A PROPILALDEHID FOTOLITIKUS BOMLÁSÁNAK KINETIKAI STRUKTURÁJA

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Irta

MOLNÁR ANNA

és a József Attila Tudományegyetem
Természettudományi Karához

benyujtja

Készült:

a József Attila Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai
Kémiai Intézetében

Szeged, 1967.

JATE KÖZPONTI KÖNYVTÁRA
Folyóirat
Szeged

Diss. B 379

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára
SZEGED

B e v e z e t é s

Az utóbbi időben számos kutató foglalkozott szénhidrogének illetve ezek oxoszármazékai - közöttük aldehidek, ketonok gőzfázisban lejátszódó fotolizisével.

Az első időben ezeket a bomlásokat egyszerü molekuláris folyamatoknak tartották. Később egyre több kutatónak sikerült különböző módszerek - fémtükör, különböző paramágneses anyagok hozzáadása - alkalmazásával gyököket kimutatni ezekben a rendszerekben.

Igen érdekesek azok a vizsgálatok, amelyekben - a résztvevő gyökök kimutatására - nitrogén-monoxidot adtak a szerves anyaghoz. A nitrogén-monoxid - mint ismeretes - a különböző kémiai folyamatokban igen szélsőséges hatást fejt ki, igy az ólomkamrás kénsav gyártásánál katalizál, láncreakciókban viszont inhibiál, vagy inhibiál és katalizál is.

Az 1930-as években Hinshelwood és iskolája alkalmazta a nitrogén-monoxidot szerves bomlások reakcióláncainak kimutatására. Azóta szintén sok vizsgálat tárgyát képezte a nitrogén-monoxid hatásának vizsgálata.

A folyamatnak olyan értelmezését, mely a kettős hatást magyarázza, először intézetünkben Szabó, Huhn és Bergh, majd Szabó és Márta adták. Célunk az volt, hogy

rövid láncu reakció esetén - mint a propilaldehid fotolitikus bomlása - megvizsgáljuk az általuk adott inhibiciós elmélet teljesitőképességét.

I. A propilaldehid fotolitikus bomlására vonatkozó irodalmi adatok áttekintése

Az alacsony molekulasulyu aldehideknek két ultraibolya abszorpciós tartományuk van. Az első - BLACET [1] - 3340 Å-től 2480 Å-ig terjed, a másik pedig 1870 Å körül van. Az előbbit a következő ábra mutatja be:

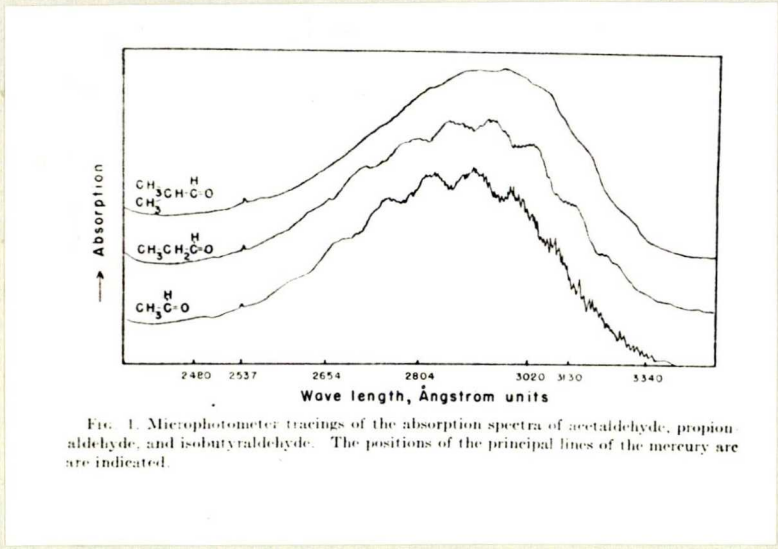


FIG. 1. Microphotometer tracings of the absorption spectra of acetaldehyde, propionaldehyde, and isobutyraldehyde. The positions of the principal lines of the mercury arc are indicated.

1. ábra

Ebben az abszorpciós tartományban valósitható meg könnyebben az aldehidek gőzfázisu fotolitikus bomlásának tanulmányozása, ezért az első fotolitikus vizsgálatok erre a tartományra vonatkoztak. Csak később, a kisérleti berendezések fejlődésével vált lehetővé a bomlásnak a második uv. abszorpciós tartományban való tanulmányozása.

A bomlási folyamat előrehaladását az esetek többségében nyomásméréssel követték és a végterméket tömegspektrométerrel analizálták. Már az első időben feltételezték,

hogy a bomlás során gyökök is keletkeznek, de - amint arról STEACIE [2] beszámol - a gyökök kimutatására irányuló első kisérletek nem jártak eredménnyel. WEST-nek [3] para-orto-hidrogén módszerrel, PEARSON-nek [4] a Paneth-féle fémtükör módszerrel nem sikerült hidrogénatomokat, vagy gyököket kimutatnia. Az utóbbi esetben a negativ eredmény oka a fémtükörnek polimerekkel való bevonódása miatti inaktiválódása volt. MAY, TAYLOR és BURTON [5] a fémtükör melegitésével a polimér lerakódását megakadályozták és igy kvalitative alkilgyököt tudtak kimutatni a reakcióban.

A folyamat mechanizmusában BLACET és PITTS [6] négy primér lépést vesznek fel. Ezek a primér lépések:

I. Disszociáció etil- és formilgyökre

II. Etán és szénmonoxid képződés egy intramolekuláris folyamatban

III. Bomlás etilénre és formaldehidre

IV. Disszociáció metil és CH_2CHO gyökre.

Szerintük ezeknek a primér lépéseknek jelentősége a hullámhossztól függ. Igy az I. 3130 Å-nél, a II. - de még az I. is - 2654 Å-nél, a IV. pedig a rövidebb hullámhosszaknál, 2380 Å körül válik jelentőssé. A III. folyamat minden hullámhossznál csekély mértékü. Ezzel szemben KERR és TROTMAN-DICKENSON [7] a metán képződés sebességét ("valószinüleg a metil gyöknek aldehiddel való reakciójából") a szénmonoxid képződés sebessége 2,5 %-ának találták.

BLACET és PITTS a primér lépést követő másodlagos

folyamatokat is leirták.

$$C_2H_5 + C_2H_5\text{-}CHO \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_5CO \quad (1)$$

$$CHO \longrightarrow H + CO \quad (2)$$

$$H + C_2H_5CHO \longrightarrow H_2 + C_2H_5CO \quad (3)$$

$$C_2H_5CO \longrightarrow C_2H_5 + CO \quad (4)$$

$$2\ C_2H_5 \longrightarrow C_4H_{10} \quad (5)$$

$$2\ C_2H_5 \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_4 \quad (6)$$

$$C_2H_5 + CHO \longrightarrow C_2H_6 + CO \quad (7)$$

$$2\ CHO \longrightarrow HCHO + CO \quad (8)$$

$$2\ CHO \longrightarrow (CHO)_2 \quad (9)$$

$$CH_3 + C_2H_5CHO \longrightarrow CH_4 + C_2H_5CO \quad (10)$$

$$C_2H_5CHO^{*} + M \longrightarrow C_2H_5\text{-}CHO + M \quad (11)$$

$$C_2H_5CHO^{*} \longrightarrow C_2H_5\text{-}CHO + h\nu \quad (12)$$

Magasabb hőmérséklettartományban végezték a propilaldehid fotolizisének vizsgálatát MITCHELL és HINSHELWOOD [8], majd DODD [9]. Az előbbi szerzők 3130 Å-nél 300 C°-on végezték vizsgálataikat és azt tapasztalták, hogy a propilaldehid bomlása az acetaldehid bomláshoz hasonló folyamat, de kvantumhatásfoka kisebb. Ebből arra következtettek, hogy mechanizmusa is hasonló az acetaldehid

$$CH_3CHO + h\nu = CH_3 + CHO \quad (1)$$

$$CH_3CHO + CH_3 = CH_4 + CO + CH_3 \quad (2)$$

$$2\ CH_3 = C_2H_6 \quad (3)$$

bomlási mechanizmusához. A nem inhibiált folyamat sebességi egyenletét igy adták meg:

$$-\frac{d[CH_3CHO]}{dt} = k\sqrt{I}\ [CH_3CHO]$$

ahol I az abszorbeált fénymennyiség. Hasonló sebességi egyenletet irt fel LEERMAKERS [10] is az acetaldehid fotolizisére.

$$\frac{d[CO]}{dt} = k'\sqrt{I_{abs}}\ [CH_3CHO] \qquad 300^{\circ}C \text{ körül}$$

ill.

$$\frac{d[CO]}{dt} = 0{,}3\ I_{abs} + k\sqrt{I_{abs}}\ [CH_3CHO] \qquad 165^{\circ}C \text{ körül}$$

$0{,}3\ I_{abs}$ a nem láncreakcióban keletkező szénmonoxid mennyiség. DODD [11] az előbbi mechanizmust a következő lépésekkel egészitette ki:

$$CH_3CHO + h\nu = CH_4 + CO$$

$$CH_3 + CHO = CH_4 + CO$$

$$CH_3\ (+ \text{fal}) = \text{inaktiv termék}$$

Az unimolekulás láncletörést elhanyagolva, a sebességet igy fejezte ki:

$$E = (k_1 + k_1')\ I_{abs} + k^{1/2}k_2k_3^{-1/2}\ I_{abs}^{1/2}\ [CH_3CHO]$$

A priméraktus szerepe a nagyon alacsony hőmérséklet és nagyon magas fényintenzitás kivételével jelentéktelen. Propilaldehidnél az össznyomásváltozásból, ill. a végtermék analizisből arra következtetett, hogy a bomlás

mellett polimerizáció is lejátszódik. A log k - 1/T ábrázolásban DODD olyan görbét kapott, amely két különböző iránytangensü egyenessel közelithető meg és szerinte ez a reakcióban egymástól függetlenül meglévő bomlás és polimerizáció mellett bizonyit. A reakciósebességet a következőképpen adta meg:

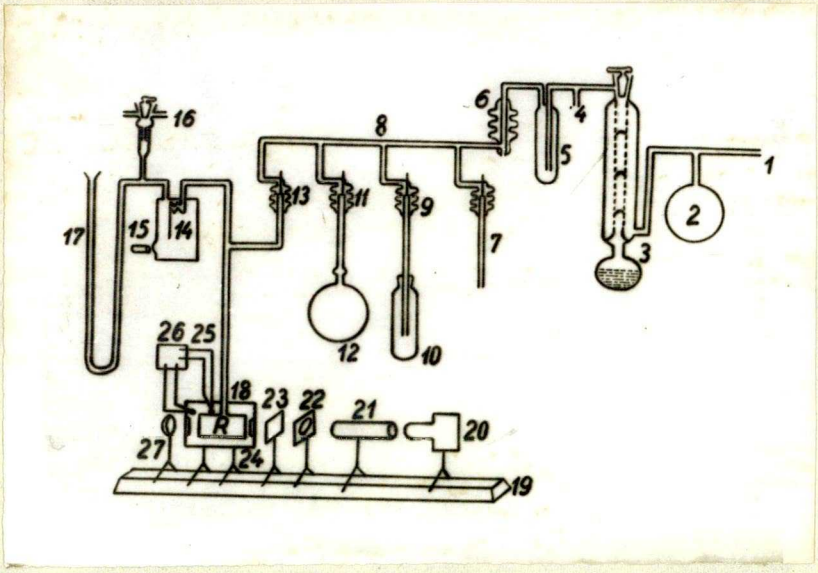
$$r_s = K[C_2H_5CHO]\sqrt{I_{abs}}$$

A reakció végtermékeit vizsgálva, BLAEDEL és BLACET [3] a 25 C°-on végzett fotolizis termékei között csak etánt mutattak ki a nem kondenzáló szénhidrogének közül. Másik két termék, amelyet kimutattak, a szénmonoxid és a hidrogén volt. Megállapitásaik szerint a C_2H_6/CO arány (amely közelitőleg 0,83) független a kisérleti feltételektől, a H_2/CO arány a hullámhossz növelésével csökken. KERR és TROTMAN-DICKENSON [7] 50-505 C° között már metánt, etilént és butánt is kimutattak. A metán mennyisége csak kis mértékben emelkedett a hőmérséklettel, ezzel szemben az etilén mennyisége 320 C°-tól nagymértékben emelkedett és 605 C°-on 10 %-a volt a szénmonoxid mennyiségének.

Kisérleti rész

II. Kisérleti berendezés, a felhasznált anyagok előállitása és tisztitása

A propilaldehid fotolitikus bomlásának vizsgálatát a 2. ábrán bemutatott készülékben végeztük.



2. ábra

A 18 reakcióedényt, ill. a 8 fővezetéket minden kisérlet előtt gondosan 10^{-6} Hgmm nyomásig evakuáltuk. Erre szolgált az 1 rotációs szivattyu és a 3 Hg-diffuziós szivattyu. A vákuumot a 4 helyen csatlakozó MacLeod manométerrel mértük. A higany- és csapzsir gőzöknek a fővezetéktől és reakciótértől való távoltartása a 6 Bodenstein szelep elé iktatott cseppfolyós levegővel hütött 5 Hg-csapdával történt. Az anyagok tisztitására szolgáló desztilláló berendezés a 7 Bodenstein szeleppel csatlakozik a 8 fővezetékhez. A fővezeték a 6 Bodenstein szeleptől a 13 reakcióedényt lezáró Bodenstein

szelepig terjed. A 9 ill. 11 Bodenstein szelepek a 10 ill. 12 aldehid, ill. nitrogénmonoxid tároló edények lezárására szolgálnak. A 13 Bodenstein szelep zárja le a reakcióedányt. A reakcióedényben uralkodó nyomást a hozzája kapcsolt és nullmüszerként használt üvegmanométer ill. az üvegmanométer köpenyterébe kapcsolt higany-manométer segitségével mértük. Az üvegmanométer mutatója a 15 leolvasó távcső középső osztásánál volt, amikor a manométer spirálján és köpenyterében azonos volt a nyomás. A köpenytérben uralkodó nyomást a 16 csappal változtattuk. A nyomásértékeket a 17 Hg-manométeren olvastuk le. A reakcióelegy megvilágitásához szükséges optikai berendezés a 19 optikai sinen elhelyezett 20 Hg-gőz lámpából, 21 lencséből, a 22 szinszürőből és - a fény utjának nyitására, ill. lezárására szolgáló - 23 ernyőből áll. Az igy előállitott fénynyaláb a 24 kvarc ablakon át jutott a 25 kemencében elhelyezett 18 reakcióedényhez. A reakcióedényből kilépő fény a kemence hátsó oldalán szintén kvarcablakon át jutott a 27 "ORIFOT 2211" denzitométer észlelőfejére, amelynek segitségével a fényintenzitást mértük. A kemence hőmérsékletét a 26 ejtőkengyeles hőfokszabályozóval állitottuk be.

Az aldehid készitése és desztillálása

A kisérletekhez felhasznált propilaldehidet n-propanol krómsavas oxidációjával állitottuk elő. 440 g $K_2Cr_2O_7$-t 2000 ml desztillált vizben oldottunk, majd 320 ml koncentrált

kénsavat adtunk hozzá. Az igy nyert krómsavat a 70-80 C°-ra melegitett n-propanolhoz csepegtettük. A propanolt tartalmazó lombikot előzőleg desztilláló feltéttel és hütővel láttuk el. A krómsav hatására keletkező propilaldehid a reakció hőmérsékletén kidesztillált a rendszerből. A nyers terméket vizmentes nátrium-szulfáton száritottuk, majd kétszer frakcionált desztillációnak vetettük alá. Desztillációnál a 48-50 C° közötti párlatot szedtük, amikor abból már gázkromatográffal acetaldehid szennyezés nem volt kimutatható. Az igy kapott aldehidet egy csapda-soron - amelyet a 7 Bodenstein szelepen át a fővezetékhez csatlakoztattunk - négyszer -20 C°-ról -60 C°-ra desztilláltuk és végül a 10 tároló edénybe kondenzáltattuk.

A nitrogén-monoxid előállitása és tisztitása

A nitrogén-monoxidot kálium-jodid, kálium-nitrit és kénsav reakciójával állitottuk elő. 600 ml desztillált vizben 83 g kálium-jodidot és 180 g kálium-nitritet oldottunk fel. Ehhez kb. 200 ml 50 %-os kénsavat csepegtettünk. A fejlődött gázt 50 %-os kálium-hidroxidot tartalmazó mosókon átvezetve - amikor nitrogén-dioxidot már nem tartalmazott - gazométerben fogtuk fel. A gazométerből a kinetikai készülékhez kapcsolt-koncentrált kénsavat, 20 ill. 50 %-os kálium-hidroxidot tartalmazó-intenziv mosósoron és a viz kifagyasztására szolgáló szénsav-aceton keverékkel hütött edényen vezettük át a gázt, és egy cseppfolyós levegővel hütött

edényben fagyasztottuk ki. Kifagyasztás után az intenziv mosósorral való összekötést megszakitottuk és a nitrogén-monoxidot tartalmazó edényt 1 órán keresztül evakuálás alatt tartottuk, majd többszöri mélyhőmérsékletü desztilláció után a gázt a 12 tárolóedénybe vezettük.

III. A propilaldehid fotolitikus bomlására vonatkozó vizsgálataink.

a.) Kisérleti feltételek megválasztása

Első feladatunk volt azoknak a feltételeknek - kedvező fényintenzitás, nyomás, hőmérséklet, - a megkeresése, amelyek között a reakciót nyomás változás méréssel jól tudtuk követni. Az uviol üvegből készült reakcióedény alkalmas volt a közeli ultraibolyában végzett kisérletek lefolytatására. Fényforrásként HBO-500 nagynyomásu higanygőz lámpát használtunk. A nagyhullámhosszuságu fényt UG-11 jénai szürővel szürtük ki, amely a 2800-3700 Å hullámhossz-tartományban maximális áteresztőképességü. A fényintenzitást a reakcióedény elé helyezett fémsziták segitségével változtattuk.

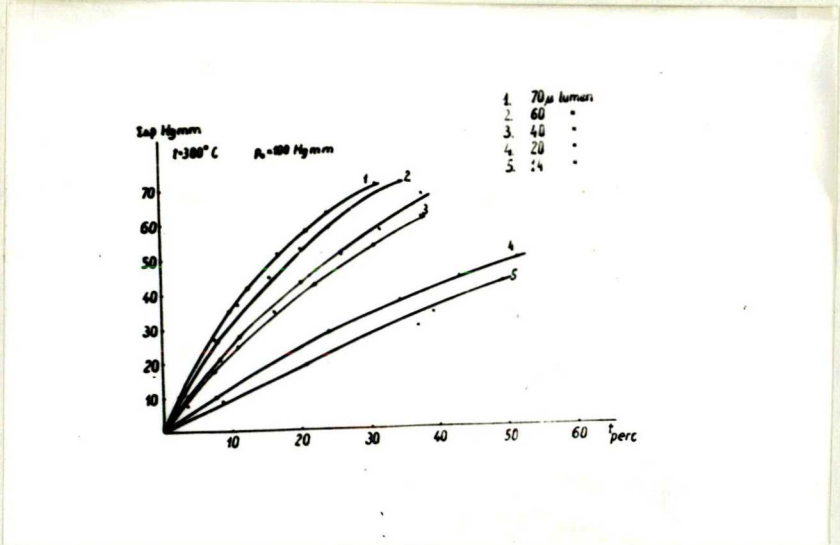
A kedvező hőmérséklettartomány megválasztásánál figyelembe kellett venni azt, hogy 450 C° felett a propilaldehid termikus bomlása egyre jelentékenyebbé válik. Ezek ismeretében kisérleteinket 255-350 C° hőmérséklettartományban 255°,280°, 300° és 350°C hőmérsékleten végeztük.

