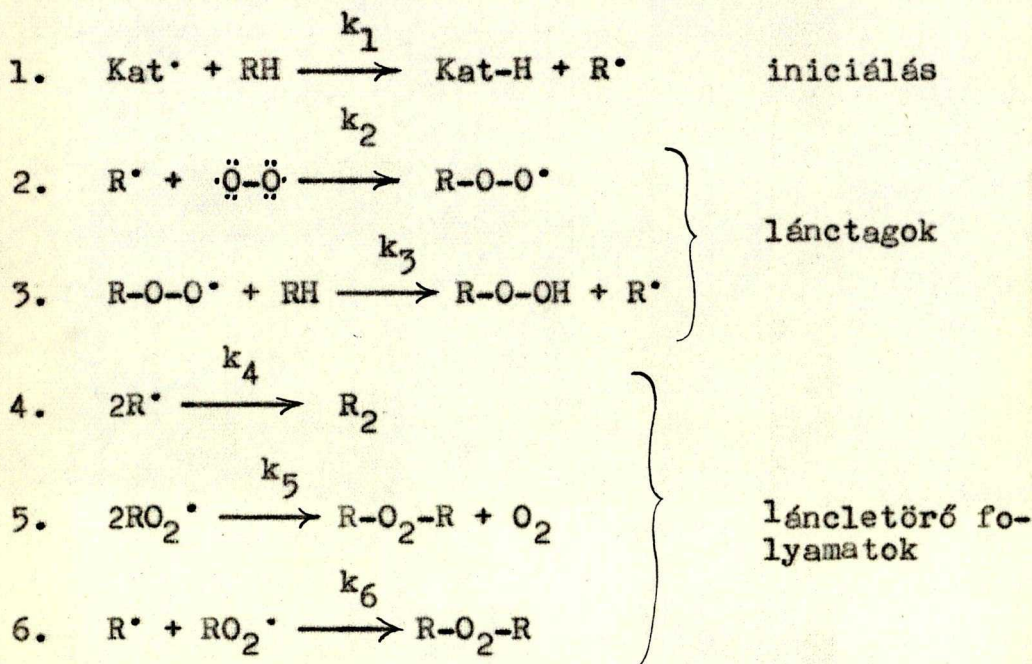


X.



amelyet azóta is általánosan elfogadnak.

A teljes BÄCKSTRÖM-szerinti séma a következő:



ahol az R-H a kiindulási anyag és a Kat. egy adott folyamatot katalizáló szabad gyök.

Abban az esetben, ha a reakció sebessége közel állandó, akkor az új R[•] gyököket képező 1. iniciálási és 3. láncvivő reakció sebessége egyenlő az R[•] és RO₂[•] gyökök inaktiválódását előidéző 4. 5. és 6. láncletörő lépések sebességével.

Ezen feltételek mellett az autooxidálódó R-H anyag által történő oxigénfelvétel sebessége a következő egyenlettel írható le:

$$-\frac{\partial O_2}{\partial t} = \frac{k_1^{\frac{1}{2}} [Kat]^{\frac{1}{2}} \cdot k_2 [O_2] \cdot k_3 [R-H]}{2 \{ k_3^2 k_4 [R-H]^2 + k_2 k_3 k_6 [R-H] \cdot [O_2] + k_2^2 k_5 [O_2]^2 \}^{\frac{1}{2}}} \quad \text{XII.}$$

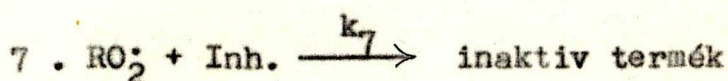
Nagyon sok anyag oxidációjának részletes kinetikai vizsgálata azt mutatta, hogy a (XII). egyenlet az esetek nagy részében érvényes /18/. A tapasztalat szerint k_2 a legtöbb esetben egyenlő k_3 -al, kivéve nagyon alacsony oxigénnyomás tartományát, továbbá, hogy a reagáló rendszerben az $ROO^\bullet$ gyök az uralkodó és ezért a láncvégződés főleg az 5. reakcióban megy végbe. Így a sebességi egyenlet a következő egyszerűbb alakban írható fel:

$$-\frac{\partial O_2}{\partial t} = \left\{ \frac{k_1}{k_5} [Kat] \right\}^{\frac{1}{2}} \cdot k_3 [R-H] \quad \text{XIII.}$$

Az R-H-val jelzett anyag első rendje azt jelenti, hogy az oxigénfogyás sebességét elsősorban az R-H (vagy $ROO_2^\bullet$) molekulának egy gyökkel való reakciója szabja meg. A Kat-al jelölt $\frac{1}{2}$ -rendűsége pedig arra utal, hogy a lánc két gyök pusztulásával oly módon fejeződik be, hogy rekombinálnak vagy diszproporcionálnak. A gyökmechanizmust bizonyítja az inhibitorok hatása is. Egyes szerves vegyületek, mint a fenolok, aromás aminok, kinonok és sok természetes vegyület, mint a flavonok, amelyek növényi olajokban találhatók, inhibitorokként viselkednek. Ezek az $R^\bullet$ vagy $RO_2^\bullet$ aktív gyökök koncentrációját oly mértékben lecsökkentik, hogy a 2. és 3. lépések gyakorlatilag elhanyagolhatókká válnak.

Az inhibitorok eme hatását sematikusán a következőképpen

lehet feltüntetni:



amikor is az oxidáció sebességét a következő egyenlet adja meg:

$$-\frac{\partial \text{O}_2}{\partial t} = \frac{k_1 [\text{Kat}^\cdot] k_3 [\text{R-H}]}{k_7} \quad \text{XIV.}$$

Az inhibiált reakció tehát a $\text{Kat}^\cdot$ -ra nézve elsőrendű, minthogy az aktív gyökök az inhibitorral való reakció során elpusztulnak.

A szerves vegyületek autooxidációjának primér katalizációja még mindig nem eléggé tisztázott. Ezt ugyanis valamely idegen anyag oly kis mennyisége is okozhatja, amely gyakorlatilag kimutathatatlan. COOPER és MELVILLE /19/ az igen gondosan tisztított n-dekanal autooxidációjának kinetikai vizsgálatával kapcsolatban kimutatta, hogy fény távollétében a reakciósebesség a következő egyenlettel adható meg:

$$-\frac{\partial \text{O}_2}{\partial t} = k' [\text{R-CHO}]^{\frac{3}{2}} [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{XV.}$$

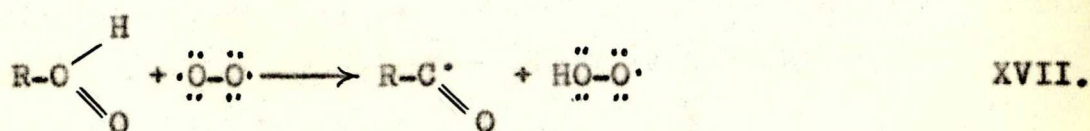
de ha a reakciót fotokémiaailag iniciálták, akkor a következő egyenletet kapták:

$$-\frac{\partial \text{O}_2}{\partial t} = k'' [\text{R-CHO}] [\text{I}]^{\frac{1}{2}} \quad \text{XVI.}$$

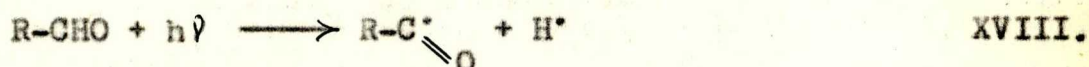
ahol I a fény intenzitása.

Ebből a kísérleti megfigyelésből arra következtettek, hogy sötétben le kell játszódnia egy O_2 molekulával való köz-

vetlen reakciónak:

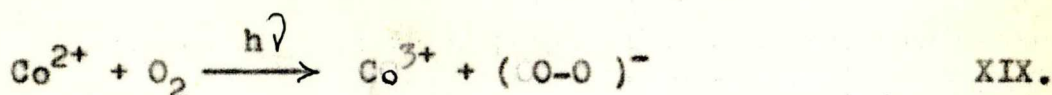


míg besugárzás hatására fotokémiai homolízis következhet be:



Az $\text{R}-\text{CO}\cdot$ gyökök mindkét esetben láncvivő centrumok a 2. reakció szerint. COOPER és MELVILLE feltételezte, hogy a $\text{HO}_2\cdot$ és $\text{H}\cdot$ gyökök a reakcióedény falán semmisülnek meg.

Több szerzőnél szerepel az a feltételezés, hogy az oxigén és a reakcióedény fala közt elektronvándorlás játszódhat le. Ez az eset különösen könnyen előállhat fémtartozékokkal, vagy olyan üvegek alkalmazása esetén, amelyek változó vegyértékű fémek, mint pl. mangán, vas, kobalt ionjainak nyomait tartalmazza, fény jelenlétében ekkor a következő reakció játszódhat le:



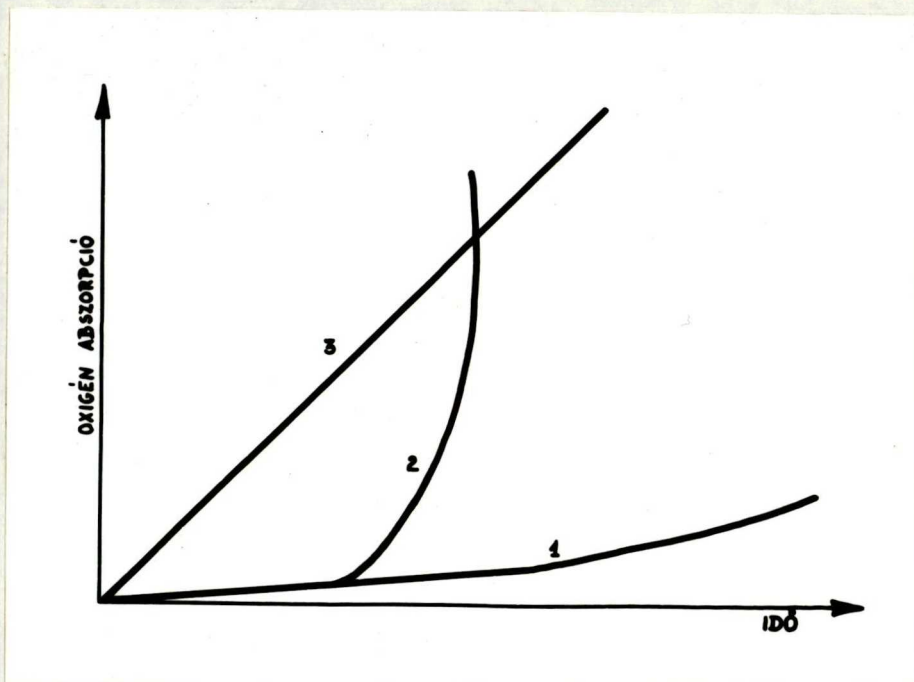
Ha egyszer az aktív gyökök létrejöttek, akkor a 2. és 3. reakciók már lejátszódhatnak. Így lehetőség nyílik a lánc beindulására. A termikus homolízis újra $\text{RO}\cdot$ és $\text{HO}\cdot$ gyököket adhat, hidrogénelvonással mindkettő új láncreakciót kezdhet az 1. reakció szerint. Tehát a leggondosabban tisztított szerves

molekula esetében is fellep az autokatalízis, az $RO\cdot$ és $HO\cdot$ gyökök képződése megy végbe mindaddig, míg a hidroperoxid elbomlásának sebessége el nem éri a lánctörési folyamatok sebességét.

Kimutatták, hogy olefin rendszerekben a hidroperoxid elbomlásának sebessége arányos $[ROOH]^2$ -ével, kivéve nagyon alacsony peroxidkoncentrációkat /20/.

Azonban, ha változó vegyértékű fémek ionjai, mint a vas, kobalt, mangán és réz vannak jelen, akkor ezek erőteljesen elősegítik a peroxid bomlását, következésképpen az olyan autooxidációs folyamat aktiv katalízisét, amelyek már tartalmaznak peroxid nyomokat.

A 2. ábra mutatja be szemantikusan egy tipikus telítetlen vegyület autooxidációjának lefutását.



2. ábra. Olefinek autooxidációja

a./ katalizátor nélkül (a hidroperoxid azonban lassan felhalmozódik): 1-es görbe

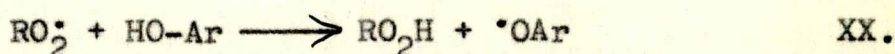
b./ peroxid hozzáadásával pl. benzoilperoxid: 3-as görbe

c./ változó vegyértékű fémek jelenlétében: 2-es görbe.

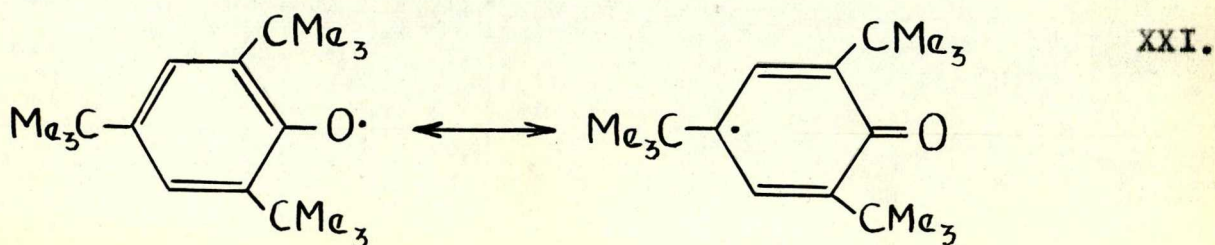
Az inhibitorok a láncvivő gyökökkel lépnek reakcióba, azokat valamilyen módon kivonják a rendszerből, amelynek következményeként a reakció sebessége nagymértékben lecsökken, sőt gyakran a reakció meg is áll. Ilyen inhibitor pl. a fenol. Az inhibitor hatékonysága természetesen függ az oxidálódó R-H szubsztrát szerkezetétől is. Ugyanis más a fenolnak, mint inhibitornak a hatása a telítetlen növényi olajok autooxidációja esetében, és más az ásványi olajok autooxidációjánál.

Általában egy inhibitor hatásossága függ azoknak a gyököknek a stabilitásától, amelyek az inhibitor molekulákból képződnek.

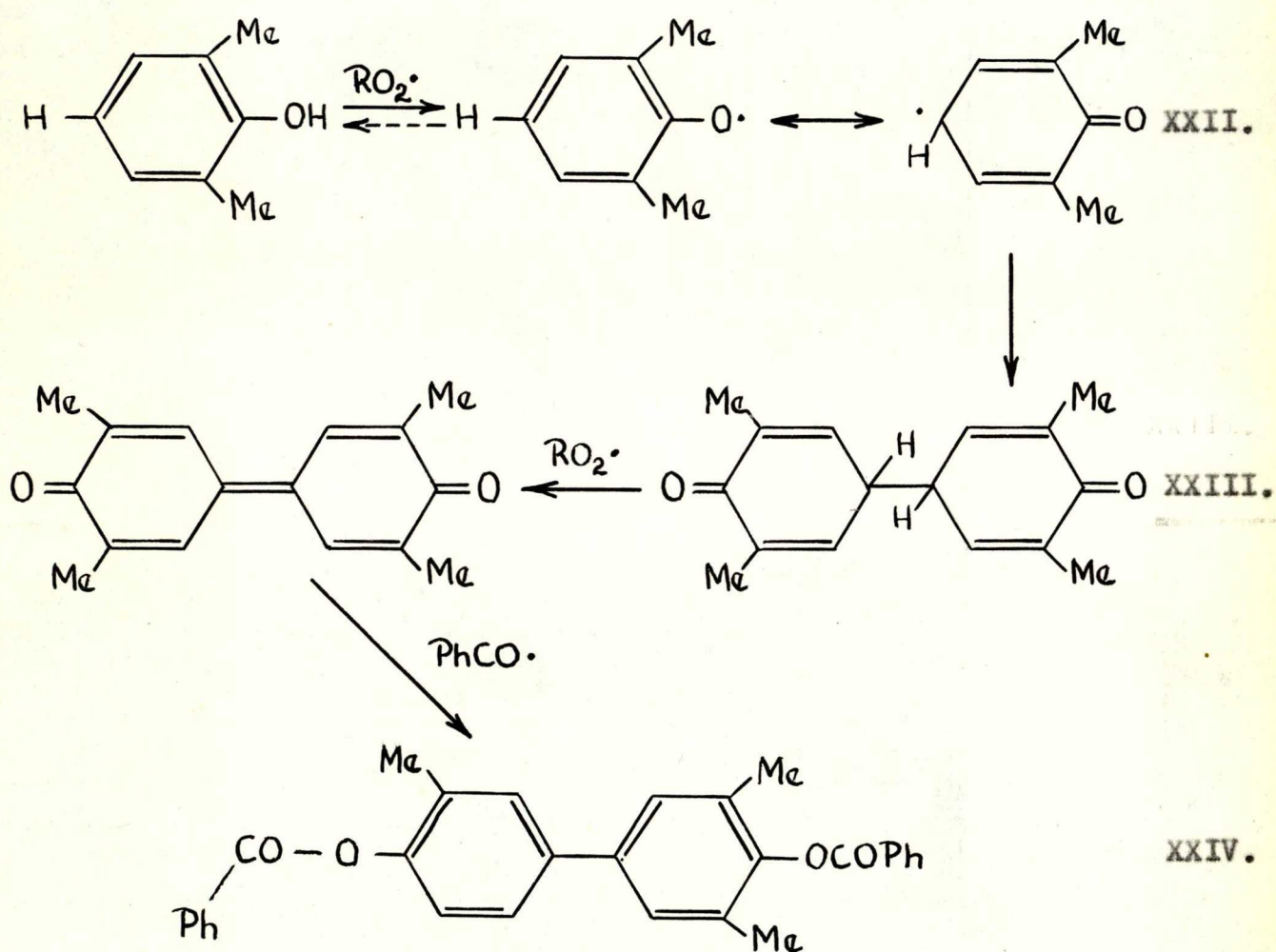
A fenolok pl. a peroxi gyököket redukálják:



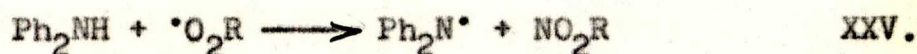
A legnagyobb hatású inhibitorok a 2,4,6-trialkilált vegyületek, amelyek mezomer ariloxi ($\cdot\text{OAr}$) vegyületeket adnak. Ez elég hosszú életű ahhoz, hogy elektron-spin-rezonancia spektroszkópiával vizsgálható legyen. Nagyon széleskörűen használatos inhibitor a 2,4,6-tri-t-butil-fenol, amely egy nagyon stabil gyököt ad



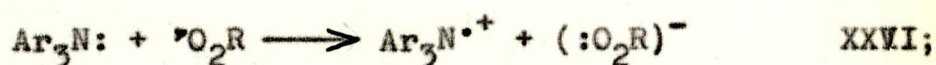
Még inkább hatékonyabb a 4-metil-2,6-di-t-butil-fenol, amely több láncvivő gyököt ($RO_2^\cdot$ és $R^\cdot$) tud semlegesíteni azáltal, hogy ezekkel való reakciója során belőle egy egész sorozat láncmegállító gyök és molekula keletkezik. Ilyen a 2,6-dimetil-fenol is. A benzaldehid esetében a következő egymás után következő reakciók révén fejti ki inhibíciós hatását [21, 22, 23/:



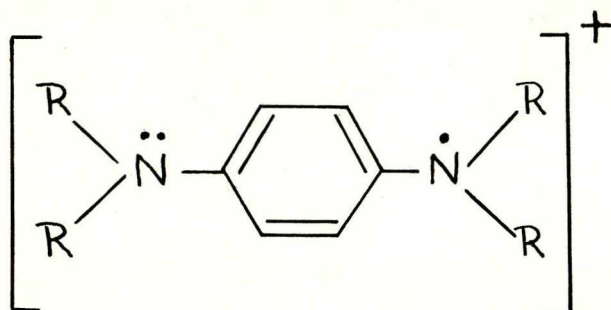
A primér és szekunder aromás aminok szintén jó inhibitorai az autooxidációs folyamatoknak. Ezekből stabil aril-amino gyökök keletkeznek a következő reakció szerint:



A tercier aromás aminok és részben a para-ditercier aminok szintén kitűnő inhibitorok. A kenő és transzformátor olajok auto-oxidálódása ellen használják. Ezeknél az inhibíciós folyamat elektronvándorlással kell, hogy járjon /24., 25., 26/. Az oxidálódásuk eredménye a Würster sókhoz hasonló gyökion:



míg egy Würster só szerkezete a következő:



XXVII.

K I S É R L E T I R É S Z

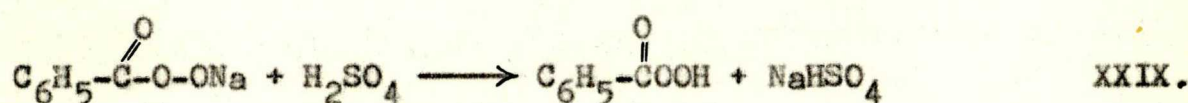
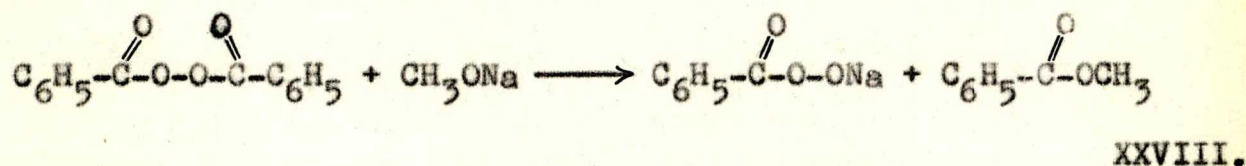
Anyagok

Az oxigént közvetlenül oxigénbombából vettem és foszfor-pentoxidos horzsakővel ellátott szűrőn vezettem az oxigénabszorpciós készülékbe, hogy a gázt az esetleges víznyomoktól mentesítsem.

Az ecetsavval, mint oldószerrel szemben támasztott követelmény az volt, hogy vizet és könnyen oxidálódó anyagokat ne tartalmazzon. Az "Erdőkémia" 99%-os p.a. minőségű "krómsaválló" ecetsavát használtam. Víztartalmát ecetsavanhidriddel ("Reanal" p.a.) két óra hosszat tartó forralással reagáltattam el, majd az ecetsav forráspontján ledesztilláltam. KARL FISCHER módszerrel /27/ vizsgáltam meg, hogy a desztillátum tartalmaz-e még vizet. E meghatározás szerint a víztartalom 0,001% alatt volt.

A benzaldehyd p.a. minőségű "Reanal" készítmény volt. A perbenzoesav és benzoesav nyomoktól a következőképpen tisztítottam meg: frissen izzított K_2CO_3 -on forraltam egy óra hosszat, amikor is az esetleges víznyomok megkötődtek. Majd N_2 atmoszféra alatt ledesztilláltam. A főpárlatot $179-180^\circ C$ közt szedtem. A desztillálást ugyanilyen módon még egyszer megismételtem. Az összegyűjtött főpárlatot sötét papírral takart csiszoltdugós edényben N_2 atmoszféra alatt tartottam.

A perbenzoesavat dibenzoilperoxidból állítottam elő /28/
a következő reakciólépésekkel:



A XXVIII. reakciót kloroformban játszottam le és a XXIX. reakció szerint vizes fázisból felszabadított perbenzoesavat szintén kloroformmal extraháltam. A hőmérséklet mindvégig 0°C körül volt. Az így nyert perbenzoesavat hideg helyen, sötétben, kloroformos oldat alakjában tároltam.

A $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (B.D.H. p.a.) tisztítása kétszeri vizes ecetsavból való átkristályosítással történt. Vizmentes $\text{Co}(\text{Ac})_2$ -ot úgy nyertem, hogy vákuumexikkátorban 100°C -on súlyállandóságig hevitettem. A kapott vizmentes sót foszforpentoxidos exikkátorban tároltam.

A $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ -komplex sót PERCIVAL és WARDLAW szerint /29/ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ból (B.D.H. p.a.) állítottam elő. A $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -t 140°C -on vákuumban kristályvizenittem. Sósavgázzal telített alkoholban feloldottam, majd kinolin hozzáadásával levált kék csapadék formájában a kívánt $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ -komplex só. Forró alkoholból annyiszor kristályosítottam át, míg az olvadáspontja 170°C nem lett.

A $\text{CoCl}_2\text{Kin}_2$ komplex söt abszolút alkoholban oldott vízmentes CoCl_2 és kinolin egyesítésével nyertem. A tisztítása szintén alkoholból történő átkristályosítással történt /30/.

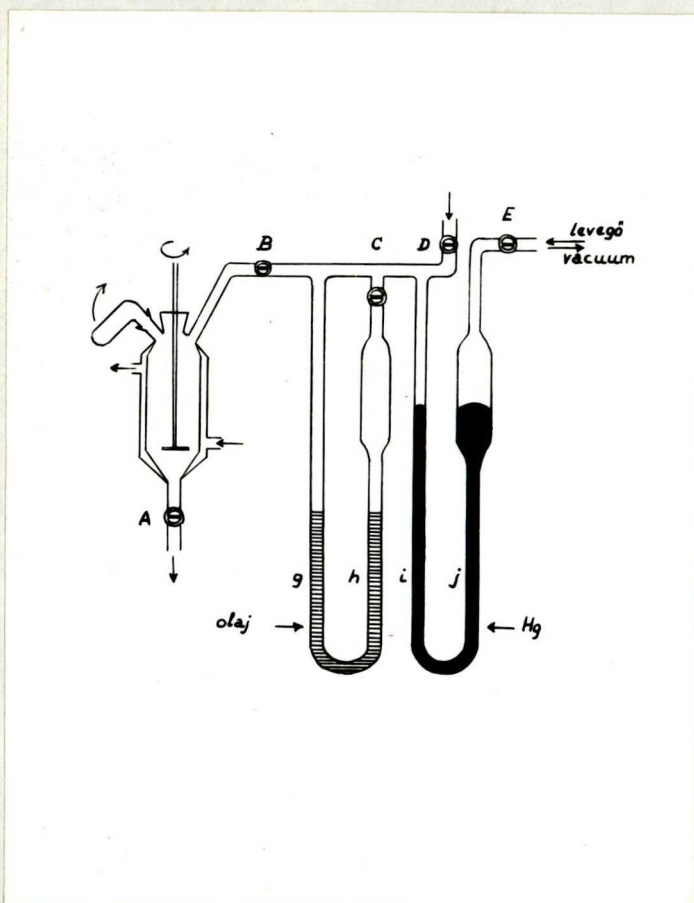
A felhasznált benzoesav p.a. "Reanal" készítmény volt.

A vízmentes nátrium-acetát B.D.H. p.a. vegyszer volt.

Az abszolút acetont a "Reanal" gyár p.a. termékéből nyertem. Izzított K_2CO_3 -on és KMnO_4 -on 8 óra hosszáig forraltam, majd forráspontján ledesztilláltam. Így víz- és könnyen oxidálódó termékektől mentes oldószert kaptam.

Az oxigénabszorpció mérése

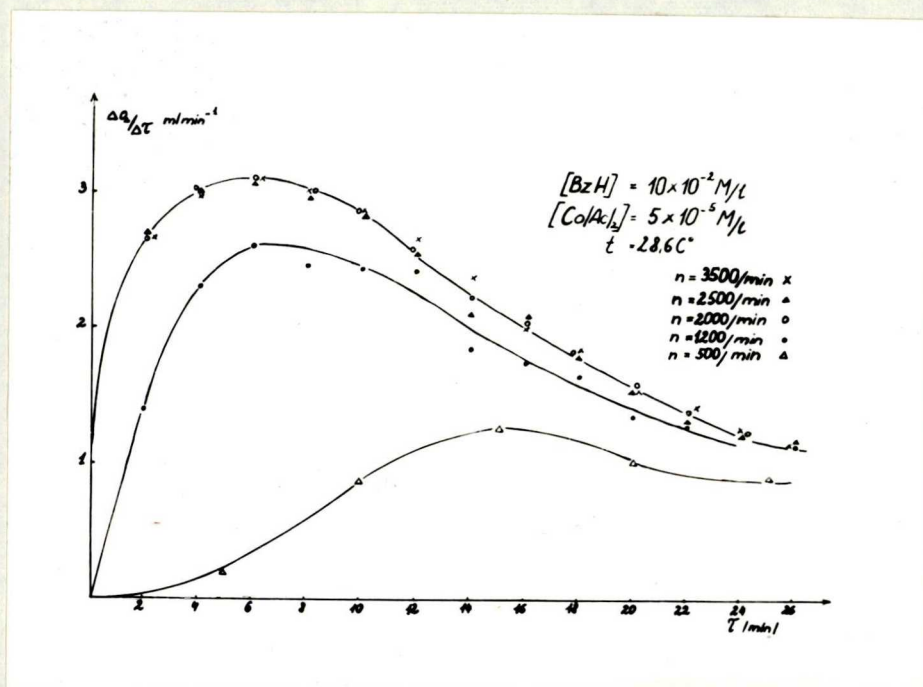
A készüléket a 3. ábra mutatja /31/:



3. ábra. Oxigénabszorpciós készülék

A reakcióedény egy pyrex üvegből készült 100 ml térfogatú kettősfalú köpennyel ellátott edény volt, a köpenyben egy termosztátból cirkuláltatott temperált folyadék (viz) keringett. A hőmérséklet változása nem haladta meg a $\pm 0,1^\circ\text{C}$ -ot. A köpenybe épített hőmérővel lehetett ellenőrizni a reakcióedény tényleges hőmérsékletét.

Keveréssel gondoskodtam arról, hogy az oxigéngáz és a reakcióelegy közti reakciósebességet ne a diffúzió határozza meg. A keverőtök és a keverőszár üvegből készült, polírozott felületű volt. A felületek kenését szilikon-olajjal végeztem. A keverő villanymotor fordulatszámát reosztáttal szabályoztam. A 4. ábra mutatja a reakciósebesség változását a fordulatszám függvényében.



