

A BENZALDEHID CoAc_2 -TAL KATALIZÁLT POLYADÉKFÁZISU
AUTOOXIDÁCIÓJA

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Írta

és

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Karához
benyújtja

Matók Mária
okl. vegyész

Készült

a József Attila Tudományegyetem Általános és Fizikai
Kémiai Intézetében

SZEGED

1966



Diss. B 355



TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS	4
I. A SZÉNHIIDROGÉNEK FOLYADÉKFÁZISU OXIDÁCIÓJÁNAK KINETIKÁJA	6
1. Az oxidáció láncreakciójának mechanizmusa	6
2. A folyadékfázisú oxidáció iniciálása és katalizise	14
a/ Az oxidáció iniciátorai	16
b/ Potókéniai iniciálás	17
c/ Ionizáló kisugárzások hatása	17
d/ Gáz-iniciálás	18
e/ Katalizis a változó vegyértékű fémek sóival	18
II. KISÉRLETI METODIKA	24
a/ A készülék	24
b/ Az oxigénabszorpció mérése	26
c/ A méréshez felhasznált anyagok tisztítása	29
d/ Analitikai módszer	32
III. MÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	35
1. A BzH jégecetös közegében katalizált oxidációjának sebessége a a/ [BzH]	35

b/ $[\text{CoAc}_2]$	38
c/ hőmérséklet függvényében	44
2. Az indukciós periódus	56
a/ a katalizátor koncentrációjának függvényében	57
b/ a benzaldehid kiindulási koncentrációjának függvényében	58
c/ a hőmérséklet függvényében	59
d/ Az oldószercsere hatása az indukciós periódus idejére	60
e/ A CoAc_2 katalizátor jégecetes oldatának természete	60
3. Oldószerhatás	70
ÖSSZEFOGLALÁS	77
IRODALOM	79

BEVEZETÉS

Az iparban a legkülönbözlőbb, elsősorban a szerves anyagok előállításánál, rendkívül fontos folyamat az oxidáció. A szerves anyagok oxidációjának tanulmányozása, az oxidáció mechanizmusának megállapítása gyakorlati szempontból is igen lényeges feladat.

A folyadékfázisú oxidáció lényegesen könnyebben megy végbe, mint ugyanezen anyagok gázfázisú oxidációja. Ez valószínűleg annak tudható be, hogy az oxidálandó anyagok koncentrációja lényegesen nagyobb, a szabad gyökök letörési sebessége a nehezebbé váló diffúzió következtében lényegesen kisebb és végül a hidroperoxid felhalmozódásának feltételei kedvezőbbek.

Ismert tény, hogy ennek ellenére számos szerves anyagnál, pl. telített és telítetlen szénhidrogének, alifás és aromás aldehidek esetében, a folyadékfázisú oxidáció a legtöbbször oly csekély sebességgel megy végbe, amely az iparban nem hasznosítható. Nagy jelentőségű volt az a felismerés, hogy a szénhidrogének folyadékfázisú oxidációja pl. könnyen bomló és a bomlás folyamán szabad gyököket szolgáltató szerves vegyületekkel vagy változó vegyértékű fémek sóival beindítható és gyorsítható.

Disszertációmban egyrészt - az eddig megjelent munkák alapján - a folyadékfázisú autooxidáció főbb sajátosságait, iniciálásának és katalízisének természetét, másrészt kísérleti munkám eredményeként a benzaldehid Co^{2+} ionokkal katalizált folyadékfázisú oxidációjának kinetikáját kívánom ismertetni.

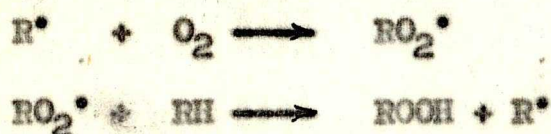
I. A SZÉNHIIDROGÉNEK FOLYADÉKFÁZISU OXIDÁCIÓJÁNAK KINETIKÁJA

1/ Az oxidáció láncreakciójának mechanizmusa

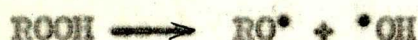
A szénhidrogének folyadékfázisú oxidációja degenerál-
tan elágazó láncreakció^{1/}, amely öngyorsulással és jellem-
ző indukciós periódussal megy végbe. Magyarázatukra a
30-as években azt tételezték fel, hogy ezek olyan el nem
ágazó láncreakciók, amelyekben a lánc kialakulása folyamán
molekuláris köztitermékek jönnek létre. Utóbbiak - sokkal
könnyebben mint a kiindulási molekulák - primer gyökök
létrehozására képesek. Az öngyorsulás idejét ekkor a
primer gyököknek a molekuláris köztitermékekből történő
képződési sebessége szabja meg. A degeneráltnan elágazó
láncreakciókban a láncok keletkezésének sebessége je-
lentősen kisebb, a molekuláris köztitermékek elbon-
lásának sebességénél. Ha a reakcióban felhalmozódnak azok
a termékek, amelyeknek elbonlása a degenerált elágazás-
hoz vezet, megnő a reakció összsebessége.

A szerves anyagok molekuláris oxigénnel való oxi-
dációja nagy számú - oxigént tartalmazó - átmeneti és
végtermék keletkezéséhez vezet: pl. peroxidok, alkoholok,
savak, éterek.

Az oxidáció elsődleges termékei BACH és ENGLER^{/2/} elméletének megfelelően peroxidok, amelyek keletkezésére 50-200° C között valószínűleg érvényes az alábbi egyszerű séma:



Itt RH az oxidációban résztvevő szénhidrogén, ROOH a képződött hidroperoxid. Így alakul ki az alaplánc. A primer termék gyanánt képződő hidroperoxidban az O-O kötés viszonylag gyenge: ~ 40 Kcal. Ezért a hidroperoxid képes arra, hogy lassan szabad gyökökre bomoljon:



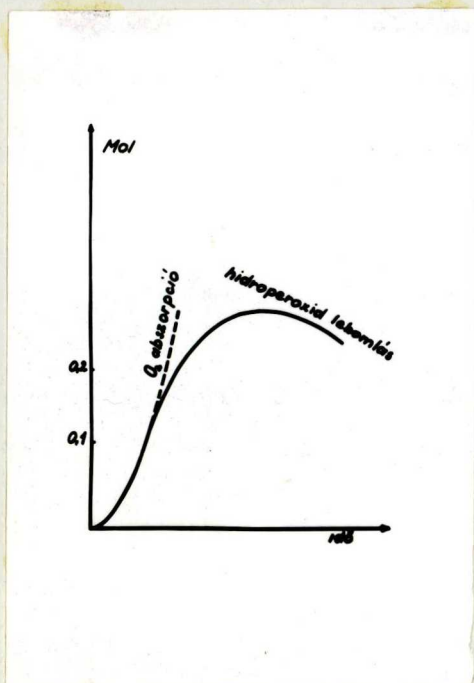
Ez a folyamat tekinthető degenerált elágazásnak. Az RH és O₂ kiindulási anyagok maguk is képesek start reakciót indítani, pl.



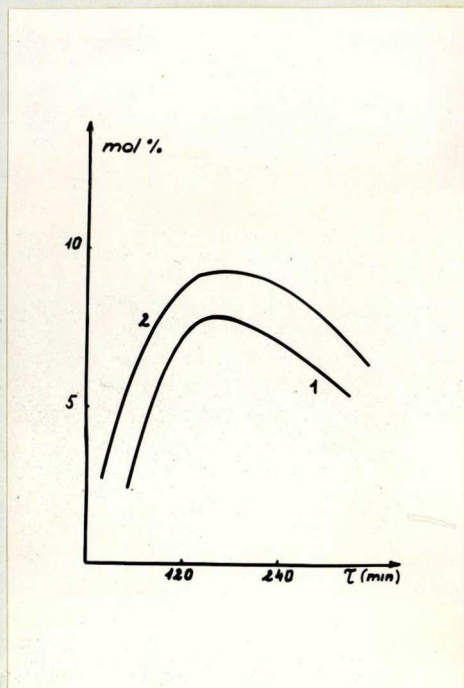
Energetikai szempontból azonban ez a reakció csak ritkán valósul meg.