Jól mérhető nyomásváltozást észleltünk a 25-275 Hgmm kezdeti aldehid nyomástartományban. Méréseink vannak 25, 50, 100, 150, 200, 275 Hgmm kezdeti nyomás mellett.

A végtermékek analizisét házilag készitett gázkromatográffal végeztük.

b.) Fényintenzitás hatása a folyamat sebességére

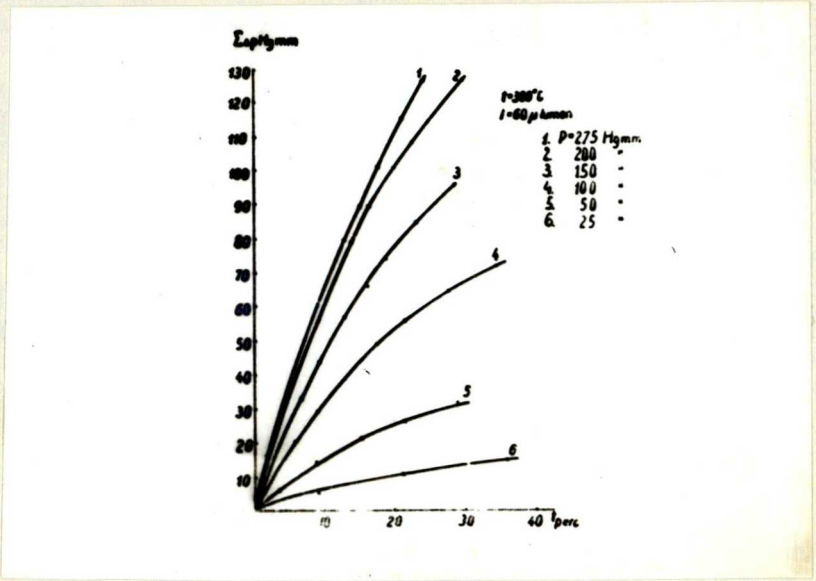
Kisérleteink során abszolut fényintenzitást nem mértünk, de a beépitett denzitométer segitségével a relativ fényintenzitás változásokat elég jól regisztrálhattuk. A 3. ábrán az össznyomásváltozás - idő görbét ábrázoltuk különböző fényintenzitások mellett. Az ábráról látható, hogy nagyobb fényintenzitás esetén az azonos reakcióidő alatt elért össznyomás növekedés nagyobb. A fényintenzitást kétszeresére növelve a folyamat sebessége az eredeti sebesség $\sqrt{2}$-szerese ill. kétszerese közötti értékre nőtt ill. a félátalakulási idő ilyen arányban csökkent. Ez a kisérleti tény a primér és láncbomlás keveredésének jelentőségére utal.



3. ábra

c.) Kezdeti nyomás hatása

Különböző kezdeti nyomás mellett 300 C°-on végzett mérések kinetikus görbéjét a 4. ábrán rajzoltuk fel.



4. ábra

Δ p-t görbék különböző kezdeti nyomás-értékeknél.

Az 50 %-os nyomásnövekedéshez szükséges idők (felezési idők) összehasonlitásából jól látszik, hogyan változik a sebesség a kezdeti nyomással

I = 60μlumen esetén

p_{Hgmm} / t C°	25	50	100	150	200	275
255	44,50 43,13	35,75 36,89	33,02 32,61	31,98 31,95	32,80	39,18
300	27,85	20,46 19,62	18,40 18,40	19,19	20,85 19,87	27,70 28,49

Az 50-200 Hgmm nyomástartományban a felezési idő közel állandó vagyis ebben a nyomástartományban a sebességi állandó nem függ a kezdeti nyomástól. A 25 és 275 Hgmm kezdeti aldehidnyomás melletti felezési idők eltérnek a többi értéktől. Az alacsony nyomástartományban, valamint a magasabb kezdeti nyomás esetén is a sebességi állandó függ a nyomástól.

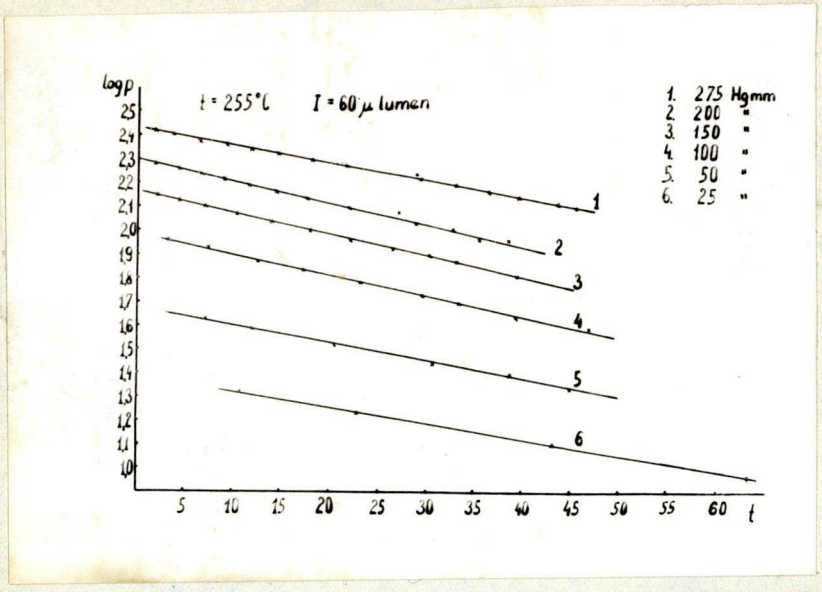
A félátalakulási időkből a reakció rendjére is következtethetünk. A félátalakulás időtartama, ha a folyamat

$$\frac{dc}{dt} = -kc^n$$

az n-edrendü kinetika szerint zajlik le

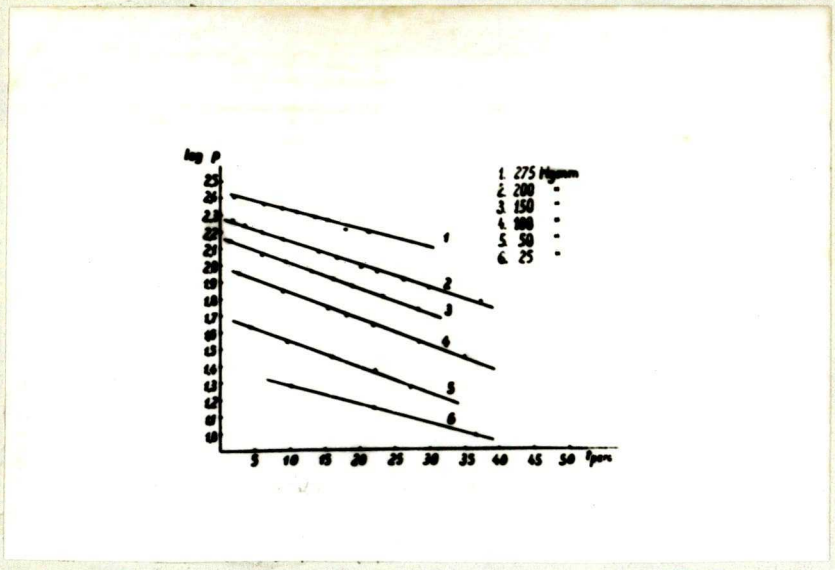
$$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_o^{n-1}} \cdot \frac{2^{n-1}-1}{n-1} \cdot \frac{1}{k}, \text{ ill. } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (n = 1)$$

Eszerint az 50-200 Hgmm nyomástartományban a folyamat első rend szerint, ezen nyomástartományon kivül pedig ettől eltérő rend szerint játszódik le. Ezt a megállapitást támasztja alá a log p (5.-6. ábra) $\frac{1}{\sqrt{p}}$ (7.-8. ábra) mennyiségeknek az idő szerinti ábrázolása 255 C° és 300 C°-on. (A másodrendü kinetikára jellemző $\frac{1}{p}$ -t ábrázolást nem érdemes bemutatni, mivel a kinetikai viselkedés az $1 < n < 3/2$ tartományra mutat.) Az 50-200 Hgmm kezdeti nyomásu kisérletek adatai a logaritmikus ábrázolásban egyenest adtak, a 25 és 275 Hgmm mérésekéi nem.



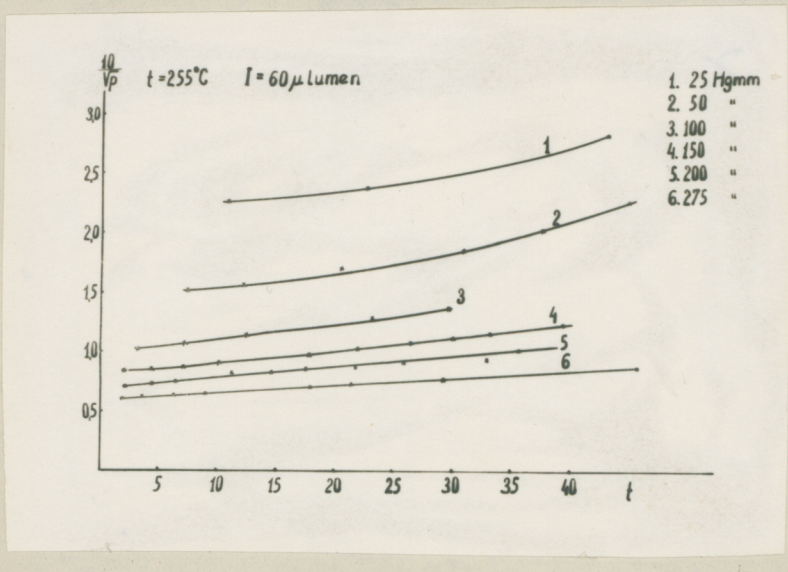
5. ábra

lg p - t görbe



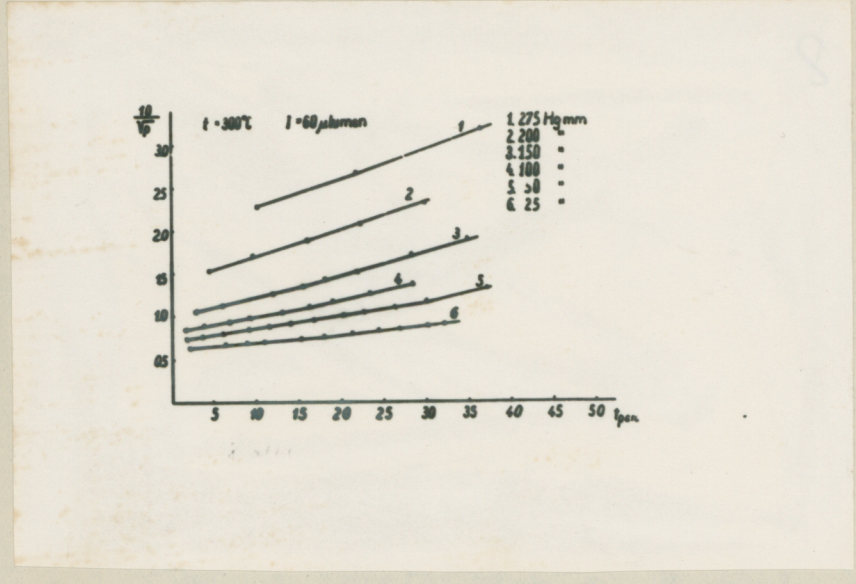
6. ábra

lg p - t görbe



2. ábra

$\frac{10}{\sqrt{p}}$ - t görbe



8. ábra

$\frac{10}{\sqrt{p}}$ - t görbe

Kisérleteinkben kiszámitottuk az első, ill. 3/2 rend szerinti sebességi állandókat. Ezeket az alábbi táblázatban foglaltuk össze:

t = 255 C° I = 60 μ lumen

p_o = 100		p_o = 150		p_o = 200	
k_1	k 3/2	k_1	k 3/2	k_1	k 3/2
$2,966.10^{-4}$	$2,988.10^{-4}$	$3,454.10^{-4}$	$2,833.10^{-4}$	$2,893.10^{-4}$	$2,070.10^{-4}$
3,376	3,476	3,473	2,833	3,171	2,273
3,513	3,635	3,517	2,940	3,306	2,430
3,578	3,773	3,630	3,090	3,258	2,430
3,585	3,863	3,615	3,128	3,291	2,475
3,578	3,930	3,866	3,099	3,311	2,513
3,558	3,998	3,533	3,186	3,270	2,508
3,568	4,136	3,615	3,215	3,308	2,555
3,575	4,211	3,530	3,285	3,286	2,595
3,443	4,145	3,527	3,343	3,315	2,660
3,475	4,291	3,480	3,381	3,276	2,676

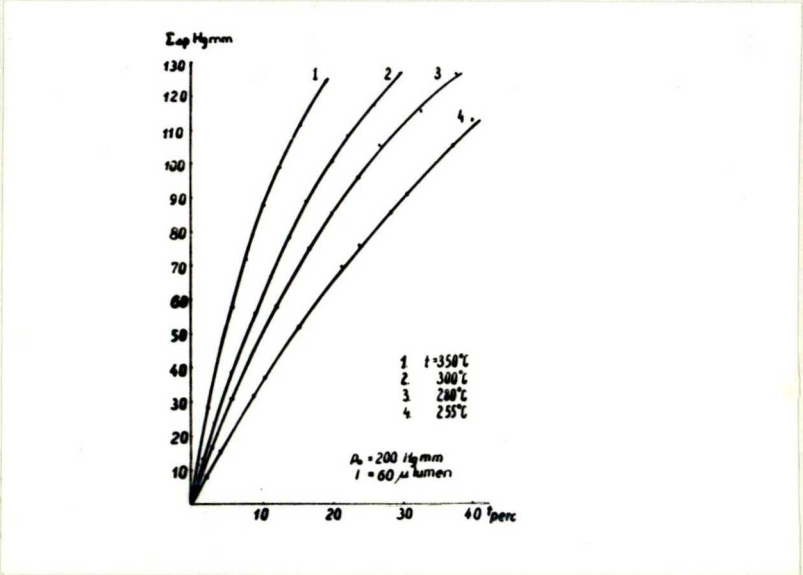
t = 300 C° I = 60 μ lumen

p_o = 100		p_o = 150		p_o = 200	
k_1	k 3/2	k_1	k 3/2	k_1	k 3/2
$6,870.10^{-4}$	$7,063.10^{-4}$	$6,498.10^{-4}$	$6,000.10^{-4}$	$6,266.10^{-4}$	$4,628.10^{-4}$
5,836	6,221	6,365	5,333	6,173	4,441
5,761	6,638	6,200	5,343	6,085	4,530
5,721	6,553	6,161	5,465	6,083	4,666
5,750	6,773	6,131	5,640	5,995	4,723
5,720	6,855	6,011	5,698	5,933	4,765
5,633	7,073	6,025	5,856	5,935	4,890
5,368	7,111	5,970	6,021	5,795	4,910
		5,990	6,265	5,790	5,000

A sebességi állandók közül a k_1 viszonylag állandó, illetve ennek változása kisebb mint a $k_{3/2}$-é.

d.) A hőmérséklet hatása a folyamat sebességére.

A 9. ábrán azonos kezdeti nyomás és fényintenzitás mellett, négy különböző hőmérsékleten végzett mérés nyomásváltozás - idő görbéjét ábrázoltuk.



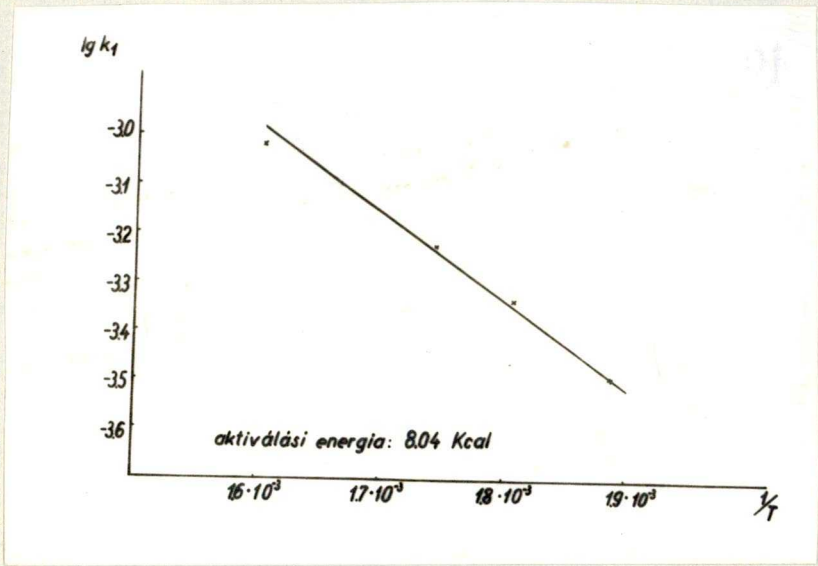
9. ábra

Δ p-t görbék különböző hőmérsékleteken

Ezekből a következő elsőrendü sebességi állandók számithatók ki:

	350°C	300°C	280°C	255°C
$k_1 sec^{-1}$	$0,926.10^{-3}$	$5,60.10^{-4}$	$4,65.10^{-4}$	$3,65.10^{-4}$

A 10. ábrán a log k-1/T összefüggés szerint a folyamat aktiválási energiájára 8,04 kcal kapható. Ez jól egyezik a Hinshelwood [8] által talált 8,5 kcal értékkel.



10. ábra

A sebességi állandók hőmérséklet függése

A termikus bomlás tapasztalataival összevetve az aktiválási energia a

$$C_2H_5 + C_2H_5CHO \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_5CO$$

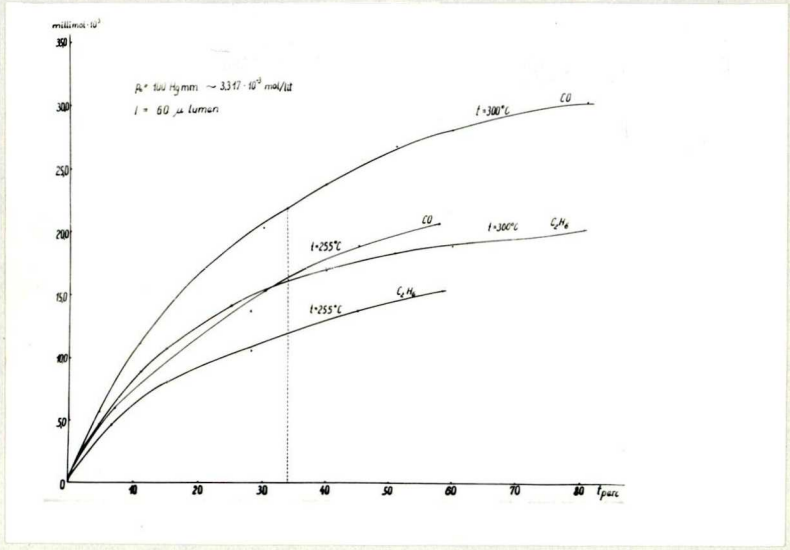
lánclépés aktiválási energiájához áll közel. Tapasztalatunk ennek az elemi reakciónak jelentős szerepét valószinüsiti.

e.) A végtermékek vizsgálata.