4. ábra

Azt tapasztaltam, hogy $n = 2000$ ford/perc értéken felül a növekvő fordulatszámmal már nem változik a reakció sebessége. Az ábrán ugyanazon görbére esnek az $n = 2000$ ford/perc-nél, az $n = 2500$ ford/perc-nél és az $n = 3500$ ford/perc-nél mért sebességek. A reakciókat általában $n = 3000 - 3500$ ford/perc keverési sebesség mellett folytattam le.

Az oxigén abszorpció mérését a következőképpen végeztem:

a mérés megkezdése előtt alaposan átszellőztettem oxigéngázzal a készüléket: D, C, B és A csapokat kinyitottam és néhány percig oxigént áramoltattam, amely a D csapnál lépett be. Majd a reakcióedény felső részénél lévő tubust levettem és A csapot elzárva tovább öblítettem a reakcióedényt. Az állandó oxigénáramoltatás közben E kétállású csappal az "i" szárban lévő higany szintjét egy alsó szintre szivattam vákuum-pumpával. Az "i" szár egy 0,05 ml-es beosztású 50 ml-es buretta volt.

Ekkor elzártam a D csapot. A megfelelő térfogatú katalizátor-oldatot a reakcióedénybe töltöttem és a keverést megindítottam.

A benzaldehidet a 2 ml térfogatú oldaltubusba pipettáztam. A pipettát és az oldaltubust előzőleg nitrogéngázzal öblítettem át. Elzártam a C csapot és az oldaltubus elfordításával a reakcióedénybe öntöttem a benzaldehidet. Egyidejűleg a stoppert is elindítottam. Az oxigénabszorpció következtében nyomáscsökkenés következett be. Ezt jelezte "g" és "h" szárban lévő α -Br-naftalin-olaj nivóváltozása: a "g" szárban emelkedett az olajszint. Egy bizonyos ideig fogyott oxigénmennyiséget az "i" szárban lévő higanynivó fokozatos eme-

lésével mértem meg. Az E csap megfelelő oldalra történő elfordításával levegő engedhető be, amelynek hatására emelkedni fog az "i" bürettában lévő higanyszint. Ezt addig engedtem fel, míg a "g-h" olajmanométerben az olaj eredeti helyzetébe vissza nem állt. Ekkor helyreállt az eredeti nyomás. A stopperen eddig eltelt idő és a higanybürettán leolvasható nivókülönbség adta milliliterekben az abszorbeált oxigénmennyiséget.

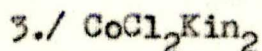
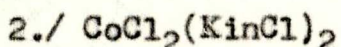
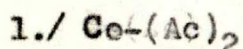
Ha egyszer az olajnivót eredeti helyzetébe állítottam, "nulláztam", akkor a B csapot elzártam. Az E csapon át most szivattva a higanyt, egy alsó szintre hoztam "i" szárban a nivót. Ekkor "g" szárban ismét felemelkedett az olajszint. Ezt D csap kinyitásával - oxigéngáz beengedésével - újra nullázta, majd D csapot elzárva kinyithattam a B csapot. Ezzel pótoltam a készülékből abszorbeált oxigén mennyiségét. A következő mérés újra E csap nyitásával kezdődött, mikor az "i" szárban lévő higanyszintet fokozatosan emeltem, stb.

A reakció befejezése után - amikor már gyakorlatilag nincs oxigénfogyasztás - elzártam B csapot, kiemeltem az oldal-tubust és A csapon kiengedtem a reakcióelegyet. A következő reakcióra a készüléket úgy készítettem elő, hogy abszolút acetonnal kétszer kimostam, kiszáritottam és a már leírt módon oxigénnel átöblítettem.

Ezeket az eljárásokat minden reakciónál ugyanúgy pontosan betartottam és így reprodukálható eredményeket nyertem a mérések során. A benzaldehid koncentrációt 16×10^{-2} M - 4×10^{-2} M intervallumban, míg a Co^{2+} koncentrációt $1,19 \times 10^{-5}$ M - $23,4 \times 10^{-5}$ M közt változtattam.

Mérési eredmények

Munkám során a benzaldehid autooxidációját vizsgáltam. (A továbbiakban a C_6H_5CO - csoportot Bz-vel jelölöm) A katalizátorok a következők voltak.



A jégcetire mint oldószerre azért esett a választás, mert ez jó oldószerül bizonyult mind az apoláros BzH számára, mind az igen poláros kobaltsók számára.

Méréseim először az autooxidáció sebességi egyenletének megállapítására vonatkoztak. Az oxigénfogyás sebessége a következő egyenlettel jellemezhető

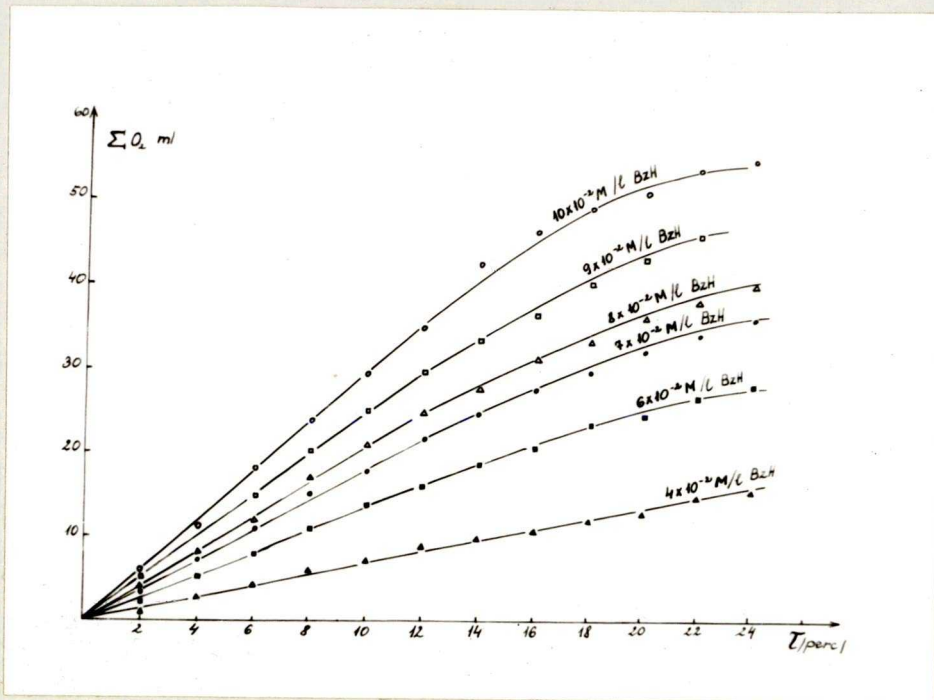
$$-\frac{dO_2}{d\tau} = k [BzH]^{n_1} [katalizátor]^{n_2}$$

Feladatul tűztem ki külön-külön mindhárom katalizátor esetében a BzH-ra vonatkozó n_1 és a katalizátorra vonatkozó n_2 részrend, valamint k sebességi állandó meghatározását.

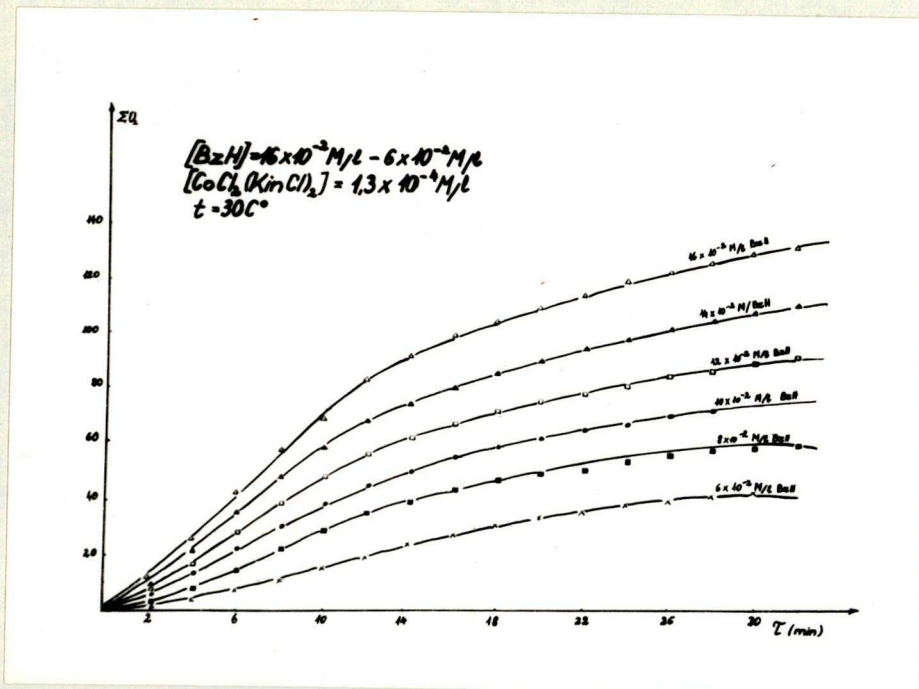
BzH n_1 részrendűségének meghatározása:

Erre vonatkozó méréseim $Co(Ac)_2$ katalizátor jelenlétében az 5. ábrán látható. A fogyott oxigén egy adott időpillanatban annál nagyobb, minél nagyobb a kezdeti BzH koncentráció.

A $CoCl_2(KinCl)_2$ komplexnek a BzH autooxidációjára gyakorolt katalitikus hatását a 6. ábra mutatja, amely állandó katalizátorkoncentráció mellett az össz-oxigénfogyást ábrázolja az idő függvényében különböző kezdeti BzH koncentrációk esetében.

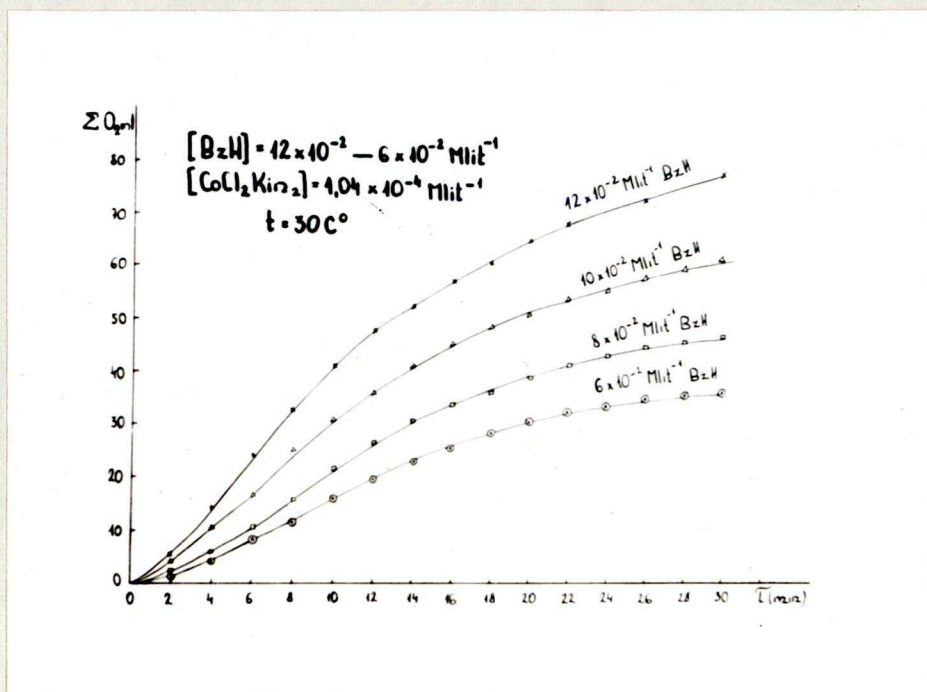


5. ábra. A fogyott oxigén időbeni változása 50 ml oldatban. A $\text{Co}-(\text{Ac})_2 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M/l}$; $t = 28,6^\circ \text{C}$



6. ábra. A fogyott oxigén időbeni változása 50 ml oldatban

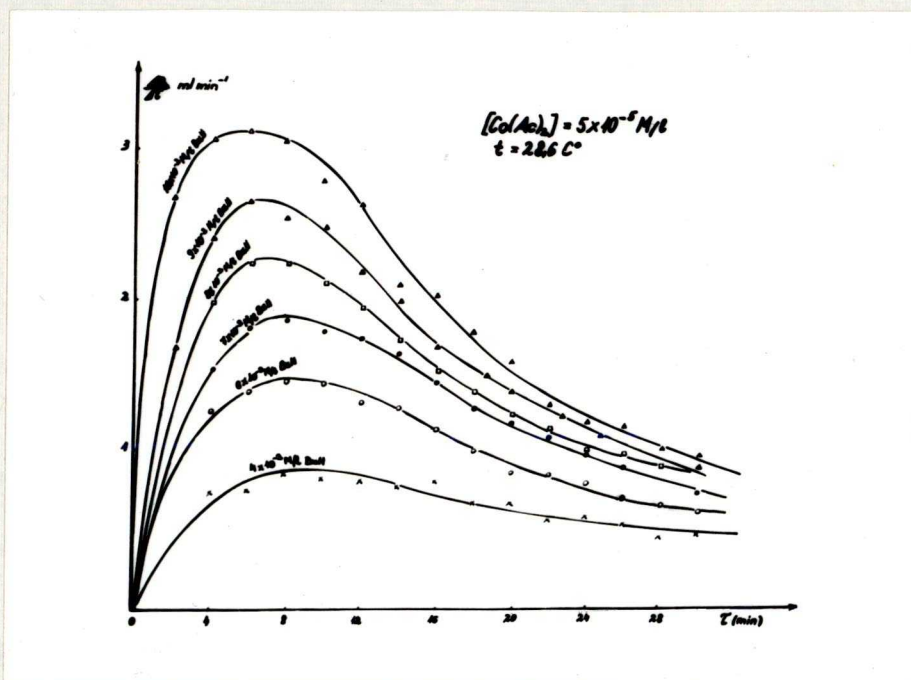
Hasonlóan az előbbi két ábrához a $\text{CoCl}_2\text{Kin}_2$ komplex só katalitikus hatását a 7. ábra mutatja.



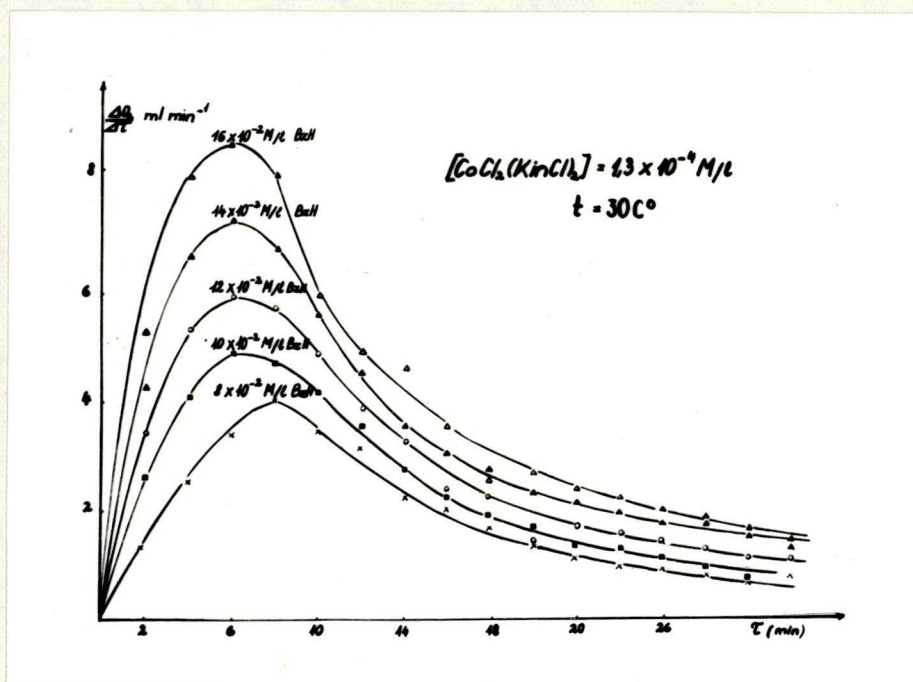
7. ábra. A fogyott oxigén időbeni változása 50 ml oldatban

Az 5. 6. és 7. ábrából egyértelműen látszik, hogy növekvő BzH koncentrációval az össz-oxigénfogyás is nő.

A 8. ábra a sebesség időbeni változását ábrázolja $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ katalizátor jelenlétében különböző kezdeti BzH koncentráció esetében. A sebességi görbéknek indukciós periódusa van, amelynek maximuma a 7. és 8. perc körül van, a kezdeti BzH koncentrációtól függően. Az indukciós periódus után a sebesség a reakció előrehaladtával fokozatosan csökken.



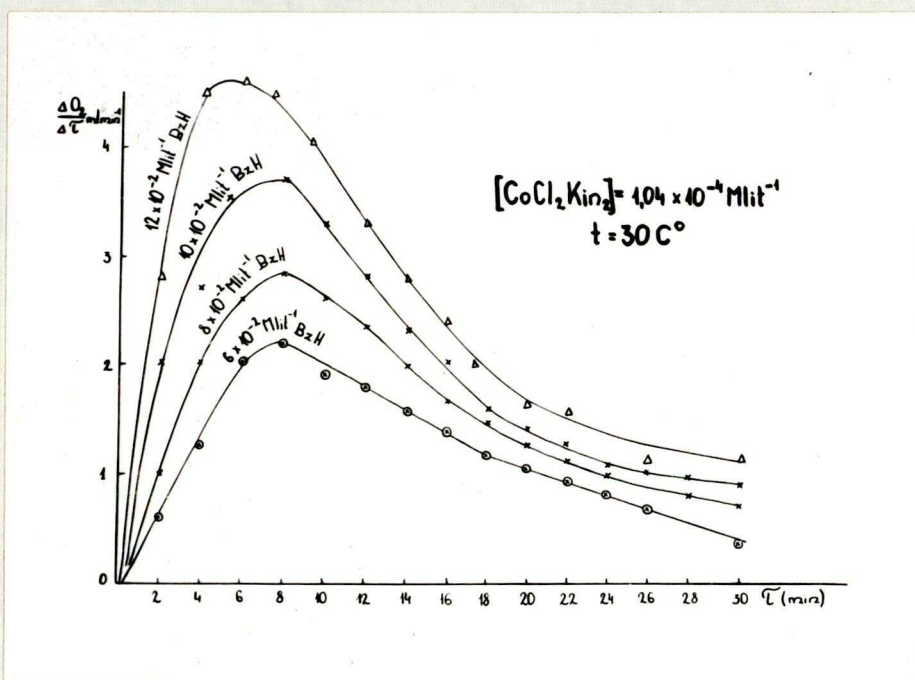
8. ábra. Az oxigénfogyás sebességének időbeni változása 50 ml oldatban



9. ábra. Az oxigénfogyás sebességének időbeni változása 50 ml oldatban

A $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ katalizátor esetében a sebességi görbék a 9. ábrán láthatók. A katalizátorkoncentráció állandó és az egyes görbék más-más kezdeti BzH koncentrációra vonatkoznak. A görbék lefutása teljesen hasonló a $\text{Co}(\text{Ac})_2$ esetében felvett görbékéhez.

A 10. ábra a $\text{CoCl}_2\text{Kin}_2$ komplex esetében mért sebességi görbét mutatja. Itt az indukciós periódus maximuma a 6. perctől a 8. percig húzódik a kezdeti BzH koncentrációtól függően.



10. ábra. Az oxigénfogyás sebességének időbeni változása 50 ml oldatban

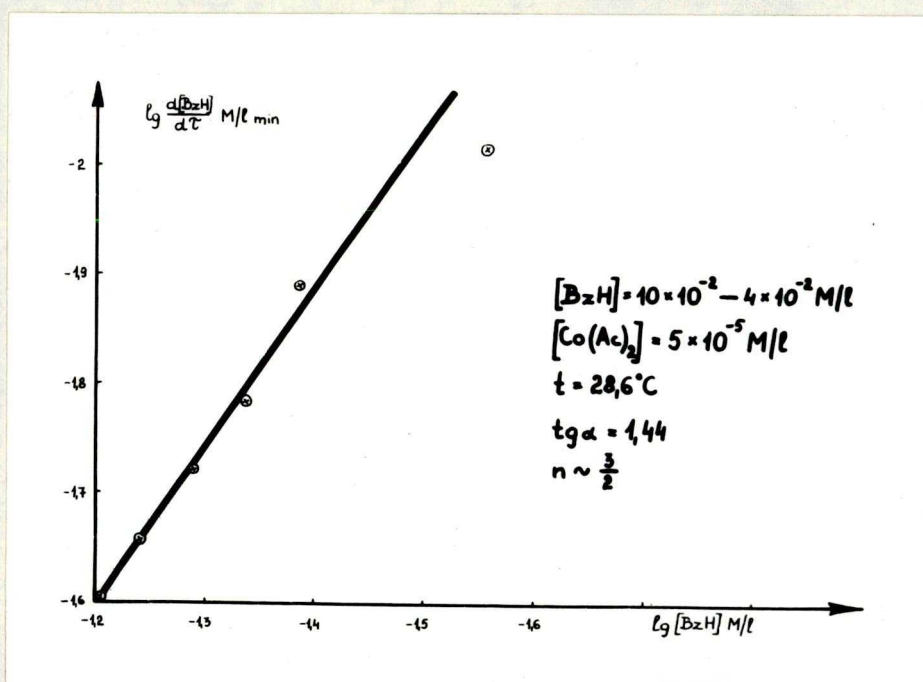
Ezen mérési eredményekből van't Hoff módszerével meghatározható a BzH n_1 részrendősége. A kezdeti sebességek logaritmusát a kezdeti koncentrációk logaritmusával szemben áb-

részolva, az így adódó egyenes iránytangense a részrendűséget adja meg.

A $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ katalizátor esetében a BzH fogyás sebességét egy adott időpillanatban megmértem és ebből az ugyanazon időpillanatban jelenlévő BzH koncentrációt kiszámítottam, majd mindkettőt logaritmizáltam. Ennek az értékpárnak

$$\lg \frac{d[\text{BzH}]}{d\tau} - \lg [\text{BzH}]$$

koordinátarendszerben való ábrázolása egy pontot ad. A 8. ábrán lévő sebességi görbék mindegyikén ugyanazon időpillanatban az ilyen módon számított értékeket ábrázolva egy-egy további pontot nyertem. Ezen pontokat összekötve, egy egyenest kaptam, amelynek iránytangense 1,44, amely nyilvánvalóan $n_1 \sim \frac{3}{2}$ részrendnek felel meg. Ez látható a 11. ábrán.

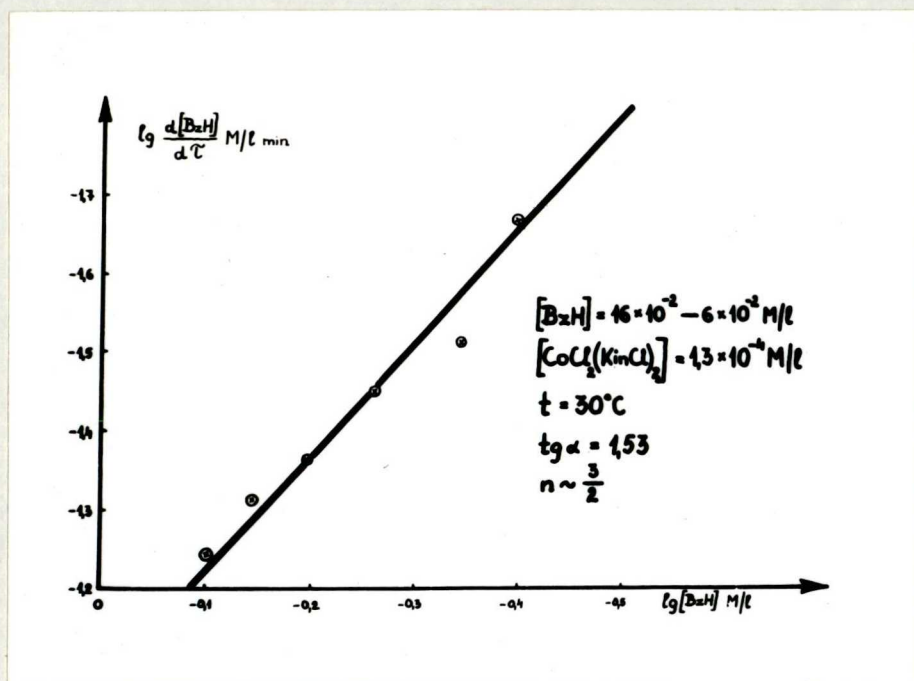


11. ábra. A BzH részrendűségének meghatározása $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ katalizátor jelenlétében

A sebességi egyenlet így

$$-\frac{dO_2}{d\tau} = k[BzH]^{3/2} [Co-(Ac)_2]^{n_2}$$

A $CoCl_2(KinCl)_2$ esetében a BzH részrendűségének meghatározását a $Co-(Ac)_2$ -hoz hasonlóan végeztem el. A 9. ábra sebességi görbéinek mindegyikéből egy adott τ időben meghatározva a BzH fogyás sebességének logaritmusát és ugyanazon időben jelenlévő BzH koncentrációjának logaritmusát és ezt ábrázolva a 12. ábrán látható egyenes adódott.



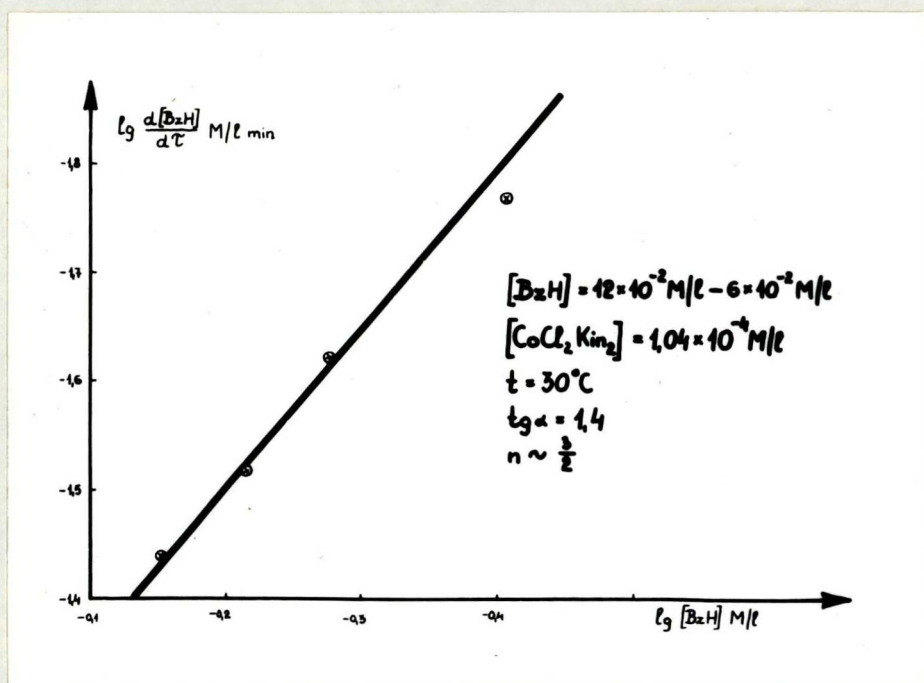
12. ábra. A BzH részrendűségének meghatározása $CoCl_2(KinCl)_2$ katalizátor jelenlétében

Az iránytangens 1,53-nak adódott, így $n_1 \sim 3/2$. A sebességi egyenlet

$$-\frac{dO_2}{d\tau} = k[BzH]^{3/2}[CoCl_2(KinCl)_2]^{n_2}$$

nek adódott.