Néhány olefin, alkilaromás, hidroaromás vegyület oxidációjának /amely viszonylag alacsony hőmérsékleten is végbemegy/ kezdeti szakaszában a felvett oxigén mennyisége

gyakorlatilag megfelel a keletkező hidroperoxid mennyiségének. /1. ábra/ ^{3/}



1. ábra



2. ábra

1. ábra. Az oxigéntartalom és a keletkezett hidroperoxid mennyiségének összehasonlítása a tetralin oxidációjánál, 78° C-on.
2. ábra. A hidroperoxid elbomlási sebességének /1/ és az oxidációs termékek felhalmozódási sebességének /2/ összehasonlítása a n-dekán folyadékfázisú oxidációjánál, 140° C-on.

A reakció későbbi szakaszaiban azonban ez az egyenlőség felbomlik, úgy, hogy a rendszerben megkezdődik a hidroperoxid felbomlásának folyamata, amely más oxidációs termékek keletkezéséhez vezet. ^{4/}

A parafinok^{/5/} és naftének^{/6/} esetében is jelentős mennyiségű hidroperoxid keletkezik. Ezek a szénhidrogének sokkal stabilabbak, és az oxidációjuk magasabb hőmérsékleten játszódik le, mint a telítetlen vagy pl. az alkilaromás szénhidrogéneké. Ennek következtében már a reakció kezdetén a hidroperoxidok mellett más oxidációs termékek is keletkeznek, amennyiben a hőmérséklet emelése jelentősen megnöveli a hidroperoxid végső átalakulásának sebességét. Emiatt nem sikerült megfigyelni a parafinok oxidációjánál a hidroperoxidok keletkezését, bár a hidroperoxid - az előzők szerint - lehet az oxidáció alapvető, elsődleges terméke.

A hidroperoxidok szerepének kérdését külön tanulmányozták a n-dekán oxidációjának példáján^{/7/}, a reakció végtermékei felhalmozódási sebességének és a hidroperoxidnak a n-dekán oxidálódott közegében történő szétesési sebességének összehasonlításával. A n-dekán oxidációjánál az oxidációs termék felhalmozódott mennyisége kinetikai görbéjének differenciálásával felvették a reakciótermékek felhalmozódási sebességét. A hidroperoxid felbomlási sebességének megmérése a reakció meghatározott szakaszában megszakították a n-dekán oxidációját, a reakciótérből gondosan eltávolították az oxigént és nitrogén atmoszférában megmérték az oxigén eltávolításának pillanatáig a rendszerben keletkezett hidroperoxid bomlási

sebességét. A hidroperoxid elbomlási sebességének görbéje jellege szerint nagyon közel áll az oxidáció végtermékei keletkezési sebességét mutató görbéhez. /2. ábra 1. 2. görbe./

Ezek a kísérletek arról tanuskoznak, hogy a telített szénhidrogének oxidációjánál a hidroperoxid egyetlen, elsődleges köztitermék. A hidroperoxidok oxidációjánál az összetevők szerkezetének vizsgálata azt mutatta, hogy a szénhidrogén R gyökének szerkezete az ROOH hidroperoxidban ugyanolyan mint az eredeti szénhidrogénben.

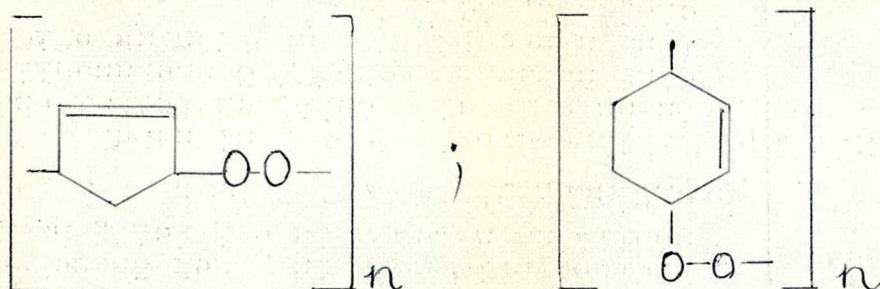
Különböző, két-, hármaskötésű C-H parafin oxidációjakor nagy mennyiségű dihidroperoxid keletkezik. /8,9/

A 2,4-dimetilpentán oxidációjánál pl. a keletkező hidroperoxidból majdnem valamennyi dihidroperoxid. /9/

A ciklikus diének oxidációja során molekulán belüli oxigénkapcsolódás jön létre és endociklikus peroxidok keletkeznek. /10/



Polimerikus peroxidok pl. a 2,3-dimetilbutadién vagy 2,4-dimetilpentadién oxidációjakor keletkezhethetnek. /10/

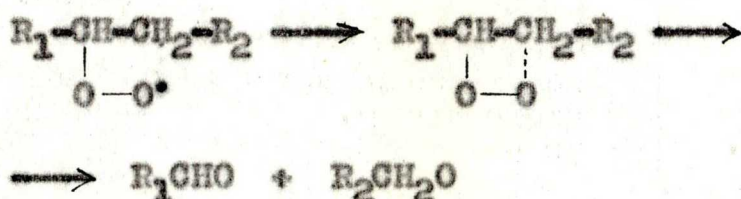


Azonban a telítetlen szénhidrogének oxidációjakor gyakran előfordul, hogy a hidroperoxid nem egyetlen, elsődleges kőstiterméke a reakciónak.

A felvett oxigén és a keletkezett hidroperoxid mennyisége közötti összefüggést külön tanulmányozták^{/11/} az olefinek oxidációjánál. Egész sor olefinnél előfordult, hogy az oxidáció során a felvett oxigén jelentősen meghaladta a keletkezett hidroperoxid mennyiségét. Következésképpen a hidroperoxiddal párhuzamosan jönnek létre a reakció többi termékei. A diizobutilén^{/12, 13/}, stírol^{/14/}, metilstírol^{/15/}, 2,4,4-trimetilpentén^{/16/} és a ciklohexén^{/17/} oxidációjánál azt tapasztalták, hogy egyaránt keletkeznek ROOR típusú peroxidok és oxidok.

Beható vizsgálatokat folytattak az $RO_2^{\cdot}$ peroxid gyök felbomlásával kapcsolatban a n-bután^{/18/}, izopropilbenzol^{/19/} és ciklohexán^{/20/} folyadékfázisú oxidációjánál

fémreaktorban. Megállapítást nyert, hogy az $RO_2^{\bullet}$ gyök elbomlását izomerizáció előzheti meg, melynek során a gyökben az oxigén atom szabad vegyértéke valamelyik szomszédos szénatomhoz vándorol és ennek következtében megbomlik a C-C kapcsolat, pl.

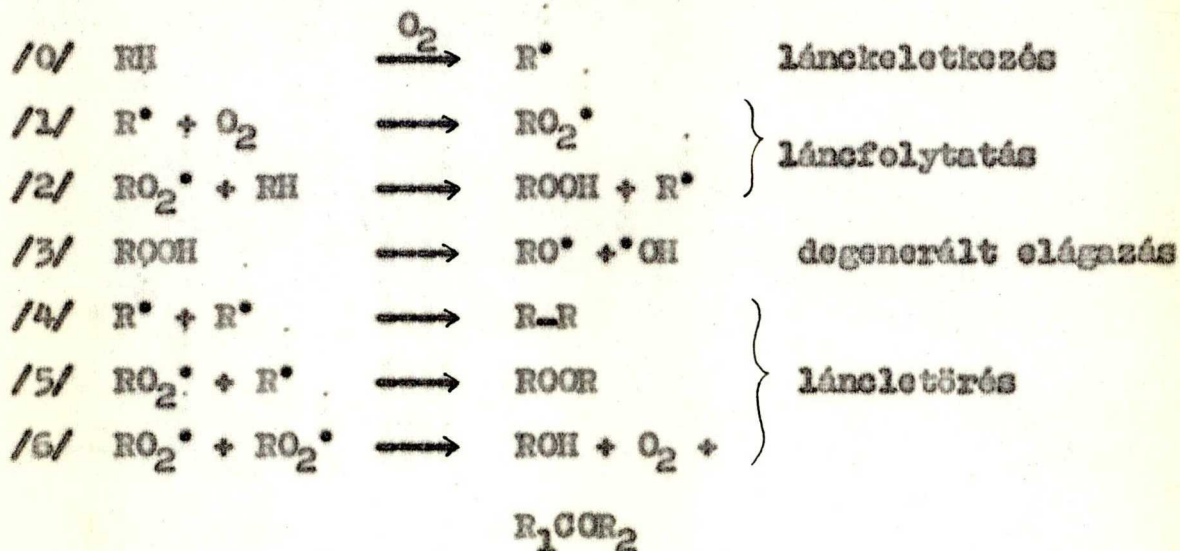


A n-bután oxidációjánál ugyanis a hidroperoxid mellett számos olyan terméket is találtak, amely nem keletkezhett a hidroperoxid további átalakulásával, és csak így - az izomerizációs reakció feltételezésével - lehetett valamilyeni reakciótermék keletkezésének mechanizmusát megadni.