A gázkromatográfiás analizisnél aktivált szilikagéllel töltött adszorpciós kolonnát használtunk. Ezen a kolonnán az el nem bomlott aldehid megkötődött. A szétválasztott termékek: CO, C_2H_6 és C_4H_{10} voltak. Vivőgázként hidrogént használtunk, igy a reakcióban keletkező hidrogént nem tudtuk kimutatni. Nem választható el egymástól ilyen körülmények között a szénmonoxid és metán,

az etilént kimutattuk ugyan, de olyan kis mennyiségben, hogy kvantitative nem volt értékelhető.

A 11. ábrán a szénmonoxid és etán mennyiségének időbeli változását ábrázoltuk egy 255 és 300°C-on végzett kisérlet sorozatban.



11. ábra

A CO/C_2H_6 arány nagyobb mint a Blaedel és Blacet [3] által megadott érték, de viszonylag jól egyezik a Kerr és Trotman-Dickenson által erre a hőmérséklettartományra megadott értékkel. Az irodalmi értékek 249, 288 és 315°C-on 1,33 1,40 és 1,15. A kisérletileg talált érték 255 és 300°C-on 1,33 és 1,28. A jó egyezés ellenére a folyamatban a CO mennyisége aránytalanul nagy az etánhoz képest. Ez a különbség szénmonoxid és etán mennyiség között nagyobb mennyiségü bután, esetleg metán, etilén hexán jelenlétet indokolná.

Méréseink során az etán + 2 bután együttesen sem éri el a CO mennyiségét. A szénhidrogén hiányt a kismennyiségü etilén sem fedezi. Hexánt nem sikerült kimutatni a termékek között.

Ezek a tények azt a feltételezést támasztják alá, hogy a reakció során metán is keletkezik, amelyet a szénmonoxiddal együtt mérve egyrészt megnöveltük annak mennyiségét, másrészt mint szénhidrogén hiányt mutattunk ki.

A metán képződést a Blacet által megadott mechanizmus IV. primér lépése alapján magyarázhatjuk.

Blacet szerint ennek a lépésnek csak a rövidebb hullámhosszaknál van jelentősége. Trotman-Dickenson azonban magasabb hullámhossz tartományban is kimutatott kb. a szénmonoxid 2-2,2 %-át kitevő metánt. A termékek analizise alapján a következő mechanizmust irhatjuk fel:

$$C_2H_5CHO + h\nu \longrightarrow C_2H_5 + CHO \qquad k_1^I$$

$$\longrightarrow CH_3 + {}^{\bullet}CH_2 - CHO \qquad k_1^{II}$$

$$C_2H_5 + C_2H_5-CHO \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_5CO \qquad k_2^I$$

$$C_2H_5-CO \longrightarrow C_2H_5 + CO$$

$$CHO \longrightarrow H + CO$$

$$CH_3 + C_2H_5-CHO \longrightarrow CH_4 + C_2H_5CO \qquad k_2^{II}$$

$${}^{\bullet}CH_2-CHO + C_2H_5-CHO \longrightarrow CH_3CHO + C_2H_5CO$$

$$CH_3CHO + h\nu \longrightarrow CH_3 + CHO$$

$$C_2H_5 + C_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_6 \qquad k_4^I\beta'$$

$$C_2H_5 + C_2H_5 \longrightarrow C_4H_{10} \qquad k_4^{I}\alpha'$$

$$CH_3 + CH_3 \longrightarrow C_2H_6 \qquad k_4^{II}$$

$$C_2H_5 + CH_3 \longrightarrow C_3H_8 \qquad k_4^{III}$$

A keletkező termékek aránya következőképpen vezethető le:

Legyen az iniciálás α hányada

a) Aldehid $\longrightarrow$ R + CHO

2 Ald $\longrightarrow$ H_2 + 2 CO + 2 R ,

mig β = 1 - α hányada

b) Ald $\longrightarrow$ CH_3 + $^{\bullet}CH_2CHO$ $\longrightarrow$ 2 CH_3+CO

3 Ald $\longrightarrow$ 2 CH_4 + 3 CO + 2 R

A kezdeti lépésben és ν tagu láncban fénykvantumonként a következő anyagmennyiségek képződnek:

$$\alpha\{1\ H_2 + 2\ CO + 2\ \nu(C_2H_6+CO) + C_4H_{10}\ (\text{vagy } C_2H_6 + C_2H_4)\}$$

$$\beta\{2\ CH_4 + 3\ CO + 2\nu\ (C_2H_6+CO) + C_4H_{10}\ (\text{vagy } C_2H_6+C_2H_4)\}$$

I_a abszorbeált fénykvantum hatására tehát a következő termékek keletkeznek:

$$I_a\alpha[1\ H_2 + 2\ CO + 2\nu(C_2H_6 + CO) + \alpha'\ C_4H_{10} +$$

$$+ \beta'(C_2H_6 + C_2H_4)] + I_a\beta[2CH_4 + 3\ CO + 2\ (C_2H_6+CO) +$$

$$+ \ 'C_4H_{10} + (C_2H_6 + C_2H_4)] = I_a\alpha H_2 + 2\ I_a\beta\ CH_4 +$$

$$+ \ I_a(2\alpha+3\beta)\ CO + I_a\ 2\ \nu(C_2H_6 + CO) + I_a\alpha' C_4H_{10} +$$

$$+ \ I_a\ \beta'(C_2H_6 + C_2H_4)$$

Ebben az egyes anyagok részesedése:

$$H_2 = I_a \alpha$$
$$CH_4 = I_a \, 2\beta$$
$$C_2H_6 = I_a (2\gamma + \beta')$$
$$C_2H_4 = I_a \beta'$$
$$C_4H_{10} = I_a \alpha'$$
$$CO = I_a [2(\gamma+1) + \beta]$$
$$\text{-Ald} = I_a [2(\gamma+1) + \beta]$$

Ennek alapján mérési és irodalmi adatok segitségével γ, β, α', β' meghatározható.

a) β' meghatározása.

α' a $2\,C_2H_5 \longrightarrow C_4H_{10}$ reakció mértékére, mig β' a $2\,C_2H_5 \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_4$ reakció mértékére ad felvilágositást. $\alpha' + \beta' = 1$.

Irodalomból ismertek a megfelelő sebességi hányadosok:

$$\frac{k_{rek}}{k_{diszp.}} = 6{,}6$$

$$\beta' = \frac{k_{diszp}}{k_{diszp.}+k_{rek}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{rek}}{k_{diszp.}}} = \frac{1}{1+6{,}6} = \frac{1}{7{,}6} = 0{,}13$$

$$\alpha' = 1{,}0 - 0{,}13 = 0{,}87$$

b) γ és β meghatározása.

Kiindulásul a mérési adatok alapján számitott $\frac{C_2H_6}{C_4H_{10}} = 14$ ill. az irodalomból [7] vett $\frac{C_2H_6}{CH_4} = 34$ értéket használjuk fel.

$$\frac{C_2H_6}{C_4H_{10}} = \frac{2\nu + \beta'}{1 - \beta'} = 14$$

$$\frac{2\nu + 0,13}{0,87} = 14$$

$$\nu = \frac{14.0,87 - 0,13}{2} = \frac{12,05}{2} \approx 6$$

$$\nu \approx 6$$

$$\frac{C_2H_6}{CH_4} = \frac{2\nu + \beta'}{2\beta} = 34$$

$$\frac{2.6 + 0,13}{2\beta} = 34$$

$$\beta = 0,178$$

Ha az igy kapott ν és β értékeket behelyettesitjük a C_2H_6/CO kifejezésébe, a kisérleti értékkel viszonylag jól egyező értékhez jutunk, ami igazolja a b primér lépés felvételének szükségességét.

$$\frac{C_2H_6}{CO+CH_4} = \frac{2\nu + \beta'}{2\beta + 2(\nu + 1) + \beta} = \frac{12,13}{14+0,534} = 0,83$$

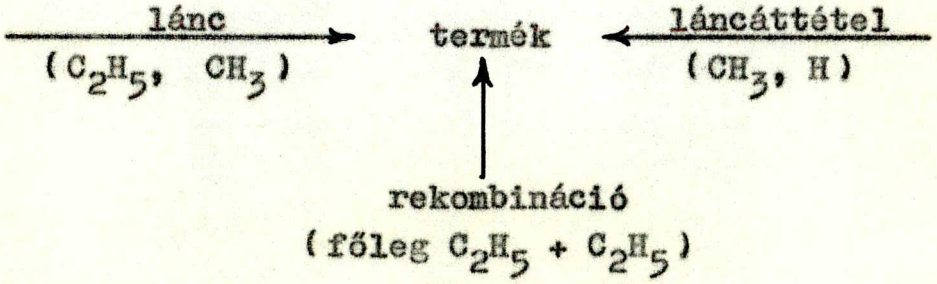
IV. A nem inhibiált bomlás mechanizmusának sajátos vonásai.

Az analizis adatai alapján a folyamatban heterogén láncinditással kell számolnunk, a primér aktusban C_2H_5 gyökök mellett, ha kisebb mennyiségben is, de CH_3 gyökök is keletkeznek, amelyek a láncban aldehiddel reagálva metánt és C_2H_5CO gyököt adnak.

Az általunk a szénmonoxid mennyiségbe belemért metán részben a primér aktusban keletkező CH_3-ból, részben pedig a $.CH_2CHO + C_2H_5CHO$ reakcióból származik. A folyamatban a CH_3 gyökök rekombinációja alárendelt szerepet játszik, csak igen kis mértékben járul hozzá az etán termeléséhez.

A reakció termékei részben a láncban, részben a láncáttételben, ill. a rekombinációban keletkeznek.

Amig a termikus reakcióban a termékeket csaknem kizárólag a lánc szolgáltatja, a fotolizisben - 300-500°C-on - jelentős a láncáttétel és a rekombináció hozzájárulása is. Termék keletkezik a következő utakon:



Az aldehid bomlása során tehát a következő termékekkel kell számolnunk:

$$1\ C_2H_5CHO \longrightarrow \alpha_1 C_2H_6 + \alpha_2 CO + \alpha_3 CH_4 + \alpha_4 H_2 + \alpha_5 C_4H_{10}$$

A termikus reakcióban az egyféle primér aktus, hosszu láncnak és az elhanyagolhatóan csekély letörésnek megfelelően

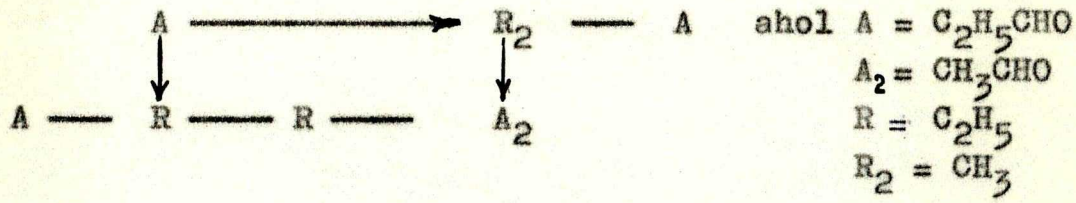
$$\alpha_{1,2T} \approx 1 \quad \text{mig} \quad \alpha_{3,4,5} \approx 0$$

A fotolitikus reakcióban - heterogén láncinditás, láncáttétel és fokozottabb mértékü letörés miatt

$$\alpha_{1F} < 1$$
$$\alpha_{2F} \approx 1$$
$$\alpha_{345F} \gg \alpha_{3,4,5T} \approx 0$$

A fotolitikus reakcióban a végtermék szolgáltatásában valamennyi folyamat szerepet játszik, nincs azonban a stacionaritást szabályozó szerepük.

A folyamatot igy ábrázolhatnánk:



ahol $A = C_2H_5CHO$
$A_2 = CH_3CHO$
$R = C_2H_5$
$R_2 = CH_3$

A folyamat tehát konszekuciós kompeticiós kinetikának tekinthető, amely formailag a köztitermék autokatalizisével rokon. Amig a termikus bomlás sebessége $W = k_p\ A.R_{st}$ egyenlettel jól leirható, addig a fotolizis esetében a legfontosabb elemi lépésekre felirt differenciálegyenlet rendszer megoldása adná a sebességet.

V. A propilaldehid fotolitikus bomlásának nitrogén-monoxiddal történő befolyásolására vonatkozó irodalmi adatok

Az alacsony molsulyu aldehidek fotolitikus bomlásának nitrogén-monoxiddal való befolyásolását, annak sajátságos arculatát az 1930-as években HINSHELWOOD és iskolája [8] kezdte tanulmányozni. Kisérleteik irodalmi értékelésénél elsősorban a nitrogén-monoxidnak az acetaldehid fotolizisére kifejtett hatásával foglalkoztak és csak röviden utaltak a propilaldehid fotolizisében lejátszódó folyamatok hasonlóságára. Tapasztalataik szerint 300-450 C° hőmérséklettartományban a folyamat kvantum hatásfoka nitrogén-monoxid jelenlétében jelentősen csökken, nagy nitrogén-monoxid nyomásoknál 1 körüli határértékhez tart. Ezt a viselkedést mutatja a 12. ábra.

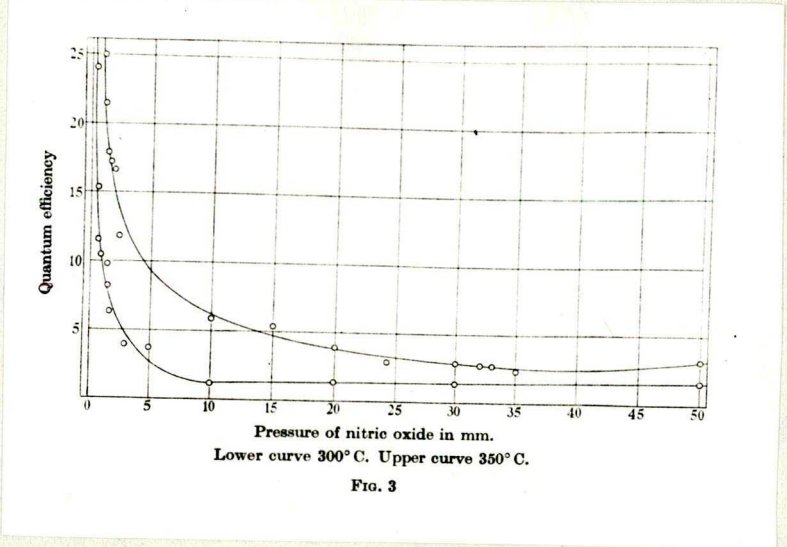


FIG. 3

12. ábra

Az inhibiciót a

$$CH_3 + NO = \text{inaktiv termék}$$

láncszáródás számlájára irták.

Konstans fényintenzitás és aldehid nyomás mellett a kvantumhatásfok és [NO] között a

$$\phi - 1 = C \left\{ \sqrt{a + [NO]^2} - [NO] \right\}$$

(ahol ϕ a kvantumhatásfok, a és c konstansok) összefüggést vették fel.

A lánchosszat a nitrogén-monoxid koncentráció függvényében ábrázolva a következő görbét kapták:

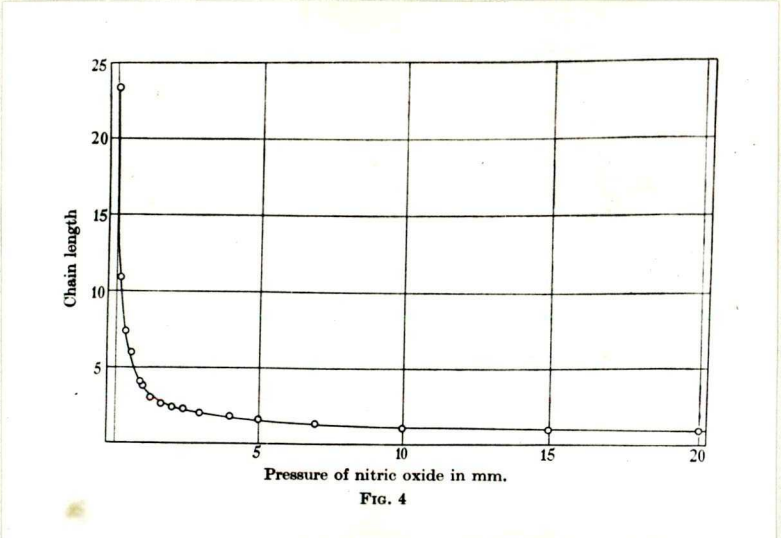


FIG. 4

13. ábra

Tapasztalataik szerint eredetileg kevés nitrogén-monoxidot adva az acetaldehidhez, a nitrogén-monoxid egy idő után eltünik és a kvantumhatásfok hirtelen az eredeti értékre nő.

Az aktiválási energia meghatározásánál az 1) és 3) folyamatot a hőmérséklettől függetlennek tekintették és csak a 2-s folyamattal számoltak. Számolásuknál abból indultak ki, hogy annál a pontnál, ahol a kvantum-hatásfok a kezdeti érték felére csökken kb. egyenlő a valószinüsége annak, hogy a metilgyök nitrogén-monoxiddal vagy aktivált aldehid-molekulával reagál. 300 C^{o}-on 300 Hgmm aldehid nyomás esetén kb. 0,05 Hgmm nitrogén-monoxid csökkenti felére a kvantumhatásfokot. Mivel annak valószinüsége, hogy a metilgyök aldehiddel találkozik 300/0,05 = 6000-szer nagyobb, mint a nitrogén-monoxiddal való találkozás valószinüsége, ez az értelmezés annyit jelent, hogy 6000 aldehid molekulából csak egy molekula van megfelelően aktiválva. Az ilyen alapon nyert aktiválási energia jól egyezik a hőmérsékleti koefficiensekből nyert aktiválási energiával.

A szerzők tapasztalatai szerint nitrogén-monoxid koncentráció növelésével az inhibició katalizisbe fordul. Az ehhez szükséges nitrogén-monoxid koncentráció a hőmérséklettel csökken.

150 Hgmm-nél nagyobb nyomásu nitrogén-monoxid jelenlétében a keletkezett termékek: szén-dioxid kb. 1,7 %, telitetlen szénhidrogének 0,7 %, szénmonoxid 51,2 %, metán 40,5 %, nitrogén 6,7 % összetétele fotokémiai oxidáció fellépésére is utal. Ennek értelmezésére a

$$CH_3 + NO = CH_3NO = H \cdot CH{:}NOH = HCN + H_2O$$ reakciót

veszik fel.

300 Hgmm aldehid és 10 Hgmm nitrogén-monoxid esetében HCN nem volt kimutatható. A propilaldehid fotolíziséről megállapitják, hogy a sebesség itt is a fényintenzitás négyzetgyökével arányos, a kvantumhatásfok kisebb mint acetaldehid esetén. A nitrogén-monoxid hatása hasonló, de jelentékenyen nagyobb mennyiség szükséges ahhoz, hogy a kvantumhatásfokot a megfelelő értékre lecsökkentse. Az acetaldehid illetve propilaldehid kvantumhatásfokában mutatkozó eltérés magyarázatára HINSHELWOOD és munkatársai egy alternativát vesznek fel, amely szerint

a) vagy a gyök rekombináció nagyobb

b) vagy az iniciálás kisebb a propilaldehid reakciójában.