A $CoCl_2Kin_2$ katalizátor jelenlétében a BzH részrendűségének meghatározása az előbbiek szerinti módon a 10. ábrából történt. A BzH-fogyás sebességének logaritmusát ugyanazon időben jelenlévő BzH koncentrációjának logaritmusával szemben ábrázolva itt is egyenest kaptam: 13. ábra



13. ábra. A BzH részrendűségének meghatározása $CoCl_2Kin_2$ katalizátor jelenlétében

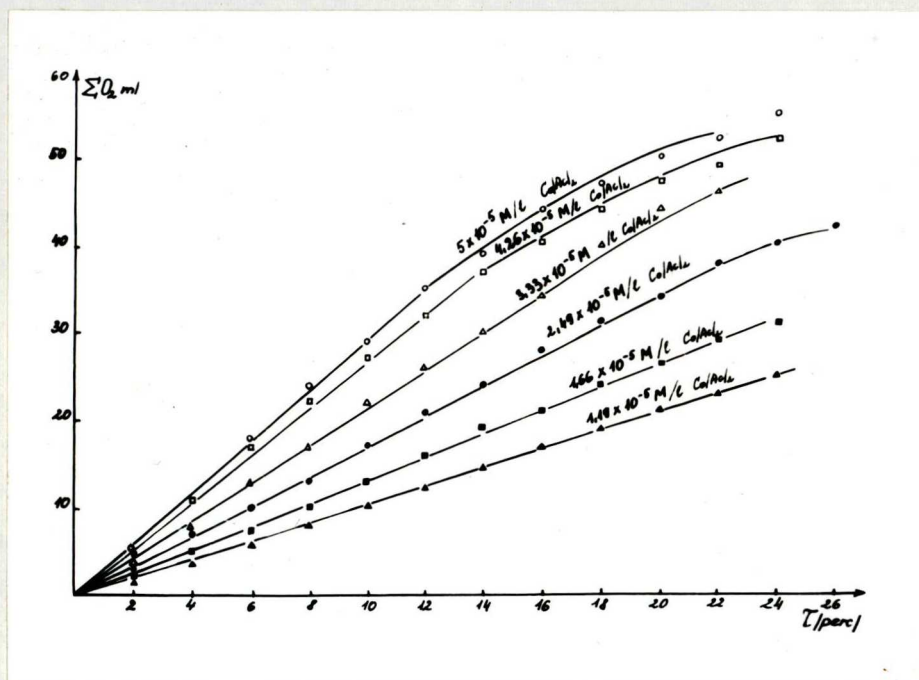
Az egyenes iránytangense itt 1,4. Így $n_1 \sim 3/2$. A se-

bességi egyenlet így

$$-\frac{dO_2}{dt} = k[BzH]^{3/2} [CoCl_2Kin_2]^{n_2}$$

A katalizátor részrendűségének meghatározása

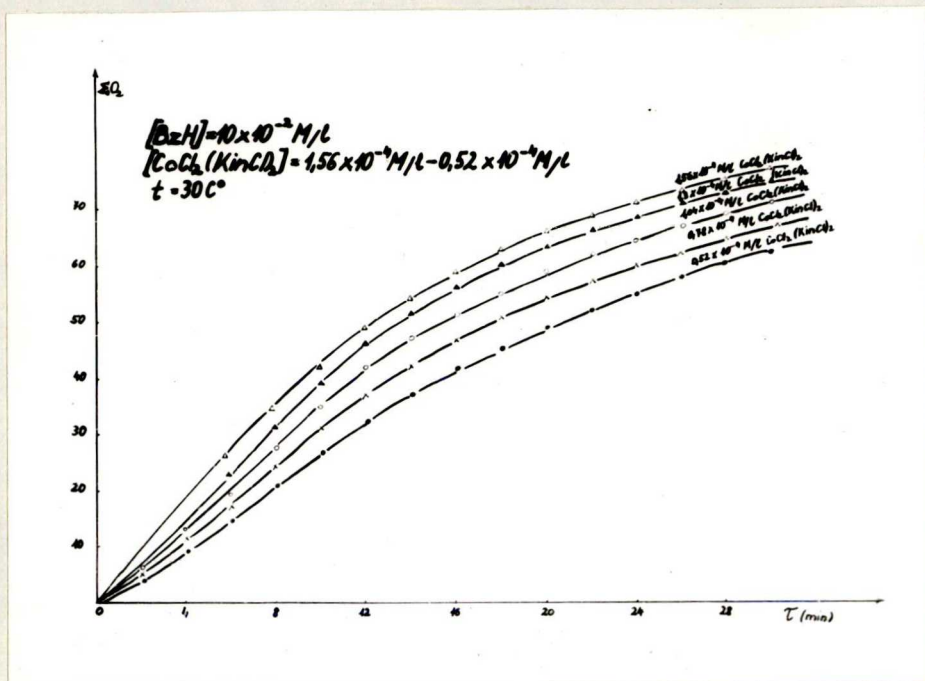
A $Co-(Ac)_2$ BzH autooxidációjára gyakorolt hatása látható a 14. ábrán.



14. ábra. A fogyott oxigén időbeni változása 0,1 M/l BzH esetén $t=28,6$ °C-on 50 ml oldatban különböző $Co-(Ac)_2$ koncentráció esetén

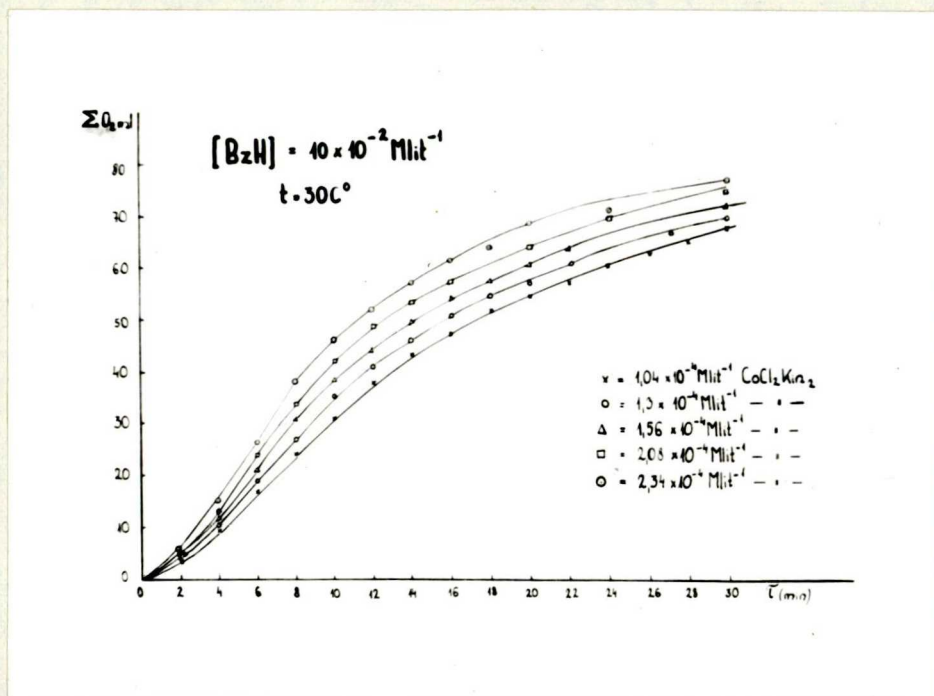
A $CoCl_2(KinCl)_2$ esetében az oxigénfogyást az idő függvényében a 15. ábra mutatja.

Jól látható, hogy a görbék egy közös határérték felé tartanak.



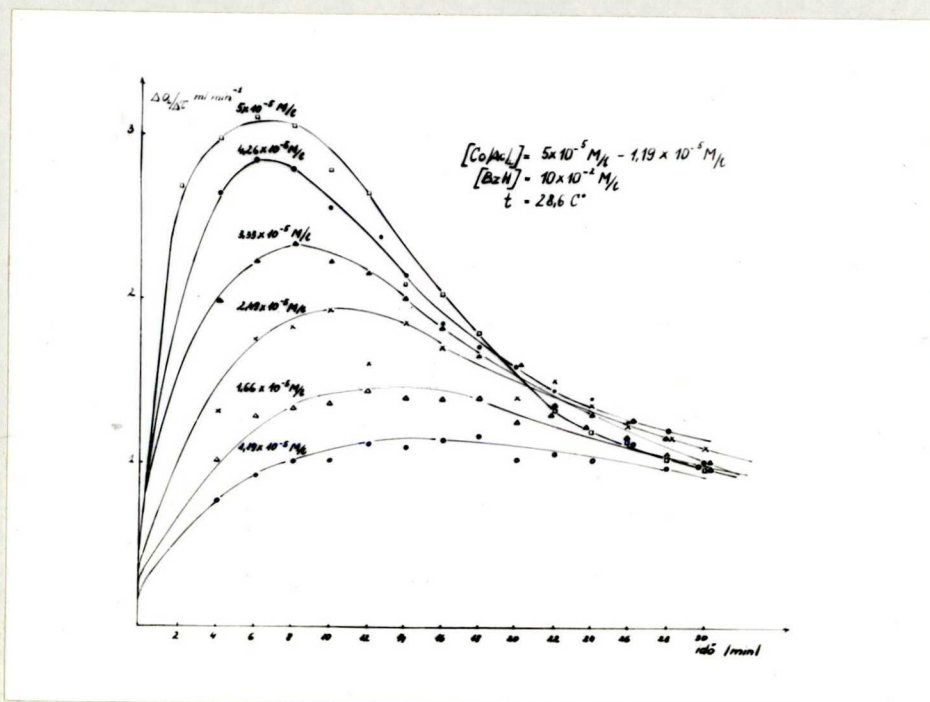
15. ábra. A fogyott oxigén időbeni változása 50 ml oldatban.

A $CoCl_2 K_2Cr_2O_7$ hatása az oxigénfogyásra a 16. ábrán látható:



16. ábra. A fogyott oxigén időbeni változása 50 ml oldatban különböző $CoCl_2 K_2Cr_2O_7$ katalizátor-koncentrációk mellett

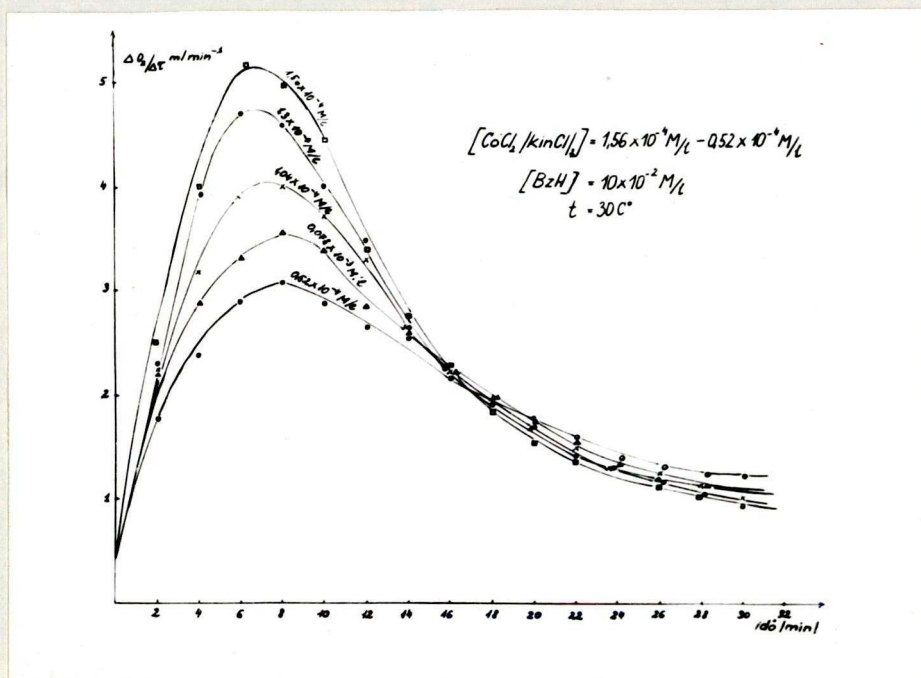
A $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ hatását bemutató sebességi görbék láthatók a 17. ábrán



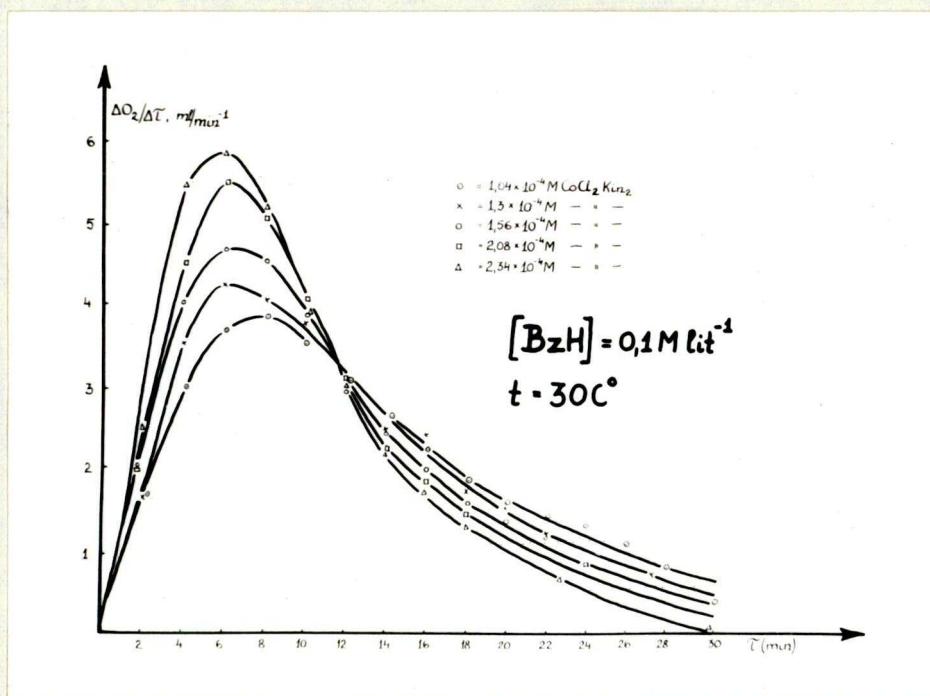
17. ábra. A sebesség időbeni változása 50 ml oldatban különböző $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ katalizátorkoncentrációk mellett

A $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ katalizátor különböző koncentráció mellett sebességi görbéket a 18. ábra tünteti fel;

míg a különböző koncentrációjú $\text{CoCl}_2\text{Kin}_2$ komplexnek a benzaldehid autooxidációjának sebességére gyakorolt katalitikus hatását a 19. ábra mutatja.



18. ábra. A sebesség időbeni változása 50 ml oldatban különböző $CoCl_2(KinCl)_2$ katalizátor-koncentrációk mellett



19. ábra. A sebesség időbeni változása 50 ml oldatban különböző $CoCl_2Kin_2$ katalizátor-koncentrációk mellett

Mindhárom katalizátor esetében felvett sebességi görbék-
ből az tűnik ki, hogy a katalizátornak az indukciós periódus-
ban van elsősorban intenzív hatása. Az indukciós periódus maxi-
muma után a sebességet leíró görbe annál gyorsabban esik vissza,
minél nagyobb a katalizátor koncentrációja. Tehát a legkisebb
katalizátorkoncentráció esetén legkisebb az indukciós periódus,
de az indukciós periódus után közel azonosak a sebességek még
a legnagyobb katalizátorkoncentráció esetében is.

A katalizátor részrendűségének megállapítása ugyanúgy
történik, mint a BzH részrendűségének meghatározása. Itt is a
van't Hoff módszert alkalmazva határoztam meg a részrendűség
számszerű értékét.

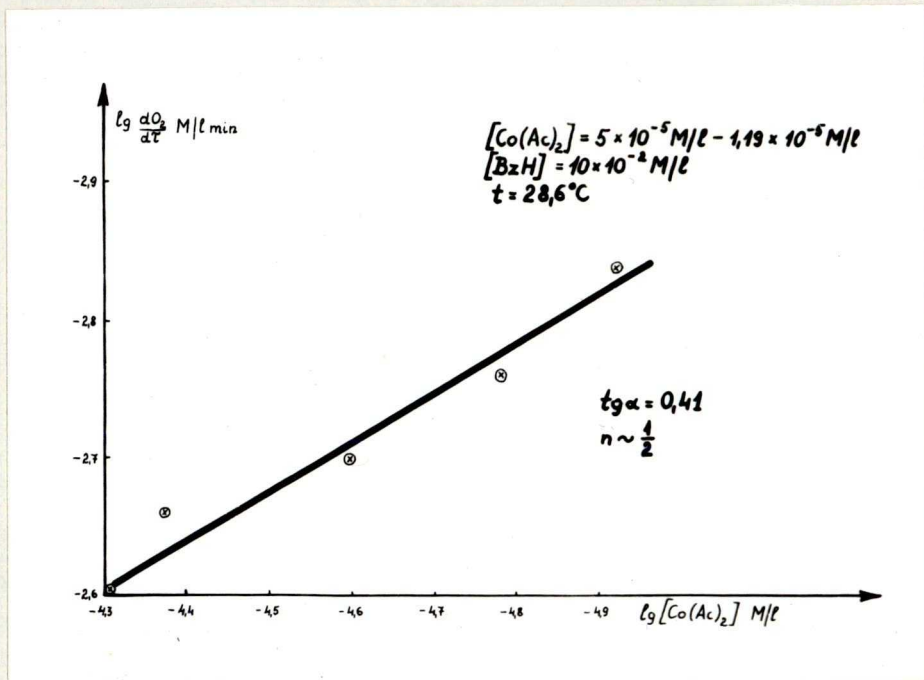
Változó $\text{Co}(\text{Ac})_2$ koncentrációk mellett felvett sebességi
görbék-ből (17. ábra) egy τ időpillanatban meghatározott oxigén-
fogyás sebességének logaritmusát ábrázolva ugyanazon τ idő-
ben jelenlévő katalizátorkoncentráció logaritmusával egy pon-
tot kaptam a

$$\log - \frac{d[\text{O}_2]}{d\tau} - \lg[\text{Co}(\text{Ac})_2]$$

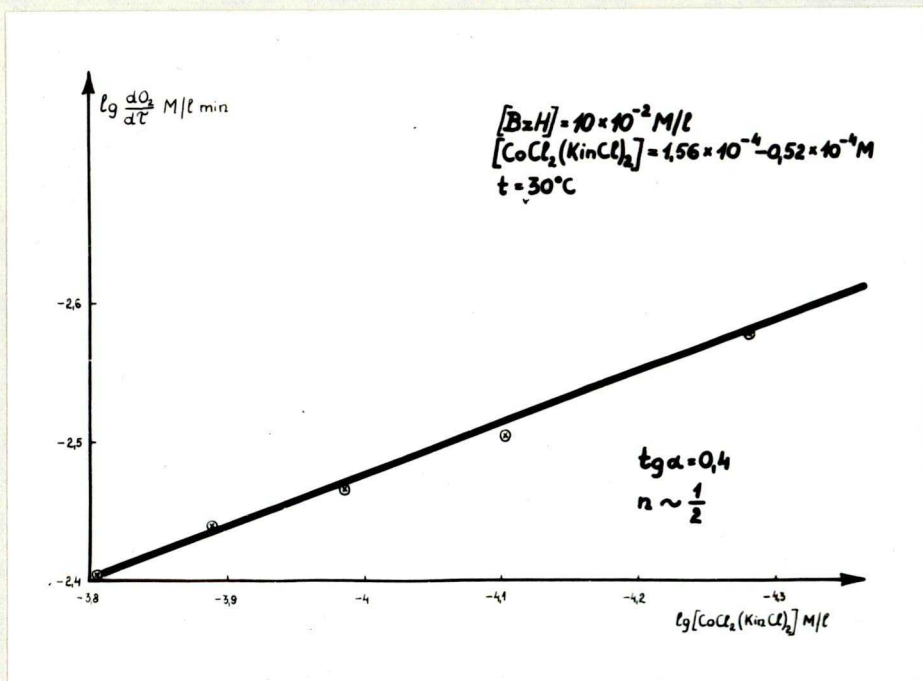
koordináta rendszerben. Ezt a 17. ábrán lévő ugyanazon τ idő-
ben mindegyik görbén megismételve, most már egy pontsor adó-
dott: 20. ábra.

Ezen pontsort összekötő egyenes iránytangense 0,41,
ami közelítően $n_2 \sim 1/2$ részrendnek felel meg.

A sebességi egyenlet így a következőképpen írható:



20. ábra. $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ részrendűségének meghatározása



21. ábra. $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ részrendűségének meghatározása

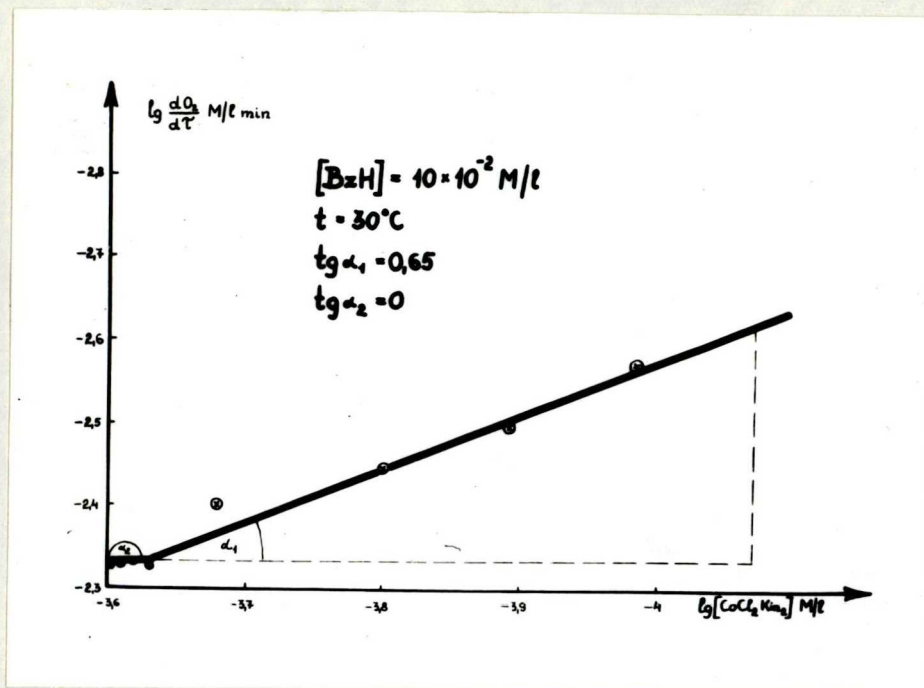
$$-\frac{dO_2}{d\tau} = k [BzH]^{3/2} [Co-(Ac)_2]^{1/2}$$

A $CoCl_2(KinCl)_2$ katalizátor esetében a részrend megállapítására ugyanúgy jártam el. A 17. ábra görbéire alkalmaztam van't Hoff módszerét és a kapott egyenest a 21. ábra mutatja.

Az egyenes iránytangense 0,4, $n_2 \sim 1/2$. A $CoCl_2(KinCl)_2$ -ra adódó sebességi egyenlet

$$-\frac{dO_2}{d\tau} = k [BzH]^{3/2} [CoCl_2(KinCl)_2]^{1/2}$$

és végül $CoCl_2Kin_2$ katalizátorra vonatkozó részrendűség a 19. ábra adataira alkalmazott van't Hoff módszerből adódott. Az így nyert egyenest a 22. ábra mutatja.



22. ábra. $CoCl_2Kin_2$ részrendűségének meghatározása

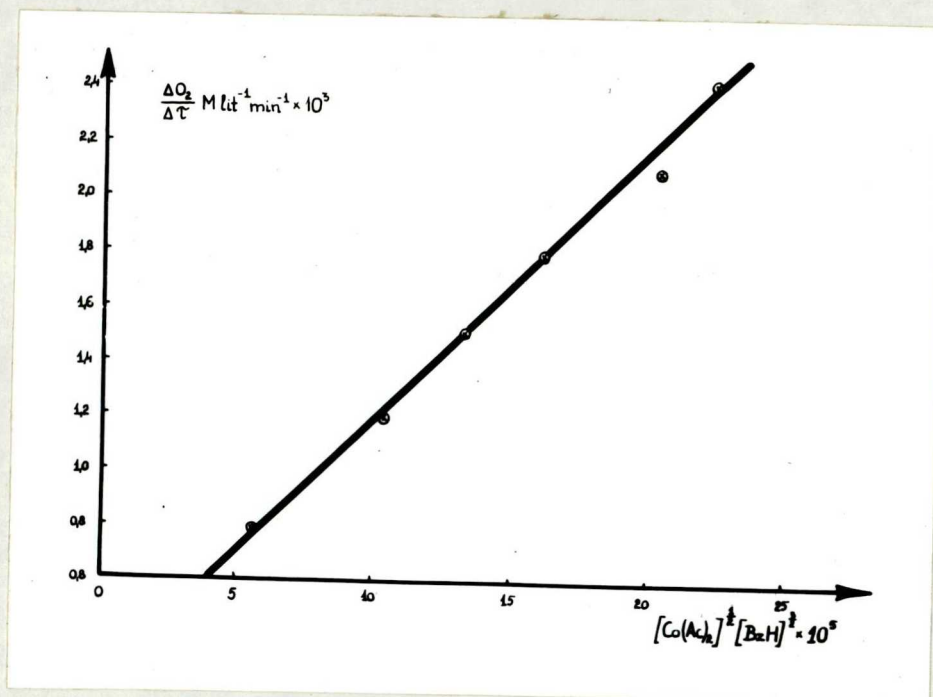
Az α_1 tangense 0,65, ami erre a szakaszra $n_2 \sim 1/2$ részrendet ad. (Az α_2 értékelésére később visszatérek.)

A sebességi egyenlet e katalizátor esetében is

$$-\frac{dO_2}{d\tau} = k [BzH]^{3/2} [CoCl_2Kin_2]^{1/2}$$

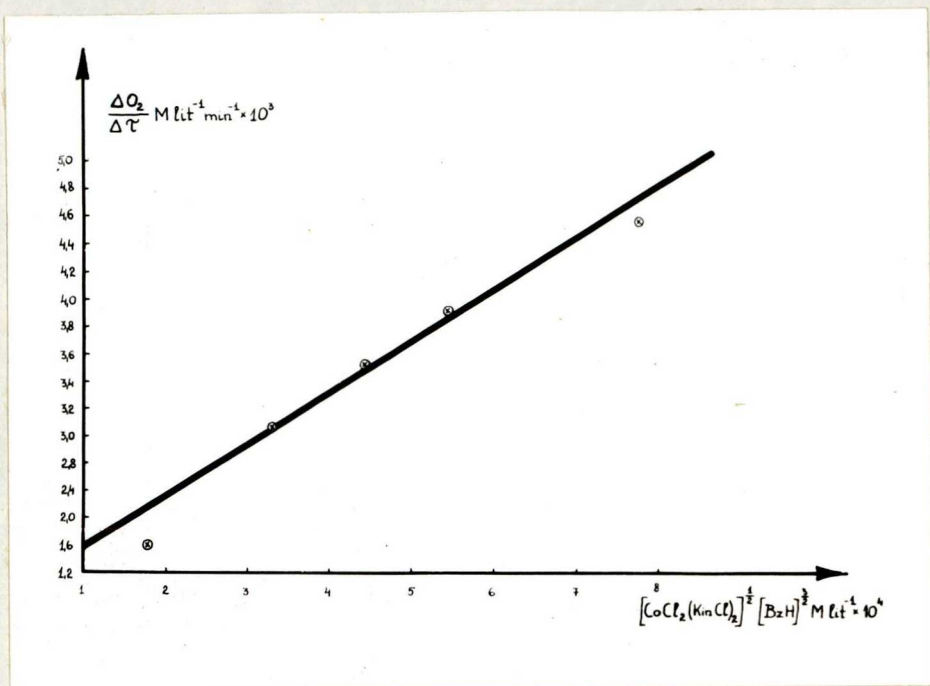
Ha az így nyert részrendűségek fedik a valóságot, akkor a sebességgel szemben ábrázolva egy egyenest kell hogy adjanak.

A 23. ábra mutatja, a $Co(Ac)_2$ katalizátor esetében ezt az ellenőrzésmódot.

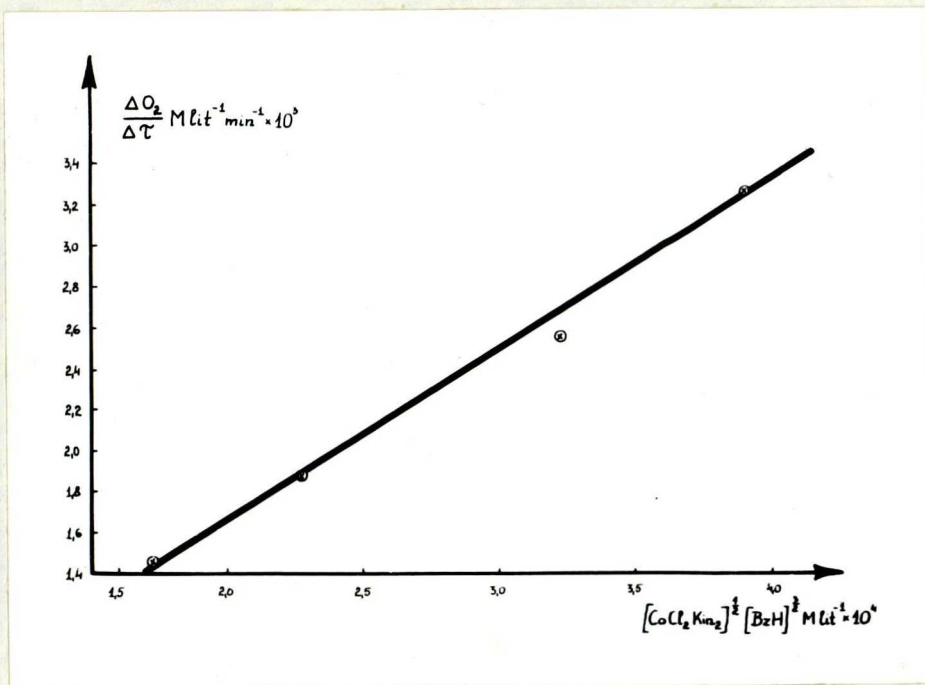


23. ábra

A $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ katalizátor esetében a 24. ábra írja le a sebesség és a rendűség viszonyát;



24. ábra



25. ábra

míg a $\text{CoCl}_2 \text{ Kin}_2$ katalizátornál a 25. ábra.

Ezen ábrákból egyértelműen következik a kapott sebességi egyenlet részrendűségeinek helyessége, hiszen mind a 23. mind a 24. és mind a 25. ábrán egyenest adott a felvázolt ábrázolásmód.

A sebességi állandók meghatározása

A
$$-\frac{dO_2}{d\tau} = k [BzH]^{3/2} [Co^{2+}]^{1/2}$$
 egyenletek k sebességi állandóját mindhárom katalizátorra nézve meghatároztam. A sebességi állandókat

$$k = \frac{1}{\tau^{(n-1)}} \frac{1}{([A]_0 - [X])^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}}$$

egyenlet segítségével számoltam ki, ahol

$[A]_0$ = kezdeti koncentráció

$[X]$ = ideig elreagált anyagmennyiség

τ = idő

A $Co-(Ac)_2$ esetében a sebességi állandókat az I. táblázat mutatja be (39. oldal),

A $CoCl_2(KinCl)_2$ katalizátor esetében különböző BzH koncentrációknál számított sebességi állandók a II. táblázaton láthatók (40. oldal).

A $CoCl_2Kin_2$ katalizátornál pedig a III. táblázat adja meg a sebességi állandókat (41. oldal).