Igy a hidroperoxidok a szénhidrogének oxidációs folyamatainak nagyon gyakran fő, de nem egyetlen, elsődleges molekuláris termékei. Nagyon sok esetben a hidroperoxiddal párhuzamosan ciklikus, polimerikus peroxidok, oxidok és az oxidáció más termékei keletkeznek. Minden elsődleges, molekuláris oxidációs termék keletkezését gyök keletkezése előzi meg. Éppen ezért jelenleg az oxidáció peroxidos elméletének alaptételét így lehetne megfogalmazni: a szénhidrogének oxidációjának egyetlen, elsődleges köztiterméke a peroxid gyök, minden további elsődleges molekuláris termék a peroxid gyök átalakulása

révén jön létre.

A szénhidrogének folyadékfázisú oxidációjának mechanizmusát tehát a következőképpen lehet ábrázolni^{/1/}.



Az $R^\bullet$ és $RO_2^\bullet$ szabad gyökök nagyon aktívak és gyorsan eltűnnek a 4. és 6. reakció szerint. Ezért az oxidáció folyamán nagyon hamar kialakul a gyökök állandó, stacionárius koncentrációja, amelynél a kialakulás sebessége és a gyökök elpusztulása egyforma. Ez teszi lehetővé, hogy a kvázistacionárius gyökkoncentráció BODENSTEIN-SZEMENOV-féle feltételének megfelelően a levezetett $\frac{d[R^\bullet]}{dt}$ és $\frac{d[RO_2^\bullet]}{dt} = 0$

nullával tegyük egyenlővé és megkapjuk az oxidációs folyamat sebességének kifejezését.^{/22/} A kifejezést az oxidáció sebességére alkalmazva a jelenlevő oxigén elég nagy koncentrációja esetén, amikor $[RO_2^\bullet] > [R^\bullet]$ és a láncszakadás csak a 6. reakcióban következik be.

$$\frac{d[R^\bullet]}{d\tau} = w_1 - k_1 [O_2] [R^\bullet] + k_2 [RH] [RO_2^\bullet] = 0$$

$$\frac{d[RO_2^\bullet]}{d\tau} = k_1 [O_2] [R^\bullet] - k_2 [RH] [RO_2^\bullet] - k_6 [RO_2^\bullet]^2 = 0$$

ahol w_1 a gyökök keletkezésének összsebessége. Összeadva a két egyenlőséget kapjuk

$$w_1 = k_6 [RO_2^\bullet]^2 \text{ és } [RO_2^\bullet] = \sqrt{\frac{w_1}{k_6}}$$

A szénhidrogének oxidációjának sebessége:

$$w = k_2 [RH] [RO_2^\bullet] = k_2 [RH] \sqrt{\frac{w_1}{k_6}}$$

Az egyenletből látható, hogy az oxidáció sebessége egyenesen arányos az oxidálandó szénhidrogén koncentrációjának első hatványaival és a lánciniciálás sebességének négyzetgyökével.

2/ A folyadékfázisú oxidáció iniciálása és katalízise

Az oxidációs reakciókban jelentkező indukciós periódusok azzal kapcsolatosak, hogy a lánckeletkezés kis sebességének következtében a folyamat kezdeti periódusá-

ban nagyon lassan halmozódnak fel azok a köztitermékek, amelyek a degenerált elágazást hozzák létre. Ezért világos, hogy a folyamat meggyorsítása érdekében a reakció kezdeti szakaszában meg kell gyorsítani a szabad gyökök kialakulását, amely azután a köztitermékek felhalmozódásának meggyorsulásához vezet és az egész oxidációs folyamat gyors előrehaladását biztosítja.

Nézzük meg ezt a kérdést részletesebben.

A degeneráltan elágazó láncreakciót három szakaszra lehet bontani: a szabadgyökök stacionárius koncentrációjának létrehozása, a láncokat iniciáló köztitermékek stacionárius koncentrációjának elérése és a reakció állandó lefolyása. Az első periódus időtartama, ha w_0 /az iniciálási sebesség/ kicsi, néhány óra nagyságrendű. A láncok erőteljes, rövid ideig tartó iniciálása /nagy w_0 / lehetővé teszi, hogy nagyon gyorsan elérjük a szabad gyökök stacionárius koncentrációját. A köztitermékek felhalmozódási sebessége /és a második szakasz időtartama/ szintén w_0 -tól függ, úgy hogy a láncok mesterséges iniciálása lehetővé teszi a reakció második periódusának megrövidítését is. A reakciónak abban a szakaszában, amikor már kialakult a gyökök stacionárius koncentrációja, a mesterséges iniciálás nem célravezető, mivel ebben a szakaszban a reakció maga is biztosítani tudja a láncok iniciálását. Bizonyos esetekben azonban hasznosnak mutatkozott egy kiegészítő iniciálás is.

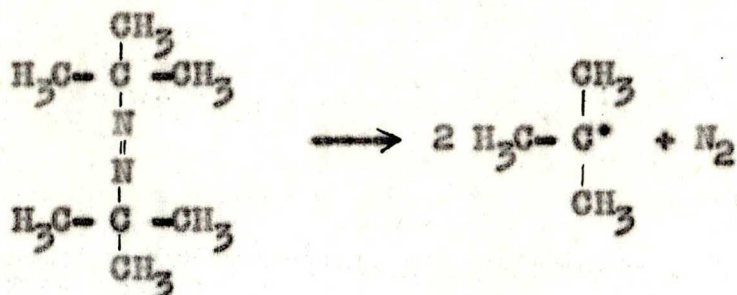
Az oxidáció előrehaladását zavarhatják bizonyos nyomnyi szennyezések, amelyek a reakciót inhibiálják. Ha a reakció kezdetén a láncok nagy sebességű iniciálását hozzuk létre, gyorsan meg lehet semmisíteni az inhibitor részecskéket és jelentősen megrövidíthetjük az indukciós periódust.

A szénhidrogének folyadékfázisú autooxidációjának sebességét megnövelhetjük iniciátorokkal, fotokémiai iniciálással, ionizáló sugárzással, gáz-iniciálással és a változó vegyértékű fémek sóival, s ezek a lehetőségek egyúttal az oxidáció láncmechanizmusát is igazolják.

a/ Az oxidáció iniciátorai

Iniciátor minőségben általában különböző peroxidokat és azovegyületeket alkalmaznak, amelyeknek szétbomlása $\sim 30-40$ Kcal/mol aktiválási energiát igényel. Az iniciátor egyetlen molekulájának szétesésekor két szabadgyök keletkezik, amelyek elvileg két láncot indíthatnak. A keletkező gyökök egy része azonban rekombinálódhat, így az iniciált láncok száma általában kisebb a felbomlott molekulák számának kétszeresénél.