Az a tény azonban, hogy a közel háromszor nagyobb reaktivitásu propilaldehid-lánc háromszor kisebb kvantumhatásfokot mutat, a szóbanforgó hatásokban mintegy 9^2-szeres faktort követelne meg. Nem valószinü, hogy ez a faktor egyetlenegy hatásban érvényesül, igy az eltérés magyarázatára a) vagy b) felvétele nem elégséges. Közelebb jutunk a magyarázathoz a következő megfontolásokkal; ha a primér reakció gyöktermelésében

1 $h\nu$ -re f gyökpár keletkezése esik ($f \leqq 1$)

akkor az iniciálás sebessége f I_a-val adható meg. Ezzel a kvantumhatásfok

$$\phi = \frac{w}{I_a} = \frac{k_2 \sqrt{\frac{f\, I_a}{k_4}}}{I_a} = k_2 \sqrt{\frac{f}{k_4 I_a}}$$

Az előzőek szerint a propil és acetaldehidre levezethető kvantumhatásfok viszonya:

$$\frac{\phi^P}{\phi^A} = \frac{k_2^P}{k_2^A} \sqrt{\frac{f^P}{k_4^P I_a^P}} \cdot \sqrt{\frac{k_4^A . I_a^A}{f^A}}$$

$$9^2 \approx \frac{k_4^P}{k_4^A} \cdot \frac{I_a^P}{I_a^A} \cdot \frac{f^A}{f^P}$$

Figyelembevéve, hogy a propilaldehid extinkciós koefficiense kb. hatszorosa az acetaldehid extinkciós koefficiensének, vagyis

$$\frac{I_a^P}{I_a^A} \approx 6 ,$$ az előbbi kifejezés

igy irható fel:

$$\frac{81}{6} \approx 13 \approx \frac{k_4^P}{k_4^A} \cdot \frac{f^A}{f^P} .$$

A továbbra is meglévő kb. 13-szoros eltérés okát valószinüleg az f^A és f^P értékekben kell keresni.

Az aktiválási energia az acetaldehidhez hasonlóan számitható, és 8500 cal., szemben a hőmérsékleti koefficiensből meghatározott 6500 kal.-val.

Az előzőekben leirt reakciólépéseken kivül PRETORIUS, HENDERSON és DENBY [12] a nitrogén-monoxidnak CHO gyökkel, illetve hidrogénnel, CHRISTIE, GILBERT és VOISEY [13] pedig CH_3CO gyökkel való reakcióját is felveszik.

WOJCIECHOWSKI és LAIDLER [14] a láncinditásban is szerepet tulajdonitanak a nitrogén-monoxidnak. Ugyanezek a szerzők az etilgyök és HNO reakcióját is felveszik letörési lépésként az etán bomlásában [15].

Az acetaldehid és propilaldehid fotolizisének összehasonlitása mellett tanulságos a propilaldehid fotolitikus bomlásának tapasztalatait a termikus bomlás tapasztalataival összevetni. Ezért a következőkben néhány, a termikus bomlásra vonatkozó irodalmi adatot is ismertetünk. SMITH és HINSHELWOOD [16] tapasztalatai szerint a nitrogén-monoxid hatásának iránya a nitrogén-monoxid koncentrációjától függött. Abból a tényből, hogy a sebesség sohasem csökkent zérusra, arra következtettek, hogy a gyökreakció mellett, molekuláris reakció is lejátszódik. A nitrogén-monoxiddal befolyásolt reakció bruttórendjét 3/2 és 2 közötti értéknek találták. Kisérleteikben a nitrogén-monoxid befolyásoló hatása az aldehid koncentrációnak is függvénye volt. SZABÓ és MÁRTA [17] szintén vizsgálták a propilaldehid termikus bomlását, illetve a nitrogén-monoxid hatását a folyamat sebességére. A folyamat bruttórendjét 3/2-nek találták. A nitrogén-monoxid koncentrációjától függően inhibiciót és katalizist is észleltek. Kisérleti eredményeiket a SZABÓ Zoltán [18] által kidolgozott gyökstabilizációs elmélet alapján SZABÓ, HUHN, BERGH [19] által kidolgozott befolyásolási faktorral teljes mértékben értelmezni tudták. Ezt a faktort mint a befolyásolt és nem befolyásolt reakció sebességének hányadosát lehet definiálni, és

$$F(I) = \frac{1 + \beta I}{\sqrt{1+2\sigma_1 I+\sigma_2 I^2}}$$

alakban lehet előállitani. Kisérleti meghatározására a félátalakulási időkkel megadható

$$F(I) = \frac{t_{1/2}^{(o)}}{t_{1/2}^{(I)}}$$

kifejezés is alkalmas.

β, σ_1 és σ_2 értékének helyes meghatározásával a számitott F(I) görbe a tapasztalatival fedésbe hozható. Ez az utja a σ_1 és σ_2 állandók meghatározásának.

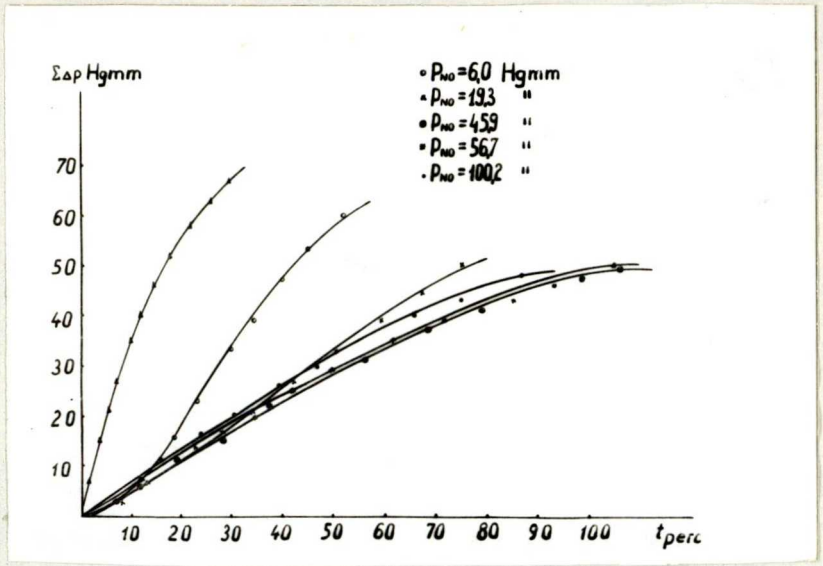
Ezekben a vizsgálatokban különösen szerencsésnek kellett tekinteni azt a körülményt, hogy a befolyásolási faktor csak a nitrogén-monoxid koncentrációjától függött, az aldehid koncentrációtól azonban nem.A fotolitikus reakció befolyásolási faktora nem ilyen egyszerü.

VI. A nitrogén-monoxid hatása a propilaldehid fotolitikus bomlására

A nitrogén-monoxid jelenlétében végzett kisérleteknél az aldehid : nitrogén-monoxid aránytól függően hol az aldehidet, hol pedig a nitrogén-monoxidot vittük be először a reakcióedénybe. Mivel az aldehid termikus bomlása 300-350 C°-on elhanyagolhatóan csekély, kisebb aldehid kezdeti nyomásoknál, előbb az aldehidet, majd a nagyobb nyomásu nitrogén-monoxidot vezettük be. Ilymódon 300 Hgmm nitrogén-oxid bevitele és lehetővé vált 50 Hgmm aldehid esetében is.

Kisérleteket végeztünk 50, 100, 150 és 200 Hgmm aldehiddel 0-300 Hgmm nitrogén-monoxid jelenlétében. A reakció előrehaladását - a nem befolyásolt reakcióhoz hasonlóan - a nyomásváltozás mérésével követtük. A vizsgálatokat 300 és 350 C°-on végeztük. 300 C°-on az inhibiált reakciók - különösen a maximális inhibició tartományában - nagyon lassuak voltak, ezért ezen a hőmérsékleten csak egy aldehid kezdeti nyomásnál mértünk. A fényintenzitást ezekben a kisérletekben nem változtattuk.

Először is megvizsgáltuk 100 Hgmm propilaldehid bomlását 350 C°-on különböző mennyiségü nitrogén-monoxid jelenlétében. (Megjegyezzük, hogy a továbbiakban - ha külön nem jelöljük - a mérési adatok 350 C°-ra vonatkoznak.) Néhány reakció kinetikai görbéje a 14. ábrán látható.



14. ábra

A sebesség $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ kifejezésének vizsgálata azt mutatja, hogy a nitrogén-monoxid a tanulmányozott tartományban inhibiciós hatást fejt ki, ennek egy bizonyos kritikus nitrogén-monoxid nyomásnál maximuma van. (Csökkenő mértékü inhibicióval van dolgunk.)

A befolyásolási faktort az

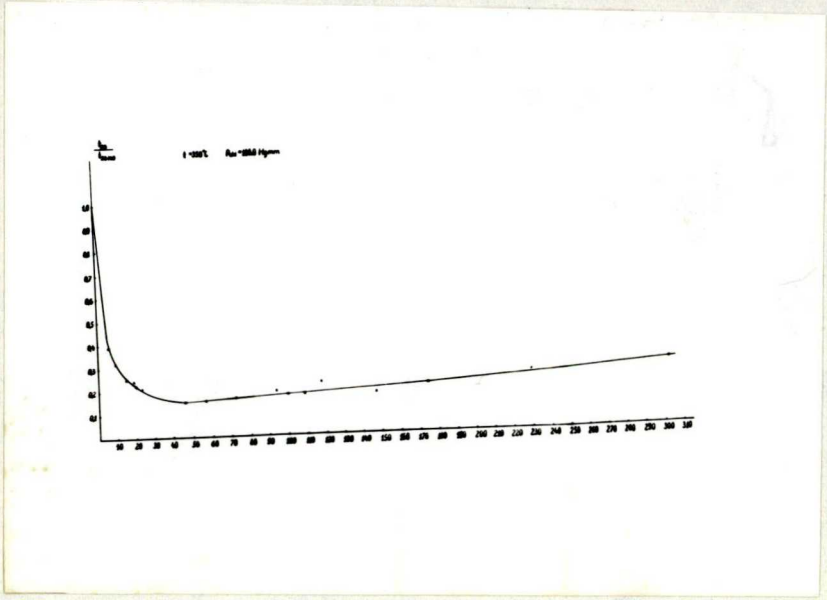
$$F(I) = \frac{t_{1/2}^{(o)}}{t_{1/2}^{(NO)}}$$ kifejezés alapján

számithatjuk, ez a függés nem ugyanaz, mint a $\frac{W_o^{(NO)}}{W_o^{(o)}}$ hányadosból levezethető befolyásolási faktor. Az

$F(I) = \frac{t_{1/2}^{(o)}}{t_{1/2}^{(NO)}}$ ill. $F(I) = \frac{W_o^{(NO)}}{W_o}$ alapján számitott

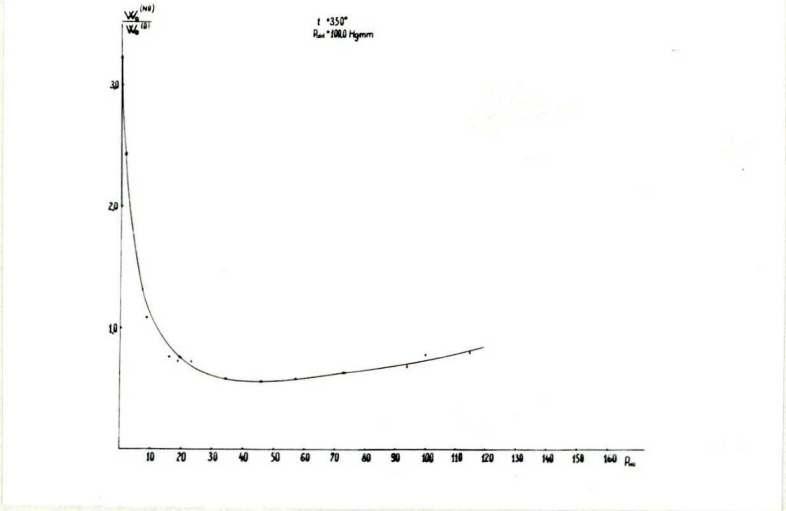
befolyásolási faktorok változását a nitrogén-monoxid kon-

centrációval a 15. és 16. ábra mutatja be.



15. ábra

Befolyásolási faktor változása a nitrogén-monoxid nyomás függvényében

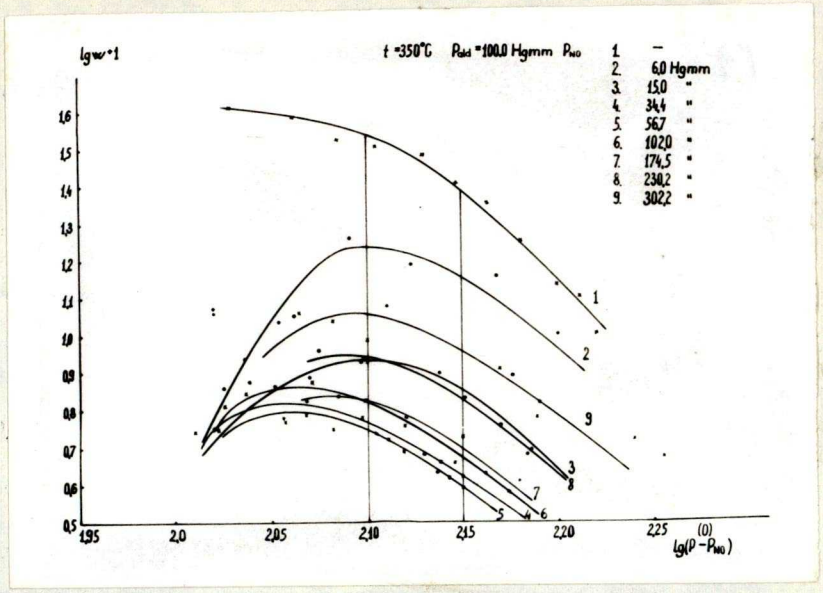


16. ábra

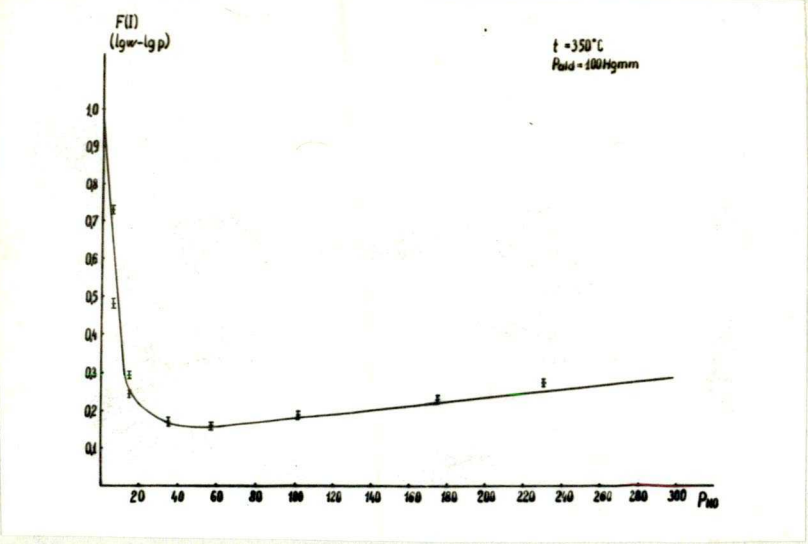
Befolyásolási faktor változáda a nitrogén-monoxid nyomás függvényében

A 15. ás 16. ábrán bemutatott befolyásolási görbékről a termikus reakció jellegétől eltérő viselkedés olvasható le. Annyiban megvan az analógia, hogy - alacsony nitrogén-monoxid nyomás tartományban - a nitrogén-monoxid nyomás növelésével csökken a befolyásolt reakció sebessége sőt még abban is, hogy egy minimum elérése - maximális inhibició - után a nitrogén-monoxid nyomás növelésével ujra növekedni kezd, de jelentős az eltérés abban az értelemben, hogy ez a növekedés igen mérsékelt, és - a termikus reakció tapasztalataival ellentétben - a sebesség nem éri el a nem befolyásolt reakció sebességét.

A $\frac{w_0^{(NO)}}{w_0^{(0)}}$ hányadosok a közvetlen összehasonlitásra nem alkalmasak, mivel a nitrogén-monoxid által befolyásolt reakciónak lényegesen más kinetikai jellege van, mint az alapreakciónak, nitrogén-monoxid jelenlétében a folyamatnak számottevő indukciós periódusa van. Ezért olyan $\frac{w_t^{(NO)}}{w_t^{(0)}}$ hányadosokat célszerü összeválogatnunk, amelyek az indukciós periódus utáni állapotokra adnak felvilágositást - természetesen a reakciónak ugyanolyan átalakulási stádiumában. Ilyenek kikeresésének utja a w ——— $(p - p_{NO})$ ábrázolás azonos $p - p_{NO}$ pontjaihoz eső sebességek meghatározása. Ezt mutatja be a 17. és 18. ábra (a logaritmikus ábrázolás a léptékek rövidítését célozza).



17. ábra



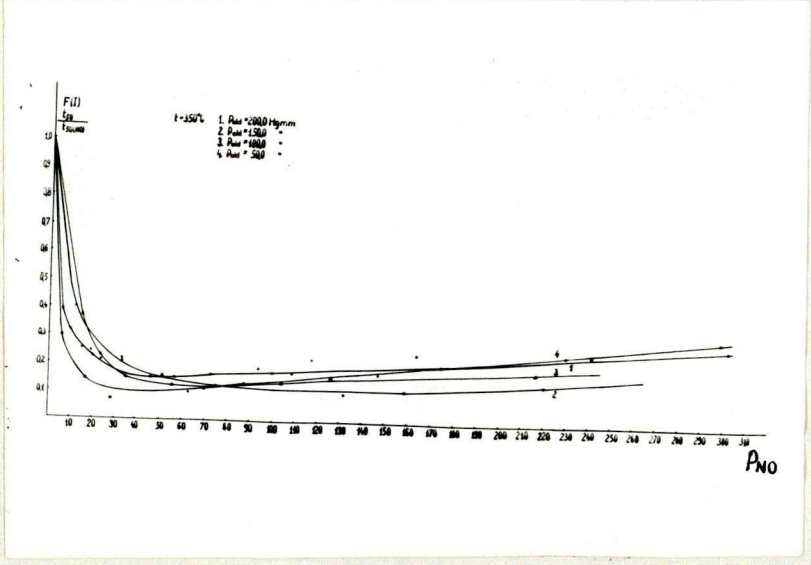
18. ábra

Befolyásolási faktor változása a nitrogén-monoxid nyomás függvényében.

Az $F(I) = \frac{w_t^{(NO)}}{w_t^{(0)}}$ befolyásolási faktor az $F(I) = \frac{t_{1/2}^{(0)}}{t_{1/2}^{(NO)}}$

szerint meghatározottal lényegében megegyezik.

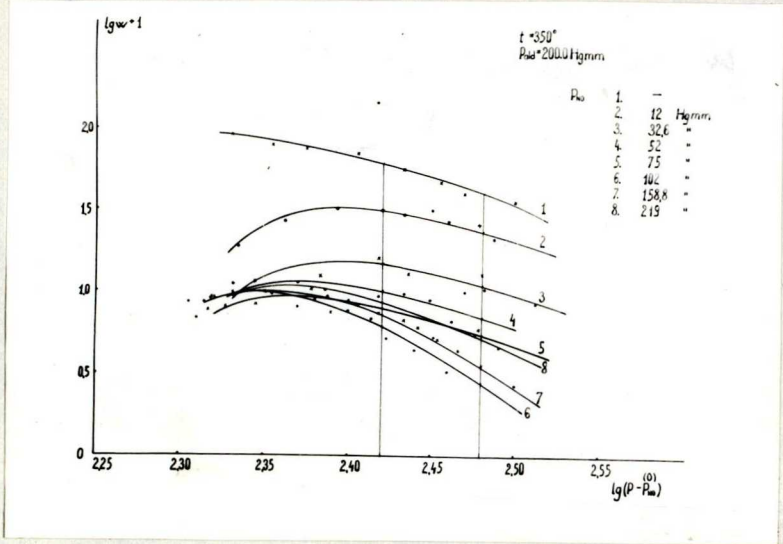
Ezek után megvizsgáltuk, hogyan függ a nitrogén-monoxid hatása az aldehid kezdeti nyomásától. Amint az irodalmi részben említettük, a termikus bomlásban a nitrogén-monoxid hatása független az aldehid koncentrációjától - egyébként azonos körülmények között - csak a nitrogén-monoxid nyomásától függ. 50, 100, 150, 200 Hgmm aldehiddel - ugyanolyan nitrogén-monoxid kezdeti nyomásnál végzett kísérletekben a reakció sebessége altérőnek bizonyult. Ezért 50, 150 és 200 Hgmm aldehid nyomásnál is, több nitrogén-monoxid kezdeti koncentrációnál végeztünk mérést. F(I) értékének változása az aldehid nyomás változásával nem egyirányu. 0-tól - kb. 20 Hgmm nitrogén-monoxid nyomásig a befolyásolás mértéke a kezdeti aldehid nyomás csökkenésével nő. Kb. 80 Hgmm-nél nagyobb nitrogén-monoxid mennyiségnél a befolyásolás mértéke az aldehid nyomás növelésével nő, a közbeeső nyomás tartományban nem mutat aldehid nyomás függést. Az 50, 100, 150 és 200 Hgmm aldehid esetén nyert befolyásolási görbék a 19. ábrán láthatók.