A számított sebességi állandók egy katalizátor esetében a kísérleti hibákon belül állandók mind egy reakción belül, (visszintesen olvasva a táblázatot) mind pe-

I. táblázat

BzH M/l	12. percben	14. percben	16. percben	18. percben	20. percben	22. percben
10×10^{-2}	$2,77 \times 10^{-3}$	$2,73 \times 10^{-3}$	$2,69 \times 10^{-3}$	$2,66 \times 10^{-3}$	$2,65 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-3}$
9×10^{-2}	$2,66 \times 10^{-3}$	$2,73 \times 10^{-3}$	$2,70 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-3}$	$2,65 \times 10^{-3}$
8×10^{-2}	$2,77 \times 10^{-3}$	$2,76 \times 10^{-3}$	$2,73 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-3}$	$2,65 \times 10^{-3}$	$2,72 \times 10^{-3}$
7×10^{-2}	$2,97 \times 10^{-3}$	$2,90 \times 10^{-3}$	$2,82 \times 10^{-3}$	$2,81 \times 10^{-3}$	$2,56 \times 10^{-3}$	$2,61 \times 10^{-3}$
6×10^{-2}	$2,80 \times 10^{-3}$	$2,76 \times 10^{-3}$	$2,75 \times 10^{-3}$	$2,70 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-3}$	$2,69 \times 10^{-3}$
4×10^{-2}	$2,91 \times 10^{-3}$	$2,90 \times 10^{-3}$	$2,89 \times 10^{-3}$	$2,87 \times 10^{-3}$	$2,90 \times 10^{-3}$	$2,65 \times 10^{-3}$
átlag	$2,81 \times 10^{-3}$	$2,79 \times 10^{-3}$	$2,76 \times 10^{-3}$	$2,73 \times 10^{-3}$	$2,69 \times 10^{-3}$	$2,66 \times 10^{-3}$

A BzH autooxidációjának 5×10^{-5} M/l Co-/Ac/2 katalizátor koncentrációnál és $28,6^\circ\text{C}$ -nál számított sebességi állandói $\text{M}^{1/2} \text{ l}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$ -ben

11. táblázat

Beli H/1	10. perc	12. perc	14. perc	16. perc	18. perc	20. perc
16×10^{-2}	$3,4 \times 10^{-3}$	$3,75 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$	$3,83 \times 10^{-3}$	$3,76 \times 10^{-3}$	$3,78 \times 10^{-3}$
14×10^{-2}	$3,5 \times 10^{-3}$	$3,55 \times 10^{-3}$	$3,54 \times 10^{-3}$	$3,54 \times 10^{-3}$	$3,54 \times 10^{-3}$	$3,85 \times 10^{-3}$
12×10^{-2}	$3,63 \times 10^{-3}$	$3,69 \times 10^{-3}$	$3,69 \times 10^{-3}$	$3,91 \times 10^{-3}$	$3,70 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-3}$
10×10^{-2}	$3,79 \times 10^{-3}$	$3,83 \times 10^{-3}$	$3,85 \times 10^{-3}$	$3,87 \times 10^{-3}$	$3,85 \times 10^{-3}$	$3,85 \times 10^{-3}$
8×10^{-2}	$3,86 \times 10^{-3}$	$3,66 \times 10^{-3}$	$4,19 \times 10^{-3}$	$3,85 \times 10^{-3}$	$3,92 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-3}$
6×10^{-2}	$3,76 \times 10^{-3}$	$3,34 \times 10^{-3}$	$3,59 \times 10^{-3}$	$3,58 \times 10^{-3}$	$3,87 \times 10^{-3}$	$3,67 \times 10^{-3}$
Átlag	$3,64 \times 10^{-3}$	$3,63 \times 10^{-3}$	$3,77 \times 10^{-3}$	$3,76 \times 10^{-3}$	$3,77 \times 10^{-3}$	$3,72 \times 10^{-3}$

^A Beli autooxidációjának $1,3 \times 10^{-4}$ M/l $\text{CoCl}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ katalizátor koncentrációjánál és 30°C -nál számított sebességi állandói $\text{M}^{-1/2} \text{l}^{1/2} \text{sec}^{-1}$ -ben

III. táblázat

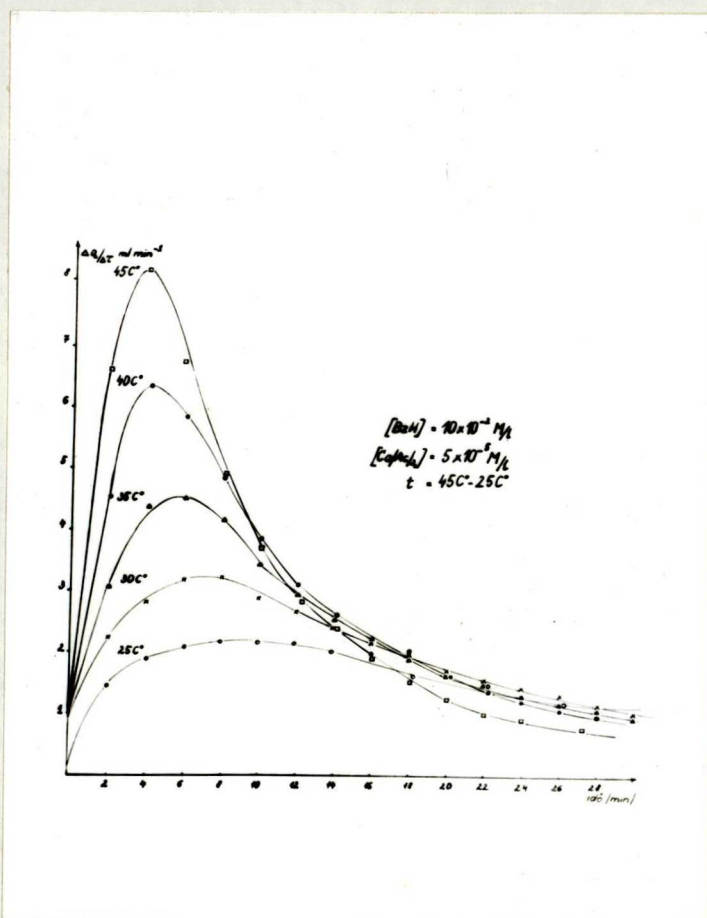
BzH M/l	10. percben	12. percben	14. percben	16. percben	18. percben	20. percben
12×10^{-2}	$2,98 \times 10^{-3}$	$2,88 \times 10^{-3}$	$2,83 \times 10^{-3}$	$2,88 \times 10^{-3}$	$3,11 \times 10^{-3}$	$3,10 \times 10^{-3}$
10×10^{-2}	$2,97 \times 10^{-3}$	$2,97 \times 10^{-3}$	$2,93 \times 10^{-3}$	$2,93 \times 10^{-3}$	$2,85 \times 10^{-3}$	$2,87 \times 10^{-3}$
8×10^{-2}	$3,00 \times 10^{-3}$	$2,97 \times 10^{-3}$	$2,97 \times 10^{-3}$	$2,95 \times 10^{-3}$	$2,94 \times 10^{-3}$	$2,91 \times 10^{-3}$
6×10^{-2}	$2,89 \times 10^{-3}$	$3,11 \times 10^{-3}$	$3,09 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-3}$	$2,91 \times 10^{-3}$	$2,92 \times 10^{-3}$
átlag	$2,96 \times 10^{-3}$	$2,83 \times 10^{-3}$	$2,95 \times 10^{-3}$	$2,94 \times 10^{-3}$	$2,95 \times 10^{-3}$	$2,90 \times 10^{-3}$

A BzH autooxidációjának $1,04 \times 10^{-4}$ M/l $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Kin}_2$ katalizátorkoncentrációnál és 30°C -nál számított sebességi állandói $\text{M}^{-1/2} \text{l}^{1/2} \text{sec}^{-1}$ -ben

dig különböző bemért aldehid mennyiségeknél (függőlegesen olvasva egy táblázaton belül).

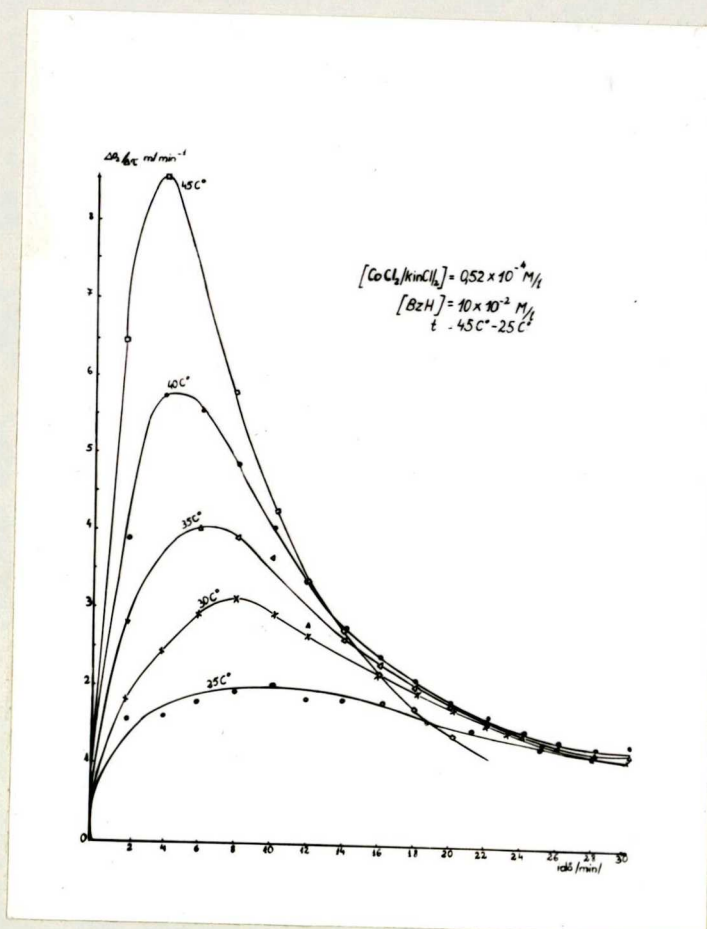
Az aktiválási energia meghatározása

Az aktiválási energia meghatározásához különböző hőmérsékleten mértem meg a BzH oxidációjának sebességét. A $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ katalizátor esetében a 26. ábra mutatja be a sebesség hőmérsékletfüggését.



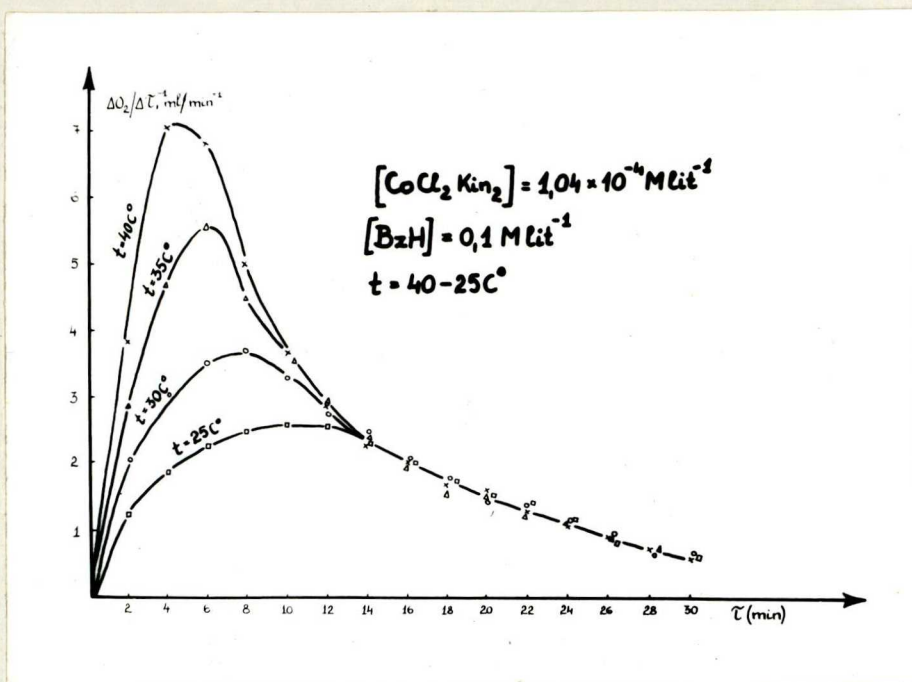
26. ábra. A BzH autooxidációja sebességének időbeni változása különböző hőmérsékleten $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ katalizátor jelenlétében

A $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ katalizátornál a különböző hőmérsékleten felvett sebességi görbéket a 27. ábra mutatja,



27. ábra. A BzH autooxidációja sebességének változása az idővel különböző hőmérsékleten $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ katalizátor jelenlétében.

míg a $\text{CoCl}_2\text{Kin}_2$ által katalizált BzH autooxidációjának a különböző hőmérsékleten mért sebességi görbéi a 28. ábrán láthatók.



28. ábra. A BzH autooxidációja sebességének időbeni változása különböző hőmérsékleten $CoCl_2 \cdot Kin_2$ katalizátor jelenlétében.

Az aktiválási energia meghatározását Arrhenius-összefüggés segítségével állapítottam meg

$$\ln k = - \frac{\Delta H}{RT} + \text{konst.}$$

ahol k = sebességi állandó

ΔH = aktiválási hő

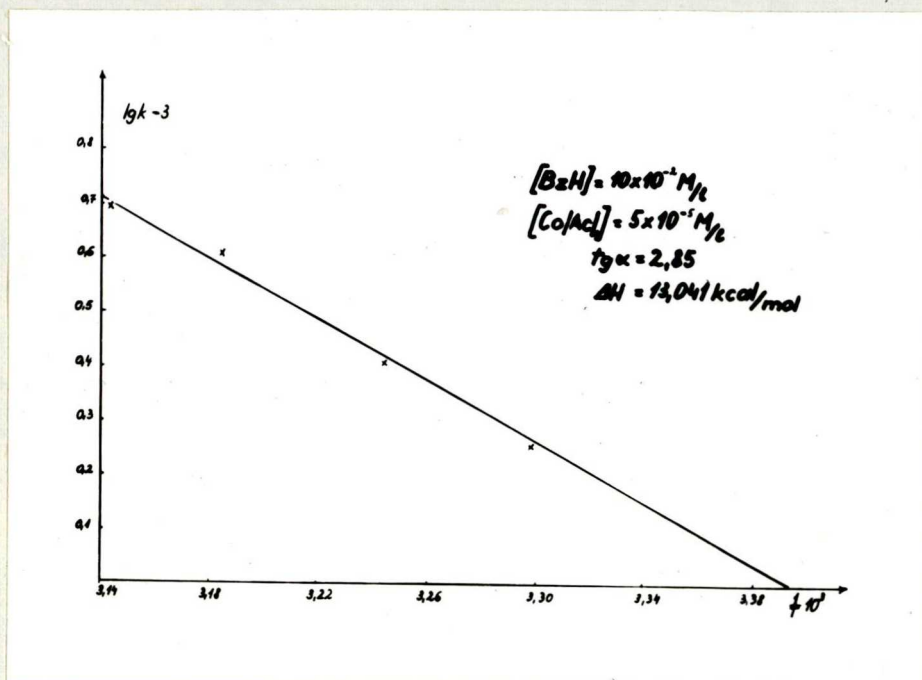
T = hőmérséklet

A $\ln k$ -t $1/T$ függvényében ábrázolva egy egyenest kaptam, amelynek iránytangenséből az aktiválási hő adódik.

$$\Delta H = -2,303 R \text{ tg } \alpha$$

A IV. táblázatban foglaltam össze a $\text{Co}(\text{Ac})_2$ katalizátor jelenlétében különböző hőmérsékleten számított sebességi állandók értékét. (46. oldal)

Ezen sebességi állandók logaritmusát ábrázolva $1/T$ függvényében egy egyenest kaptam. Ez a 29. ábrán látható.



29. ábra. Az aktiválási hő meghatározása a BzH autooxidációjánál $\text{Co}(\text{Ac})_2$ katalizátor jelenlétében.

Az egyenes iránytangense 2,85-nek adódott, amiből az aktiválási hő értéke 13,041 Kcal/mol.

Az V. táblázat (47. oldal) a $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ katalizátor jelenlétében számított sebességi állandókat tartalmazza különböző hőmérsékleten.

IV. táblázat

idő /min/	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C
10	$1,04 \times 10^{-3}$	$1,69 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$	$5,02 \times 10^{-3}$
12	$1,13 \times 10^{-3}$	$1,62 \times 10^{-3}$	$2,73 \times 10^{-3}$	$4,32 \times 10^{-3}$	$4,84 \times 10^{-3}$
14	$1,16 \times 10^{-3}$	$1,96 \times 10^{-3}$	$2,55 \times 10^{-3}$	$4,29 \times 10^{-3}$	$4,86 \times 10^{-3}$
16	$1,14 \times 10^{-3}$	$1,85 \times 10^{-3}$	$2,64 \times 10^{-3}$	$3,94 \times 10^{-3}$	$5,05 \times 10^{-3}$
18	$1,21 \times 10^{-3}$	$1,79 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$3,76 \times 10^{-3}$	$4,96 \times 10^{-3}$
20	$1,07 \times 10^{-3}$	$1,60 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$3,85 \times 10^{-3}$	$5,11 \times 10^{-3}$
átlag	$1,13 \times 10^{-3}$	$1,75 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$4,04 \times 10^{-3}$	$4,97 \times 10^{-3}$

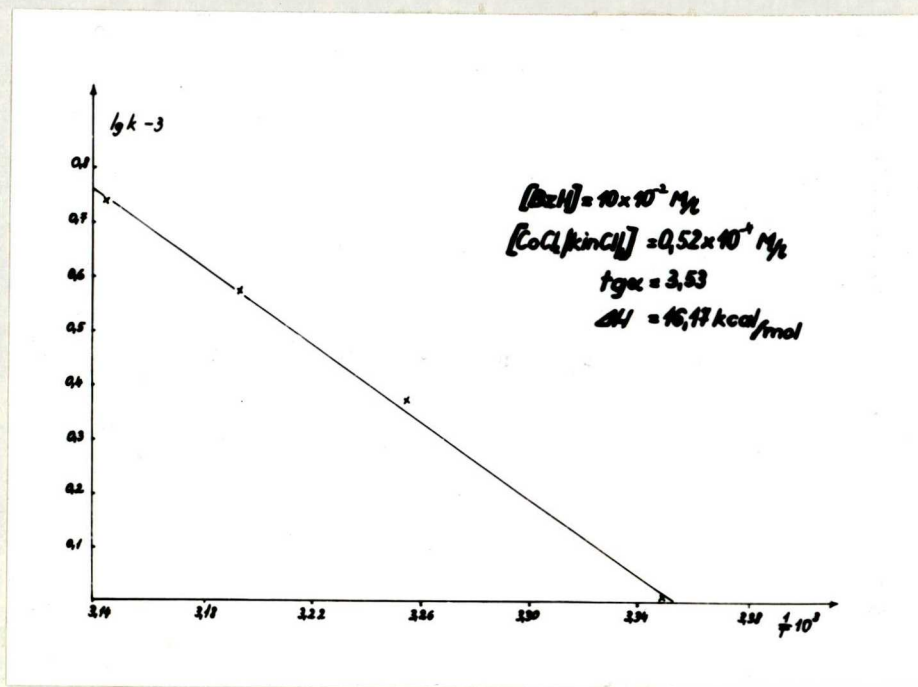
A BzH autooxidációjának 5×10^{-5} M/l Co-ac_2 katalizátorkoncentrációnál 0,1 M/l BzH koncentrációnál számított sebességi állandói különböző hőmérsékleteken $\text{M}^{-1/2} \text{ lit}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$ -ben

V. táblázat

idő /min/	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C
10	$0,99 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^{-3}$	$2,26 \times 10^{-3}$	$3,49 \times 10^{-3}$	$5,39 \times 10^{-3}$
12	$0,99 \times 10^{-3}$	$1,46 \times 10^{-3}$	$2,49 \times 10^{-3}$	$3,88 \times 10^{-3}$	$5,39 \times 10^{-3}$
14	$1,12 \times 10^{-3}$	$1,57 \times 10^{-3}$	$2,48 \times 10^{-3}$	$3,84 \times 10^{-3}$	$5,45 \times 10^{-3}$
16	$1,09 \times 10^{-3}$	$1,56 \times 10^{-3}$	$2,39 \times 10^{-3}$	$3,97 \times 10^{-3}$	$5,42 \times 10^{-3}$
18	$1,00 \times 10^{-3}$	$1,52 \times 10^{-3}$	$2,42 \times 10^{-3}$	$3,76 \times 10^{-3}$	$5,43 \times 10^{-3}$
20	$0,98 \times 10^{-3}$	$1,51 \times 10^{-3}$	$2,38 \times 10^{-3}$	$3,78 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-3}$
átlag	$1,03 \times 10^{-3}$	$1,52 \times 10^{-3}$	$2,40 \times 10^{-3}$	$3,78 \times 10^{-3}$	$5,41 \times 10^{-3}$

A BzH autooxidációjának $5,2 \times 10^{-5}$ M/l $\text{CoCl}_2/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ katalizátorkoncentrációnál számított sebességi állandói különböző hőmérsékleteken $\text{M}^{-1/2} \text{lit}^{1/2} \text{sec}^{-1}$ -ben

A számított sebességi állandók logaritmusát az $1/T$ függvényében felrajzolva, ez esetben is egy egyenest kaptam. Ezt mutatja be a 30. ábra.



30. ábra. Az aktiválási hő meghatározása a BzH autooxidációjánál $CoCl_2(KinCl)_2$ katalizátor jelenlétében.

Az egyenes iránytantense 3,53. Ebből számított aktiválási hő 16,170 Kcal/mol.

A VI. táblázat (49. oldal) A BzH autooxidációjánál $CoCl_2Kin_2$ katalizátor jelenlétében különböző hőmérsékleten számított sebességi állandóit tartalmazza.

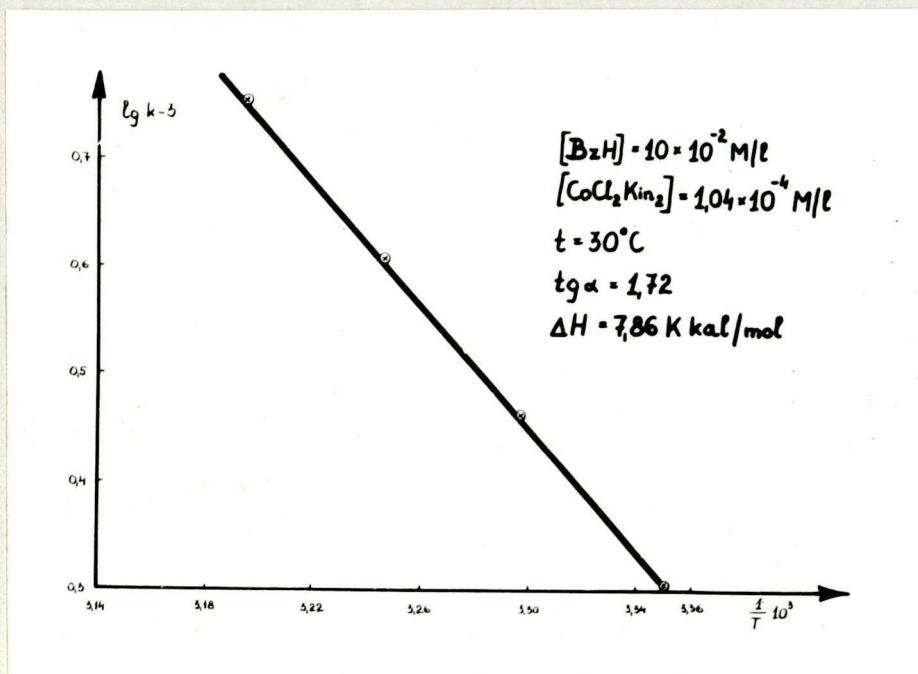
VI. táblázat

100 /min/	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
10	$2,02 \times 10^{-3}$	$2,95 \times 10^{-3}$	$4,12 \times 10^{-3}$	$5,66 \times 10^{-3}$
12	$2,06 \times 10^{-3}$	$2,96 \times 10^{-3}$	$4,13 \times 10^{-3}$	$5,70 \times 10^{-3}$
14	$2,04 \times 10^{-3}$	$2,97 \times 10^{-3}$	$4,11 \times 10^{-3}$	$5,63 \times 10^{-3}$
16	$2,01 \times 10^{-3}$	$2,93 \times 10^{-3}$	$4,02 \times 10^{-3}$	$5,59 \times 10^{-3}$
18	$2,00 \times 10^{-3}$	$2,92 \times 10^{-3}$	$4,15 \times 10^{-3}$	$5,65 \times 10^{-3}$
20	$2,01 \times 10^{-3}$	$2,85 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$5,63 \times 10^{-3}$
átlag	$2,02 \times 10^{-3}$	$2,91 \times 10^{-3}$	$4,09 \times 10^{-3}$	$5,64 \times 10^{-3}$

A BzH autooxidációjának $5,2 \times 10^{-4}$ M/l $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizátorkoncentrációnál számított sebességi állandói különböző hőmérsékleteken $\text{M}^{-1/2} \text{ lit}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$ -ben



Ebben az esetben is ábrázoltam a $\lg k$ -t az $1/T$ -vel szemben (31. ábra).



31. ábra. Az aktiválási hő meghatározása a BzH autooxidációjánál $CoCl_2.Kin_2$ katalizátor jelenlétében.

Az egyenes iránytangense 1,72, amiből az aktiválási hő 7,86 kcal/mol-nak adódott.

Az aktiválási entropia meghatározása

Az elmélet szerint az aktiválási entropiát a következő összefüggés adja meg:

$$\Delta S = 2,303 R \log \frac{A}{2,0842 \cdot 10^{10} \cdot T}$$

ahol

ΔS = aktiválási entrópia

A = akciókonstans

$2,084 \cdot 10^{10} = \frac{k}{h}$ univerzális frekvenciatényező

T = abszolút hőmérséklet

az A akciókonstans értéke kísérleti úton meghatározható

$$A_{\text{kis}} = \frac{k}{e^{-\frac{\Delta H}{RT}}}$$

ahol

k = sebességi állandó T hőmérsékleten

ΔH = aktiválási hő

Az akciókonstans értékét különböző katalizátorok jelenlétében a BzH autooxidációja esetében a VII. táblázat (52. oldal) mutatja.

A BzH autooxidációjának különböző katalizátorok jelenlétében a VIII. táblázat (53. oldal) tartalmazza a számított aktiválási entrópiát.

Egyfajta katalizátor által katalizált BzH autooxidációt tekintve nyilvánvaló, hogy a hőmérsékletet emelve a rendszer egy termodinamikailag kevésbé stabilis állapotba jut, az aktiválási entrópiának csökkenie kell. A hőmérséklet növekedésével való entrópiacsökkenés jól látható a VIII. táblázatból.

Az akciókonstansok és az aktiválási hők birtokában felírhatók a három katalizátor esetében a sebességi állandók

VII. táblázat

Katalizátor	Katalizátor koncentrációja N/l-ben	akciókonstans $\text{lit}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{sec}^{-1}$
$\text{Co}^{2+}/\text{Ac}^-_2$	5×10^{-5}	$4,92 \times 10^6$
$\text{CoCl}_2/\text{KinCl}_2$	$5,2 \times 10^{-5}$	$1,68 \times 10^9$
$\text{CoCl}_2/\text{Kin}_2$	$1,04 \times 10^{-4}$	$1,52 \times 10^3$

Az akciókonstans értékei a BzH autooxidációjánál

VIII. táblázat

hőmérséklet	$\text{Co-}/\text{Ac}/_2 = 5 \times 10^{-5} \text{ M/l}$ esetében $\Delta S \text{ kal fok}^{-1} \text{ mol}^{-1/2}$	$\text{CoCl}_2/\text{KinCl}/_2 = 5,2 \times 10^{-5}$ M/l esetében $\Delta S \text{ kal fok}^{-1} \text{ mol}^{-1/2}$	$\text{CoCl}_2/\text{Kin}_2 = 1,04 \times 10^{-4}$ M/l esetében $\Delta S \text{ kal fok}^{-1} \text{ mol}^{-1/2}$
25	-28,06	-16,28	-43,98
30	-28,12	-16,37	-44,00
35	-28,15	-16,39	-44,05
40	-28,18	-16,42	-44,10
45	-28,21	-16,45	- -

Az aktiválási entrópia értékei a hőmérséklet függvényében a Bz^{H} autooxidációjánál

hőmérsékletfüggése

$$k_{\text{Co}-(\text{Ac})_2} = 4,92 \times 10^6 \exp(-13,041/RT)$$

$$k_{\text{CoCl}_2\text{KinCl}_2} = 1,68 \times 10^9 \exp(-16,170/RT)$$

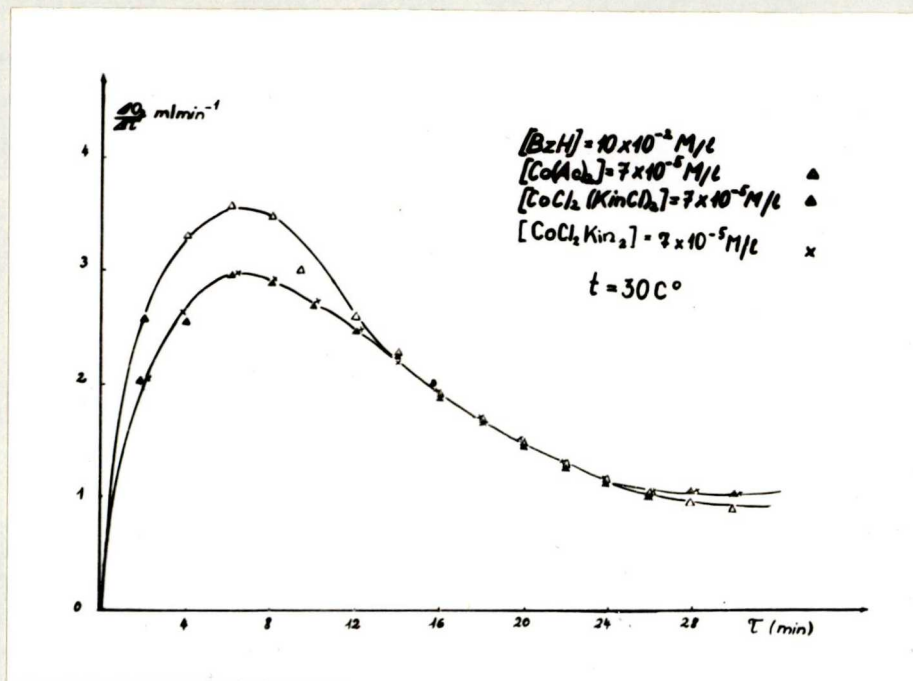
$$k_{\text{CoCl}_2\text{Kin}_2} = 1,52 \times 10^3 \exp(-7,860/RT)$$

A BzH autooxidációjának mindhárom katalizátor jelenlétében mért sebessége nagyságrendileg azonos. A $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ katalizátornál mért viszonylag magasabb aktiválási hőt kompenzálja az igen magas akciókonstans értéke. Viszont a $\text{CoCl}_2\text{Kin}_2$ katalizátornál talált 10^3 nagyságrendű, tehát elég alacsony frekvenciafaktort ellensúlyozza a csak mindössze 7,860 Kkal nagyságú aktiválási hő.