Az α, α' -azodiizobutironitril pl. a következőképpen bomlik:



két gyök keletkezik, miközben nitrogén szabadul fel^{/23/}.

b/ Fotokémiai iniciálás

Ahhoz, hogy fénykvantumok hatására szabad gyökök keletkezzenek, az elnyelendő fénykvantumoknak elegendő energiával kell rendelkezniük. 6000 Å hullámhosszu fénykvantumnak 48 Kcal/N energia felel meg, ahol N=Avogadro-féle szám, 3000 Å hullámhosszu fénykvantumnak pedig 96 Kcal/N. Következésképpen a 2500-4000 Å hullámhosszuságú fénysugárzás a C-C vagy a C-H kötések felbomlását eredményezheti a szénhidrogénekben. Azonban a szénhidrogének többsége ezen a területen gyenge fényelnyelő, ezért a rendszerbe szenzibilizátorokat kell bevinni, azaz olyan anyagokat, amelyek intenzíven nyelik el a fényt, majd utána energiát adnak át az oxidálendő szénhidrogénnek, amely szabad gyökökre esik szét.

c/ Ionizáló sugárzások hatása

Az ionizáló sugárzás hatása /Röntgen-sugarak, γ-sugarak, protonok/ a kémiai reakció gyorsításának, elősegítésének nagyon is sokat ígérő módja.

A szénhidrogének folyadékfázisú oxidációjánál az ionizáló sugárzás hatásának elsődleges mechanizmusa nagy vonásokban a következő: foton vagy nagy energiájú részecske molekulákkal való ütközés során pozitív töltésű RH^+ ionokat és e^- elektronokat hoz létre. Az O_2^- ionok kialakulásával az O_2 molekulák lekötik az elektronok egy részét. A pozitív töltésű ionok pedig az elektronokkal vagy negatív töltésű ionokkal egyesülve, gerjesztett molekulákat hoznak létre, amelyek szabad gyökökre disszociálnak. Ily módon az ionizáló kisugárzásnak a szénhidrogénekre való hatása a szabad gyökök és a gerjesztett molekulák kialakulásához vezet.

d/ Gáz-iniciálás

A gáz-iniciálási eljárás azt jelenti, hogy a levegővel vagy oxigénnel egyidejűleg kis mennyiségben iniciátor gázt is átbocsátanak az oxidálódó szénhidrogénen. A folyamat beindulása után az iniciáló gáz adagolását könnyen meg lehet szüntetni.

Gáz-iniciátorként olyan vegyületek szerepelhetnek, NO_2 , O_3 , HBr , Cl_2 / amelyekben párosítatlan elektron van.

e/ Katalizis a változó vegyértékű fémek sóival

A fémkatalizátorokat rendszerint valamilyen oldható sójuk formájában viszik be a rendszerbe. A katalizis szempontjából a kationnak van döntő szerepe - hogy mennyire

könnyen képes elektront felvenni vagy leadni -, azonban az anion s főképpen a közeg hatása sem elhanyagolható.^{/24/} Az iniciálásban a fémion magasabb vegyértékű formájában vesz részt.^{/24, 25, 26/}

A katalizátorok rendszerint gyorsítják az oxidációt, és csökkentik az indukciós periódust. Így pl. a Co-, Cr-, Mn-nafténát a c-hexán oxidációjának^{/27/}, a CoAc₂ pedig pl. a tetralin oxidációjának^{/28/} indukciós periódusát csökkenti. A katalizátorok gyorsító hatása azzal a képességgel függ össze, hogy szabad gyököket képesek létrehozni. Kísérletek bizonyítják a katalizátorok közvetlen részvételét a reakcióláncokban.^{/29, 30, 31, 32/} A c-hexán oxidációjánál pl. a részlegesen oxidált c-hexán^{/29/} lehűtésekor leszűrtek a csapadékként kiváló kobalt katalizátort, majd folytatták az oxidációt. A katalizátor eltávolítása után lelassult a c-hexanol felhalmozódása. Ezek a kísérletek azt mutatják, hogy a katalizátor tulajdonképpen egy olyan ágens, amely a szabad gyökök képződésének elősegítésével idézi elő a nagy sebességet.

A katalizált oxidációkban a vegyértékileg telített szerves molekula lép reakcióba a változó vegyértékű kationnal, amely reakció során megváltozik a katalizátor vegyértéke és szabad gyök képződik. Elvileg lehetséges a fordított reakció is, ami abból áll, hogy a változó vegyértékű kationok szabad gyökökkel reagálnak és ennek következtében a szabad gyökök megsemmisülnek. S mivel

az oxidáció peroxidos elméletének alaptétele szerint, a szénhidrogének oxidációjának egyetlen, elsődleges közti-terméke a peroxid gyök, a katalizátor nagy koncentrációja esetén, amennyiben a katalizátort alacsonyabb vegyértékű állapotában visszük be, pl. CoSt_2 alkalmazásánál, a Co^{2+} ionok párosítatlan elektronjuk révén poláros kötést hozhatnak létre a peroxid gyökkel. Ily módon a változó vegyértékű kationok elektront felvevő vagy leadó képessége azt eredményezi, hogy a molekulákkal való reakcióban szabad gyökök képződnek, vagy a szabad gyökökkel való reakciókban /molekuláris terméket képezve/ a gyökök megsemmisülnek.

A katalizátor tehát molekulákkal reagálva láncokat iniciál, szabad gyökökkel reagálva viszont letöri a láncokat. A katalizátor iniciáló funkciója általában sokkal jobban érvényesül és elfedi inhibiáló hatását. A változó vegyértékű katalizátorok révén lejátszódó láncletörést csak olyan esetekben sikerült kimutatni, ahol a katalizátor /pl. Co^{2+} , Mn^{2+} / csak inhibiáló hatást fejtett ki.^{/31, 33, 34, 35/}

A c-hexan CoSt_2 -tal katalizált oxidációjánál indukciós periódust tapasztaltak. Olyan katalizátor bevitelére esetében azonban, amelynek Co^{3+} tartalma magas /40 %/ volt, nem lépett fel indukciós periódus, a reakció azonnal megindult. Ha csak Co^{2+} ionokat vittek be a rendszerbe /ésedig nagy mennyiségben/, úgy indukciós periódus

lépett fel, ez mindaddig tartott, amíg a kobalto ionok bizonyos arányban kobalti ionokká nem alakultak át. Minél nagyobb volt a rendszer kobalto ion tartalma, annál hosszabb volt az indukciós periódus.

A katalizátor inhibáló tevékenysége még jobban kifejeződött azokban a kísérletekben, ahol a reakcióelegybe több részletben vitték be a katalizátort. Ha azonban először kevés Co^{2+} -t vittek be a c-hexan oxidációjánál a rendszerbe, az hamar és teljesen kobaltivá alakult át, a reakció azonnal megindult. Ha ezután további nagy mennyiségben kobalto ionokat adtak a reagáló elegyhez, akkor a kétértékű kobalt egy időre leállította a reakciót. A sebességet gátló hatás egy idő után ismét megszűnt, és pedig nyilván akkor, amikor a kobalto jelentős része már kobaltivá alakult át.