19. ábra

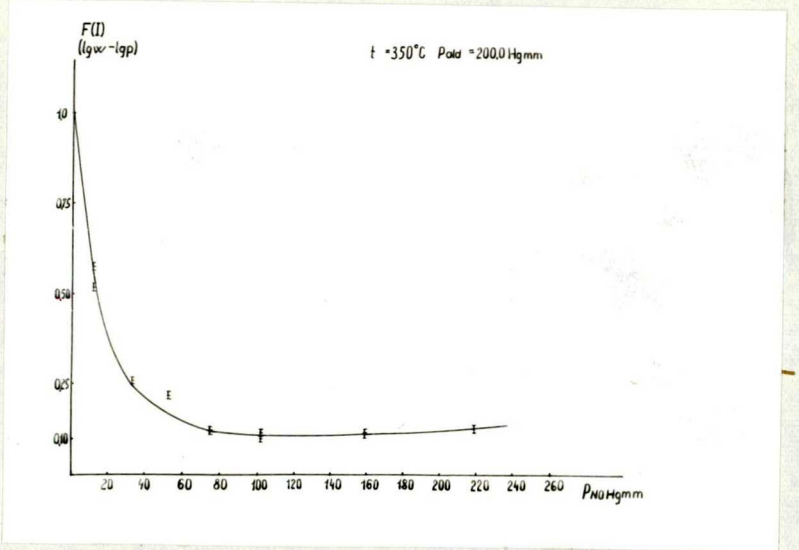
A befolyásolás változása az aldehid nyomás függvényében.

A 20. és 21. ábrán a 200 Hgmm aldehid nyomásnál végzett reakciók $\lg W - \lg(p - p_{NO}^{(0)})$ és $F(I) - NO$ görbéit tüntettük fel.



20. ábra

$\lg W - \lg(p - p_{(NO)}^{(0)})$ görbe

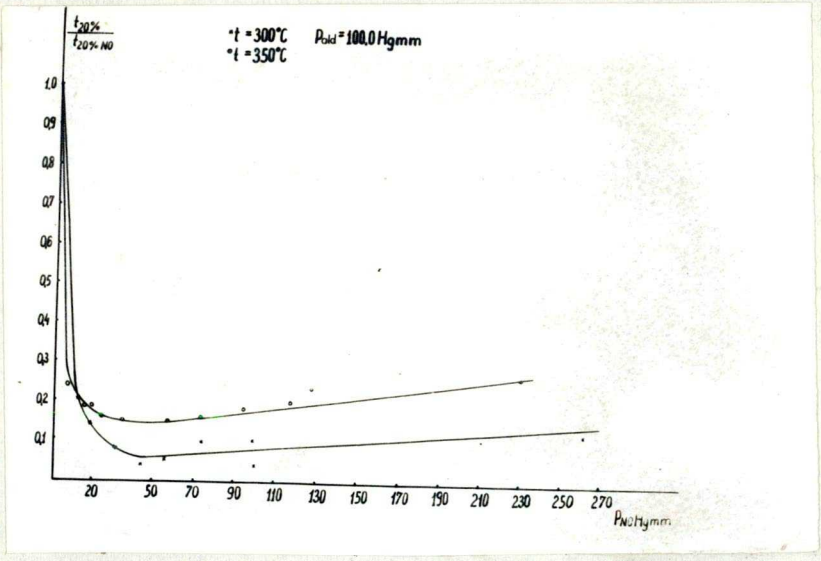


21. ábra

$F(I) - NO$ görbe

Amint emlitettük, 300 C°-on szintén vizsgáltuk a nitrogén-monoxid hatását a bomlás sebességére.

A kapott befolyásolási görbét a 350 C°-on végzett megfelelő kisérlet befolyásolási görbéjével összehasonlitva (22. ábra) megállapitható, hogy a befolyásolás mértéke a hőmérséklet növelésével csökken, és a maximális inhibicióhoz szükséges nitrogén-monoxid mennyiség a hőmérséklet növelésével növekszik. Pl. 300 C°-on 25-30 Hgmm nitrogén-monoxid már a sebesség maximális csökkenését idézi elő, mig 350 C°-on ehhez 45-50 Hgmm nitrogén-monoxid szükséges.



22. ábra

A befolyásolás változása a hőmérséklettel.

VII. A kisérleti eredmények kiértékelése

A nem befolyásolt reakciók kisérleti eredményeinek kiértékelésénél megállapitottuk, hogy a fotolitikus bomlás mechanizmusa összetett és több vonatkozásban eltér a termikus bomlásétól. Ezek a megállapitások fokozottabban érvényesek a nitrogén-monoxiddal befolyásolt reakcióra.

Alapvetően másmilyen jellegü a befolyásolás struktúrája: egyrészt nagy nitrogén-monoxid nyomás esetén sem tapasztalható katalizis, másrészt a befolyásolás mértéke nagy, és nem egyeztethető össze a lánchosszusággal. Vizsgáljuk meg közelebbről ezeket az eltéréseket.

1) A katalizis hiánya

A kisérleti részben számot adtunk arról, hogy a befolyásolt reakció sebessége - fotolitikus bomlásban - többszáz Hgmm nitrogén-monoxid nyomás esetén sem emelkedik a nem befolyásolt reakció sebessége fölé, illetve még annak sebességét sem éri el. A termikus reakcióban viszont már jóval kisebb nitrogén-monoxid mennyiségnél a folyamat katalizisét figyelték meg. Ezt az eltérést bizonyos mértékben magyarázza a termikus és fotolitikus vizsgálatok hőmérséklete közötti kb. 200 C^{o} különbség. A lánc- és a letörési lépések sebességi állandóinak (k_2^I ; k_4^I egyszerü bomlásnál, illetve k_2^{II} és k_4^{III} nitrogén-monoxid jelenlétében) a hőmérséklettel való

változása különböző mértékü. A lánclépés nagyobb mértékben változik, mint a letörés sebességi állandója. A termikus reakcióban felirt

$$F(\infty) = \frac{\frac{k_2^{II}}{k_2^{I}} \cdot \frac{1}{K}}{\sqrt{\frac{k_4^{III}}{k_4^{I}} \cdot \frac{1}{K^2}}} = \frac{k_2^{II}/k_2^{I}}{k_4^{III}/k_4^{I}}$$

kifejezésben a számláló számottevően csökken a hőmérséklettel, a nevező alig.

A termikus és fotolitikus bomlás befolyásolásának a közel egy nagyságrendnyi eltérése értelmezhetőnek látszik. Ezt a következő hozzávetőleges számolás mutatja:

$$\frac{k_2^{II}}{k_2^{I}} = e^{-(E^{II} - E^{I})/RT}$$

$$\frac{e^{-(E^{II} - E^{I})/823\,R}}{e^{-(E^{II} - E^{I})/623\,R}} \approx 10$$

$$e^{-(E^{II} - E^{I})/823\,R + (E^{II} - E^{I})/623\,R} \approx 10$$

$$-(E^{II} - E^{I})/823\,R + (E^{II} - E^{I})/623\,R \approx 2-3$$

$$-\Delta E/823\,R + \Delta E/623\,R \approx 2-3$$

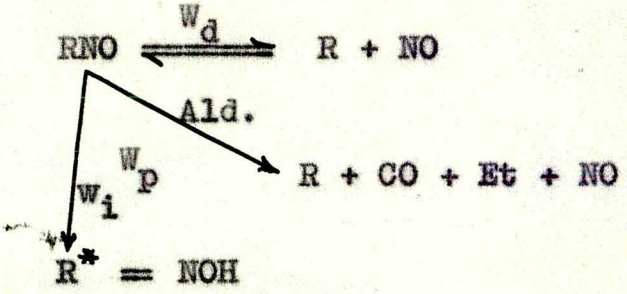
$$200\,\Delta E \sim 823.623\,R\,(2 \sim 3)$$

$$\Delta E \sim 10151 - 15220 \text{ kal.}$$

A befolyásolt reakció aktiválási energiája 350 C°-on tehát kb. 10-15 kcal-val nagyobb mint a nem befolyásolt reakcióé. SZABÓ és MÁRTA [17] az RNO + Ald. átalakulás aktiválási energiájára valóban mintegy 14 Kal-val nagyobb értéket kapott, mint az R + Ald. reakció aktiválási energiájára.

2) A befolyásolás mértékének magyarázata

Nitrogén-monoxid jelenlétében - termikus vagy fotolitikus bomlás esetén is - láncvivőként elsősorban az RNO stabilizált gyök szerepel. Az - ennek ellenére tapasztalható - eltérést a reakciósebesség csökkenésében, vagyis a befolyásolás mértékében az okozza, hogy az RNO gyök átalakulási lehetőségei eltérőek, illetve azonos átalakulások más sullyal szerepelnek a termikus bomlás és a fotolizis körülményei között. Az RNO átalakulási lehetőségei:



A termikus bomlás tapasztalatai szerint, magasabb hőmérsékleten az

$$R + NO \rightleftharpoons RNO$$ egyensulyi folyamat

kevésbé van RNO irányba eltolva és előegyensulyként kezelhető.

Ezzel szemben alacsonyabb hőmérsékleten az RNO szétesése kisebb mértékü, nagyobb az RNO élettartama, igy nagyobb a lehetősége az RNO $\longrightarrow$ R^{α} = NOH átalakulásnak, az oxim izomerizációnak.

Az irodalomból ismeretes, hogy COE és DOUMANI [20] izolálták a CH_3NO dimérjét és megállapitották, hogy 125 C° felett a következő egyensuly áll fenn:

$$(CH_3NO)_2 \rightleftharpoons 2\ CH_3NO$$

További megállapitásuk, hogy hosszabb ideig tartó melegitès után a nitrozó vegyület oxim trimérré (CH_2 = NOH)$_3$-má alakul. Igaz, hogy magasabb hőmérsékleten viszont PRATT és PURNELL szerint [21, 22] a formaldoxim illetve acetaldoxim is elbomlik alkilcianid és viz keletkezése közben, mégis az átmeneti képződés nagy mértékben csökkenti a nyomásnövekedés sebességét. Ennek a nyomáscsökkenéssel járó folyamatnak az előtérbe nyomulása látszólagosan a sebesség kisebb értékében fejeződik ki. Igy a nyomásváltozás mérése rosszul tükrözi a rendszer valódi állapotát. Ez az eredete a nyomásváltozás alapján számolva tulságosan nagynak adódó befolyásolásnak.

3) A folyamat uj kezelési módja

Mivel a nyomásmérés módszere nem adja vissza a valódi viszonyokat, a folyamat követésére más módszert kell bevezetni. A legcélravezetőbb módszer a keletkező termékek analizise lenne.

A folyamat kinetikai kezelésében, a termikus bomlást jól leiró - de a konszekuciós kompeticiós folyamatokra nem érvényes - befolyásolási faktor helyett a folyamat legfontosabb elemi lépéseire kiterjedő differenciálegyenlet megoldást kellene felhasználnunk.

4) A fentiek alapján a folyamat valószinü mechanizmusa:

$$C_2H_5CHO + h\nu \longrightarrow C_2H_5 + CHO$$

$$\longrightarrow CH_3 + CH_2CHO$$

$$C_2H_5 + NO \longrightarrow C_2H_5NO$$

$$CH_3 + NO \longrightarrow CH_3NO$$

$$C_2H_5NO + C_2H_5CHO \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_5CO + NO$$

$$CH_3NO + C_2H_5CHO \longrightarrow CH_4 + CH_3CO + NO$$

$$C_2H_5CO \longrightarrow C_2H_5 + CO$$

$$CH_3CO \longrightarrow CH_3 + CO$$

$$CH_3NO \longrightarrow CH_2{=}NOH$$

$$C_2H_5NO \longrightarrow C_2H_4{=}NOH$$

$$2\ CH_3NO \longrightarrow C_2H_6 + 2\ NO$$

$$2\ C_2H_5NO \longrightarrow C_4H_{10} + 2\ NO$$

A termikus és fotolitikus bomlás tapasztalatai közötti ellentmondások értelmezése

Az eddigiekben ismertetett ellentmondások megszüntetéséhez a nem befolyásolt reakcióhoz kell visszatérnünk. Mindenekelőtt kétséges az, hogy a nitrogén-monoxid nélküli reakcióban - meglehetősen rövid láncok közvetitésével lezajló átalakulás - jogosult annak az egyszerü kinetikai egyenletnek a használata, amely a hosszu láncu reakcióban olyan egyszerü értelmezéshez vezetett. Még inkább kell számolni azzal, hogy a nitrogén-monoxid által befolyásolt reakcióban másmilyen kinetikai jelleg érvényesül, mivel ebben a lánchosszuság további csökkenésével kell számolnunk. (Sőt, talán az is lehetséges, hogy ilyen viszonyok között nincs is lánc!)

Az előbbi vonatkozásban a meglévő kisérleti (és különösen analitikai) adatok elégségesek ahhoz, hogy a nem befolyásolt reakció messzebb menő értelmezését is megkiséreljük, és olyan következtetéseket vonjunk le, amely a termikus és fotolitikus bomlás tapasztalatait összhangba hozza. Fogalmazzuk meg ebből a célból a 22. oldalon megadott mechanizmus által involvált kinetika sebességi egyenleteit. (Ebben a megfogalmazásban egyelőre még több szempontból is közelitésre lesz szükség, ezeket kell előrebocsátani:

1. A láncinditó lépésben az

$$R\text{-}CHO \longrightarrow R + CHO \quad (R = C_2H_5)$$

$$CHO \longrightarrow CO + H$$

$$R\text{-}CHO + H \longrightarrow R\text{-}CO + H_2$$

$$R\text{-}CO \longrightarrow R + CO$$

elemi reakciókat egyetlen reakcióba érdemes belesüriteni és a kinetikailag elsőrendü

$$2\ R\text{-}CHO \longrightarrow 2\ R + 2\ CO + H_2$$

egyenlettel érdemes figyelembe venni.

2. Az aldehidnek metil-gyökökhöz vezető szétesését ugyanigy érdemes leegyszerüsiteni, és az

$$R\text{-}CHO \longrightarrow CH_3 + CH_2CHO$$

$$CH_2CHO \longrightarrow CH_3CO$$

$$CH_3CO \longrightarrow CH_3 + CO$$

együttest

$$R\text{-}CHO \longrightarrow 2\ CH_3 + CO$$

szerint célszerü összefoglalni.

3. A propilaldehid bomlási láncában is érdemes

$$R\text{-}CHO + R \longrightarrow R + CO + C_2H_6$$

egyszerüsitéssel összevonni az

$$R\text{-}CHO + R \longrightarrow R\text{-}CO + C_2H_6$$

$$R\text{-}CO \longrightarrow R + CO$$

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED

elemi lépéseket.

Ezek közül az egyszerüsitések közül a 2. csoport nem az egyetlen lehetőség. Itt elképzelhető volna a metánhozam szempontjából nem kedvezőtlenebb

$$CH_2CHO + R\text{-}CHO \longrightarrow CH_3\text{-}CHO + R$$

láncáttétel is acetaldehid keletkezése közben - az acetaldehid folytatólagos bomlása mellett - de felvehető esetleg a

$$CH_2CHO \longrightarrow CH_2 + CHO \longrightarrow CH_2 + CO + H$$

szétesés is a metán-hidrogén mérlegnek az utóbbi felé való eltolásával. Mivel az előbbinek kerülő uton ugyanaz a végeredménye, mint a felvett 2. reakciócsoporté, és mert az utóbbi szétesés nagy aktiválási energiát igényel, a felvett csoportra való szoritkozás elegendően pontosnak látszik. (Egyébként is a 2. csoporttal determinált ut a reakciónak csak kisebb hányadát teszi ki.)

A termikus reakció igy kibővitett mechanizmusát most már ugy lehet kinetikailag megfogalmazni, hogy az valamennyi termék koncentrációjának változását visszaadja. Az összes figyelembe vett anyagfajtának megfelelő sebességi egyenlet igy tiz változóra vonatkozik, ezek az aldehid, az etil- és metil-gyök, a H_2, CO, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8 és C_4H_{10} molekulák koncentrációi. A változásuk sebességét leiró egyenletek a következők:

$$(\dot{A}) = -2k_1^{I}(A) - k_1^{II}(A) - k_2^{I}(A)(C_2H_5) - k_2^{II}(A)(CH_3)$$

$$(\dot{C_2H_5}) = 2k_1^{I}(A) + k_2^{II}(A)(CH_3) - k_4^{I}(C_2H_5)^2 - k_4^{III}(C_2H_5)(CH_3)$$

$$(\dot{CH_3}) = 2k_1^{II}(A) - k_2^{II}(A)(CH_3) - 2k_4^{II}(CH_3)^2 - k_4^{III}(C_2H_5)(CH_3)$$

$$(\dot{H_2}) = k_1^{I}(A)$$

$$(\dot{CO}) = 2k_1^{I}(A) + k_1^{II}(A) + k_2^{I}(A)(C_2H_5) + k_2^{II}(A)(CH_3)$$

$$(\dot{CH_4}) = k_2^{II}(A)(CH_3)$$

$$(\dot{C_2H_6}) = k_2^{I}(A)(C_2H_5) + k_4^{I}\beta'(C_2H_5)^2 + k_4^{II}(CH_3)^2$$

$$(\dot{C_2H_4}) = k_4^{I}\beta'(C_2H_5)^2$$

$$(\dot{C_3H_8}) = k_4^{III}(C_2H_5)(CH_3)$$

$$(\dot{C_4H_{10}}) = k_4^{I}\alpha'(C_2H_5)^2$$

Az egyenletrendszer megoldását explicit formulák révén kilátástalan dolog volna megkisérelni, de jól járható ut a feladatnak elektronikus számológépre való átirása. A megvalósitáshoz meglehetősen kevés előkészitésre van szükség. Az egyik az egyenlettel kapcsolatos, a másik a számológépre való programozást érinti.

Az egyenlet előkészitésében érdemes relativ koncentrációkat és a kezdeti koncentrációval kapcsolatban álló

időváltozót bevezetni, igy az aldehid koncentrációjának kezdőértéke mindig 1, és erre vonatkoztatható a többi anyagféleség koncentrációja, ez az eredmények összehasonlításakor azonnali szemléletes áttekintést biztosit. Az időskála transzformációja azzal az előnnyel jár, hogy a különböző kezdeti koncentrációkhoz tartozó sebességi egyenletrendszerek a két elsőrendü sebességi állandónak megváltoztatásával származtathatók.