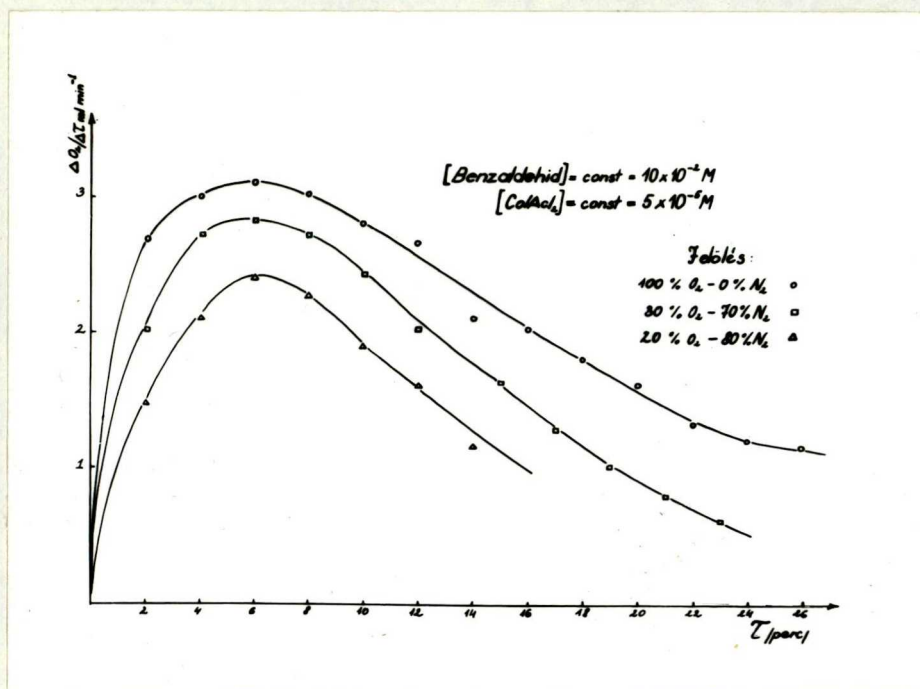
Érdekesnek látszott a $\text{Co}-(\text{Ac})_2$, a $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ és a $\text{CoCl}_2\text{Kin}_2$ katalizátorok hatását a BzH autooxidációjára azonos körülmények közt összehasonlítani. Ennek az összehasonlításnak eredményeit mutatja a 32. ábra.

A $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ és a $\text{CoCl}_2\text{Kin}_2$ komplexek hatása a BzH autooxidáció sebességére teljesen azonos, míg a $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ katalizáló hatása ezeknél valamivel nagyobb.

A továbbiakban megvizsgáltam, hogyan függ a reakció sebessége az oxigén parciális nyomásától. E célból különböző arányú oxigén-nitrogén keveréket készítettem. Ezekre vonatkozó sebességi görbék a 33. ábrán láthatók.



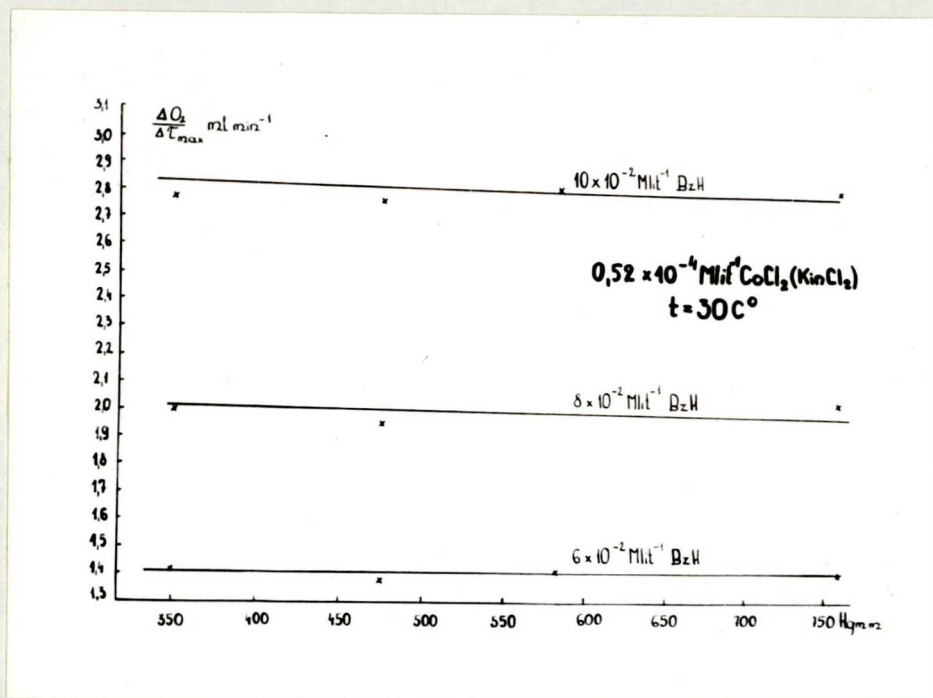
32. ábra. A $Co-(Ac)_2$, a $CoCl_2(KinCl)_2$ és a $CoCl_2Kin_2$ hatása a BzH autooxidációjára 50 ml oldatban.



33. ábra. A BzH autooxidációja sebességének függése az oxigén parciális nyomásától 50 ml oldatban.

A sebesség nem változik mindaddig, míg az oxigén-nitrogén arány 30%-70% nem lesz. 20% oxigéntartalomnál már jóval kisebb a sebesség, mint 100% oxigénnél.

Megvizsgáltam a reakciósebességnek az oxigén nyomásától való függését. A 34. ábráról leolvasható, hogy a BzH autooxidációjának sebessége 350-760 Hgmm intervallumban független a nyomástól, még nagyobb BzH koncentráció mellett is.



34. ábra. A BzH autooxidáció sebességének függése a nyomástól 50 ml oldatban.

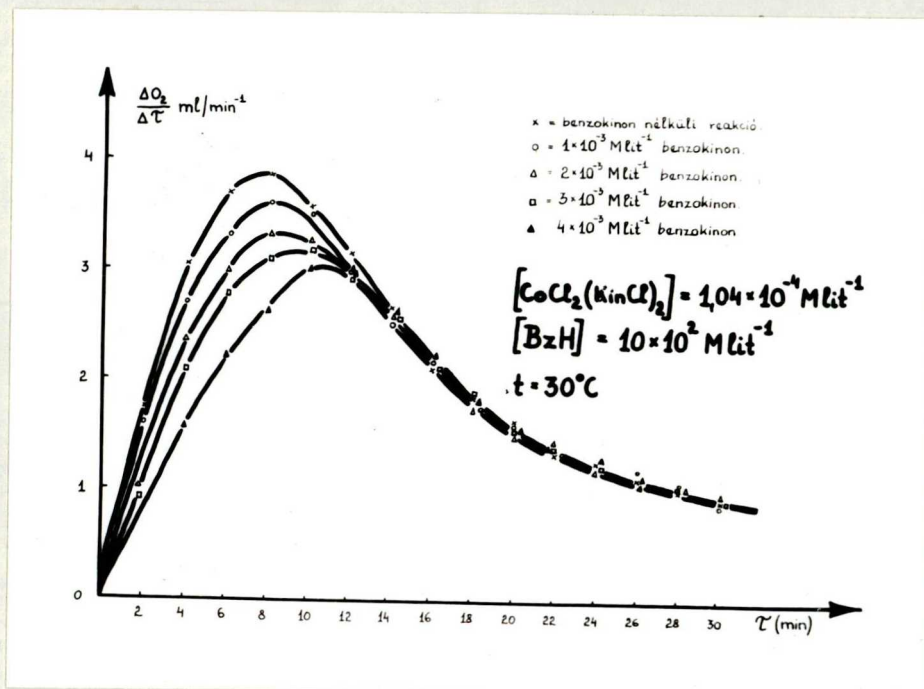
Az inhibitorok hatása a BzH autooxidációjára

A BzH autooxidációja Co^{2+} katalizátorok jelenlétében kétségtelenül láncreakció. Erre mutat az is, hogy a

reakcióelegyhez inhibitorokat adva, azok késleltették a reakció megindulását ("indukciós" periódussal indult), illetve csökkentették a reakció sebességét.

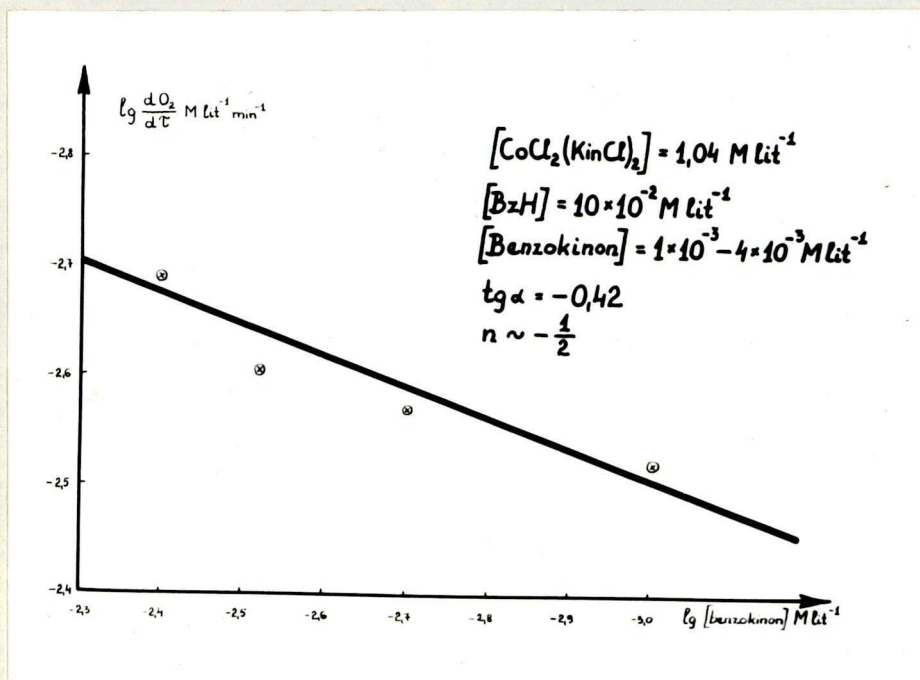
A difenilamin inhibíciós hatását vizsgálva azt tapasztaltam, hogy az már 1×10^{-5} M/l koncentrációban is mintegy 50 perces "indukciós" periódust okozott; nem indult meg az oxigénfogyás ($1,04 \times 10^{-4}$ M/l $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ és 0,1 M/l BzH koncentrációnál $t=30^\circ\text{C}$ -nál 50 ml oldatban).

A benzokinon hatásával kapcsolatban viszont azt tapasztaltam, hogy az csak a sebességet csökkentette, éspe- dig elsősorban az indukciós periódusban fejtette ki ezt a hatását (35. ábra).



35. ábra. A benzokinon hatása a BzH autooxidációjának sebességére $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ katalizátor jelenlétében.

Erre a sebességcsökkentő hatásra megállapítható egy
részrendűség. A van't Hoff módszert alkalmazva, egy τ
időben a sebesség logaritmusát ábrázolva a benzokinon-
koncentráció függvényében egy egyenest kaptam (36. ábra).

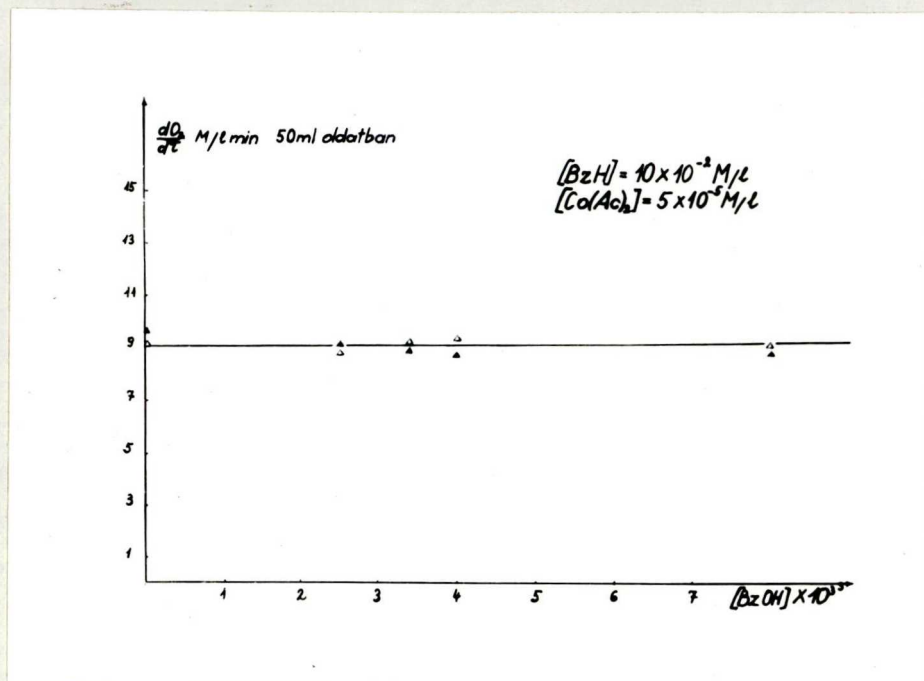


36. ábra. A benzokinon inhibíciós hatása rendűségének meghatározása a BzH autooxidációjára $CoCl_2(KinCl)_2$ katalizátor jelenlétében.

Ennek az egyenesnek iránytangense $-0,42$ ami közelítően egy $n_3 \sim -1/2$ rendűségnek felel meg az indukciós periódusban.

Az inhibíciós vizsgálatok során megvizsgáltam azt is, hogy a BzH autooxidációjának végterméke, a benzoecsav, van-e valamilyen hatással az autooxidáció sebességére; tapaszt-

talható-e egy úgynevezett autoinhibíciós hatás. MULCAHY és WATT ugyanis tapasztaltak ilyen jelenséget a BzH autooxidációjánál katalizátor távollétében /31/. A 36. ábra ezekre vonatkozó mérési eredményeim mutatja be.



36. ábra. A BzOH hatása a BzH autooxidációjának sebességére $Co-(Ac)_2$ katalizátor jelenlétében.

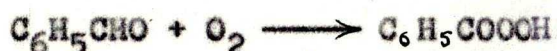
A mérési eredmények azt mutatják, hogy a BzH autooxidációjára Co^{2+} katalizátor jelenlétében a BzOH-nak nincs semmi féle hatása.

Az eddigiekben ismerttetett vizsgálataimmal megállapítottam a BzH autooxidációjának sebességi egyenletét, meghatároztam a sebességi állandókat, az aktiválási energiát, az aktiválási entrópiát, a reakcióra ható legfontosabb

külső paraméterek, valamint az inhibitorok szerepét.

A reakció termékeire vonatkozó vizsgálatok

A BzH autooxidációjakor fogyott oxigén mennyisége arra utalt, hogy a BzH csaknem egész mennyisége perbenzoesavvá oxidálódott.



Egy olyan reakcióelegyet, amely már nem fogyasztott több oxigént vákuum alatt bepároltam. A bepárolt maradékot szublimáltam. A szublimált anyag fehér tűs kristály volt, $121,7^\circ\text{C}$ -on olvadt. Ez a benzoésav olvadáspontja. P.a. benzoésavval keverékolvadáspontot határoztam meg és ez is $121,7^\circ\text{C}$ -nak adódott. Tehát az olvadáspont alapján benzoésav. Az analízis eredménye:

benzoésavra számított	C: 68,78%
	H: 4,91%
	O: 26,2%
a szublimátum analízise	C: 68,19%
	H: 4,85%
	O: 26,8%

Ezekből az adatokból megállapítható, hogy a BzH autooxidációjának egyik terméke a benzoésav.

Spektroszkópiai vizsgálatok

A továbbiakban megkíséreltem Beckman spektroszkóppal a BzH-t, a BzOH-t, a BzOOH-t, a Co^{2+} - Co^{3+} átmenetet kimutatni.

Az ecetsavban felvett BzH 350 mμ körül levő spektruma fedi a szintén ecetsavban felvett BzOH spektrumát. Tehát a BzH és a BzOH egymás mellett ecetsavban így nem határozhatók meg.

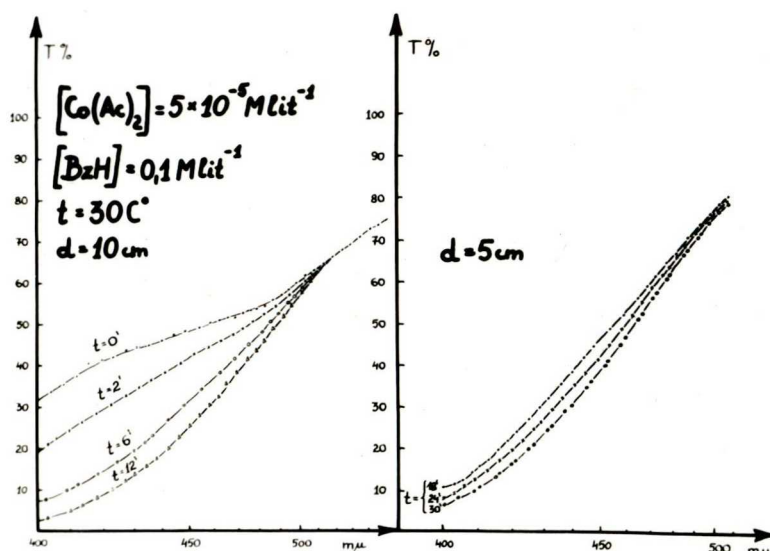
A Co^{2+} és a Co^{3+} ionok legjellegzetesebb abszorpciós sávjai az ultraibolya tartományban vannak 250 mμ alatt, Azonban a jégecet saját abszorpciója olyan tekintélyes ezen a területen, hogy ezen ionok sávjait tökéletesen elfedi.

Mindezek ellenére célszerűnek látszott ezeket a vizsgálatokat kiszélesíteni. Azt tapasztaltam ugyanis, hogy a BzH Co^{2+} katalizátor jelenlétében történő autooxidációjának megindulásakor egy, a reakcióidő előrehaladtával fokozatosan mélyülő sárgás, később sárgászöld szín keletkezett. Felmerült az a gondolat, hogy nem lehetne-e fotometriásan követni a reakciót a rendkívül sok manuális munkát kívánó gázabszorpció-mérés helyett. Másrészt szükséges volt tisztázni a reakció teljes ismeretéhez ennek a színváltozásnak az okát.

Az idő függvényében történő színváltozást mutatja a 37a/,b/ ábrán látható spektrum. Az ordinátára mért T% az átteresztési százalékot jelenti, míg az abszcisszán az abszorbeált fény hullámhossza van millimikronokban. A különböző t időkben kivett reakcióminták spektruma a 37a/ ábrán, majd a nagy abszorpció miatt $d = 5$ cm-es küvettával folytatott felvételek a 37b/ ábrán láthatók.

Tehát a reakció előrehaladtával fellépő, egyre mélyülő szint egyértelműen ki lehetett mutatni illetve mérni.

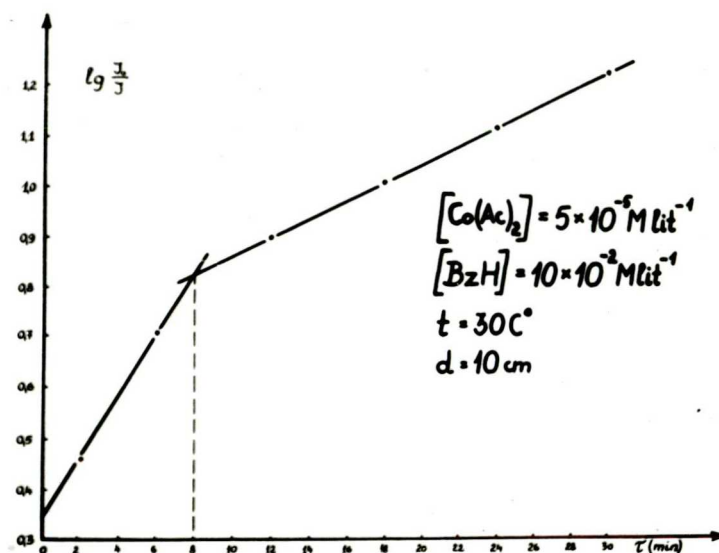
Ezekből a mérésekből egy adott hullámhossznál számított



37a

37b

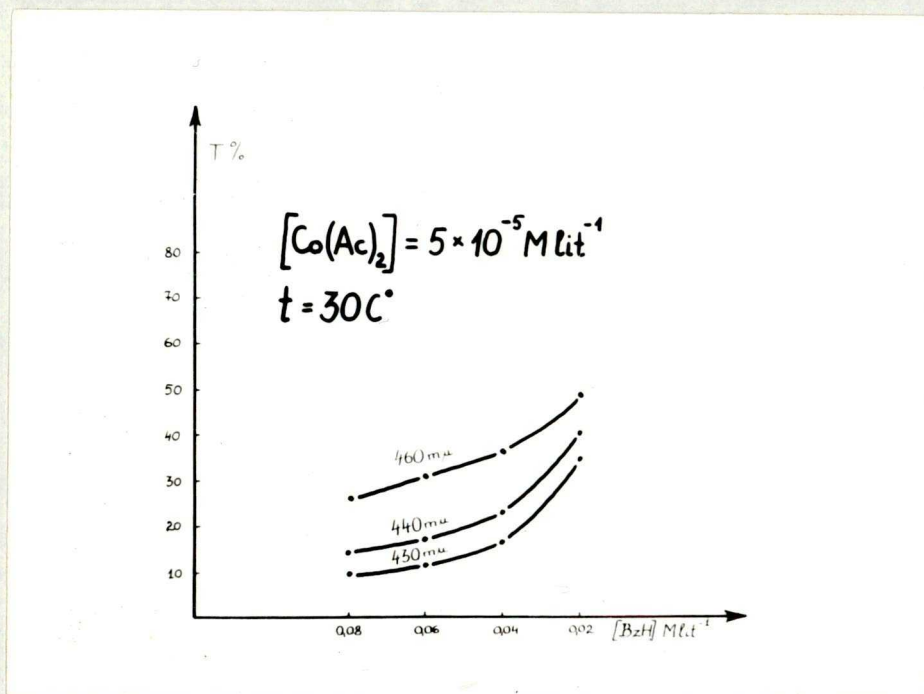
A BzH $Co-(Ac)_2$ katalizátor jelenlétében történő autooxidációjának spektruma a reakció különböző időpillanatában.



38. ábra. A BzH $Co-(Ac)_2$ katalizátor jelenlétében történő autooxidációjának spektruma a reakció különböző időpillanatában.

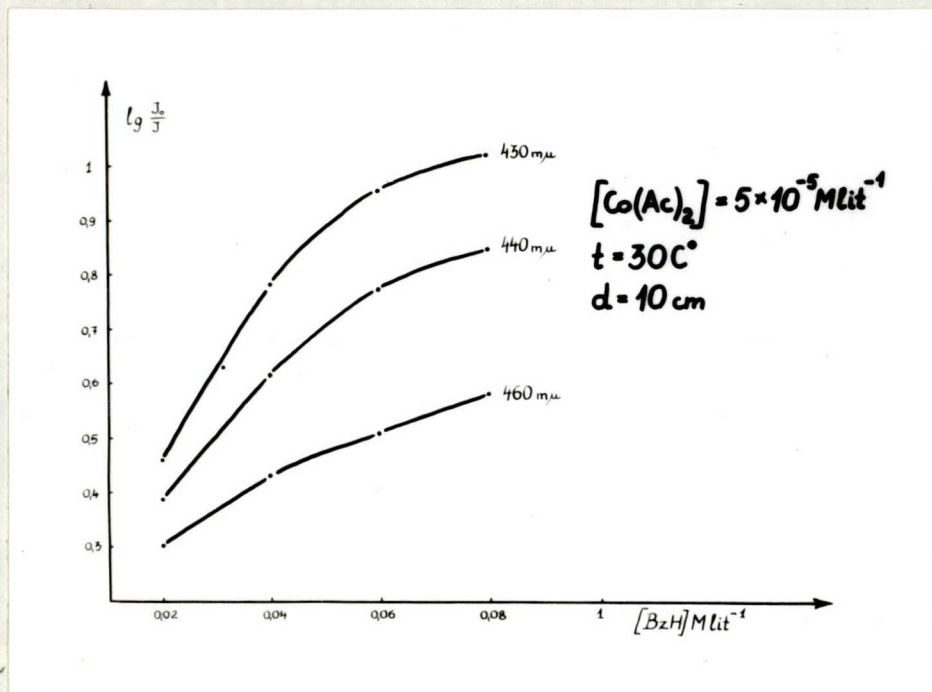
$\log \frac{I_0}{I}$ -t ábrázolva a reakcióidővel, a 38. ábrán látható, egy törésponttal rendelkező egyenes adódott. A töréspont a 8. percnél van, ami megegyezik a 8. ábrán látható sebességi görbék maximumával - az indukciós periódus itt ér véget. Ez érdekes módon fotometrikusan is ugyanaz. A reakció lefutásának jellege jól látszik ezen felvételekből.

Azt a kérdést kellett eldönteni, hogyan befolyásolja ezt a szint a BzH egyre növekvő koncentrációja, másrészt a $\text{Co}(\text{Ac})_2$ katalizátor koncentrációjának változása. Ez feleletet adhatott arra, melyik tényező eredményezi a színváltozást. A BzH koncentrációváltozásának hatását az áteresztési százalékra a 39. ábra,



39. ábra. A BzH autooxidációjánál $\text{Co}(\text{Ac})_2$ katalizátor jelenlétében a reakció 14. percében a különböző BzH koncentrációk mellett felvett spektruma

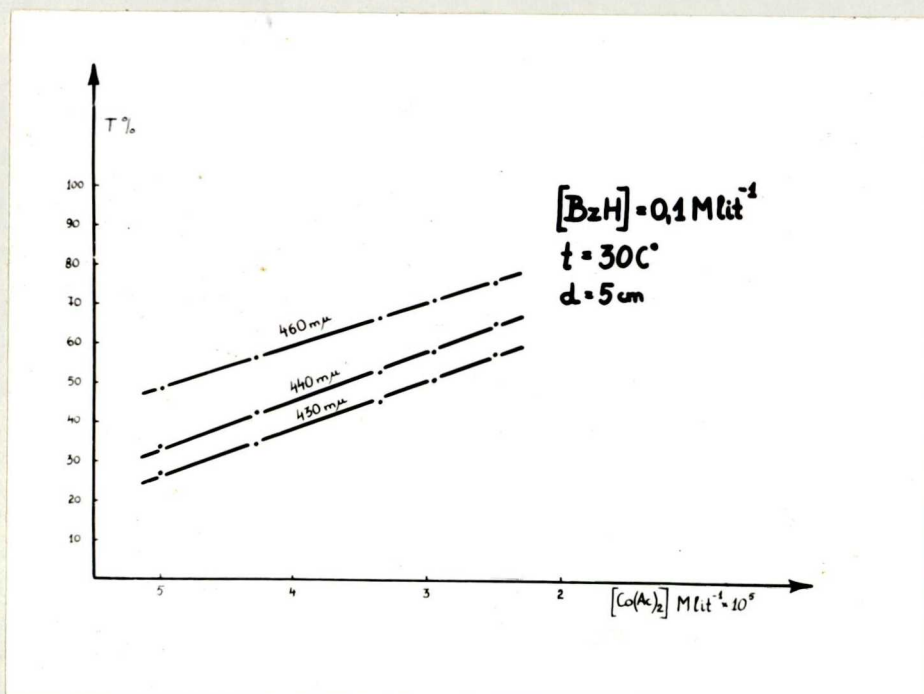
míg a 40. ábra a $\log \frac{I_0}{I}$ -re vonatkozó hatását mutatja.



40. ábra. A BzH autooxidációjánál $Co-(Ac)_2$ katalizátor jelenlétében a reakció 14. percében a különböző BzH koncentrációk mellett felvett spektruma.