Hasonló jelenségek észlelhetők az Mn^{++} ionokkal katalizált oxidációkban is. /34/

A fenti tények első pillantásra paradoxonnak tűnnek: minél nagyobb a katalizátor koncentrációja, annál erősebben gátolt az oxidációs folyamat, noha mint már említettük, a kétértékű kobalt a hidroperoxiddal való reakciója során láncot képes indítani. A katalizátor eme viselkedését egyes szerzők azzal magyarázzák, hogy a reakció kezdetén még nem sikerült hidroperoxidnak képződnie, a kétértékű kobalt pedig nem képes láncot iniciálni, ezért szabad gyökökkel reagálva csak mint inhibitor lép fel,

letörli a láncot. Ez a magyarázat azonban nem helytálló, mert bár kísérleti tapasztalataim szerint is /lásd később/ akkor szűnik meg az indukciós periódus, ha a kobalto ion jelentős része kobalti ionná alakult, ehhez azonban elengedhetetlenül szükséges, hogy az indukciós periódus alatt hidroperoxid is képződjön, a kobalti ion ugyanis a következő reakció szerint képződhet:



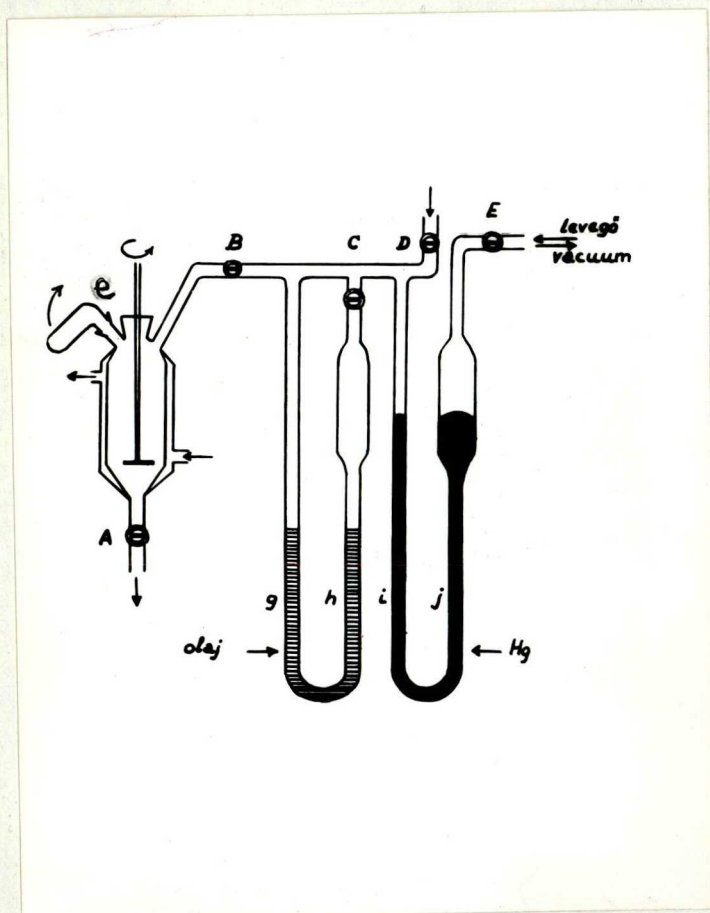
Amennyiben az oxidáció kezdetén a katalizátor tulajdonképpen a magasabb vegyértékű, tehát iniciálásra képes állapotban van jelen, a reakció azonnal, indukciós periódus nélkül elindul. A reakció során képződő hidroperoxid biztosítja azt, hogy a katalizátor a reakció során végig a magasabb vegyértékű állapotban legyen.^{/24/} Egyes esetekben azonban azt tapasztalták a szénhidrogének oxidációjánál, /pl. a c-hexan/^{31, 36/} kobalto ionokkal katalizált oxidációjánál/ hogy bizonyos idő múlva a katalizátor magasabb vegyértékű állapotából alacsonyabb vegyértékűbe kerül.^{/37, 38/} Bebizonyosodott azonban, hogy ennek a hidroperoxid átalakulása folytán keletkező aldehid megjelenése az oka. Azaz csökken annak a terméknek a koncentrációja, amely a katalizátort a magasabb vegyértékű állapotban tartja, a képződő aldehid pedig csökkenti a kobalti ionok koncentrációját azáltal, hogy közvetlen reakcióba lép velük.

A katalizátornak tehát a körülményektől függően egyik vagy másik funkciója kerülhet tulsulyba, amelynek eredményeként mint katalizátor és mint inhibitor is szerepelhet.

II. KÍSÉRLETI METODIKA

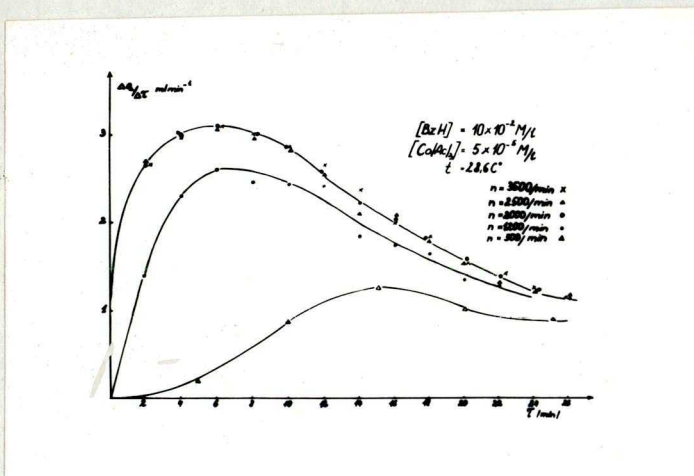
a/ A készülék

A benzaldehid és az oxigén közötti reakció előrehaladását ^{az}oxigén abszorpciójának mérésével követtem. Az oxigénabszorpció mérését szolgáló berendezés vázlatos rajza a 3. ábrán látható.



3. ábra

A reakcióedény pyrex üvegből készült, 100 ml térfogatú, termosztált köpennyel körülvett edény. A termosztált köpenyben víz cirkulál, amelynek hőmérsékletét ultratermosztát biztosítja. A hőmérsékletingadozás kisebb volt $\pm 0,1^\circ \text{C}$ -nál. A reakcióedénybe nyuló polírozott felületű üvegkeverőhöz zárófolyadékként szilikon olajat használtam. A keverést villanymotor biztosította, amelynek fordulatszáma, egy közbeiktatott ellenállással szabályozható.



4. ábra

A 4. ábrából látható, hogy mintegy $n=2000$ ford/perc-től kezdve, az oxigénabszorpció sebessége független a fordulatszámtól. Ezért méréseim során a keverő fordulatszáma $n > 2000$ volt. A reakcióedényhez közvetlenül kapcsolódó nanométerben α -Br-naftalin, a másikon, amelynek "1" száma egy 0,05 ml-es beosztású buretta higany volt. Az "E" csapon keresztül olajlégszivattyú, a "D" csapon kereszt-

túl pedig egy foszforpentoxidos horzsakővel megtöltött "U" alakú csövön át oxigénpalack kapcsolódott a készülékhez. Az ábrán látható valamenyi csap konéséhez szilikon zsirt alkalmaztam.

b/ Az oxigénabszorpció mérése

A mérés előtt a reakcióedényt kétszer mostam át abszolút acetonnal. A reakcióedény szárításához "A" csaphoz kapcsoltam az olajlégszivattyút, miközben "B" zárva, "e" pedig nyitva volt. A reakcióedény kiszáritása után "A, B, C" csapokat nyitva tartva az "E" csapon át leszivattam a higanyt a buretta nulla jeléig, majd a "D"-n keresztül alaposan átöblítettem a készüléket. Ezután az "A, D, E" csapok zárt állása mellett az "e" nyíláson át a reakcióedénybe töltöttem a katalizátoros oldatot, majd a 3. ábrán látható "e" nyílásba beillesztett fiolába bevittam a megfelelő mennyiségű benzaldehidet. Kísérleti tapasztalataim szerint célszerű volt a benzaldehidhez ugyanolyan mennyiségű tiszta oldószert is adni, valamint a pipettát és a fiolát is előzőleg nitrogénnel átöblíteni.

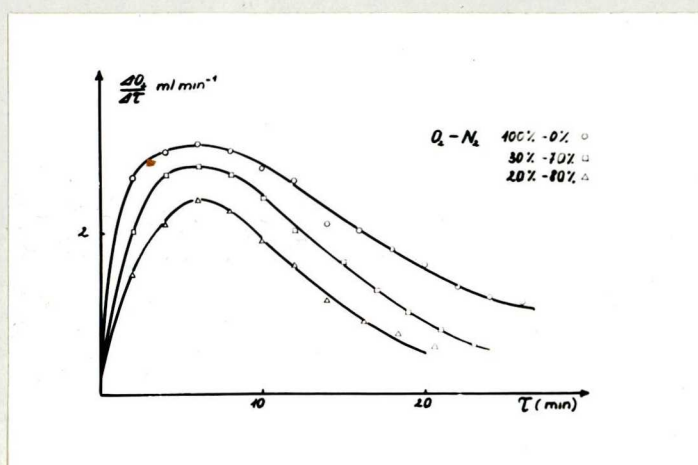
A reakcióelegy összterfogata méréseim során minden esetben 50 ml volt.