A transzformációt az

$$\frac{(Ald)}{(Ald)_o} = x\ , \quad \frac{(R)}{(Ald)_o} = R\ , \quad \frac{(CH_3)}{(Ald)_o} = r$$

$$\frac{(H_2)}{(Ald)_o} = y_1\ , \quad \frac{(CO)}{(Ald)_o} = y_2\ , \quad \frac{(CH_4)}{(Ald)_o} = y_3\ , \quad \frac{(C_2H_6)}{(Ald)_o} = y_4\ ,$$

$$\frac{(C_2H_4)}{(Ald)_o} = y_5\ , \quad \frac{(C_3H_8)}{(Ald)_o} = y_6 \quad \text{és} \quad \frac{(C_4H_{10})}{(Ald)_o} = y_7$$

koncentráció- és

$$T = (Ald)_o . t$$

időváltozónak bevezetése foglalja össze. Ezekkel a sebességi egyenletrendszer a következő alakot nyeri:

$$\frac{dx}{dT} = -2\frac{k_1}{A_o}x - \frac{k_1^{II}}{A_o}x - k_2^{II}xR - k_2^{II}xr$$

$$\frac{dR}{dT} = 2\frac{k_1^{I}}{A_o}x + k_2^{II}xr - 2k_4^{I}R^2 - k_4^{III}Rr$$

$$\frac{dr}{dT} = +2\frac{k_1^{II}}{A_o}x - k_2^{II}xr - 2k_4^{II}r^2 - k_4^{III}Rr$$

$$\frac{dy_1}{dT} = \frac{k_1^{I}}{A_o}x$$

$$\frac{dy_2}{dT} = 2\frac{k_1^{I}}{A_o}x + \frac{k_1^{II}}{A_o}x + k_2^{II}xR + k_2^{II}xr$$

$$\frac{dy_3}{dT} = + k_2^{II}xr$$

$$\frac{dy_4}{dT} = + k_2^{II}xR + k_4^{I}\beta'R^2 + k_4^{II}r^2$$

$$\frac{dy_5}{dT} = + k_4^{I}\beta'R^2$$

$$\frac{dy_6}{dT} = + k_4^{III}Rr$$

$$\frac{dy_7}{dT} = + k_4^{I}\alpha'R^2$$

A számolási programozás három egyszerü elemet foglal magába.

1. HUHN P. [23] M-3-M számológépre irt lebegőpontos értelmező programjába el kell helyezni a) a mechanizmus sebességi állandóinak értékeit, b) az 53. oldalon szereplő egyenletek jobboldali kifejezéseinek megfelelő (kód-)információkat; 2. A különböző kezdeti koncentrációknak megfelelően meg kell adni az integrálási eljárás T változójának léptékét; 3. Az integrálási eljárás ismételtetését és az információ kiirás vezérlő programját kell elkésziteni.

Ezek közül a feladatok közül a 2. pontban emlitett lépték-meghatározás igen fontos. Nagy lépték választása mellett ugyanis megtörténhet az, hogy a koncentrációk közül egyik (vagy több is) negativ értéküvé válik, és ekkor az integrációs eljárás a negativ tartományba kerül át, divergenssé válik. A reakcióban érvényesülő reaktivitások figyelembevételével 10^{-5} körüli lépték alkalmazása bizonyult szükségesnek, ezen a nagyságrenden belül néhány próbálkozással meg lehetett keresni azt a lehető legnagyobb léptéket, amellyel az integrálás a reális tartományban maradt. Mivel a lépték értéke a kezdeti koncentrációtól függ, az egyes feladatok inditásához más és más értékeket kellett a programba irni.

Az iterációs eljárás vezérlése néhány utasitásból álló számláló programra épül, ez arra vonatkozóan intézkedik, hogy elegendő integráció (esetünkben 64) lebonyo-

litása után nyomtassa ki a koncentráció-változók értékeit, majd 10 ilyen ciklus lezajlása után közölje a termékek eloszlásának alakulását is.

A felsorolt előkészités található az emlitett értelmező programhoz csatolt kiegészitésben: az 1200-1237, 0260-0277, 0370-0477 rekesztartományban. Ennél a kiegészitésnél fogva a 0400-0477 rekeszekben elhelyezett vezérlés gondoskodott a Runge-Kutta módszer szerinti integrációs eljárás ismételt végrehajtásáról, 64-es integrációs ciklusonként az eredmények nyomtatásáról, majd ezen nagyobb ciklusokból 10-10-nek a lezajlása után a $(H_2):(CH_4):(C_2H_6):(C_2H_4):(C_3H_8):(C_4H_{10})$ arányok mutatóinak kiszámitásáról és kinyomtatásáról. (Az utóbbiban az aránymutatókat (CO)-ra mint egységre vonatkoztatva.) A program három ilyen aránymutató sorozat meghatározására volt elkészitve, ennek végén a perifériális memóriaként használt szalag beolvasására és az uj feladat inditására vonatkozóan intézkedett. Egy-egy számolásCsoportban három kezdeti koncentrációnak megfelelő feladat integrálása szerepelt, ezeknek aránya 4:2:1 volt.

A legelsőben a sebességi állandók értékei a következők voltak

$$\frac{k_1^I}{A_o} = 5.10^{-2} \ , \quad \frac{k_1^{II}}{A_o} = 8.10^{-3} \ , \quad k_2^I = 2{,}9.10^5 \ , \quad k_2^{II} = 3{,}2.10^5$$

$$k_4^I \alpha' = 1{,}5.10^{10} \ , \quad k_4^I \beta' = 1{,}5.10^9 \ ,$$

$$k_4^{III} = 1{,}9.10^{10} \ , \quad k_4^{II} = 2{,}8.10^{10}$$

A 4:2:1 kezdeti nyomás-arányok 2 és 1 aránymutatóinak megfelelő sebességi állandók csak az első két adat módositását irják elő, A_0-val való forditott arányosság miatt azoknak kétszerezését, illetve négyszerezését.

Ugyanezt a számolást még a k_2^I kétszeres értékével is elvégeztük.

A mellékelt két eredményszalag mutatja be a számolások eredményeit, ezeknek összehasonlitása a következő tanulságok leszürésére alkalmas.

Először is arra kell rámutatni, hogy a termékek eloszlására kapott adatok meglehetősen jól megegyeznek a kisérleti adatokkal. Az egyes komponensekben mutatkozó eltérések (és ebben a tekintetben a butánhozam aránya a legfontosabb) egyrészt értelmezhetők, másrészt iránymutatóknak tekinthetők.

A terméköszszetétel meghatározására irányuló analitikai módszer még nem a kivánt pontosságu, különösen a bután-komponens meghatározása kiván nagyobb pontosságot. Másrészről szükségesnek látszik a 0,5-1-2 % körüli termékkomponensek meghatározása is. Ebben a H_2, CH_4 és C_3H_8 analitikájának megoldása nagyon lényeges felvilágositásokat adhat. Ugyanakkor arról sem szabad megfeledkezni, hogy a megoldásban alkalmazott sebességi állandók értékei sem tekinthetők a termikus reakció tapasztalatai alapján véglegesen meghatározottaknak. Ezekben a preexponenciális logaritmikus faktor 0,2 és az aktiválási energia

0,5 kkal pontosságu meghatározása még mindig elég széles intervallumban való variábilitást enged meg. Ez a bizonytalanság egyébként több sebességi állandóban is szerepel, igy a számitott adatok eloszlása még korrigálhatónak igérkezik. Ezeknek a megállapitásoknak tükrében a két sorozatban közölt egyezés meglehetősen jónak minősithető.

A további javitás végrehajtásához a választott kisérleti feltételek között nyert eredmények több támpontot nyujtanak, mint a hosszu láncok közvetitésével lezajló termikus reakció egyébként sokkal egyszerübb és egységesebb kinetikája. Éppen azért, mert a lánc szerepének mérséklése folytán a gyökrekombinációkból eredő végtermékhozam is jelentőssé válik, közvetlen betekintésünk van a lánc és a letörések szolgáltatta végtermékek, ennek közvetitésével tehát a bennük megvalósuló reaktivitások arányaiba. A megállapitás igen sajátságos körülményt foglal magába. A tipikusan láncreakció belső sajátosságainak felderitése megbizhatóbban lehetséges olyan kisérleti feltételek között, amikor az átalakulás mint nem tipikusan láncreakció játszódik le. A rövid láncokat kisérő rekombinációk végtermékhozama a reaktivitások arányának élesebb indikátora, mint a hosszu láncok hasonló komponense.

A számitások tapasztalataival kapcsolatban érdemes egy másik momentumra is rámutatni. A magas hőmérsékleten lezajló termikus reakcióban a 100 %-os nyomásnövekedés annak bizonyitékaként volt felfogható, hogy az átalakulás a láncból dedukálható

$$C_2H_5CHO \longrightarrow C_2H_6 + CO$$

2:1 nyomásarány szerinti stöchiometriával jellemezhető. A számolások adatainak összevetése ebben a vonatkozásban óvatosságra int. A 2:1 arány szerinti nyomásnövekedés szükséges, de nem elégséges feltétele annak, hogy a folyamat tulnyomó hányadában az előbbi bruttó stöchiometria szerint játszódik le. A jelen számolások eredményei szinte kivétel nélkül szorosan a 100 %-hoz igen közeli nyomás növekedést mutatnak, annak ellenére, hogy a folyamatnak (esetleg nagyon) jelentős hányadában egészen más átalakulások lépnek fel. A 2:1 arány szerinti nyomásnövekedésnek tehát egyáltalán nincs bizonyitó ereje az előbbi stöchiometria és annak hosszu láncokban való megvalósulása mellett.

További szempontból is érdemes a számolás eredményeit megvizsgálni. A propilaldehid koncentrációcsökkenésének sebessége alapján meg lehet határozni a reakció sebességének az aldehid nyomásával való menetét, és ebből a menetből a folyamat látszólagos rendjére lehet következtetni. A T időváltozóra vonatkozó integrációs léptékek figyelembevételével a $w_{4A_o} : w_{2A_o} : w_{A_o}$ sebességarány a

$(x_2 - x_1)_{4A_o} : (x_2 - x_1)_{2A_o} : (x_2 - x_1)_{A_o}$ arányokból egyszerüen levezethető, mindössze ezen utóbbinak első tagját kell 2-vel megszorozni. ($T = A_o.t$ folytán

$w = (x_2 - x_1)/((T_2 - T_1)/A_o) = A_o(x_2 - x_1)/(T_2 - T_1)$, ennek egy 4, 2, 1 aránymutató csoporttal való szorzása volna szükséges, mivel azonban az utolsóban a léptéket kétszer kisebbnek kellett választani - ebben integrációs-technikai okok játszottak közre - ez a mutatócsoport 4, 2, 2 szerint módosult, ami lényegében a 2, 1, 1 csoport aránymutatóinak felel meg.) A kapott sebességarány igy a következő

a) $w_{4A_o} : w_{2A_o} : w_{A_o} = 8{,}1.10^{-4} : 6{,}17.10^{-4} : 4{,}75.10^{-4}$

b) $w_{4A_o} : w_{2A_o} : w_{A_o} = 1{,}46.10^{-3} : 1{,}08.10^{-3} : 0{,}79.10^{-3}$

Ezeknek az adatoknak logaritmikus menete az előbbi esetben 1,3, az utóbbiban 1,44 körüli átlagos reakciórendre mutat. Az előbbi a kisérleti tapasztalatokhoz közel van, a reakció rendje a kisérletek szerint nem meggyőzően 1, inkább 1 és 3/2 közötti átmeneti rendnek felel meg. A rendmeghatározás pontatlansága, másik oldalról pedig a látszólagos rendnek a sebességi állandókkal való változtathatósága ebben a tekintetben is a kisérleti és számitott eredmények további közelitésére ad lehetőséget.

Mindezeknek a tanulságoknak alapján azt lehet mondani, hogy a látszólagos ellentmondásosság a termikus és fotokémiai reakcióban tapasztaltak között (egyelőre a nem befolyásolt reakció területén) jól értelmezhetőnek látszik, és nem elvi jelentőségü, nem a mechanizmus alapvető

megváltozásából, hanem a mechanizmuson belüli reaktivitási arányoknak az eltolódásából származik. Az eltolódás értelmezése lehetőséget ad a befolyásolt reakció kinetikájának felderitésére is, itt azonban a kisérleti előkészitést még nagyobb igényességgel kell elvégezni. Valószinünek látszik, hogy a befolyásolás finom-strukturájába ugyancsak jobb betekintést lehet kapni, mint a magasabb hőmérsékletü termikus reakció egységesebbnek látszó viszonyai között.

Ezekből a megállapitásokból látszik, hogy célszerü a vizsgálatokat tovább folytatni. Az a körülmény, hogy mind a tiszta, mind a befolyásolt reakcióban élesebb indikációhoz lehet jutni, igazolja azt a kisérleti metodikát, amely a letörés-oldalnak előtérbe hozatalával igyekezik a kinetikai strukturába betekintést nyerni.

Összefoglalás

A propilaldehid fotolitikus bomlását vizsgáltuk, illetve foglalkoztunk a nitrogén-monoxidnak a folyamatra gyakorolt hatásával.

A nem befolyásolt reakcióra vonatkozó fontosabb megállapitásaink:

a) A folyamat heterogén láncinditásu, a primér aktusban C_2H_5 ill. CH_3 gyökök is keletkeznek.

b) A folyamat bruttó rendje 50-200 Hgmm aldehid nyomástartományban 1 és 1,25 közé esik.

c) Az 1. rend szerint számitott bruttó aktiválási energia 8,04 kcal.

d) A termékanalizis adataiból számitott lánchosszuság 6 körüli érték.

e) A c) és d) megállapitások arra mutatnak, hogy az átalakulást tulnyomórészt itt is - a termikus reakcióban legfontosabb szerepet játszó - $Ald + R \longrightarrow RH + CO + R'$ reakciólépés adja, ugyanakkor azonban nem elhanyagolható a láncvégződési reakciók hozzájárulása sem.

A folyamat további vizsgálataiban meg kell valósitani:

a) a mind több termékre kiterjedő analizist,

b) a több változóban egyre bizonytalanabbá váló stacionárius módszer helyett, a kinetikai egyenletrendszer egzakt megoldásának meghatározását. Ez utóbbit már most megkiséreltük. A kezdeti tapasztalatok igen jók.

1.) A termikus reakcióból ismert reaktivitások alkalmasak a termékeloszlás kielégitő pontosságu visszaadására.

2.) A számolás tapasztalatai összeegyeztethetők a folyamat látszólagos rendjével. Megállapitottuk, hogy a $\frac{\Delta p_\infty}{p_{A_o}}$ aránynak nem szabad tulzott jelentőséget tulajdonitani.

A nitrogén-monoxiddal befolyásolt reakcióval kapcsolatban megállapithatjuk, hogy tapasztalataink a termikus reakció inhibiciós mechanizmusához kapcsolódó értelmezésbe nem ágyazhatók be.

a) A nitrogén-monoxid inhibiálja az aldehid bomlását, a hatás méréke a nitrogén-monoxid nyomásával változik, de katalizisbe nem megy át. Ezt a különbséget fotolitikus és termikus bomlás között a $\frac{k_2^{II}}{k_2^{I}}$ hányados hőmérsékletfüggése csak formailag magyarázná. Tartalmilag a magyarázat nem helytálló, mivel a fotolitikus bomlásban másmilyen kinetika érvényesül. Várható azonban, hogy a változott viszonyokra vonatkoztatott elemzésben a $\frac{k_2^{II}}{k_2^{I}}$ előbb megállapitott hőmérsékletfüggésének mégis hasonló szerepe lesz.

b) A befolyásolás - a rövid láncokat figyelembevéve - nagymértékü. Ez azzal magyarázható, hogy a nyomás-csökkenéssel járó láncletörési folyamatok előtérbe nyomulása miatt, a nyomásváltozás mérése rosszul tükrözi a rendszer összetételét. A befolyásolás mértékének megállapitásánál

viszont éppen a nyomásváltozást használtuk fel.

A nyomásmérésből származtatható $F(NO) = \frac{W(NO)}{W_o}$ hányados a fotolitikus reakcióban a stacionárius kinetikától való egyre nagyobb eltolódás és a stöchiometria viszonyok jelentős megváltozása miatt nem tekinthető a befolyásolás helyes mértékszámának.

Helyette az egzakt analiziseken nyugvó aldehid-fogyás sebességváltozásának arányát kell felvenni és a nem-stacionárius kinetika megoldásával kell összehasonlitani.

Az alábbi levezetésében viszont a termikus reakcióban is érvényesülő mechanizmusra lehet támaszkodni - de ebben nem szabad figyelmen kivül hagyni, hogy a reaktivitási viszonyok megváltozása folytán a mechanizmus más kinetikai strukturát von maga után. Természetes, hogy ebben még inkább a szigoru termék-analizist kell megvalósitani.

Irodalom

[1] F.E.Blacet, J.Phys.Chem. 52, 535 (1948).

[2] E.W.R.Steacie, Atomic and free radical reactions (Reyhold Publ.Corp. New York, 1954).

[3] W.J.West, J.Am.Chem.Soc. 57, 1931 (1935)

[4] T.G.Pearson, J.Chem.Soc. (London) 1934, 1718.

[5] L.May, H.A.Taylor and Mr.Burton, J.Am.Chem.Soc. 63, 249 (1941).

[6] F.E.Blacet, J.N.Pitts, J.Am.Chem.Soc. 74, 3382 (1952).

[7] J.A.Kerr, A.F.Trotman-Dickenson, J.Chem.Soc. (London) 1960, 1611.

[8] J.W.Mitchell, C.N.Hinshelwood, Proc.Roy.Soc. A 159, 32 (1937).

[9] R.E.Dodd, J.Chem.Soc. 1952, 878

[10] J.A.Leermakers, J.Am.Chem.Soc. 56, (1934) 1538.

[11] R.E.Dodd, Trans.Faraday Soc. 47, 59 (1951).

[12] V.Pretorius, I.H.S.Henderson és C.J.Danby, J.Chem.Soc. 1955, 1076.

[13] M.I.Christie, C.Gillbert és M.A.Voisey, J.Chem.Soc.1964 3147.

[14] K.J.Laidler, B.W.Wojciechowski, Proc.Roy.Soc. A 259, 257, 1961.

[15] K.J.Laidler, B.W.Wojciechowski, Proc.Roy.Soc. A 260, 103, 1961.

[16] J.R.R.Smith és C.N.Hinshelwood, Proc.Roy.Soc. A 180, 237 1942.

[17] Szabó Z.G. és Márta F.: MKF 67, 216 (1961); J.Am.Chem.Soc. 83, 768 (1961).

[18] Szabó Z.: MTA VII.Oszt.Közl. 1, 11 (1952).

[19] Szabó Z., Huhn P. és Bergh Á.: MKF 61, 137 (1955).

[20] C.S.Coe és T.F.Doumani, J.Am.Chem.Soc. 70, 1516 (1948).

[21] G.L.Pratt és J.H.Purnell, Proc.Roy.Soc. A 260,317 (1961).

[22] G.L.Pratt és J.H.Purnell, Trans.Faraday Soc. 58, 472 (1962)

[23] Huhn P.: Az M-3-M elektronikus digitális rendszerü számológép különleges kémiai igények szerinti lebegőpontos programozása.
Programdokumentáció 1966.

Megköszönöm Dr. Szabó Zoltán egyetemi tanárnak, a Magyar Tudományos Akadémia tagjának, hogy témám kidolgozását intézetében lehetővé tette.