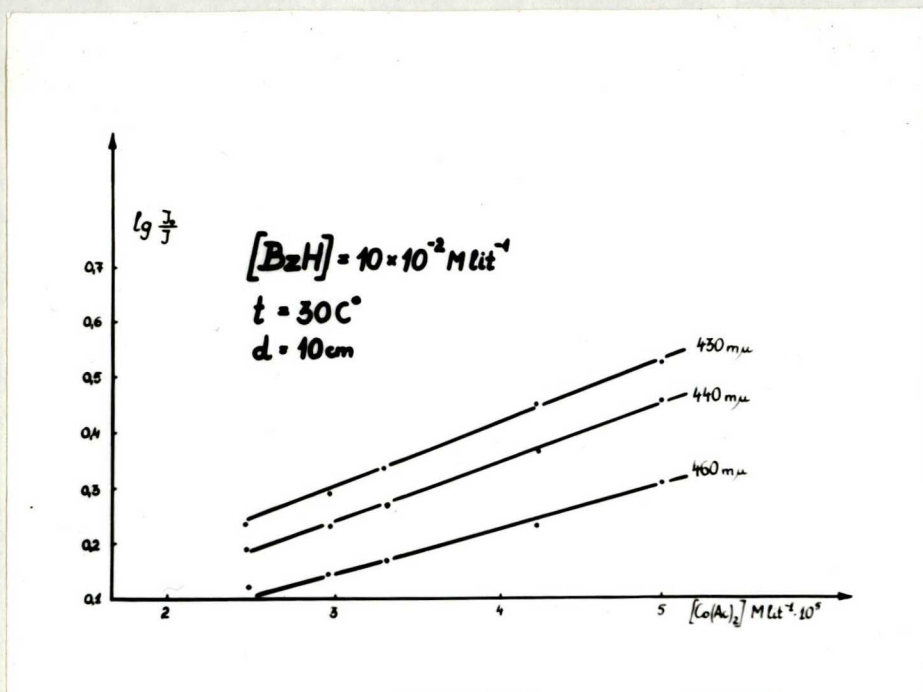
Ezekből a felvételekből kitűnik, hogy növekvő BzH koncentráció egyre erősebb abszorpcióval jár, egyre erősödő színárnyalattal. Tehát a BzH az egyik okozója ennek a színnek. Ez a görbenövekedés valószínűleg azért nem lineáris, mert ez az abszorpció összetevődik az egyre nagyobb koncentrációban szereplő BzH, valamint a BzH autooxidációjakor keletkező termék abszorpciójából. Hogy ez így van, azt bizonyítja a $Co-(Ac)_2$ katalizátornak a színváltozásra gyakorolt hatása.

A $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ nagyobb koncentrációban sem rendelkezik jellemző saját abszorpcióval ebben a spektrumtartományban (másrészt mérésünkben csak 10^{-5} M/l koncentrációjú volt). Így a színváltozásra (T%-ra) gyakorolt hatása lineáris kell hogy legyen. Ezt mutatja a 41. ábra.



41. ábra. A BzH autooxidációjánál a reakció 14. percében különböző $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ katalizátorkoncentrációnál felvett spektrum

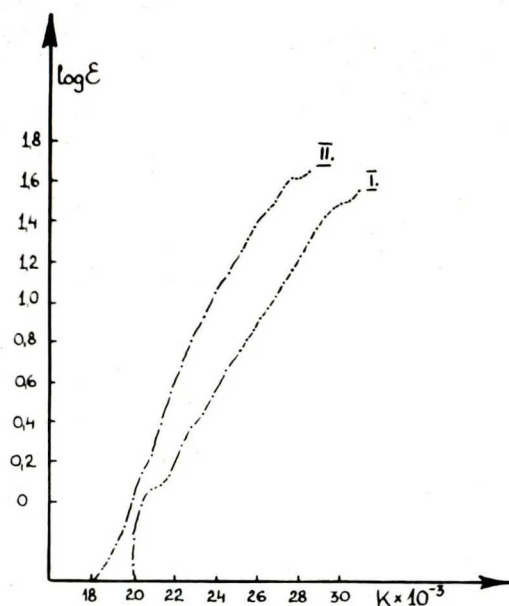
A 42. ábrán a $\log \frac{I_0}{I}$ változása látható változó $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ koncentráció mellett.



42. ábra. A BzH autooxidációjánál a reakció 14. percében különböző $Co-(Ac)_2$ katalizátorkoncentrációnál felvett spektrum

A 39-42. ábrákból az látszik, hogy a BzH-ből keletkezik valamilyen termék, amit a $Co-(Ac)_2$ katalizál. Ugyanis a BzH koncentráció növelésével a mérések szerint a szín mélyül. Másrészt a $Co-(Ac)_2$ koncentrációjának növelésével szintén mélyülő szín nem rendelhető a $Co-(Ac)_2$ -hoz, vagy ebből keletkező valamilyen vegyülethez, hiszen a látható tartományban 10^{-5} M -nyi Co^{2+} ion ezen küvettahosszak mellett nem rendelkezik saját abszorpcióval. Tehát a BzH-ből keletkezik a színt okozó vegyület, amely képződését a $Co-(Ac)_2$ elősegíti.

Arra vonatkozólag, hogy végül is mi az a BzH-ből keletkező anyag, ami a színváltozást okozza, a következő 43. ábrán levő spektrum adhat útmutatást.



43. ábra. I. 0,1 M/l BzH és 5×10^{-5} M/l $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ reakcióelegy spektruma a 20. percben

II. BzOOH jégecetes oldatának spektruma

Az I. és II. görbe lefutása megegyezik, tehát a BzH autooxidációjakor keletkezett egyik termék a BzOOH . Ennek keletkezését ezen mérések szerint is a $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ katalizálja.

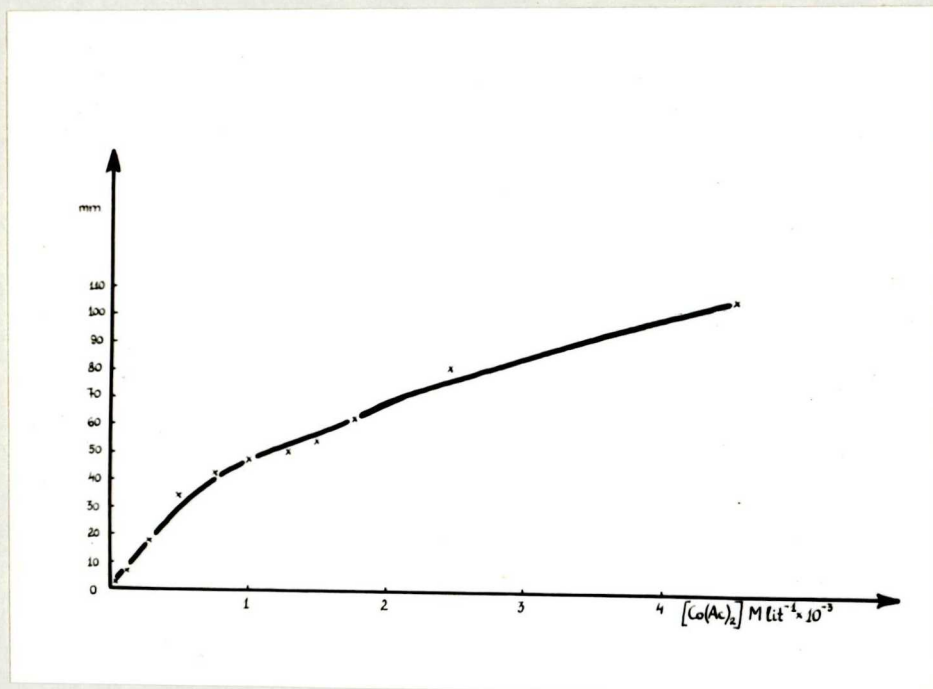
Másrészt ezen spektrumokból az is következik, hogy BzH autooxidációja időbeni változását fotometrikusan nem lehet követni. A látható tartomány határán ugyanis a színváltozás a BzOOH keletkezésével arányos. A BzH autooxidációs reakciójának a BzOOH közti terméke csak. A BzOOH koncentráció időbeni változásának követése nem adna teljes képet a reakció lefutásából.

Polarografikus mérések

Az előbbi méréseket követően az autooxidációban szereplő Co^{2+} ion Co^{3+} ionná való átalakulását BzOOH hatására polarográfus próbáltam bizonyítani.

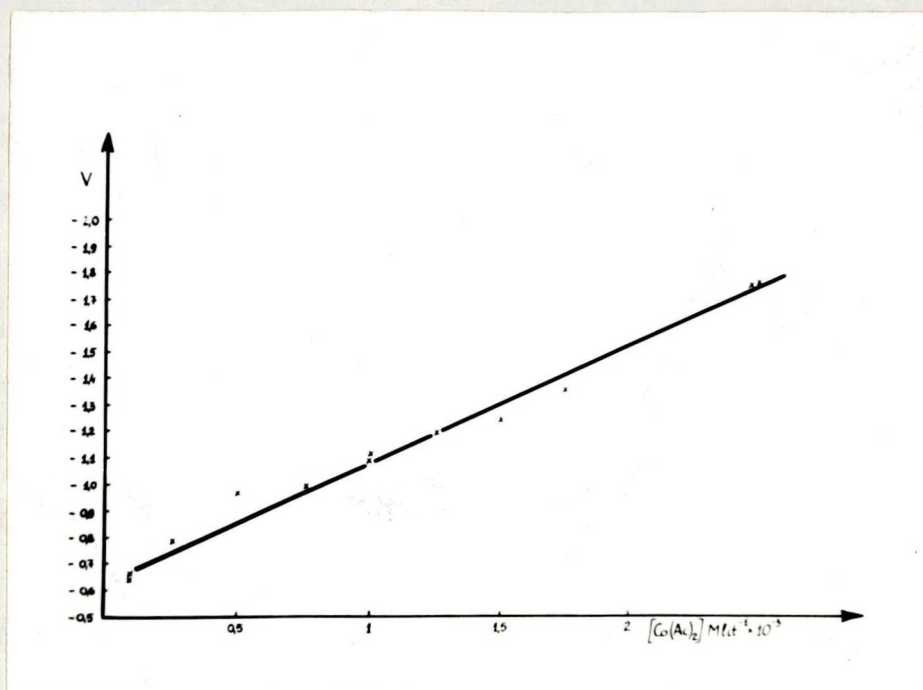
A polarografikus felvételek vízmentes 1 M-os nátrium-acetátos jégcetben történtek. Ezen elektrolit nélkül a jégcetnek igen nagy az ellenállása.

A $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ polarogramját mutatja a 44. ábra. A lépcső nagyságát ábrázoltam a $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ koncentrációfüggvényében.



44. ábra. A $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ -ra vonatkozó polarografikus mérési eredmények 1 M-os Na-Ac-os jégcetben.

A 45. ábra a leválási potenciál változását írja le a $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ koncentráció függvényében.



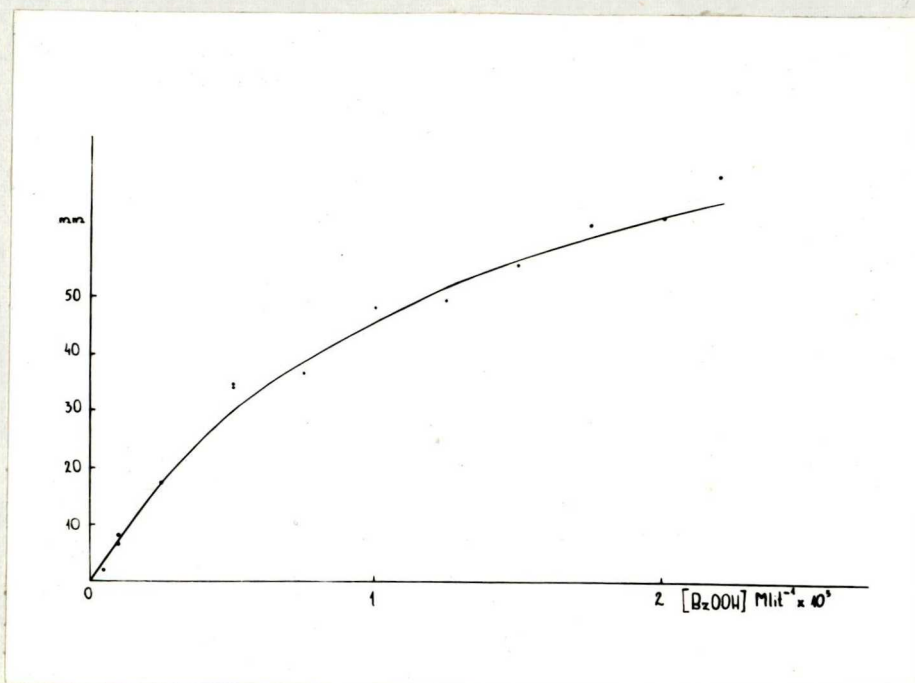
45. ábra. A $\text{Co}(\text{Ac})_2$ -ra vonatkozó polarografikus mérési eredmények 1M-os Na-Ac-os jégecetben.

Ezekből a mérésekből az tűnik ki, hogy a Co^{2+} jól meghatározható ebben a közegben.

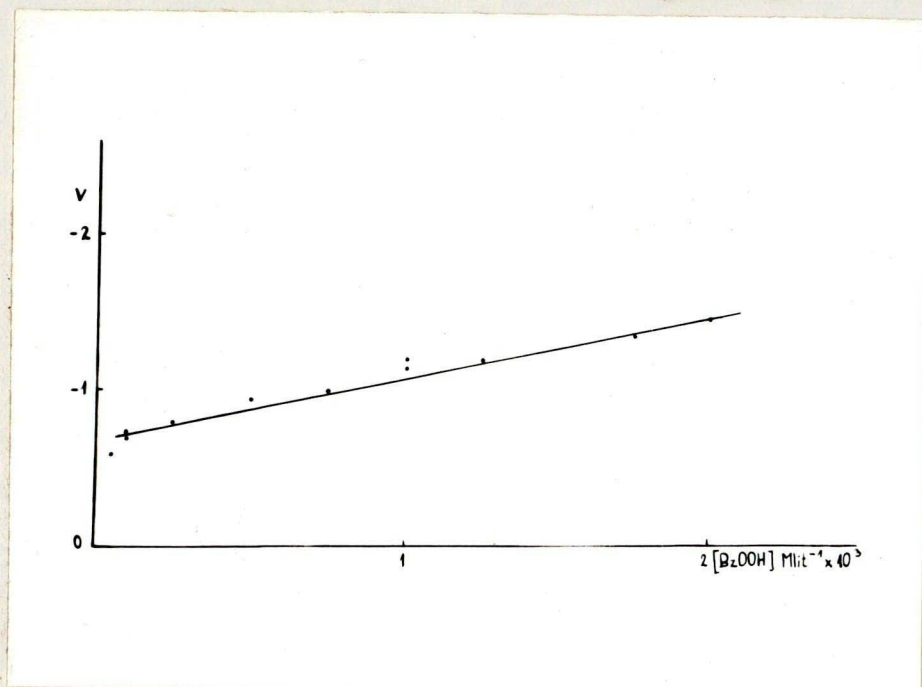
A BzOOH polarogramja a 46. ábrán látható. A lépcső nagyságát mutatja BzOOH koncentráció függvényében.

A 47. ábrán a BzOOH leválási potenciálja van feltüntetve különböző BzOOH koncentrációk esetén.

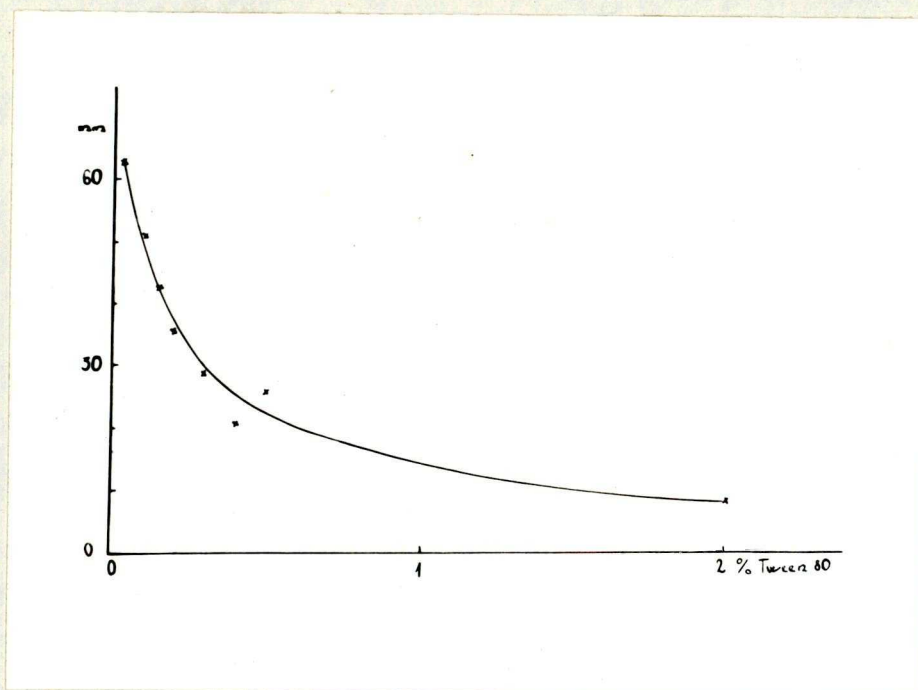
A mérések szerint a BzOOH polarogramja igen nagy maximummal rendelkezik. Ezért célszerűnek látszott kapilláráktív anyaggal, mint a Tween 80-al ezt a maximumot csökkenteni. Különböző mennyiségű Tween 80 hatására történő változását a BzOOH maximumának mutatja a 48. ábra. Jól látható, hogy növekvő mennyiségű Tween 80 a maximumot milyen mértékben csökkenti.



46. ábra. A BzOOH-ra vonatkozó polarografikus mérési eredmények 1 M-os Na-Ac-os jégcetben

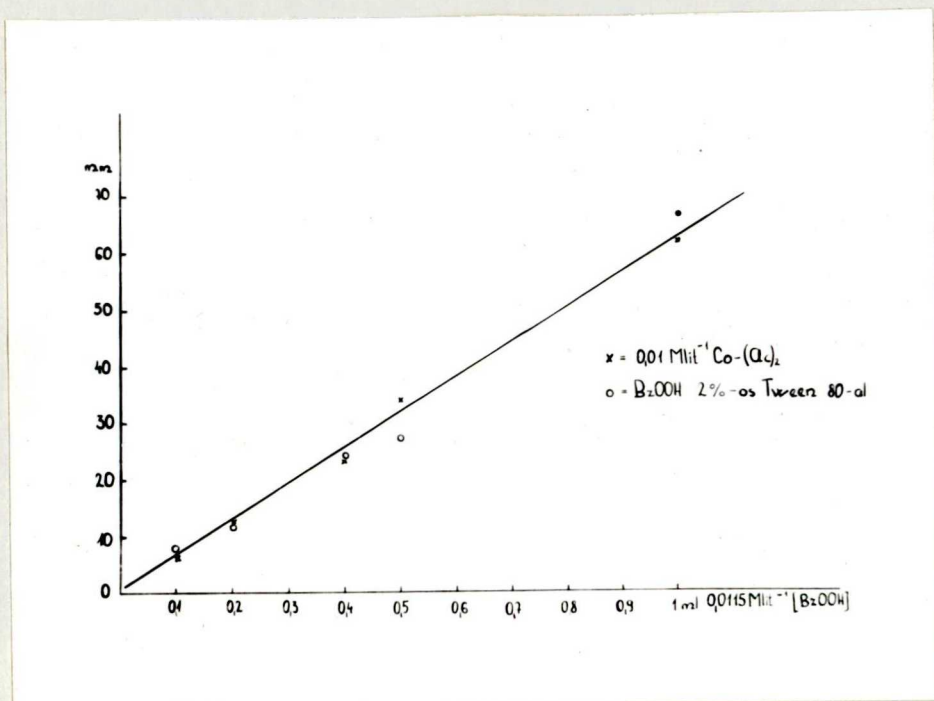


47. ábra. A BzOOH-ra vonatkozó polarografikus mérési eredmények 1M-os Na-Ac-os jég-ecetben



48. ábra. A BzOOH-ra vonatkozó polarografikus mérési eredmények 1M-os Na-Ac-os jég-ecetben

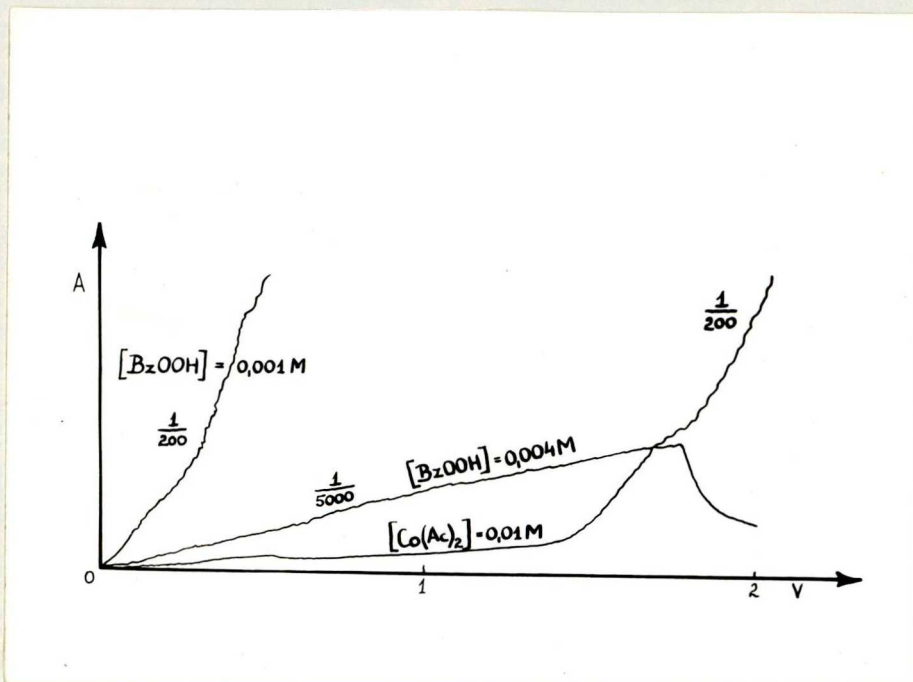
A $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ és a BzOOH polarografikus mérési eredménye különböző BzOOH koncentrációk mellett a 49. ábrán látható.



49. ábra. A $\text{BzOOH}+\text{Co}-(\text{Ac})_2$ -ra vonatkozó polarografikus mérési eredmények 1M-os Na-Ac-os jégecetben.

A BzOOH igen nagy maximuma teljesen fedi a várható Co^{3+} lépcsőjét. Ez különösen jól látható az 50. ábrán.

A 0,01 M $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ 1/200-as érzékenységgel felvett polarogramja 1,8 V körül ad egy redukciós lépcsőt. Ugyanekkora, tehát 1/200-as érzékenységgel felvett 0,001 M BzOOH polarogramja olyan nagy maximummal rendelkezik, hogy nem is mérhető.



50. ábra. A BzOOH+Co-(Ac)₂-ra vonatkozó polarogram 1M-os Na-Ac-os jégcetben

Miután a Co^{3+} lépcsőjének éppen 0-1 V között kellene jelentkeznie, a BzOOH igen erős maximuma ezt elnyomja. Tehát polarografikus úton BzOOH jelenlétében Co^{3+} -ot nem lehet meghatározni ezen koncentrációviszonyok mellett. A BzOOH 1/5000 érzékenységgel már mérhető 0,004 M koncentrációban, amint az 50. ábra polarogramja ezt mutatja.

Megjegyzem, hogy a BzH autooxidációjakor várt BzOOH mennyiség ennél is töményebb, eléri a 0,07 M-t is, míg a Co^{2+} katalizátor 10^{-5} M nagyságrendű. Ezek a koncentrációviszonyok még inkább lehetetlenné teszik a BzOOH és a Co^{3+} meghatározását egymás mellett. Másrészt a Co^{2+} lépcső is eltűnt a Co-(Ac)₂ és BzOOH jelenlétében felvett polarogramnál.

Mindezek ellenére igen jó módszer adódott a BzOOH polarografikus meghatározására Na-Ac-os jégcetben. Az eredmények a BzOOH-ra nézve kvantitatív meghatározást tesznek lehetővé.

Titrimetrikus vizszálatok

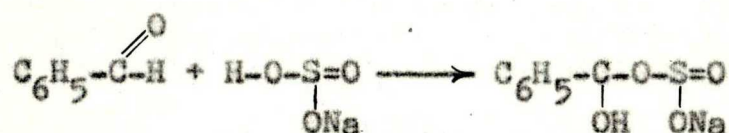
A BzH és BzOOH mennyiségét titrálással is meghatároztam.

BzOOH meghatározása

A BzOOH-t a KJ-al történő reakciója alapján határoztam meg D'ANS és FREY szerint /32/. Egy Erlenmeyer lombikba bevitt ismert mennyiségű porított szilárd KJ-ra pipettáztam a meghatározandó reakciómintát. A kivált J_2 -mennyiségét $Na_2S_2O_3$ -al megtitráltam. Megjegyzendő, hogy ezen meghatározási mód szerint a perbenzoil gyökök is J_2 -ot szabadítanak fel.

BzH meghatározása

A BzH meghatározását RIPPER módszere szerint végeztem el /33/. Az aldehid oldathoz feleslegben biszulfít oldatot adtam. Az aldehid+biszulfít oldatot állni hagytam, miközben kvantitatíve a következő reakció játszódott le:



α -hidroxilbenzoilszulfonsav-Na sója

Ezután a feleslegben maradt biszulfítot J_2 oldattal visszaitráltam.

A meghatározást peroxidok jelenléte zavarja. A peroxidok és a biszulfít közti reakció biszulfítot fogyaszt. A

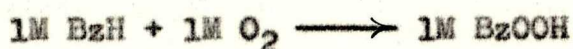
peroxid-elbontás után az aldehidre számított biszulfít háromszoros mennyiségét kell alkalmazni és a J_2 oldattal való titrálás előtt 90 percig célszerű állni hagyni az oldatot. Ezekben a meghatározásokban a biszulfítot 10%-os etanollal stabilizáltam, mint JOSLYN és COMAR /34/ és LAZARRI /35/ a közvetlen atmoszférikus oxidációval szemben. Az aldehid+peroxid oldathoz kezdetben adott jodid ionokból felszabadult a jód. A kísérletek azt mutatták, hogy ez a jód nem lépett az aldehiddel reakcióba a peroxidmeghatározás időtartama alatt /10/.

A meghatározást ezek után a következőképpen végeztem el:

A reakcióelegyből egy adott τ időpillanatban 3×10 ml mintát vettem ki és egy Erlenmeyerbe előzőleg bevitt 1 g szilárd porított KJ-ra pipettáztam. Ledugaszolva 15 percig állni hagytam. A kivált J_2 mennyiségét N/10 $Na_2S_2O_3$ -al keményítő indikátor mellett megtitráltam. A három mérés középértékét fogadtam el a helyes eredménynek.

Ugyanezen oldathoz 50 - 50 ml 0,1M 10% etanolt tartalmazó $NaHSO_3$ vizes oldatát mértem. Jól ledugaszolva az egészet 90 percig állni hagytam. Ezekkel párhuzamosan állni hagytam három vakpróbát is 50 ml $NaHSO_3$ oldattal. A feleslegben maradt $NaHSO_3$ tartalmat N/10 J_2 -al megtitráltam. Ugyanílyen módon titráltam a vakpróbákat is. A J_2 fogyásokat középértékkelttem. Az aldehidre fogyott $NaHSO_3$ mennyiségét a vakpróba-ra fogyott J_2 és a mintát tartalmazó $NaHSO_3$ -ra fogyott J_2 különbsége adta meg.

Mérési eredményeimet a IX. táblázatban tüntettem fel. Ez a táblázat a reakció különböző időpontjában kivett minták BzH, BzOOH tartalmát, valamint az O_2 fogyaszt tartalmazza. A stöchiometrikus reakció a kezdeti szakaszban következőképpen írható fel:



A táblázatból látható, hogy a 30. percig az oxigén molszáma megegyezik a BzOOH molszámával, amiből következik, hogy a 30. percig az oxigén kvantitativ a BzOOH képződésére fordították. A 30. perctől kezdve az oxigén molszáma egyre nagyobb lesz a BzOOH molszámához viszonyítva. Miután a BzH autooxidációja elsődleges termékének a BzOOHnak, a molszáma a reakció egy bizonyos szakaszától kezdve kisebb a fogyott O_2 molszámánál, következik, hogy a BzOOH elbomlik.

Az előbbiekből következően a reakció azonos átalakulási fokánál mért BzH + BzOOH molszámának a mérési hibák határain belül meg kell egyeznie a bemért 0,1 M-al (BzH molszáma), kivéve a 172. percet, ahol már jelentős BzOOH lebomlás. De a BzOOH lebomlás + BzH + BzOOH molszáma együtt itt is 0,1 molnyit ad, a $\tau = 0$ időpillanatban lévő molszámot.

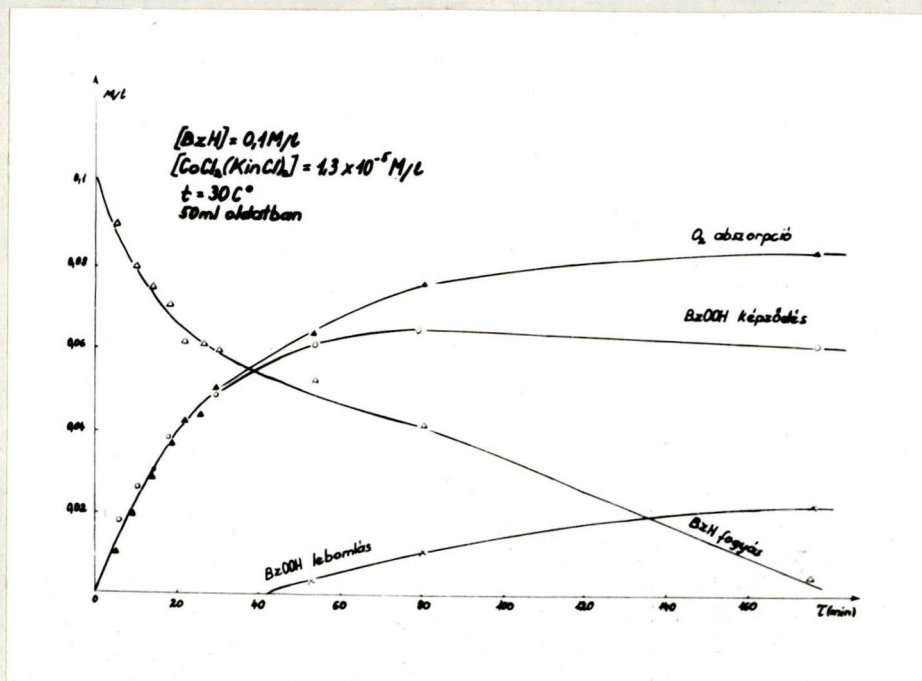
A IX. táblázat adatait (76. oldal) tünteti fel az 51. ábra.