A fiola beillesztése után, amikor már csak "B", "C" csapok voltak nyitva, elindítottam a keverőt, majd amikor a reakcióelegy felvette a termosztált reakcióedény

hőmérsékletét és az adott hőmérsékleten kialakult az oldószertenzio /30° C-on jégecetnél 2, benzolnál és széntetrakloridnál 5 perc/ a fiola elfordításával a reakcióedénybe töltöttem a benzaldehydes oldatot, majd a "C" csapot elzártam és elindítottam a stoppert. A reakció megindulásával fogyott az oxigén, csökkent a nyomása, az olaj a "g" ágban emelkedett. Meghatározott időközökben /méréseim során egy-két percenként/ az "E" csapon át levegőt engedtem be és a higanynivót ilyen módon emelve az "i" ágban, meg tudtam szüntetni a manométerben fellépett nivőkülönbséget. Ekkor elzártam a "B" csapot, leolvastam a higanynivó állását, majd a "E"-n keresztül visszaszívattam a higanyt a nulla jelig, miközben a "D"-n keresztül oxigént engedtem be. Ha a manométerben ismét beállt az egyensúly "D"-t, "E"-t zártam, "B"-t nyitottam és további leolvasást végeztem. A reakció befejezése után - amikor már oxigénfogyás nem, vagy legalább is elenyésző - mértékben tapasztalható, elzártam a "B" csapot, kiemeltam a fiolát és az "A" csapon át kiengedtem a reakció elegyet. Az előkészítést egy újabb méréshez ismét a fent leírt módon végeztem el.

Abban a hőmérsékletintervallumban, ahol mértem /20°-40° C-ig/ számításaim során azt tapasztaltam, hogy a gáztér nyomása csökkenésének mérésekor figyelmen kívül lehetett hagyni az oldószer tenzióját. Ezért a ténylegesen észlelt nivőkülönbségből számítottam ki az abszorbeálódott oxigén

mennyiségét. Ezzel kapcsolatban külön méréseket is végeztem arra vonatkozólag, hogy hogyan függ a reakció sebessége az oxigén parciális nyomásától. E célból különböző arányu oxigén-nitrogén keveréket készítettem.



5. ábra

Az 5. ábrából látszik, hogy a sebesség mindaddig nem változik meg jelentősen, amíg az oxigén-nitrogén arány 30 % - 70 % nem lesz. Ha az oxigéntartalom < 30 %, akkor már jelentősen lecsökken a reakció sebessége.

Mérési eredményeim az előbb leírt és pontosan betartott előkészítés, az előkészítéshez felhasznált üvegedények gondos /krónkénsavas, lúgos, csapvizes, majd négy-, ötszöri desztilláltvizes/ mosása, valamint az anyagok gondos tisztítása mellett reprodukálhatóak voltak.

c/ A méréshez felhasznált anyagok tisztítása

Oxigén

Az oxigént egy foszforpentoxidos horzsakővel töltött szűrőn át közvetlenül az oxigénbombából vezetem a készülékbe. Így az esetleges visznyomok is eltávolíthatók voltak.

Nitrogén

A kísérleteknél felhasznált nitrogéngázt $\sim 200^{\circ}\text{C}$ -ra felfűtött, rézforgácsot tartalmazó csövön, majd foszforpentoxidos szűrőn átvezetve oxigén- és vízmentesítettem.

Aceton

A reakcióedény mosásához a p.a. minőségű "Reanal" készítményt használtam. A már használt acetont foszforpentoxidról ledesztillálva regeneráltam. A főpárlatot $56,2\text{--}56,3^{\circ}\text{C}$ -on szedtem le.

Benzaldehid

A benzaldehid oxidációjának sebességét rendkívül nagymértékben befolyásolják a szennyezések, amelyek egyaránt lehetnek katalizáló és inhibáló tulajdonságúak. A benzaldehid tisztasági fokának MULCAHY és munkatársai szerint egyik fő jellemzője a benzolban mért nem katali-

zált autooxidációjának sebessége, amit a percenként felvett oxigénnel adtak meg. Ezt a tisztasági fokot csak többszöri igen gondos vakuumdesztillációval lehetett elérni. /39/ Ha azonban katalizátor van jelen, a benzaldehid kétszeri desztillálása is elegendő, amikor is esetleg még perbenzoesav és benzooesav nyomokat tartalmaz a benzaldehid. A benzaldehid Co^{2+} ionokkal katalizált oxidációjának sebessége független, ugyanis a hozzáadott perbenzoesav- és benzooesavtól. /40/

A p.a. "Reanal" benzaldehid tisztításának első lépése nitrogén atmoszférában 760 Hgmm-nél izzított K_2CO_3 -ról való ledesztillálása volt. A középpárlatot csökkentett nyomáson /10-15 Hgmm/, ismét nitrogén atmoszférában desztilláltam le. A másodszori desztilláció során kapott középpárlatot sötét papírral burkolt, légmentesen záró csiszolt dugós edényben, nitrogén atmoszférában tartottam. Az egyes mérésekhez ebből pipettáztam ki a szükséges benzaldehid mennyiséget, és minden pipettázás után nitrogént buborékolattam át az edényben maradt benzaldehiden. Így hosszabb időn át el lehetett tartani.

Benzol

A "Reanal" készítményű, p.a. jelzésű benzolt két hétig p.a. cc. H_2SO_4 -on gyakran rázogatva állni hagytam, majd ledesztilláltam és fém kalciumon tartottam. /41/

Tisztaságát az Abbe refraktonéteren mért törésmutatójával
ellenőriztem.

Mért n_D 20° C-on
1,5011

Irodalmi n_D 20° C-on
1,50110^{/42/}

Jégecet

Az "Erdőkémia" 99 %-os p.a. minőségű krómsaválló
ecetsav készítményét használtam. Az ecetsav néhány szá-
zalék víztartalmát ecetsavanhidriddel /"Reanal", p.a./
reagáltattam el, majd 118-120° C-on desztilláltam le.
KARL FISCHER^{/43/} módszerrel vizsgáltam meg, hogy a desz-
tillátum tartalmaz-e még vizet. E meghatározás szerint a
víztartalom < 0,001 %.

Mért n_D 20° C-on
1,3720

Irodalmi n_D 20° C-on
1,3716^{/42/}

Perbenzoesav

A perbenzoesavat dibenzoilperoxidból /p.a./ állí-
tottam elő.^{/44/} A perbenzoesavat hideg helyen, sötétben,
kloroformos oldatban tartottam el.

Széntetraklorid

Frakcionált desztillációval tisztítottam tovább a
p.a. "Reanal" széntetrakloridot, igen szűk hőmérséklet

intervallumban szedve le a párlatot.

Mért n_D 20° C-on
1,4603

Irodalmi n_D 20° C-on
1,4603^{42/}

Kobaltacetát

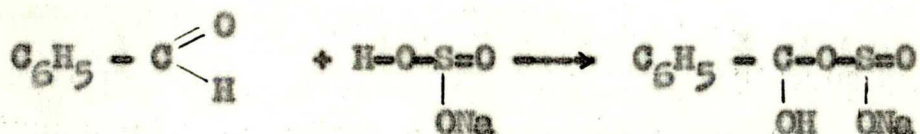
A $\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /B.D.H. p.a./ tisztítása kétszeri vi-
zes-ecetsavas oldatból való átkristályosítással történt.
Vakuumszárítóban 1-5 Hgmm-nél 100° C-on súlyállandóságig
szárítottam, szárítás után foszforpentoxidos exsikkátor-
ban tartottam.

d/ Analitikai módszer

Egy reakcióelegy analizise akkor tükrözi hűen a
rendszer pillanatnyi állapotát, ha a rendszert az adott
pillanatban befagyasztjuk, azaz megakadályozzuk, hogy a
reakció tovább fusson, és ezáltal a reakcióelegy összeté-
tele analízis ideje alatt megváltozzék. Kísérleti tapaszt-
alataim azt mutatták, hogy a keverés megszüntetésével
kb 20 percen át nincs oxigén abszorpció. Ezért a reakció
adott pillanatában megszüntettem a keverést és a reakció-
elegyet desztillált vizet tartalmazó edénybe engedtem
ki /a víz ugyanis inhibitora a reakciónak és így fokozni
lehetett a befagyasztást/ és ebből pipettáztam az anali-
zishez.