Köszönetet mondok Dr. Huhn Péter egyetemi docensnek, a kémiai tudományok doktorának munkám irányitásáért, a kisérletek elvégzése során nyujtott segitségéért valamint a számológépen történő számolás programozásáért és kivitelezéséért.

Tartalomjegyzék

Bevezetés

I. A propilaldehid fotolitikus bomlására vonatkozó irodalmi adatok áttekintése.

II. Kisérleti berendezés, a felhasznált anyagok előállitása és tisztitása.

III. A propilaldehid fotolitikus bomlására vonatkozó vizsgálataink.

a) A kisérleti feltételek megválasztása.

b) A fényintenzitás hatása a bomlásra.

c) Az aldehid kezdeti nyomásának hatása a bomlás sebességére.

d) A hőmérséklet hatása. Aktiválási energia meghatározása.

e) A végtermékek vizsgálata. Anyagmérleg.

IV. A nem inhibiált bomlás mechanizmusának sajátos vonásai.

V. A propilaldehid fotolitikus bomlásának nitrogénmonoxiddal történő befolyásolására vonatkozó irodalmi adatok.

VI. A nitrogén-monoxid hatása a propilaldehid fotolitikus bomlására.

VII. Az inhibicióra vonatkozó kisérleti adatok kiértékelése.

Összefoglalás

Irodalom

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED

A számok ábrázolása az eredményszalagokon

$$x = 10^k y \qquad 0{,}1 \leq y < 1$$

szerinti előállitás k és y adatainak megadásával történik.

Az ötös számoszlopok két-két sora a differenciálegyenletrendszer tiz változójának (C_2H_5CHO, C_2H_5, CH_3, CO, H_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8, C_4H_{10}) értékeit adja tiz-tiz egymást követő időpontban. Tiz ilyen adat utáni különálló sorban a termékek (H_2; CH_4; C_2H_6; C_2H_4; C_3H_8; C_4H_{10}) eloszlása van feltüntetve a CO-ra mint egységre vonatkoztatva.

Egy-egy eredményszalagon három kezdeti aldehid koncentráció mellett végzett számolás adatai találhatók. Ezen koncentrációk aránya = 200 : 100 : 50 .

+00+999999 -00+000000 -00+000000 -00+000000 -00+000000
-00+000000 -00+000000 -00+000000 -00+000000 -00+000000
+00+999200 -05+365107 -06+160631 -03+799907 -04+624754
-04+159653 -03+655303 -05+608401 -05+341679 -04+608401
+00+998388 -05+364956 -06+160617 -02+161161 -03+124900
-04+320084 -02+132259 -04+123300 -05+689813 -03+123300
+00+997577 -05+364804 -06+160603 -02+242238 -03+187274
-04+480371 -02+198907 -04+185708 -04+103777 -03+185708
+00+996768 -05+364653 -06+160589 -02+323221 -03+249597
-04+640513 -02+265474 -04+248065 -04+138555 -03+248065
+00+995959 -05+364502 -06+160576 -02+404112 -03+311870
-04+800512 -02+331959 -04+310370 -04+173316 -03+310370
+00+995151 -05+364351 -06+160562 -02+484909 -03+374092
-04+960368 -02+398363 -04+372623 -04+208060 -03+372623
+00+994344 -05+364200 -06+160548 -02+565614 -03+436264
-03+112008 -02+464686 -04+434825 -04+242787 -03+434825
+00+993538 -05+364049 -06+160534 -02+646225 -03+498385
-03+127965 -02+530928 -04+496975 -04+277495 -03+496975
+00+992733 -05+363898 -06+160521 -02+726744 -03+560456
-03+143907 -02+597089 -04+559074 -04+312187 -03+559074

-01+771187 -01+198016 +00+821593 -02+769285 -02+429569 -01+769285

+00+991928 -05+363747 -06+160507 -02+807171 -03+622477
-03+159835 -02+663169 -04+621121 -04+346861 -03+621121
+00+991125 -05+363597 -06+160493 -02+887505 -03+684447
-03+175749 -02+729169 -04+683117 -04+381518 -03+683117
+00+990323 -05+363446 -06+160479 -02+967747 -03+746367
-03+191649 -02+795088 -04+745061 -04+416158 -03+745061
+00+989521 -05+363296 -06+160466 -01+104789 -03+808238
-03+207535 -02+860927 -04+806954 -04+450780 -03+806954
+00+988721 -05+363146 -06+160452 -01+112795 -03+870058
-03+223406 -02+926685 -04+868796 -04+485385 -03+868796
+00+987921 -05+362996 -06+160438 -01+120792 -03+931828
-03+239263 -02+992364 -04+930587 -04+519973 -03+930587
+00+987122 -05+362846 -06+160424 -01+128779 -03+993548
-03+255106 -01+105796 -04+992327 -04+554544 -03+992327
+00+986325 -05+362696 -06+160411 -01+136757 -02+105521
-03+270935 -01+112348 -03+105401 -04+589097 -02+105401
+00+985528 -05+362546 -06+160397 -01+144727 -02+111683
-03+286750 -01+118892 -03+111565 -04+623633 -02+111565
+00+984732 -05+362396 -06+160383 -01+152687 -02+117840
-03+302550 -01+125428 -03+117724 -04+658152 -02+117724

-01+771780 -01+198150 +00+821470 -02+771015 -02+431046 -01+771015

+00+983937 -05+362247 -06+160369 -01+160638 -02+123993
-03+318337 -01+131956 -03+123877 -04+692653 -02+123877
+00+983143 -05+362097 -06+160356 -01+168579 -02+130140
-03+334109 -01+138476 -03+130026 -04+727138 -02+130026
+00+982350 -05+361948 -06+160342 -01+176512 -02+136282
-03+349867 -01+144988 -03+136169 -04+761605 -02+136169
+00+981557 -05+361799 -06+160328 -01+184436 -02+142419
-03+365612 -01+151492 -03+142308 -04+796055 -02+142308
+00+980766 -05+361650 -06+160314 -01+192350 -02+148551
-03+381342 -01+157988 -03+148441 -04+830488 -02+148441
+00+979975 -05+361501 -06+160301 -01+200256 -02+154679
-03+397058 -01+164477 -03+154569 -04+864903 -02+154569
+00+979186 -05+361352 -06+160287 -01+208153 -02+160801
-03+412760 -01+170957 -03+160693 -04+899302 -02+160693
+00+978397 -05+361203 -06+160273 -01+216040 -02+166918
-03+428448 -01+177430 -03+166811 -04+933684 -02+166811
+00+977609 -05+361054 -06+160259 -01+223919 -02+173031
-03+444122 -01+183895 -03+172924 -04+968048 -02+172924
+00+976822 -05+360906 -06+160246 -01+231788 -02+179139
-03+459782 -01+190352 -03+179032 -03+100239 -02+179032

-01+772855 -01+198363 +00+821232 -02+772395 -02+432461 -01+772395

1700

+2017561474= +1617660377= +7717500376= +1617650377=
+7717750000= +1115011564= +3414731474= +4341571160=
+0500001604= +0215040376= +5103760000= +3417221571=
-0000050000= +0000340001= +0017421604= +6474103364=
+0003760376= +0015221604= +5114770376= +3417201730=
+0503770001= +1315010000= +2200000376= +4734265552=
+0216760376= +4417001731= +0217350377= +0600010377=
+3417431740= +2321011512= +0003244642= +7261451744=

+0015220377= +4417441564= +1315641500= +1215641501=
+2303760376= +1116040377= +2415670377= +5362461501=
+0516671564= +4517601762= +0114031776= +3417541574=
+6417740000= +6415741776= +3000010001= +4050061705=
-4414320376= -4414300376= -4414320376= +4016200000=
+5517640000= +3501700000= +3100070000= +6047403722=
+1203600000= +0100007777= +2577760000= +7400000000=
+5417551670= +0316671564= +5000000000= +4416201760=/

0014'

+0000000000= +0000000000= +4000000000= +0000010000=

0370'

+0000000000= +0000000000= +1760000000= +0000000000=
+5075341217= -0000210000= +0000000000= +0000000000=

+0000000000= +0000000000= +4417541505= +4417541503=
+4417541503= +4417541503= +4417541503= +4417541503=
+1700000000= +0515250400= +0115360400= +3404140412=
+0700000000= +0000000000= +4414310416= +0504250420=
+0000000000= +0104240420= +5104260420= -3004200426=
+0000020002= -1002610021= -1002770037= +0504340430=
+0000000000= +0115120430= +5104350430= -3004300435=
-0104000000= -0244000000= -0100160000= -0200160000=

+0516520370= +4414310441= +0504470443= +0000000000=
+0115210443= +5104500443= -3004430450= -1000400001=
-1000620001= +0115060370= -3004530472= +4417541503=
+0015021776= +0504630456= +0000000000= -1003760001=
+0115350456= +5104560464= -3004650456= -0774470050=
-0774470062= +4417541505= +4417541503= +0516520370=
+0115360014= -3004020472= +0503720371= +7400001336=
+0115100371= +3404411336= +0000000000= +0000000000=
1265' +3404741337= 1403' +1031500000= 1200'
+5412570554= +4413260144= +0000360144= +5413560560=
+4413320144= +0000340142= +5413560556= +5413170554=
+4413260142= +0000320142= +5413560562= +4413260142=
+0000300142= +5413560552= +5413170546= +5413170542=
+4413320144= +0000260140= +5413560554= +5413170546=
+4413120140= +0000240142= -5413560544= +5413170546=
+4413120140= +0000220016= +5413560550= -5413160546=
-5413160542= +4413210016= +0000200140= +0000000022=
/

0415'+7400000414=
0260'-0400000000=
0262'-0540000000=
0264'-1220000000=
0266'-1440000000=
0270'-0520000000=
0272'-0520000000=
0274'-0620000000=
0276'-1200000000=
0014'+0000000003=

0375'-0000210000=
0261'+0000000000=
0263'-0000010000=
0265'+0000060000=
0267'+0000060000=
0271'+0000130000=
0273'+0000120000=
0275'+0000130000=
0277'+0000130000=
0415'+1700000000=

0415'+7400000414=
0260'-1000000000=
0262'-1440000000=
0264'-1220000000=
0266'-1440000000=
0270'-0520000000=
0272'-0520000000=
0274'-0620000000=
0276'-1200000000=
0014'+0000000003=

0375'-0000220000=
0261'+0000000000=
0263'-0000010000=
0265'+0000060000=
0267'+0000060000=
0271'+0000130000=
0273'+0000120000=
0275'+0000130000=
0277'+0000130000=
0415'+1700000000=

0415'+7400000414=
0260'-2400000000=
0262'-4000000000=
0264'-1220000000=
0266'-1440000000=
0270'-0520000000=
0272'-0520000000=
0274'-0620000000=
0276'-1200000000=
0014'+0000000003=

0375'-0000210000=
0261'-0000010000=
0263'-0000020000=
0265'+0000060000=
0267'+0000060000=
0271'+0000130000=
0273'+0000120000=
0275'+0000130000=
0277'+0000130000=
0415'+1700000000=

0415'+7400000414=
0260'-2400000000=
0262'-4000000000=
0264'-1220000000=
0266'-1440000000=
0270'-0520000000=
0272'-0520000000=
0274'-0620000000=
0276'-1200000000=
0014'+0000000003=

0375'-0000220000=
0261'-0000010000=
0263'-0000020000=
0265'+0000060000=
0267'+0000060000=
0271'+0000130000=
0273'+0000120000=
0275'+0000130000=
0277'+0000130000=
0415'+1700000000=

+00+999999 -00+000000 -00+000000 -00+000000 -00+000000
-00+000000 -00+000000 -00+000000 -00+000000 -00+000000
+00+999594 -05+184801 -07+447386 -03+405468 -04+312437
-05+901882 -03+332122 -05+312247 -06+967393 -04+312247
+00+999183 -55+184762 -07+447376 -03+816582 -04+624746
-04+179609 -03+670070 -05+632350 -05+194907 -04+632350
+00+998772 -05+184724 -07+447365 -02+122745 -04+936927
-04+268992 -02+100781 -05+952320 -05+293053 -04+952320
+00+998362 -05+184685 -07+447355 -02+163809 -03+124898
-04+358336 -02+134534 -04+127215 -05+391175 -03+127215
+00+997951 -55+184647 -07+447345 -02+204849 -03+156090
-04+447642 -02+168266 -04+159186 -05+489275 -03+159186
+00+997541 -05+184608 -07+447335 -02+245864 -03+187270
-04+536908 -02+201978 -04+191143 -05+587353 -03+191143
+00+997131 -05+184570 -07+447325 -02+286856 -03+218436
-04+626136 -02+235668 -04+223086 -05+685408 -03+223086
+00+996722 -05+184531 -07+447315 -02+327825 -03+249590
-04+715325 -02+269338 -04+255017 -05+783440 -03+255017
+00+996312 -05+184493 -07+447305 -02+368769 -03+280731
-04+804476 -02+302987 -04+286934 -05+881450 -03+286934

-01+761266 -01+218151 +00+821618 -02+778085 -02+239024 -01+778085

+00+995903 -05+184455 -07+447295 -02+409690 -03+811860
-04+893587 -02+336616 -04+318838 -05+979437 -03+318838
+00+995494 -05+184416 -07+447284 -02+450587 -03+342975
-04+982661 -02+370223 -04+350728 -04+107740 -03+350728
+00+995086 -05+184378 -07+447274 -02+491460 -03+374078
-03+107169 -02+403810 -04+382606 -04+117534 -03+382606
+00+994677 -05+184340 -07+447264 -02+532310 -03+405168
-03+116069 -02+437377 -04+414470 -04+127326 -03+414470
+00+994269 -05+184301 -07+447254 -02+573135 -03+436246
-03+124964 -02+470922 -04+446320 -04+137115 -03+446320
+00+993861 -05+184263 -07+447244 -02+613937 -03+467310
-03+133856 -02+504447 -04+478158 -04+146903 -03+478158
+00+993453 -05+184225 -07+447234 -02+654716 -03+498362
-03+142744 -02+537951 -04+509982 -04+156688 -03+509982
+00+993046 -05+184186 -07+447224 -02+695471 -03+529401
-03+151629 -02+571435 -04+541793 -04+166471 -03+541793
+00+992639 -05+184148 -07+447213 -02+736202 -03+560427
-03+160509 -02+604898 -04+573591 -04+176251 -03+573591
+00+992232 -05+184110 -07+447203 -02+776910 -03+591441
-03+169385 -02+638340 -04+605376 -04+186030 -03+605376

-01+761273 -01+218025 +00+821640 -02+779210 -02+239448 -01+779210

+00+991825 -05+184072 -07+447193 -02+817692 -03+622442
-03+178258 -02+671762 -04+637147 -04+195806 -03+637147
+00+991418 -05+184033 -07+447183 -02+858254 -03+653430
-03+187127 -02+705163 -04+668905 -04+205580 -03+668905
+00+991012 -05+183995 -07+447173 -02+898891 -03+684405
-03+195992 -02+738544 -04+700650 -04+215351 -03+700650
+00+990606 -05+183957 -07+447163 -02+939504 -03+715368
-03+204853 -02+771904 -04+732382 -04+225121 -03+732382
+00+990200 -05+183919 -07+447153 -02+980094 -03+746318
-03+213710 -02+805243 -04+764101 -04+234888 -03+764101
+00+989794 -05+183881 -07+447142 -01+102066 -03+777255
-03+222564 -02+838562 -04+795807 -04+244653 -03+795807
+00+989389 -05+183842 -07+447132 -01+106120 -03+808180
-03+231414 -02+871861 -04+827499 -04+254415 -03+827499
+00+988984 -05+883804 -07+447122 -01+110172 -03+839092
-03+240259 -02+905139 -04+859178 -04+264176 -03+859178
+00+988579 -05+183766 -07+447112 -01+114221 -03+869992
-03+249101 -02+938396 -04+890844 -04+273934 -03+890844
+00+988174 -05+183728 -07+447102 -01+118269 -03+900878
-03+257940 -02+971633 -04+922497 -04+283690 -03+922497

-01+761719 -01+218095 +00+821544 -02+779998 -02+239868 -01+779998

+00+999999 -00+000000 -00+000000 -00+000000 -00+000000
-00+000000 -00+000000 -00+000000 -00+000000 -00+000000
+00+999382 -05+259954 -07+855127 -03+617439 -04+624809
-04+172603 -03+471583 -05+622813 -05+261778 -04+622813
+00+998760 -05+259871 -07+855086 -02+124005 -03+124922
-04+343465 -03+948700 -04+125614 -05+525704 -03+125614
+00+998138 -05+259789 -07+855045 -02+186213 -03+187326
-04+514213 -02+142537 -04+188906 -05+789534 -03+188906
+00+997516 -05+259707 -07+855004 -02+248367 -03+249690
-04+684847 -02+190159 -04+252158 -04+105326 -03+252158
+00+996895 -05+359624 -07+854963 -02+310468 -03+312015
-04+855366 -02+237737 -04+315371 -04+131690 -03+315371
+00+996275 -05+259542 -07+854922 -02+372515 -03+374302
-03+102577 -02+285270 -04+378543 -04+158044 -03+378543
+00+995655 -05+259460 -07+854881 -02+434508 -03+436550
-03+119606 -02+332760 -04+441676 -04+184389 -03+441676
+00+995036 -05+259378 -07+854840 -02+496448 -03+498759
-03+136623 -02+380204 -04+504768 -04+210724 -03+504768
+00+994417 -05+259296 -07+854799 -02+558334 -03+560929
-03+153630 -02+427605 -04+567820 -04+237049 -03+567820
-00+100464 -01+275157 +00+765857 -01+101698 -02+424564 -00+101698

+00+993799 -05+259214 -07+854759 -02+620168 -03+623061
-03+170624 -02+474961 -04+630833 -04+263365 -03+630833
+00+993181 -05+259132 -07+854718 -02+681947 -03+685154
-03+187608 -02+522273 -04+693806 -04+289671 -03+693806
+00+992564 -05+259050 -07+854677 -02+743674 -03+747209
-03+204580 -02+569540 -04+756739 -04+315967 -03+756739
+00+991947 -05+258968 -07+854636 -02+805348 -03+809225
-03+221541 -02+616764 -04+819632 -04+342254 -03+819632
+00+991331 -05+258886 -07+854595 -02+866968 -03+871202
-03+238490 -02+663944 -04+882485 -04+368532 -03+882485
+00+990715 -05+258805 -07+854554 -02+928535 -03+933141
-03+255428 -02+711079 -04+945299 -04+394800 -03+945299
+00+990100 -05+258723 -07+854513 -02+990050 -03+995042
-03+272355 -02+758171 -03+100807 -04+421058 -02+100807
+00+989486 -05+258641 -07+854472 -01+105151 -02+105690
-03+289271 -02+805219 -03+107080 -04+447307 -02+107080
+00+988872 -05+258559 -07+854431 -01+111291 -02+111872
-03+306175 -02+852223 -03+113350 -04+473546 -02+113350
+00+988258 -05+258478 -07+854391 -01+117427 -02+118051
-03+323067 -02+899183 -03+119615 -04+499776 -02+119615