A titrimetrikus mérések adatai alapján az állapítható meg, hogy a BzH autooxidációjának primér terméke kezdetben kvantitativ a BzOOH, amely azután lassan benzoecsavvá alakul

IX. táblázat

idő /min/	BzOOH M/l	BzH M/l	O ₂ fogyasztás M/l	BzH+BzOOH M/l	BzOOH lebomlás M/l /O ₂ -BzOOH/
4.	0,0050	0,0940	0,0051	0,0991	
6.	0,0110	0,0900	0,0096	0,110	
10.	0,0260	0,0790	0,0187	0,105	
14.	0,0300	0,0750	0,0270	0,105	
18.	0,0370	0,0700	0,0350	0,107	
22.	0,0410	0,0620	0,0424	0,103	
26.	0,0450	0,0600	0,0450	0,105	
30.	0,0470	0,0590	0,0492	0,106	0,002
53.	0,0613	0,0567	0,0639	0,118	0,003
78.	0,0658	0,0407	0,0756	0,106	0,01
172.	0,0615	0,0135	0,0829	0,075	0,021

A BzH autooxidációjának titrimetrikus eredményei 0,1 M/l BzH-nál, $5,2 \times 10^{-5}$ M/l $\text{CoCl}_2/\text{K}^+\text{Cl}/_2$ -nél és $t = 30^\circ\text{C}$ -nél



51. ábra. A BzH autooxidációjának titrimetrikus eredményei 0,1M/l BzH-nál, $5,2 \times 10^{-5}$ M/l $CoCl_2(KinCl)_2$ -nél, $t = 30^\circ C$ -nél

át. A benzooesavat a már korábban leírt módon preparative ki-
mutattam.

A BzH autooxidációjánál Co^{2+} katalizátor hatására előálló határsebessége. A Co^{2+} ion láncletörő hatása.

A reakciósebességnek a katalizátor koncentrációjától való függésére vonatkozóan végzett mérések alapján az állapítható meg, hogy a Co^{2+} katalizátor bizonyos koncentrációhatáron felül már nem növeli a BzH autooxidációjának sebességét, hanem egy bizonyos katalizátorkoncentráció tartományban konstans marad, majd egy bizonyos kritikus értéken felül az autooxidációs folyamatot megállítja; a reakció meg sem indul.

0,1 M/l BzH esetén 50 ml jégcetben

7×10^{-4} M/l $\text{Co}-(\text{Ac})_2$	katalizátorkoncentrációnál a maximális oxigénfogyás sebessége,	$a \frac{\Delta \text{O}_2}{\Delta \tau} = 11,5$
$2,5 \times 10^{-3}$ M/l $\text{Co}-(\text{Ac})_2$	" "	$\frac{\Delta \text{O}_2}{\Delta \tau} = 11,5$
1×10^{-3} M/l $\text{Co}-(\text{Ac})_2$	" "	$\frac{\Delta \text{O}_2}{\Delta \tau} = 0,$

tehát nincs oxigénfogyás.

A $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ és $\text{CoCl}_2\text{Kin}_2$ katalizátoroknál ugyanezt tapasztaltam:

0,1M/l BzH esetén 50 ml jégcetben

$2,418 \times 10^{-4}$ M/l $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$	katalizátorkoncentrációnál a maximális oxigénfogyás sebessége	$\frac{\Delta \text{O}_2}{\Delta \tau} = 6,07$
vagy $\text{CoCl}_2\text{Kin}_2$		

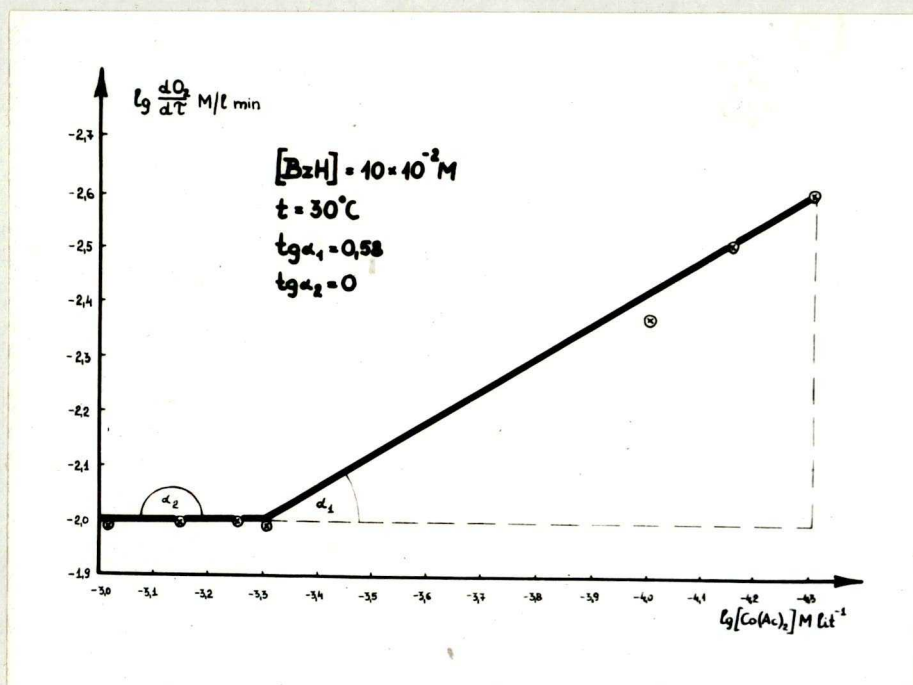
$2,444 \times 10^{-4} \text{ M/l CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ } katalizátorkoncentrá-
 vagy $\text{CoCl}_2\text{Kin}_2$ } ciónál a maximális
 oxigénfogyás sebes-
 sége

30 perces indukciós periódus után (tehát 30 percre nincs oxigénfogyás)

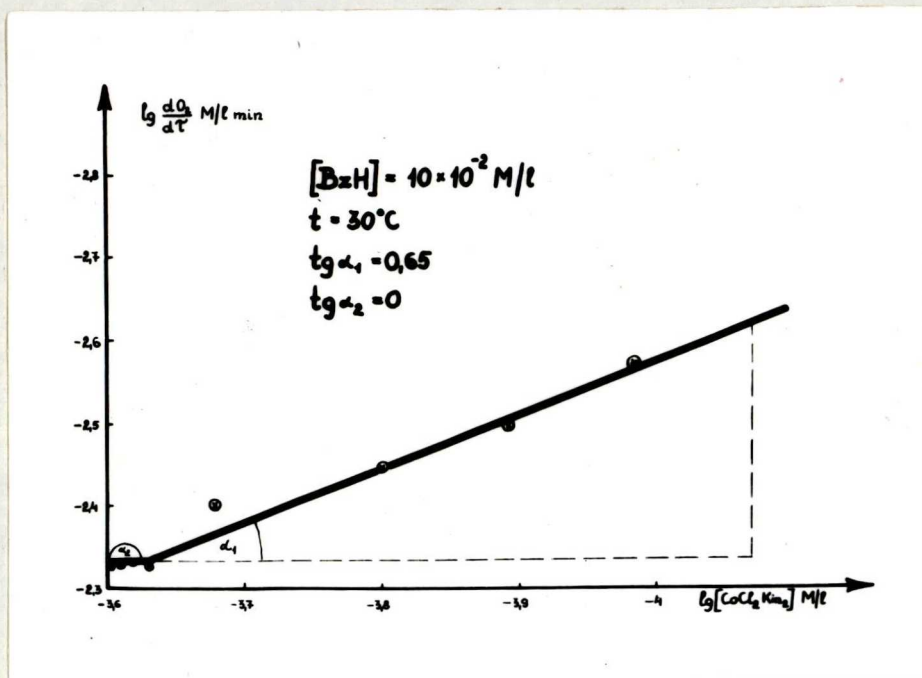
$$\frac{\Delta \text{O}_2}{\Delta \tau} = 6,24$$

$2,47 \times 10^{-4} \text{ M/l CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ } katalizátorkoncentrá-
 vagy $\text{CoCl}_2\text{Kin}_2$ } ciónál nincs oxigén-
 fogyás $\frac{\Delta \text{O}_2}{\Delta \tau} = 0$

A katalizátor hatásának a koncentrációtól függő határa látható az 52. és az 53. ábrán, amelyeken a katalizátorra vonatkozó - van't Hoff módszer alkalmazásával számított -



52. ábra. A BzH autooxidációja határsebessége $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ katalizátor függvényében 50 ml jégcetben



53. ábra. A BzH autooxidációja határsebessége $CoCl_2 \cdot Kin_2$ katalizátor függvényében 50 ml jégacetben

részrendeket tüntettem fel. Látható, hogy egy adott katalizátorkoncentrációnál a $\text{tg } \alpha_2 = 0$. Ezen koncentráció után hiába növeltem tovább a katalizátor koncentrációját, az oxigénfogyás, azaz a reakció sebessége már nem nőtt.

Az irodalomban is elég sok adat található arra vonatkozóan, hogy változó vegyértékű fémionokkal katalizált autooxidáció esetén a katalizátor hatása egy bizonyos konstans értéket ér el egy meghatározott kritikus katalizátorkoncentrációtól kezdve.

Három elképzelés magyarázhatja ezt a jelenséget:

1/ A reakcióban szereplő katalizátor a hidroperoxid-

koncentrációt konstans értékre állítja be.

Ezt az elképzelést alkalmazta WOODWARD és MESROBIAN a tetralin jégecetben $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ jelenlétében történő autooxidációjánál /36/. Munkájukban megerősítették TOBOLSKY által 1948-ban ismertetett ama elgondolást, /37/, hogy az oxidáció határsebessége akkor lép fel, amikor a hidroperoxid képződésének sebessége egyenlő lesz szabadgyökre történő elbomlásának sebességével, mely utóbbit a katalizátorok idézik elő. Ezt az elvet TOBOLSKY, METZ és MESROBIAN 1950-ben igen részletesen kidolgozták és alátámasztották a gumi fotokémiai-lag indukált oxidációja esetében kísérleti eredményekkel /38/.

2/ A katalizátor által történő micella-képződés

Ezen elmélet azon alapul, hogy szénhidrogén közegben szerves savak fémsói micellákká asszociálódnak, kivéve a nagyon alacsony koncentráció esetét. Ha egyszer a fémsók koncentrációja a kritikus micellakoncentrációt elérte, akkor a koncentráció további növelése avval jár, hogy a már meglévő micellák tovább nőnek és újabbak keletkeznek. Ekkor tehát nem a katalizátor mennyisége növekszik a valóságos oldatban. Ha a micellák az oxidáció katalizálásának szempontjából inaktívak, akkor a kritikus micellakoncentrációt elérve, az oxidáció sebessége egy maximális értéket ér el. Ezt az elméletet tételizte fel BROOK és MATTHEWS 1951-ben /39/, valamint DJENISZOV és EMANUAL 1960-ban /40/ munkájukban.

Azonban valószínű, hogy a micella alakzatban is némi aktivitással rendelkezhet a katalizátor. Ezért a katalizátorkoncentráció növekedése az oxidáció sebességének lassú nö-

vekedésével kellene, hogy járjon inkább, mint egy maximális sebesség elérésével.

A legtöbb változó vegyértékű fémsó azonban apoláros közegben alacsony hőmérsékleten nem nagyon oldható és így, egy viszonylag inaktív katalizátor oldékonysága túlságosan kicsi ahhoz, hogy a katalizátor akár oldatban vagy micellákban elérje azt a koncentrációértéket, amelynél a hidroperoxid elbomlásának sebessége egyenlő lesz a képződésének sebességével. A határsebességnek ez az oka sokkal inkább lehetséges alacsony, mint magasabb hőmérsékleten, ahol a katalizátor oldékonyabb.

3/ Katalizátor által történő láncletörés

Ezt az elméletet 1946-ban közölte GEORGE, RIDEAL és ROBERTSON /41/ a tetralin és sztearinsav a kupro, ferri és kobalto sztearáttal katalizált autooxidációjánál. Ugyanezen elmélet alapján vizsgálta 1963-ban KAMIYA, BEATON, LAFORTUNE és INGOLD $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ jelenlétében az autooxidálódó tetralin sebességének maximumát /42/.

GEORGE következő összefüggést állította fel a sebességre:

$$R_m = \frac{a + dm}{b + em} p$$

ahol

a = iniciálási sebesség

b = láncletörő sebesség

d = egységnyi katalizátor-koncentrációra számított iniciálási sebesség

e = egységnyi katalizátor-koncentrációra számított láncletörő sebesség

m = a katalizátor koncentrációja

p = a propagáció sebessége

Igy könnyen értelmezhető az a tény, hogy a sebesség már független a katalizátor koncentrációjától egy kritikus határon túl. Ugyanis, ha dm és em szorzatok sokkal nagyobbak, mint a és b , akkor a és b hatása elhanyagolható dm és em hatásához képest.

DJENISZOV és EMANUEL kimutatták /40/, hogy igen magas oxidációsebességnél - fémkatalizátor jelenlétében - a peroxi-gyök koncentrációja igen magas. Ezért a peroxigyökök közötti reakció sokkal valószínűbb, mint a peroxigyök és a reakció többi komponense között.

Amint a katalizátor koncentrációjának a sebességre gyakorolt - előzőekben ismertetett - hatásából láttuk, egy bizonyos katalizátorkoncentrációtól kezdve a reakció sebessége állandó értéket ért el. Ez jól értelmezhető a 3./ pont alatt ismertetett megfontolással, amely szerint feltételezhető, hogy a katalizátor a láncletörő folyamatbanis részt vesz. A katalizátorkoncentráció további növelése ezért egy bizonyos határon túl, már nem növeli a reakció sebességét, hanem már a reakció megindulását is gátolja. Ezt valószínűleg a már DJENISZOV és EMANUEL által feltételezett nagy koncentrációban jelenlévő peroxigyökök egymással való reakciója okozza. Ez a láncletörő folyamat és túlsúlyba kerülése okozza a gátlást és határesetben elképzelhető, hogy a peroxigyökök között csak a következő folyamat játszódik le:

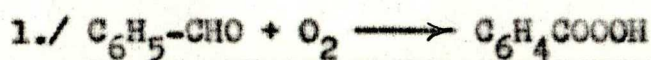


Ezt kísérletileg is megerősíteni látszik a következő tapasztalat: olyan reakcióelegy esetén, amelyben a katalizátor koncentrációja igen nagy volt, nincs oxigénabszorpció, a reakció mégis némi oxigénfelvétellel indul. Ezt követően gázfejlődést mutat a manométer. (Ellenkező irányba megy az olajmanométer!) Ezután a folyamat megáll ebben az állapotban.

Feltehető, hogy a kezdeti igen kismértékű gázabszorpció az $\text{ROO}^\bullet$ gyökök keletkezéséhez rendelhető, majd a szintén igen kis mennyiségű gázfejlődés az $\text{ROO}^\bullet$ gyökök lánciózó reakciója során oxigéngáz felszabadulásától van.

A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

Az előzőekben ismertetett kísérleti eredmények és irodalmi adatok alapján a BzH Co^{2+} katalizátor jelenlétében történő autooxidációjának mechanizmusára vonatkozóan a következő lépések felvétele látszik jogosnak:



Ezt a reakciót már MULCANY és WATT tanulmányozták /31/. A sebességi egyenletre a következő összefüggést nyerték:

$$-\frac{d\text{O}_2}{dt} = \frac{[\text{RH}]^2 \text{O}_2}{b [\text{RH}]^{2+c} [\text{O}_2]}$$

ahol

b és c konstansok, értékeik 31°C -on a következők:

$$b = 4,7 \times 10^5$$

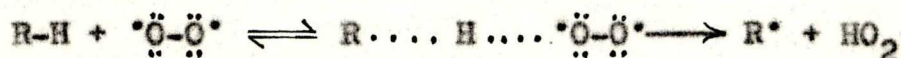
$$c = 42$$

amelyekkel számolva a sebességi állandóra egy 10^{-5} nagyságrendű érték adódik.

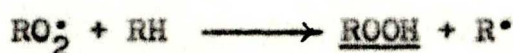
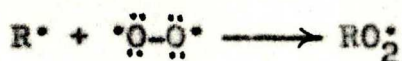
A Co^{2+} katalizátor jelenlétében 300°C -on végzett kísérletek adataiból viszont egy 10^{-3} nagyságrendű sebességi állandó adódott, tehát az oxidáció sebessége katalizátor jelenlétében lényegesen nagyobb, mint anélkül.

ASHMORE a következő reakciómechanizmust tételtezte fel a BzOOH képződésére közvetlen oxigénnel való oxidáció útján: a biradikális oxigénmolekula egy átmeneti állapotban

keresztül gyököket ad /67/:



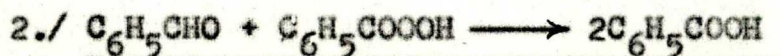
A nyert $HO_2\cdot$ gyök reakciókészsége nem túl nagy, azonban a $R\cdot$ gyöké annál inkább:



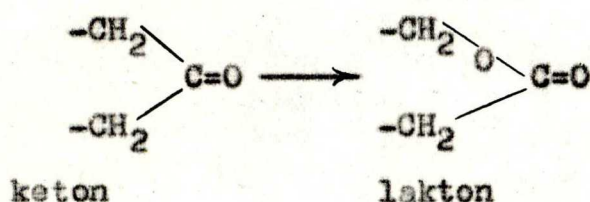
A nyert termék a persav és a mellette keletkező $R\cdot$ gyök által a lánc folytatása biztosítva van.

Az oxigén, mint biradikális molekula csak alacsony hőmérsékleten reagál. Ekkor a peroxidtermék a domináló ezekben a reakciókban. Az O-O kötés igen tekintélyes, 118 Kcal/mol kötéserősséggel rendelkezik. Ez a biradikális molekula lép reakcióba, amit az is mutat, hogy igen kevés peroxid, de annál több aldehid és annak oxidációs termékei szerepelnek a reakciótermékben, amint azt a propán 300°C-on végzett oxidációjánál kimutatták.

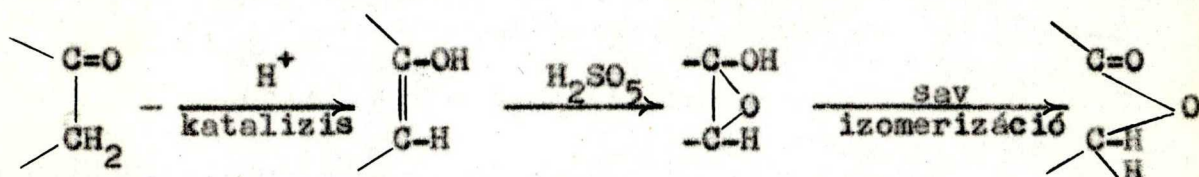
Az első lépésben a keletkezett perbenzoesav számára az egyik reakciólehetőség a benzaldehiddel való reakció.



BAEYER és VILLIGER 1899-ben azt találták, hogy a ketonok erős oxidatív savak jelenlétében (pl. Caro sav, H_2SO_5) oxidálhatók /43/.



TREIBS a következő mechanizmust tétélezte fel /44/:



BAEYER és VILLIGER ezt a reakciót a BzH és BzOOH esetében már 1900-ban leírta /5/



1961-ben OGATA, TABUSHI és AKIMOTO megmérték a BzH, különböző szubsztituált BzH és BzOOH közti reakciót /45/. Méréseik nem szubsztituált BzH és BzOOH közti reakcióra benzolban a következő sebességi állandót adták:

$$40^\circ\text{-on } k = 3,3 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1}\text{sec}^{-1}$$

$$30^\circ\text{-on } k = 1,86 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1}\text{sec}^{-1}$$

míg mérésein szerint 5×10^{-5} M/l Co-(Ac)₂ jelenlétében a BzH autooxidációjának sebességi állandói

$$40^\circ\text{-on } k = 4,04 \times 10^{-3} \text{ l}^{\frac{1}{2}} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}} \text{ sec}^{-1}$$

$$30^\circ\text{-on } k = 1,75 \times 10^{-3} \text{ l}^{\frac{1}{2}} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}} \text{ sec}^{-1}$$

Tehát a BAEYER-VILLIGER reakció a katalizált reakciónál egy nagyságrenddel lassúbb.

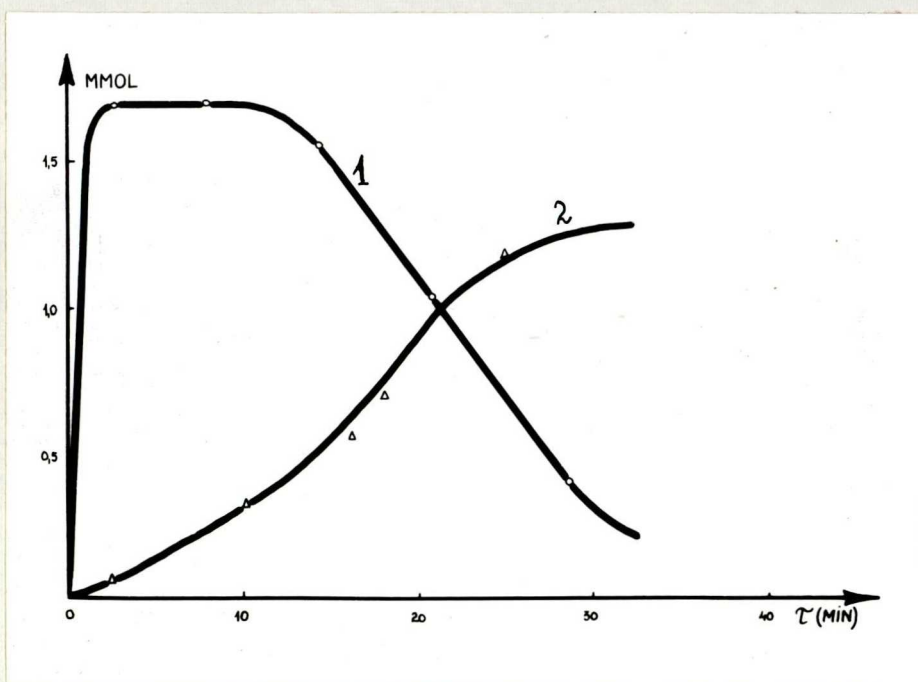


Az aldehidek és más szénhidrogének változó vegyértékű nehézfémekkel történő katalizise azzal jár, hogy az illető fém vegyértékállapota megváltozik. A kobalt és mangán ezen szerepe nagyon sok katalizált oxidációról szóló munkában szerepel. A két vegyértékű kobaltsztearát vagy naftenát kristályvizet tartalmazó sójából szénhidrogénben készített oldata gyenge ibolyaszínű. Abban az esetben, ha kristályvizet nem tartalmaz, rózsaszínű. Az autooxidálódó szénhidrogénben a kobalt három vegyértékű állapotába megy át és az oldat intenzív zöld színt vesz fel. Ezen vegyértékállapot által előidézett színváltozásról számol be WIBAUT és STRONG /46/, KNORRE, MAJZUSZ és EMANUEL /47/, OTA és TEZUKA /48/, DJENISZOV /49/, FREJDIN /50/ valamint LOMBARD és ROMMERT /51/.

DJENISZOV és FREJDIN több szénhidrogén autooxidációját vizsgálta Co^{2+} katalizátor jelenlétében és a reakcióelegyből vett mintában felvették a kobalti spektrumát és hogy ez valóban annak felel meg, azt azáltal bizonyították, hogy összehasonlították a három vegyértékű kobalt acetylacetonos oldatának spektrumával, amely kettő egybeesett /49, 50/.

Az ultraibolya tartományban erős elnyelése van a Co^{3+} ionnak. Az autooxidálódó szénhidrogénből felvett spektrumok azt mutatták, hogy a reakció lezajlásának ideje alatt nem minden Co^{2+} alakul Co^{3+} -vá, hanem egyszerre előfordul mind a Co^{2+} , mind a Co^{3+} .

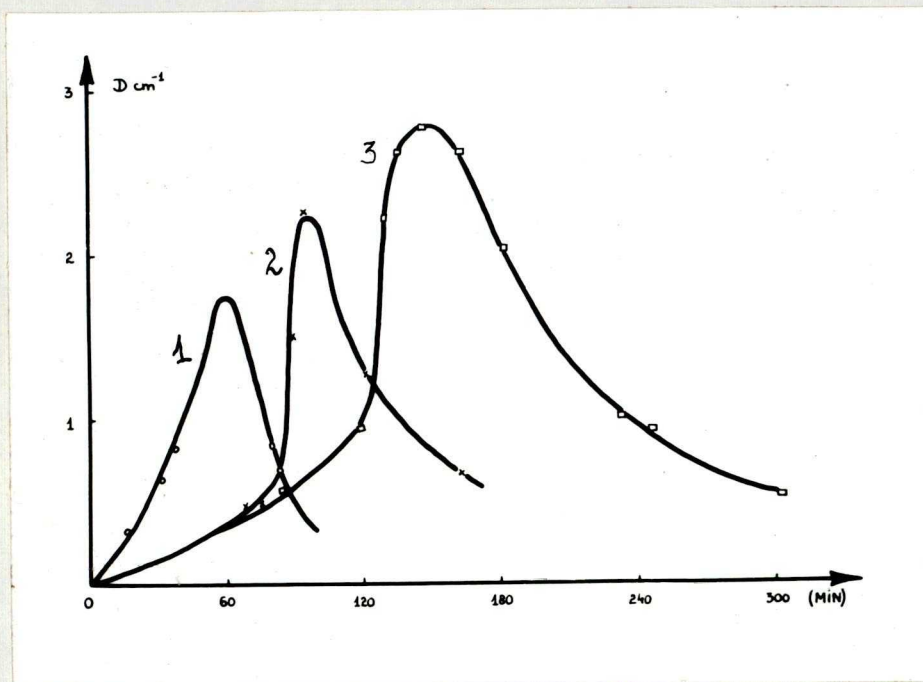
A reakció során a Co^{3+} ion koncentrációja egy maximumot ér el, majd csökken. Ez látható az 54. ábrán. Az 1. görbe a Co^{3+} koncentrációját tünteti fel, a 2-es a hidroperoxidét.



54. ábra. A ciklohexán autooxidációja Co-sztearát jelenlétében ($3 \cdot 10^{-3}$ M/l; $t=124^\circ\text{C}$)

A két vegyértékű mangánsók oldata szintelen. Az autooxidáció előrehaladtával megbarnul. Ez a szín a mangán magasabb vegyértékállapotára jellemző (CÜSZKOVSZKIJ és KISZEBLEVA /52/; KNORRE, MAJZUSZ és EMANUEL /47/; DJENISZOV /49/; FREJDIN /50/; KNORRE, MAJZUSZ, MARKIN és EMANUEL /50/). Az autooxidálódó reakcióban a mangán spektruma egybeesik a három vegyértékű mangánbenzoát spektrumával (FREJDIN /50/),

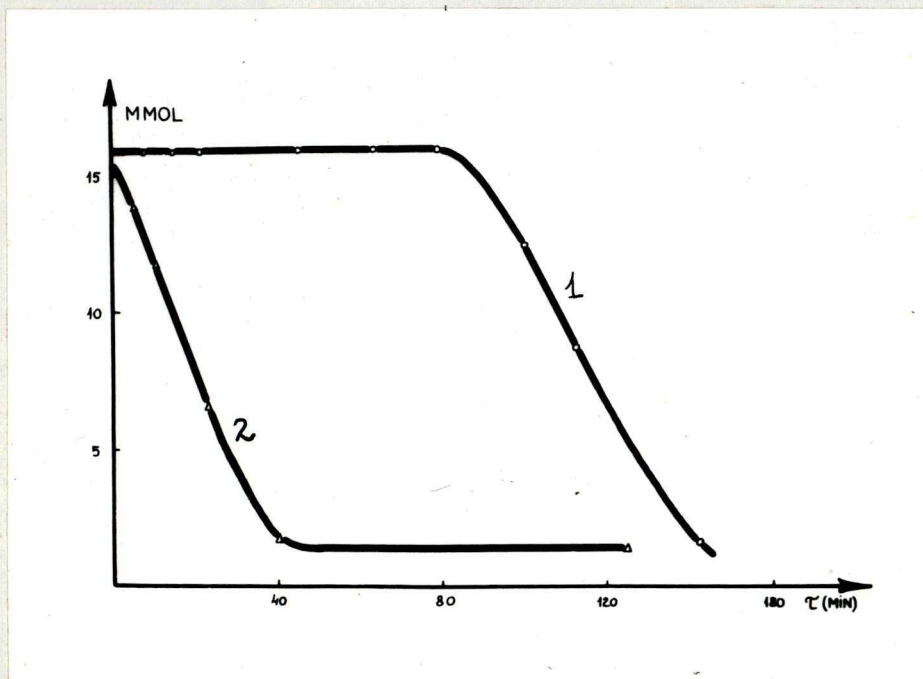
következésképpen a mangán és ugyanígy a kobalt magasabb, három vegyértékű állapotába megy át. A n-dekán autooxidációját KNORRE Mn^{2+} ionokkal katalizálta /53/. Mérése szerint a Mn^{3+} koncentrációja a reakcióidő függvényében egy maximumot ad (55. ábra).