A perbenzooesav meghatározása. A perbenzooesavat D'ANS és PREY szerint^{/45/} KJ-os reakciója alapján határoztam meg. A meghatározás szerint, ismert, fölös mennyiségű szilárd KJ-ra pipettázva a reakciómintát, savas közegben tioszulfáttal megtitrálható a kivált jódd. Ezen meghatározási mód szerint a perbenzoil gyökök is J₂-ot szabadítanak fel. Megjegyzendő, hogy BAWN szerint a peroxid meghatározás ideje alatt felszabadult jódd nem lép reakcióba az aldehiddel.^{/46/}

A benzaldehyd meghatározása. A benzaldehyd meghatározását RIPPER módszere szerint végeztem el.^{/47/} Az aldehid oldatához feleslegben biszulfít oldatot adva állás közben a következő reakció játszódik le kvantitatíve:



α-hidroxilbenzoilszulfonsav Na-sója

A feleslegben maradt biszulfítot J₂-oldattal vissza lehetett titrálni. A meghatározást a peroxidok jelenléte zavarja, a peroxid biszulfítot fogyaszt, ezért a benzaldehydet csak a perbenzooesav megtitrálása, illetőleg elbontása után lehet meghatározni. A peroxid elbontása után az aldehidre számított biszulfít háromszoros mennyiséget kell a mintához adni és a J₂-oldattal való titrálás

előtt célszerű 90 percig állni hagyni az oldatot.

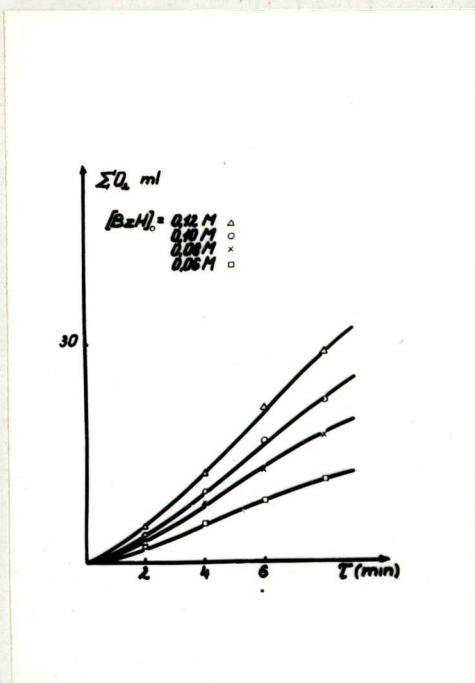
JOSLYN és COMAR^{/48/} és LAZARRI^{/49/} szerint a biszulfidot etanollal stabilizálni kell a közvetlen atmoszférikus oxidációval szemben.

III. MÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

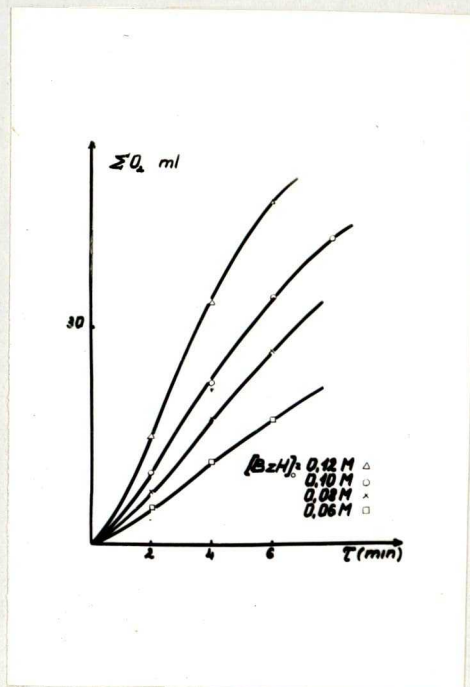
1/ A benzaldehid jégecetes közegében a CoAc_2 -tal katalizált oxidációja sebességének függése a benzaldehid, CoAc_2 kezdeti koncentrációjától, valamint a hőmérséklettől

a/ $A[\text{BzH}]_0$ hatása a reakció sebességére

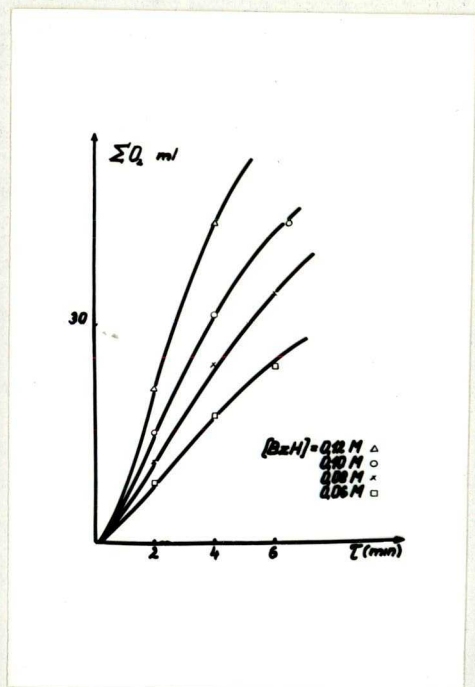
5, 20, 40, 80, 120 és 140×10^{-5} M CoAc_2 -nál tanulmányoztam a $[\text{BzH}]_0$ -nak a reakció sebességére kifejtett hatását. Az oxigén abszorpció méréséből szerkesztett kinetikai görbéket a 6., 7., 8., 9., 10. és 11. ábrák mutatják. Jól látszik, hogy adott katalizátor koncentrációnál minél nagyobb a BzH kiindulási koncentrációja, annál nagyobb az abszorbeálódott oxigén mennyisége, annál magasabban futnak a kinetikai görbék.