-00+100531 -01+275121 +00+765734 -01+101863 -02+425603 -00+101863

+00+987645 -05+258396 -07+854350 -01+123557 -02+124225
-03+339949 -02+946099 -03+125877 -04+525996 -02+125877
+00+987033 -05+258315 -07+854309 -01+129682 -02+130396
-03+356819 -02+992972 -03+132134 -04+552206 -02+132134
+00+986421 -05+258233 -07+854268 -01+135802 -02+136563
-03+373678 -01+103980 -03+138388 -04+578408 -02+138388
+00+985809 -05+258152 -07+854227 -01+141917 -02+142727
-03+390526 -01+108658 -03+144638 -04+604599 -02+144638
+00+985198 -05+258071 -07+854186 -01+148026 -02+148886
-03+407362 -01+113332 -03+150884 -04+630781 -02+150884
+00+984588 -05+257989 -07+854145 -01+154130 -02+155042
-03+424188 -01+118002 -03+157125 -04+656954 -02+157125
+00+983978 -05+257908 -07+854104 -01+160229 -02+161193
-03+441002 -01+122668 -03+163363 -04+683117 -02+163363
+00+983369 -05+257827 -07+854063 -01+166322 -02+167341
-03+457805 -01+127329 -03+169597 -04+709270 -02+169597
+00+982760 -05+257745 -07+854023 -01+172410 -02+173485
-03+474596 -01+131986 -03+175827 -04+735414 -02+175827
+00+982152 -05+257664 -07+853982 -01+178494 -02+179626
-03+491376 -01+136638 -03+182053 -04+761549 -02+182053

-00+100634 -01+275290 -00+765508 -01+101994 -02+426652 -00+101994

+00+999999 -00+000000 -00+000000 -00+000000 -00+000000
-00+000000 -00+000000 -00+000000 -00+000000 -00+000000
+00+999524 -05+365167 -06+160636 -03+475512 -04+624853
-04+159681 -03+330885 -05+608500 -05+341713 -04+608500
+00+999042 -05+365077 -06+160628 -03+957123 -03+124940
-04+320199 -03+668016 -04+123341 -05+689951 -03+123341
+00+998561 -05+364987 -06+160620 -02+143842 -03+187365
-04+480631 -02+100490 -04+185801 -04+103808 -03+185801
+00+998080 -05+364898 -06+160612 -02+191940 -03+249760
-04+640978 -02+134154 -04+248231 -04+138611 -03+248231
+00+997600 -05+364808 -06+160604 -02+240007 -03+312125
-04+801239 -02+667794 -04+310630 -04+173404 -03+310630
+00+997119 -05+364718 -06+160595 -02+288024 -03+374460
-04+961415 -02+201410 -04+372998 -04+208186 -03+372998
+00+996639 -05+364628 -06+160587 -02+336047 -03+436765
-03+112150 -02+235001 -04+435336 -04+242959 -03+435336
+00+996160 -05+364539 -06+160579 -02+384019 -03+499040
-03+128151 -02+268568 -04+497643 -04+277720 -03+497643
+00+995680 -05+364449 -06+160571 -02+431961 -03+561285
-03+144143 -02+302111 -04+559919 -04+312472 -03+559919

-00+129938 -01+333694 -00+699394 -01+129622 -02+723380 -00+129622

+00+995201 -05+364359 -06+160563 -02+479872 -03+623501
-03+160126 -02+335630 -04+622165 -04+347213 -03+622165
+00+994723 -05+364270 -06+160555 -02+527751 -03+685686
-03+176101 -02+369124 -04+684380 -04+381944 -03+684380
+00+994244 -05+364180 -06+160546 -02+575599 -03+747841
-03+192068 -02+402595 -04+746564 -04+416665 -03+746564
+00+993766 -05+364091 -06+160538 -02+623416 -03+809966
-03+208026 -02+436041 -04+808718 -04+451375 -03+808718
+00+993288 -05+364001 -06+160530 -02+671201 -03+872062
-03+223975 -02+469463 -04+870842 -04+486075 -03+870842
+00+992811 -05+363912 -06+160522 -02+718156 -03+934127
-03+239916 -02+502860 -04+932934 -04+520764 -03+932935
+00+992334 -05+363822 -06+160514 -02+766680 -03+996163
-03+255849 -02+536234 -04+994997 -04+555444 -03+994997
+00+991857 -05+363733 -06+160506 -02+814372 -02+105816
-03+271773 -02+569584 -03+105702 -04+590113 -02+105702
+00+991380 -05+363644 -06+160497 -02+862034 -02+112014
-03+287689 -02+602910 -03+111903 -04+624772 -02+111903
+00+990904 -05+363554 -06+160489 -02+909664 -02+118209
-03+303596 -02+636211 -03+118100 -04+659420 -02+118100

-00+129948 -01+333745 -00+699391 -01+129828 -02+724905 -05+129828

+00+990428 -05+363465 -06+160481 -02+957264 -02+124400
-03+319495 -02+669489 -03+124294 -04+694059 -02+124294
+00+989952 -05+363376 -06+160473 -01+100483 -02+130589
-03+335385 -02+702742 -03+130485 -04+728686 -02+130485
+00+989477 -05+363287 -06+160465 -01+105237 -02+136775
-03+351267 -02+735972 -03+136673 -04+763304 -02+136673
+00+989002 -05+363198 -06+160457 -01+109987 -02+142957
-03+367141 -02+769178 -03+142858 -04+797912 -02+142858
+00+988527 -05+363109 -06+160448 -01+114735 -02+449137
-03+383006 -02+802359 -03+149039 -04+832509 -02+149039
+00+988053 -05+363020 -06+160440 -01+119479 -02+155314
-03+398862 -02+835517 -03+155218 -04+867096 -02+155218
+00+987579 -05+362931 -06+160432 -01+124221 -02+161488
-03+414710 -02+868651 -03+161394 -04+901673 -02+161394
+00+987105 -05+362842 -06+160424 -01+128959 -02+167659
-03+430550 -02+901761 -03+167667 -04+936239 -02+167567
+00+986632 -05+362753 -06+160416 -01+136694 -02+173827
-02+446381 -02+934847 -03+173737 -04+970795 -02+173737
+00+986159 -05+362664 -06+160408 -01+138426 -02+179992
-03+462204 -02+967910 -03+179903 -03+100534 -02+179903

-00+130026 -01+333898 +00+699220 -01+129963 -02+726261 -00+129963

+00+999999 -00+000000 -00+000000 -00+000000 -00+000000
-00+000000 -00+000000 -00+000000 -00+000000 -00+000000
+00+999265 -05+184770 -07+447378 -03+734258 -04+312387
-05+901730 -03+660923 -05+312196 -06+967306 -04+312196
+00+998520 -05+184700 -07+447359 -02+147954 -04+624541
-04+179547 -02+133308 -05+632140 -05+194871 -04+632140
+00+997776 -05+184631 -07+447341 -02+222402 -04+936463
-04+268852 -02+200449 -05+951842 -05+292971 -04+951842
+00+997032 -05+184561 -07+447322 -02+296770 -03+124815
-04+358086 -02+267514 -04+127130 -05+391030 -03+127130
+00+996289 -05+184491 -07+447304 -02+371057 -03+155960
-04+447250 -02+334505 -04+159052 -05+489048 -03+159052
+00+995547 -05+184422 -07+447286 -02+445263 -03+187083
-04+536344 -02+401420 -04+190950 -05+587024 -03+190950
+00+994806 -05+184352 -07+447267 -02+519389 -03+218182
-04+625368 -02+468260 -04+222823 -05+684960 -03+222823
+00+994066 -05+184283 -07+447249 -02+593434 -03+249258
-04+714322 -02+535026 -04+254673 -05+782855 -03+254673
+00+993326 -05+184213 -07+447230 -02+667399 -03+280311
-04+803206 -02+601717 -04+286499 -05+880709 -03+286499

-01+420005 -01+120348 +00+901584 -02+429276 -02+131961 -01+429276

+00+992587 -05+184144 -07+447212 -02+741285 -03+311341
-04+892021 -02+668333 -04+318301 -05+978522 -03+318301
+00+991849 -05+184074 -07+447194 -02+815090 -03+342348
-04+980766 -02+734874 -04+350078 -04+107629 -03+350078
+00+991112 -05+184005 -07+447175 -02+888815 -03+373332
-03+106944 -02+801342 -04+381832 -04+117402 -03+381832
+00+990376 -05+183936 -07+447157 -02+962461 -03+404293
-03+115804 -02+867735 -04+413562 -04+127171 -03+413562
+00+989640 -05+183866 -07+447139 -01+103602 -03+435230
-03+124658 -02+934054 -04+445268 -04+136936 -03+445268
+00+988905 -05+183797 -07+447120 -01+110951 -03+466145
-03+133504 -01+100029 -04+476950 -04+146697 -03+476950
+00+988171 -05+183728 -07+447102 -01+118292 -03+497037
-03+142344 -01+106646 -04+508609 -04+156454 -03+508609
+00+987438 -05+183659 -07+447083 -01+125624 -03+527906
-03+151177 -01+113256 -04+540243 -04+166206 -03+540243
+00+986706 -05+183590 -07+447065 -01+132949 -03+558752
-03+160003 -01+119858 -04+571854 -04+175955 -03+571854
+00+985974 -05+183521 -07+447047 -01+140266 -03+589575
-03+168822 -01+126453 -04+603441 -04+185700 -03+603441

-01+420324 -01+120357 +00+901523 -02+430209 -02+132390 -01+430209

+00+985243 -05+183452 -07+447028 -01+147575 -03+620375
-03+177634 -01+133041 -04+635004 -04+195440 -03+635004
+00+984513 -05+183383 -07+447010 -01+154877 -03+651153
-03+186439 -01+139621 -04+666544 -04+205177 -03+666544
+00+983784 -05+183314 -07+446991 -01+162170 -03+681907
-03+195237 -01+146194 -04+698060 -04+214909 -03+698060
+00+983055 -05+183246 -07+446973 -01+169456 -03+712639
-03+204029 -01+152760 -04+729552 -04+224638 -03+729552
+00+982328 -05+183177 -07+446955 -01+176733 -03+743348
-03+212813 -01+159318 -04+761021 -04+234362 -03+761021
+00+981601 -05+183108 -07+446936 -01+184003 -03+774035
-03+221591 -01+165869 -04+792466 -04+244082 -03+792466
+00+980875 -05+183040 -07+446918 -01+191265 -03+804698
-03+230362 -01+172413 -04+823887 -04+253798 -03+823887
+00+980149 -05+182971 -07+446900 -01+198519 -03+835339
-03+239126 -01+178949 -04+855285 -04+263511 -03+855285
+00+979425 -05+182903 -07+446881 -01+205765 -03+865958
-03+247883 -01+185478 -04+886660 -04+273219 -03+886660
+00+978701 -05+182834 -07+446863 -01+213004 -03+896553
-03+256633 -01+192000 -04+918010 -04+282923 -03+918011

-01+420908 -01+120482 +00+901393 -02+430981 -02+132825 -01+430982

+00+999999 -00+000000 -00+000000 -00+000000 -00+000000
-00+000000 -00+000000 -00+000000 -00+000000 -00+000000
+00+998917 -05+259893 -07+855096 -02+108230 -04+624666
-04+172561 -03+936478 -05+622668 -05+261743 -04+622668
+00+997825 -05+259748 -07+855024 -02+217447 -03+124864
-04+343294 -02+188325 -04+125554 -05+525562 -03+125554
+00+996735 -05+259604 -07+854952 -02+326492 -03+187195
-04+513827 -02+282847 -04+188772 -05+789211 -03+188772
+00+995646 -05+259460 -07+854881 -02+435367 -03+249457
-04+684160 -02+377213 -04+251919 -04+105269 -03+251919
+00+994559 -05+259315 -07+854809 -02+544070 -03+311651
-04+854292 -02+471425 -04+314996 -04+131600 -03+314996
+00+993474 -05+259171 -07+854737 -02+652602 -03+373777
-03+102422 -02+565482 -04+378003 -04+157914 -03+378003
+00+992390 -05+259028 -07+854665 -02+760964 -03+435835
-03+119395 -02+659384 -04+440940 -04+184212 -03+440940
+00+991310 -05+258884 -07+854594 -02+869156 -03+497826
-03+136348 -02+753132 -04+503807 -04+210493 -03+503807
+00+990230 -05+258741 -07+854522 -02+977179 -03+559749
-03+153282 -02+846727 -04+566605 -04+236757 -03+566605

-01+572821 -01+156862 +00+866501 -02+579837 -02+242286 -01+579837

+00+989151 -05+258597 -07+854450 -01+108503 -03+621605
-03+170195 -02+940168 -04+629333 -04+263004 -03+629333
+00+988075 -05+258454 -07+854378 -01+119271 -03+683393
-03+187089 -01+103345 -04+691992 -04+289235 -03+691992
+00+986999 -05+258311 -07+854306 -01+130023 -03+745114
-03+203963 -01+112659 -04+754581 -04+315448 -03+754581
+00+985926 -05+258168 -07+854235 -01+140758 -03+806768
-03+220817 -01+121957 -04+817101 -04+341645 -03+817101
+00+984854 -05+258025 -07+854163 -01+151476 -03+868355
-03+237652 -01+131240 -04+879552 -04+367826 -03+879552
+00+983784 -05+257883 -07+854091 -01+162177 -03+929875
-03+254466 -01+140508 -04+941933 -04+393989 -03+941933
+00+982716 -05+257740 -07+854020 -01+172861 -03+991328
-03+271261 -01+149761 -03+100424 -04+420136 -02+100424
+00+981649 -05+257598 -07+853948 -01+183529 -02+105271
-03+288037 -01+158998 -03+106649 -04+446267 -02+106649
+00+980584 -05+257456 -07+853876 -01+194180 -02+111403
-03+304793 -01+168221 -03+112866 -04+472381 -02+112866
+00+979521 -05+257313 -07+853804 -01+204815 -02+117528
-03+321529 -01+177428 -03+119077 -04+498478 -02+119077

-01+573828 -01+156985 +00+866287 -02+581388 -02+243379 -01+581388

+00+978459 -05+257172 -07+853733 -01+215433 -02+123647
-03+338245 -01+186621 -03+125281 -04+524558 -02+125281
+00+977399 -05+257030 -07+853661 -01+226034 -02+129759
-03+354942 -01+195798 -03+131477 -04+550622 -02+131477
+00+976340 -05+256888 -07+853589 -01+236619 -02+135864
-03+371620 -01+204961 -03+137668 -04+576670 -02+137668
+00+975284 -05+256747 -07+853517 -01+247187 -02+141963
-03+388278 -01+214108 -03+143851 -04+602701 -02+143851
+00+974229 -05+256605 -07+853446 -01+257739 -02+148056
-03+404917 -01+223241 -03+150027 -04+628715 -02+150027
+00+973175 -05+256464 -07+853374 -01+268275 -02+154141
-03+421536 -01+232359 -03+156197 -04+654713 -02+156197
+00+972123 -05+256323 -07+853302 -01+278794 -02+160220
-03+438136 -01+241462 -03+162360 -04+680694 -02+162360
+00+971073 -05+256182 -07+853231 -01+289297 -02+166293
-03+454717 -01+250550 -03+168516 -04+706659 -02+168516
+00+970024 -05+256041 -07+853159 -01+299783 -02+172359
-03+471278 -01+259623 -03+174666 -04+732608 -02+174666
+00+968977 -05+255901 -07+853087 -01+310254 -02+178418
-03+487820 -01+268682 -03+180808 -04+758540 -02+180808

-01+575072 -01+157232 +00+866008 -02+582776 -02+244490 -01+582776

0001' -0077770000= 1240'

+0512371376= +2015271474= +0515261544= +5712551256=
+5713601376= +2412460376= +5713611376= +2414710377=
+7413711273= +7413621271= +7413631271= +4412660000=
+0000030000= +0000000000= +0512501574= +2414100376=
+5714741452= +5714741724= +0115351376= +3412641241=
+0115221255= +0000000000= +5714741452= +5714741724=
+7412621365= +0015220377= +0514741544= +0115021574=
+7400001410= +2115741376= +0612441574= +3413751376=

1300

+0504010377= +0115221302= +0000000000= +2615431474=
+2412751544= +0015220377= +5714741452= +5714741724=
+0504000376= +0504010377= +0612441574= +2615431474=
+2414101544= +0503760100= +2415720376= +2414100376=
+0503770101= +0015220377= +5714741452= +5714741724=
+0617021574= +4415740376= +7400001331= +5713521315=
+5713521320= +0015220377= +0617021574= +4413141474=
+1003770001= +0512371574= +0512541255= +0513351302=

+0115221302= +5715331302= +2615431474= +0616171604=
+0515261544= +5716041651= +2414000377= +0115221302=
+5700001302= +2613771352= +0000000000= +2303760376=
+5713521334= +2414710377= +2415720376= +2414100376=
+1303740140= +1003750141= +0015220377= +0504000376=
+0504010377= +0612701574= +0115301474= +2115311544=
+7400001410= +0115201574= +0314020376= +0115220377=
+7400001471= +0015220377= +0000000000= +0000000076=

1400

+5716041654= +2413470376= +5252525252= +0000000000=
+5714441652= +2414070376= +5714441420= +5714441571=
+5714741536= +2103771444= +3414621413= +2003770377=
+5117151444= +3414161474= +5714441464= +4414661474=
+0500000376= +0517731604= +0316700376= +1616041444=
+2003760376= +0315041604= +1115341604= +3417101422=
+3414341435= +2015361544= +3414341435= +0515741437=
+0315141544= +5617711544= +2415741574= +0000000000=

+5716041651= +2414470377= +0017261444= +5714741725=
+0000000000= +5716041653= +2414700377= +5716041654=
+2414710376= +0500001610= +0503760000= +3416301631=
+2317351604= +3414511452= +5103760000= +3415371571=
+0515740376= +3414351435= +5117151444= +3414641572=
+0315010376= +5014441474= +7717250000= +2003760376=
+0015220377= +5103760000= +3415671571= +0015641564=
+0000000000= +2415720376= +0631463150= +2304550000=

1500

+7777777777= +4000000000= +2000000000= +1000000000=
+0400000000= +0200000000= +0100000000= +0040000000=
+0020000000= +0010000000= +0004000000= +0002000000=
+0001000000= +0000400000= +0000200000= +0000100000=
+0000040000= +0000020000= +0000010000= +0000004000=
+0000002000= +0000001000= +0000000400= +0000000200=
+0000000100= +0000000040= +0000000020= +0000000010=
+0000000004= +0000000002= +0000000001= +1615220377=

+7115230000= +3415501546= +0015361574= +0000000376=
+0000000000= +2415740376= +0315011444= +0015220377=
+0315010377= +0515000376= +1115001444= +3415551572=
+0016040376= +1203761444= +2103761604= +0315011604=
+1015361604= +3415541567= +1315231544= +2615431544=
+0000000000= +0003760376= +0115220377= +5115010376=
+3415651572= +0500010377= +5715441452= +5715441724=
+0000000000= +2416111544= +1016101604= +2600010377=

1600

+1116040377= +2317361604= +5716101716= +4417001603=
+0000000000= +2314441444= +5114761444= +3416371641=
+0000010000= +3416121542= +2615651604= +2615431474=
+2116041444= +0015361574= +1617561544= +7717770076=
+3017150000= +2115171564= +3415621623= +0617721544=
+5715441571= +5715441420= +2416271444= +4415631474=
+0514201762= +5103770000= +3416331641= +1003771512=
+3416351576= +0500001444= +2416410377= +0115220377=

+0214761444= +5716101763= +1216700377= +2617701604=
+1315041604= +7717640000= +0316701604= +1116040377=
+7717640000= +1000010001= +1100000000= +1100010001=
+1300000000= +0517141610= +4017441762= +0316701444=
+2617731604= +1315161604= +7717640000= +0116041444=
+0215041444= +0015221610= +3416571751= +4000000000=
+5000000000= +6200000000= +7640000000= +4704000000=
+6065000000= +7502200000= +4611320000= +5753604000=