55. ábra. Mn^{3+} ionok koncentrációjának változása n-dekán autooxidációjánál $0,012M/l$ Mn^{2+} katalizátor jelenlétében.
1 = 140° ; 2 = 130° ; 3 = 120°

Az Mn maximális koncentrációja az egész mangánkoncentráció 20-30%-a. A kumol és tetralin autooxidációjakor a mangán teljesen Mn^{3+} -vá oxidálódik /53/. Az ilyen eltérések az autooxidációs termékek különböző összetételével függnek össze, amelyek más-más hatással vannak a Mn^{3+} ionokra.

A vas vegyértékállapotának változását a szénhidrogének oxidációjánál vizsgálták (DJENISZOV /54/). Minél gyorsabban fejlődik ki a folyamat (minél magasabb a hőmérséklet), annál hamarabb redukálódik a három vegyértékű vas két vegyértékűvé. Ez mutatja a szoros kapcsolatot az oxidációs termék képzése és a katalizátor redukciója között.



56. ábra. A vas vegyértékállapotának változása a ciklohexán oxidációjában 110°C -nál $0,018 \text{ mol\% St}_3\text{Fe}$ -al (1), és 130°C -nál $0,017 \text{ mol\% St}_3\text{Fe}$ -al (2) ($\text{St} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}$).

A két vegyértékű állapot egy vegyértékűvé való redukcióját a dekan oxidációjánál vizsgálta KNORRE és munkatársai /55/.

Azt a tényt, hogy az autooxidációkor a katalizátor mindkét vegyértékállapota jelen van BAWN is leírja /56/. Trimetiletilén magas $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ katalizátor jelenlétében történő autooxidációjakor a reakció során megfigyelhető színváltozás következett be: a kobalto állapot karakterisztikus piros színe lassan felcserélődött barnaszínnel. Nem volt rá példa ezen reakciók során, hogy meg tudták volna figyelni a kobalti komplex zöld színét. Független kísérletekkel bizonyították, amelyben a kobalto-kobalti keverékek szerepeltek, hogy a barnaszín okozója a kobalto-kobalti ionok együttes jelenléte. Meghatározták spektrofotometrikus úton a kobalto-kobalti arányt abban a reakcióközegben, amikor a hidroperoxid koncentrációja egyensúlyt ért el. Kimutatták, hogy ha magasabb katalizátorkoncentrációt használnak - 1×10^{-2} M/l $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ -t - csak a kobaltmennyiség 9%-a volt magasabb vegyértékállapotban. Ha a $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ koncentrációja $7,1 \times 10^{-3}$ M/l, vagy ez alatt volt, az egész katalizátor mennyisége az egész reakció alatt alacsonyabb vegyértékállapotban volt. Ezek az eredmények ellentétben vannak a kobaltion által katalizált acetaldehid /10/ és benzaldehid /57/ autooxidációjakor nyert eredményeivel. Ezekben az esetekben a katalizátor az egész oxidációs reakció alatt magasabb vegyértékállapotában volt.

A katalizátor vegyértékváltozása szorosan összefügg azal, hogy az iniciálási láncba azonnal bekapcsolódnak, mint reakciópartnerek. Ezt külön megfigyelték az aldehidek esetében. A peroxidok, amelyek a reakció kezdetén keletkeznek, a katalizátorral reagálva azok vegyértékváltozását okozzák.

Több dolgozat beszámol arról, hogy egy katalizált autooxidáció kezdete gyakran egybeesik a katalizátor vegyértékállapot-változásával. Ezt könnyen észre lehet venni a reakcióelegy színváltozásából.

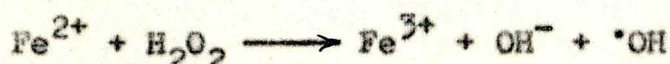
Az acetaldehid mangánsztearáttal katalizált autooxidációjakor (KAGAN és LUBARSZKY /9/), az elágazott láncú parafinek kobaltsztearáttal való autooxidációjakor (WIBAUT és STRONG /46/), a dekán (KNORRE, MAJZUSZ, EMANUEL /47/), az α -pinen (LOMBARD és KOHLER /58/), a ciklohexán (DJENISZOV és EMANUEL /54/) kobaltsztearáttal katalizált autooxidációjakor feljegyezték, hogy az autooxidáció kezdete némi indukciós periódus után egybeesik a katalizátor vegyérték-változásával.

Megvizsgáltam nagyobb $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ és $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ és $\text{CoCl}_2\text{Kin}_2$ katalizátor koncentrációnál a BzH autooxidációját és a reakció kezdetén azonnali színváltozást tapasztaltam. Az enyhén rózsaszínű $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ pl. a BzH hozzáöntésekor csakhamar megbarnult. A $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ és $\text{CoCl}_2\text{Kin}_2$ katalizátorok kékszíndek. A BzH hozzáadásakor egy mély tónusú barnaszín tűnt elő. Ez kétségtelenül vegyérték-változást bizonyít és mint BAWN is beszámol /56/, a barna szín a Co^{2+} és Co^{3+} együttes jelenlétét bizonyítja.

Másrészt független vizsgálatokkal bebizonyítottam, hogy ez a színváltozás a reakcióban fokozatosan képződő BzOOH oxidatív hatására következik be: a $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ 10^{-3} M/l töménységű oldatához 0,3 M/l BzOOH oldatát öntöttem. Pillanatszerűen mély barnászöld színű oldatot kaptam.

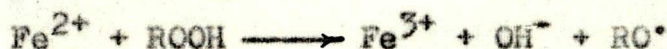
A változó vegyértékű kationokkal történő peroxidbomlá-

sának mechanizmusát HABER és WEISS dolgozta ki a ferro-ion és a H_2O_2 reakciójára /59/. Szerintük az első elemi lépés



A képződött hidroxilgyök a H_2O_2 szétesését idézi elő.

A hidroperoxid szétesése vizes oldatba az ionos vas hatására nagyon gyorsan következik be és alkoxi gyökök képződnek.



Ennek a reakciónak mechanizmusát KHARASCH és munkatársai dolgozták ki /60/.

Egy molekula és egy változó vegyértékű fémion közti reakció elektronátmenettel kell, hogy járjon. Ez pedig minél dig szabad gyökök vagy atomok képződéséhez vezet. Így pl. Co^{2+} ion az A : B molekulával szabad gyököt vagy atomot szolgáltat



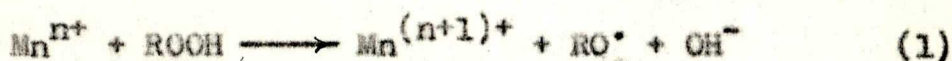
analóg folyamat figyelhető meg a



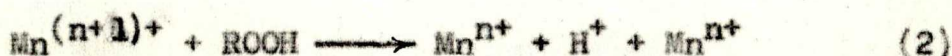
reakciónál.

A változó vegyértékű fémionokkal katalizált autooxidációs reakcióknál az autooxidálódó szénhidrogénből a primér molekuláris termék mindig a megfelelő hidroperoxid, amint ezt méréseim is igazolják. Az oxigénfogyás kvantitativ

megegyezett a BzOOH képződésével a reakcióidő 30%-ig. A hidroperoxid és a katalizátor közti reakció a szabad gyökök egyik legerősebb forrása. A peroxidokkal a változó vegyértékű fémionok a következő folyamat szerint lépnek reakcióba:



és



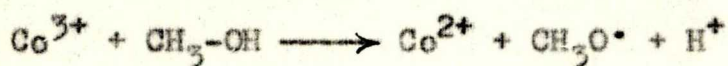
ahol a fémionok a megfelelő oxidációs-redukciós potenciállal rendelkeznek. A különböző komplexképző anyagok hatása abban áll, hogy a fém oxidációs-redukciós potenciálját módosítja, vagy csapaadék formájában kivonja a rendszerből, mint pl. az etiléndiamintetraecetsav. Ekkor az (1) vagy (2) reakció közül az egyik gátolt lesz, sőt el is maradhat.



A kobalti ion, amely a BzH autooxidációjakor kobaltsók katalizise esetén az oxidációs ciklusban mint intermediér keletkezik erősen oxidatív tulajdonságú. A kobalti ion csak komplex só formájában stabilis. Ezen sók igen nagy száma ismert. Csak néhány egyszerű három vegyértékű kobaltsót készítettek el, és ezek igen gyorsan alakulnak át két vegyértékű állapotába. Vizes oldatban a kobalti ion gyorsan lebontja a vizet és erre a reakcióra vonatkozólag kinetikai tanulmányok mutatták /61/, hogy a sebességhatározó lépés a következő:



A kobalti ion igen sok szerves vegyület oxidációjában részt vesz. Savas közegben (1) reakció nem játszódhat le. Néhány szerves vegyület, mint a hangyasav és ecetsav, formaldehid és egyszerű alkoholok savas közegben Co^{3+} -al végzett oxidációi azt mutatták, hogy az elsődleges lépés minden esetben a szerves vegyület és a kobalti ion közti reakció, miközben szabad gyökök keletkeznek /62/:



A mérések 5-10 N H_2SO_4 oldatban vagy 20% 10 N H_2SO_4 -t tartalmazó jégcetben történtek. Az ilyen feltételek mellett a Co^{3+} ion azon reakciója, amely OH^- ionnal $\text{OH}^\bullet$ gyököt ad teljesen el van nyomva. A reakciót úgy követték, hogy titrálással vagy abszorpciós spektroszkópiával mérték a Co^{3+} koncentráció csökkenését.

Külön meghatározták a 4. reakció sebességét jégcetben + 8,9 N H_2SO_4 -ban /10/. Másrészt a BzH Co^{2+} jelenlétében történő autooxidációját β -naftollal inhibálták. Ezen inhibíciós reakció hőmérsékletfüggéséből megállapították a sebességi állandót. Ezt azonosították az iniciálási reakció sebességgel (inhibitor metódus).

Ezzel az iniciálási sebességgel azonosnak bizonyult a kü-

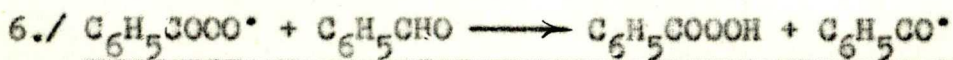
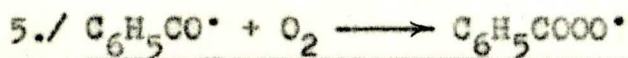
lön meghatározott 4. reakció sebessége. Ezért 4. az iniciálási reakció.

Másrészt független mérések mutatták, hogy a Co^{3+}

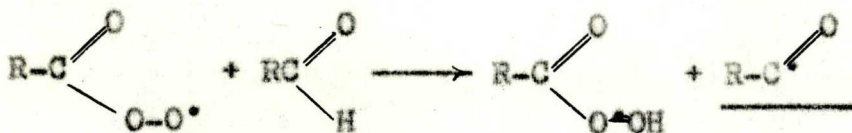
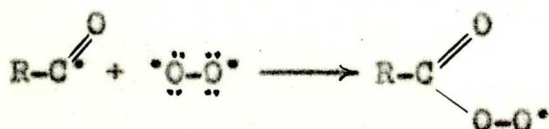


reakció 25°C -on igen lassú. A reakciót jodometriás mérésekkel követték. Egy $8,75 \times 10^{-2}$ M/l BzH és 3×10^{-5} M/l $\text{Co}-(\text{Ac})_2$ oldatban a képződött BzOOH 17%-a bomlott csak el 1,5 óra után /10/. Ez a reakció extrém lassú, összehasonlítva 4.-el. A 3-as reakció (1.88. old.) újra oxidálja a Co^{2+} -ot Co^{3+} -vá. Ezek biztosítják az oxidációs ciklust.

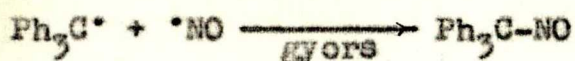
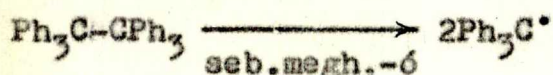
Az iniciálási reakció a 4. és 3., de a 4. a lassúbb, és ez a sebességhatározó.



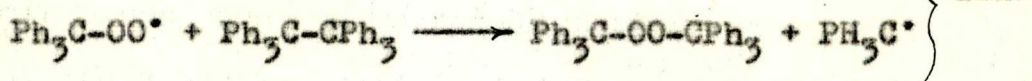
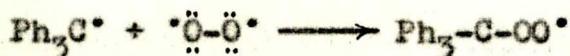
1931-ben BÄCKSTRÖM /13/ ajánlotta a következő lánctovábbvivő lépéseket:



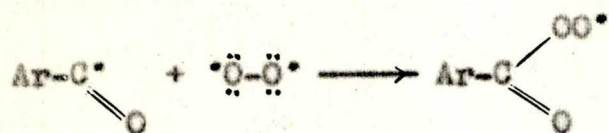
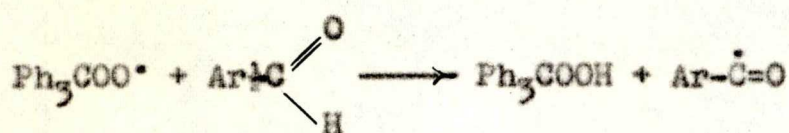
amelyeket azóta is általánosan elfogadtak. BÄCKSTRÖM tehát feltételezte, hogy ha egyszer gyökök vannak a rendszerben, akkor a reakció folyamatossága, lánc biztosítva van. A gyökök láncvivő szerepét világította meg ZIEGLER és EWALD. Tanulmányozták az $\text{ROO}^\bullet$ gyök dehidrogenizációs szerepét /63/. A hexafeniletán sztérikus okokból történő disszociációjának tanulmányozásakor rámutattak arra, hogy J_2 -al és NO -al való reakció sebessége a trifenilmetil gyökök keletkezésének sebességétől függ.



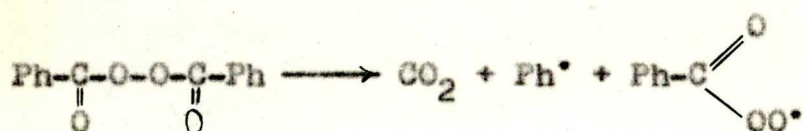
Az oxigénabszorpció nagyon gyorsan lejátsszódik és nyilván a láncreakció tagjai kell, hogy tartalmazzák a $\text{Ph}_3\text{C-OO}^\bullet$ gyököt.



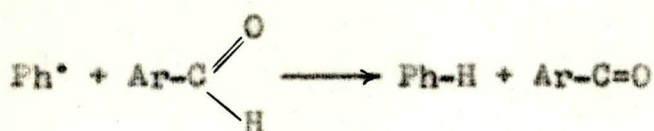
Míg pirogallol jelenlétében hidroperoxid keletkezik, amely reakció sebessége egyenlő a hexafeniletán reakció azon sebességével, amely a NO -al játszódik le. A pirogallol a mobilis H atomjával láncletörőként szerepel. Ezen felül ZIEGLER azt találta, hogy egy autooxidálható aldehydet vagy olefint adunk a reakcióelegyhez, akkor a $\text{Ph}_3\text{COO}^\bullet$ gyök a hozzáadott vegyület gyors oxidációját idézi elő:



ROBERTSON és WATERS dibenzoilperoxiddal szintén gyököket állított elő /64,65,66/,

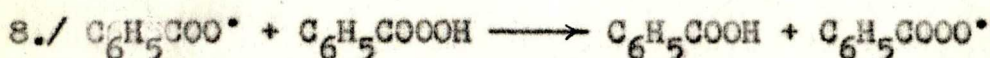
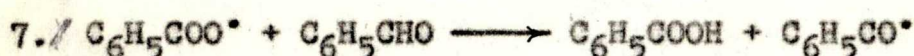


A keletkezett gyökök megindítják a láncreakciót egy aldehidmolekulával reagálva gyököt képeznek.

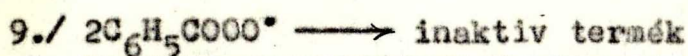


Ezekből a vizsgálatokból is kitűnik, hogy az autooxidációs folyamatok gyökmechanizmusúak, láncreakciók. Az oxigén biradikális volta okozza, hogy a láncreakció során peroxigyökök keletkeznek. Ezek erős dehidrogénező képességük miatt további H-atomot tudnak az autooxidálандó vegyületből lehasítani. Így persav és egy újabb gyök keletkezik, ami biztosítja a lánc megmaradását.

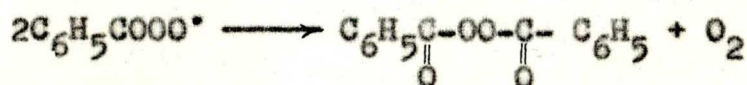
A 3. egyenletben (1.88. oldalt) keletkezett $C_6H_5COO^\bullet$ gyök erős dehidrogénező hatása felírható a következő két egyenlettel:



Az 5. és 8. reakcióban keletkezett hidroperoxi gyökök egymással reagálva láncletörést okoznak.

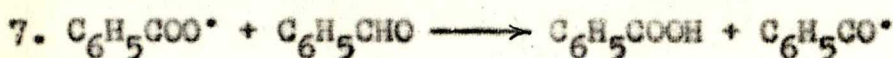
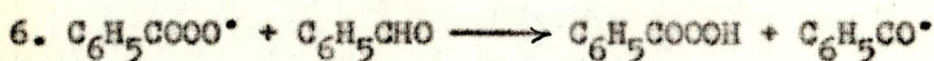
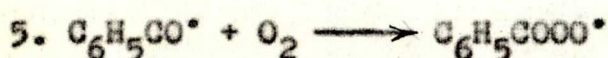
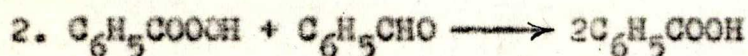
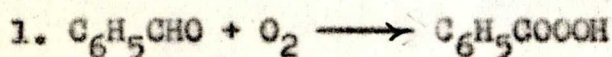


Az igen nagy (10^{-3} M/l nagyságrendű) $Co-(Ac)_2$ katalizátorkoncentrációnál a 0,1 M/l BzH autooxidációjánál a 84. oldalon lemondottak alapján oxigénfejlődést tapasztaltam. A nagy katalizátorkoncentráció miatt igen magas a peroxigyökök koncentrációja, amikor a következő reakciónak kellett le játszódnia:



A reakció akkor 1×10^{-3} M/l $Co-(Ac)_2$ katalizátorkoncentrációnál már megállt. Az ekkor kivett minta a KJ-ből J_2 -t tett szabaddá. Tehát -O-O- kötés jelenlétét mutatta. Ezek a tényezők egy láncletörési folyamat közvetlen kísérleti példáját adják.

Ezeket a reakciólépéseket összegezve



A mechanizmusban szereplő gyökökre a kvázitacionárius koncentrációk feltételét alkalmazva a következő egyenletek írhatók fel:

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^\bullet]}{d\tau} = k_4[\text{Co}^{3+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] - k_5[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^\bullet][\text{O}_2] + k_6[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOO}^\bullet] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] + k_7[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\bullet][\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] = 0$$

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOO}^\bullet]}{d\tau} = k_5[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^\bullet][\text{O}_2] - k_6[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOO}^\bullet][\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] - k_9[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOO}^\bullet]^2 + k_8[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\bullet][\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}] = 0$$

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\bullet]}{d\tau} = k_3[\text{Co}^{2+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] - k_7[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\bullet][\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] - k_8[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\bullet][\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}] = 0$$

$$\frac{d[\text{Co}^{3+}]}{d\tau} = k_7[\text{Co}^{2+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}] - k_4[\text{Co}^{3+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] = 0$$

Ezekből

$$k_4[\text{Co}^{3+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] = k_7[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\bullet][\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] + k_8[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\bullet] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}]$$

és

$$k_5[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^\bullet][\text{O}_2] - k_6[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOO}^\bullet][\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] - k_9[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOO}^\bullet]^2 + k_4[\text{Co}^{3+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] - k_7[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\bullet][\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] = 0$$

$$2k_4[\text{Co}^{3+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] = k_9[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOO}^\bullet]^2$$

Kifejezve a perbenzoil gyököt:

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOO}^\bullet] = \sqrt{\frac{2k_4}{k_9}[\text{Co}^{3+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]}$$

másrészt

$$-\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]}{d\tau} = k_1[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}][\text{O}_2] + k_4[\text{Co}^{3+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] + k_6[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOO}^\bullet] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]$$

ahonnan a sebesség

$$w = k_6 \sqrt{\frac{2k_4}{k_9}[\text{Co}^{3+}]} [\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]^{3/2}$$

Az ezen az úton levezetett sebességi egyenlet Co^{2+} -re és BzH-ra kapott részrendűségei megegyeznek a kísérletek alapján nyert részrendűséggel.

ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám során megvizsgáltam a BzH mind $\text{Co}(\text{Ac})_2$, mind $\text{CoCl}_2(\text{KinCl})_2$ és mind $\text{CoCl}_2\text{Kin}_2$ katalizátorok jelenlétében folyadékfázisban történő autooxidációját.

Meghatároztam ezen reakciók

- a/ sebességi egyenletét
- b/ sebességi állandóit
- c/ aktiválási energiáját
- d/ aktiválási entrópiáját

Megvizsgáltam a reakció sebességének függését

- a/ benzokinontól
- b/ difenilamintól
- c/ BzOH-tól
- d/ O_2 parciális nyomásától
- e/ nyomástól

Abszorpciós spektroszkópiával és polarográffal kimutattam a BzOOH jelenlétét.

Titrimetrikus módszerrel a reakció komponenseire vonatkozóan kvantitatív méréseket végeztem.

Megállapítottam a katalizátorok koncentrációjának azt a határát, amelyen túl már nem növeli az autooxidáció sebes-

ségét. Továbbá rámutattam arra, hogy a reakciót egy kritikus katalizátorkoncentráción túl épp a katalizátor inhibiálja. Az utóbbi két jelenséget értelmeztem.

A reakcióra mechanizmust állítottam fel. Az ebből levezetett sebességi egyenlet megegyezett a kísérletek során az oxigénfogyás sebességére nyert összefüggéssel.

I R O D A L O M

- /1/ P. Geroge: Trans.Faraday Soc., 42,210.(1946)
- /2/ C. Bailey: The Retardation of Chemical Reactions
E. Arnold Co., London (1937)
- /3/ R. Wohler, J. Liebig: Ann., 3,253.(1832)
- /4/ W.R. Jorissen: Z.Phys.Chem., 22,34.(1897)
- /5/ A. Baeyer, V. Villiger: Ber., 33,858.(1900)
- /6/ W.A. Waters, C. Wickham-Jones: J.Chem.Soc., 812.(1951)
- /7/ P.A.A. Van der Beek: Rec.trav.Chim., 51,411.(1932)
- /8/ C. Walling, E.A. McElhill: J.Am.Chem.Soc., 73,2927.(1951)
- /9/ G.D. Kagan, M.R. Lubarsky: J.Phys..Chem., 39,397.(1935)
- /10/ C.E.H. Bawn, J.B. Williamson: Trans.Faraday Soc., 47,
721.(1951)
- /11/ G. Benson, R.E. Kirk, D.F. Othmer: Encyclopedia of
Chemical Technology
Interscience Encyclopedia, New York, 1947
- /12/ A. Bach: Comp.rend., 124,951.(1897)
- /13/ H.L.J. Bäckström: J.Am.Chem.Soc., 49,1460.(1927)
- /14/ H.L.J. Bäckström, H.A. Beatty: J.Phys.Chem., 35,2530.(1930)
- /15/ W.R. Jorissen, P.A.A. Van der Beek: Rec.trav.Chim.,
46,43.(1927)
- /16/ C. Moureau, C. Dufraisse: Chem.Rex., 2,113.(1926)
N.A. Milas: Chem.Rev., 10,295.(1932)
R.P. Linstead: Ann.Repts: Chem.Soc., 34,233.(1937)
- /17/ H.L.J. Bäckström: Z.pys.Chem., B25,99.(1934)
- /18/ J.L. Bolland: Quart.Rev.Chem.Soc., Lond., 3,1.(1949)
L. Bateman: Quart.Rev.Chem.Soc., Lond., 147 (1954)
C. Walling: Free Radicals in Solution, 9.
Wiley, New York, 1957.
- /19/ R.H. Cooper, H.W. Melville: J.Chem.Soc., 1984.(1951)
- /20/ L. Bateman, H.Hughes: J.Chem.Soc., 4594.(1952)
L. Bateman, H. Hughes, A.L. Morris: Disc.Faraday Soc.,
14,190(1953)
- /21/ W.A. Waters, C. Wickham-Jones: J.Chem.Soc., 2420.(1952)

- /22/ J.R. Dunn, W.A. Waters, C. Wickham-Jones: J.Chem.Soc.,
2427.(1952)
- /23/ R.F. Moore, W.A. Waters: J.Chem.Soc., 2432.(1952)
- /24/ S.L. Cosgrove, W.A. Waters: J.Chem.Soc., 3189.(1949);
318.(1951)
- /25/ C. Walling, R.R. Hodgson: J.Am.Chem.Soc., 80,228.(1958)
- /26/ D.B. Denney, D.Z. Denney: J.Am.Chem.Soc., 82,1389.(1960)
- /27/ K. Fischer: Angew.Chem., 48,394.(1935)
- /28/ Organic Syntheses Coll. V. I. 431.
- /29/ E.G.V. Percival, W. Wardlew: J.Chem.Soc., 1507.(1929)
- /30/ Gmelin System No. 58, Teil A. Lieferung 2. Cobalt (1932)
- /31/ M.F.R. Mulcahy, I.C. Watt: Proc.Roy.Soc., A216,30.(1953)
- /32/ J.D'Ans, W. Frey: Z.anorg.Chem., 84,145.(1914)
- /33/ M. Ripper: Monatsh., 21, 1079.(1900)
- /34/ M.A. Joslyn, C.L. Comar: Ind.Eng.Chem.(Anal.), 10,
364.(1938)
- /35/ G. Lazarri: Ann.Chim.Appl., 32,78.(1942)
- /36/ A.E. Woodward, R.B. Mesrobian: J.A.Chem.Soc., 75,6189.(1953)
- /37/ A.V. Tobolsky: India Rubber World, 118,363.(1948)
- /38/ A.V. Tobolsky, D.J. Metz, R.B. Mesrobian: J.AmChem.Soc.,
72,1942.(1950)
- /39/ J.H.T. Brook, J.B. Matthews: Disc.Faraday Soc., 10,298.(1951)
- /40/ E.T. Djeniszov, N.M. Emanuel: Usp.Khim., 29,1409.(1960)
- /41/ P.George, E.K. Rideal, A. Robertson: Proc.Roy.Soc.(London),
Ser.A185,288.(1946)
- /42/ Y. Kamiya, S. Beaton, A. Lafortune, K.U. Ingold: Can.J.Chem.,
41,2020.(1963)
- /43/ A. Baeyer, V. Villiger: Ber., 32,3625.(1899)
- /44/ W. Treibs: Ber., 72,1194.(1939)
- /45/ Y. Ogata, I. Tabushi, H. Akimoto: J.Org.Chem., 26,4803.(1961)
- /46/ J. Wibaut, A. Strong: Proc.Koninkl.Akad. van Wetenschap,
54B,102(1951)
- /47/ D.G. Knorre, Z.K. Majzus, N.M. Emanuel: Zs.Fiz.Him.,
29,710.(1955)
- /48/ N. Ota, T. Teuka: J.Chem.Soc.Japan, Ind.Chem.Sect., 57,723.
(1954)

- /49/ E.T. Djeniszov kandidátusi disszertációja (1956)
/50/ B.G. Frejdin: Zs.prikl.him., 30,768.(1957)
/51/ R. Lombard, L. Rommert: Bull.soc.chim., 36,(1956)
/52/ V.K. Cűszkovszkij, N.A. Kiszzeleva: Zs.prikl.him., 23,
1001.(1950)
/53/ D.G. Knorre, Z.K. Majzusz, M.U. Markin, N.M. Emanuel:
Zs.Fiz.Him., 33,213.(1959)
/54/ E.T. Djeniszov, N.M. Emanuel: Zs.Fiz.Him., 32,1269.(1958)
/55/ D.G. Knorre, L.G. Csucsukina, N.M. Emanuel: Zs.Fiz.Him.,
33,213.(1959)
/56/ C.E.H. Bawn, A.A. Pennington, C.F.H. Tipper: Disc.Faraday
Soc., No.10.282.(1956)
/57/ C.E.H. Bawn, J. Jolley: Proc.Roy.Soc., 237A,297.(1956)
/58/ R.Lombard, A. Kohler: Bull.soc.chim., 639.(1954)
/59/ F. Haber, J. Weiss: Naturwiss., 20,948.(1932)
/60/ M.S. Kharasch, F.S. Arimoto, W. Nudenberg: J.org.Chem.,
16,1556.(1951)
/61/ C.E.H.Bawn, A.G. White: J.Chem.Soc., 331.(1951)
/62/ C.E.H. Bawn, A.G. White: J.Chem.Soc., 339,344.(1951)
/63/ K. Ziegler: Ann., 504,162.(1933); 551,206.(1942)
/64/ A Robertson, W.A. Waters: Trans.Faraday Soc., 42,201.(1946)
/65/ A. Robertson, W.A. Waters: J.Chem.Soc., 492.(1947)
/66/ W.A. Waters: Trans.Faraday Soc., 42,184.(1946)
/67/ P.G. Ashmore: Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions
London, Butterworths 1963

Hálás köszönetemet fejezem ki

DR. MÁRTA FERENC

tanszékvezető docensnek, a kémiai tudományok kandidátusának, akinek irányt adó elméleti és gyakorlati útmutatása tette számomra lehetővé ennek a disszertációnak elkészítését.

Köszönetet mondok továbbá DR. CZÁSZÁR JÓZSEF adjunktusnak, a kémiai tudományok kandidátusának a spektroszkópiai felvételek elkészítéséért és DR. KISS LÁSZLÓ adjunktusnak a polarogramok felvételéért.