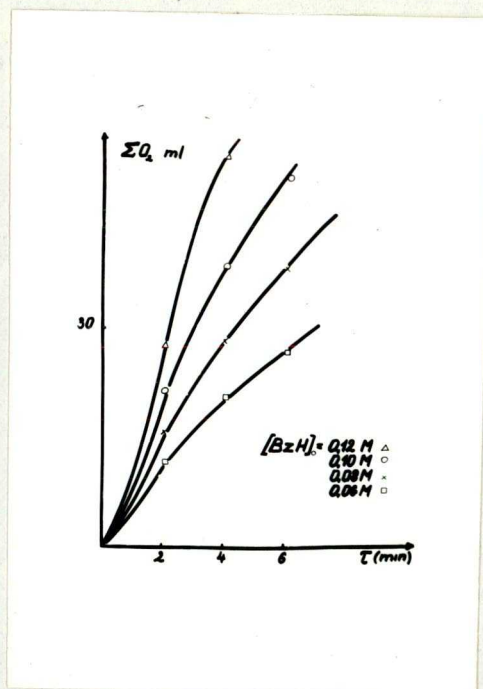
6. ábra



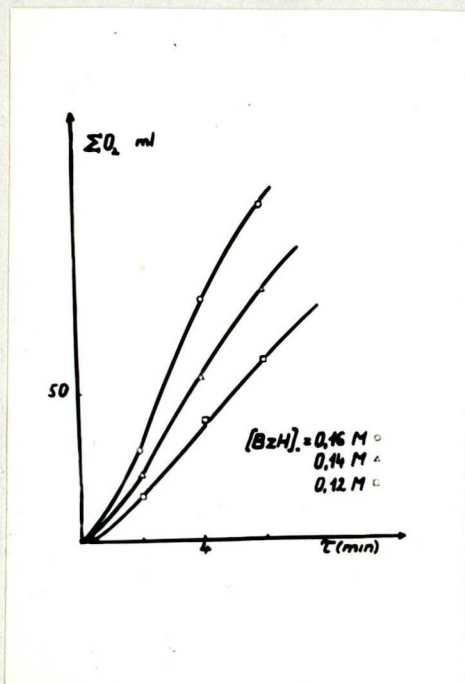
7. ábra



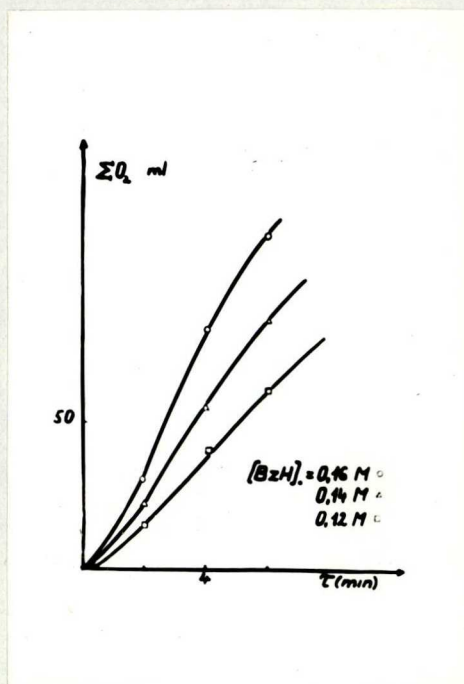
8. ábra



9. ábra



10. ábra



11. ábra

A 6-11. ábrák az 5, 20, 40, 80, 120 és 140×10^{-5} M CoAc_2 -nál, 30°C -on, különböző $[\text{BzH}]_0$ -nál 50 ml oldatban felvett kinetikai görbéket mutatják

A 6-11. ábrákon feltüntetett reakciók megfelelő időpillanataiban az analízissel meghatározott BzH koncentrációk ismeretében meg lehetett szerkeszteni a sebességi görbéket és a van't HOFF-féle differenciális eljárást felhasználva széles katalizátorkoncentráció intervallumban meghatároztam a BzH részrendjét /I. táblázat/.

$[\text{CoAc}_2]$ mol/l	n_1 /BzH/
5- 20 $\times 10^{-5}$	1,5
40- 80 $\times 10^{-5}$	1,5
120-140 $\times 10^{-5}$	1,5

I. táblázat

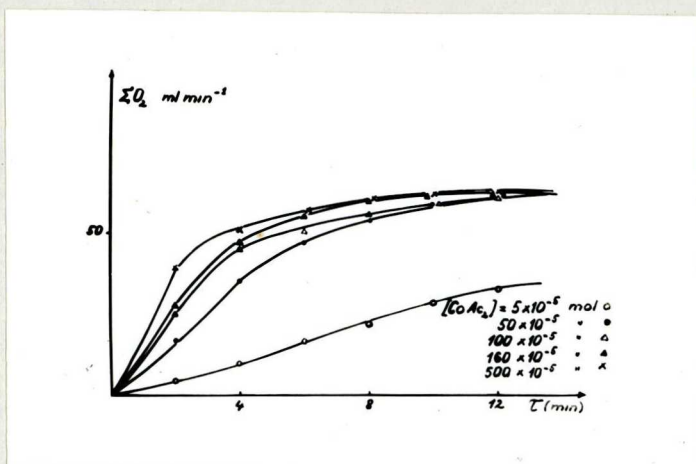
A táblázatból látható, hogy a BzH
részrendje az 5-140 $\times 10^{-5}$ M $[\text{CoAc}_2]$
intervallumban független a katali-
zátor koncentrációjától

b/ A CoAc_2 hatása a reakció sebességére

A CoAc_2 -nak a reakció sebességére gyakorolt hatását
5-500 $\times 10^{-5}$ M $[\text{CoAc}_2]$ -nál, a BzH-re nézve 0,1 mólos oldat-
ban, 30° C-on vizsgáltam meg.

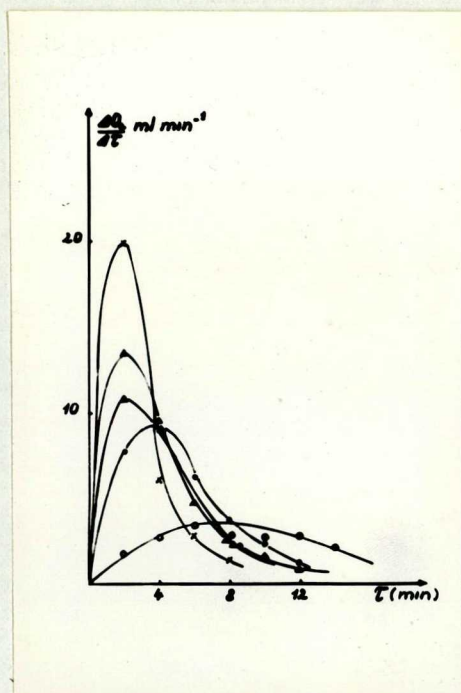
Nagyobb katalizátorkoncentrációknál, mintegy
120 $\times 10^{-5}$ M $[\text{CoAc}_2]$ -től kezdve indukciós periódust tapasztaltam, a reakció csak egy bizonyos idő után indult el.
Az ábrák felvételénél eltekintettem az indukciós periódustól, a reakció tényleges elindulását tekintettem a reakció nulla időpillanatának. Az indukciós periódus tárgyalására a következő fejezetben térek rá.

A különböző katalizátor koncentrációknál felvett kinetikai görbék a 12. ábrán, a deriválásukkal kapott sebességi görbék pedig a 13. ábrán láthatók.

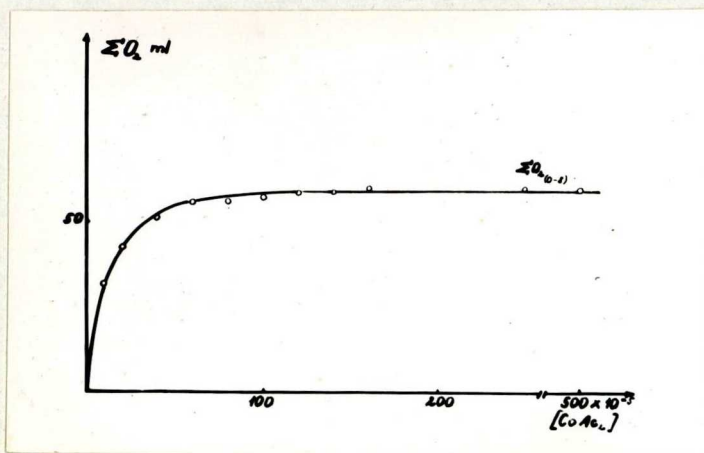


12. ábra

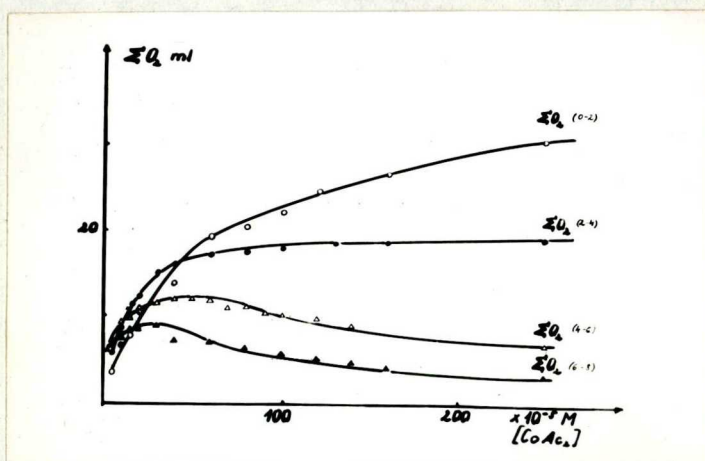
A 12. 13. ábrákból jól látható, hogy a katalizátor koncentrációjának növelésével nő a kinetikai görbék kezdeti meredeksége, egyre nagyobb a reakciósebesség is



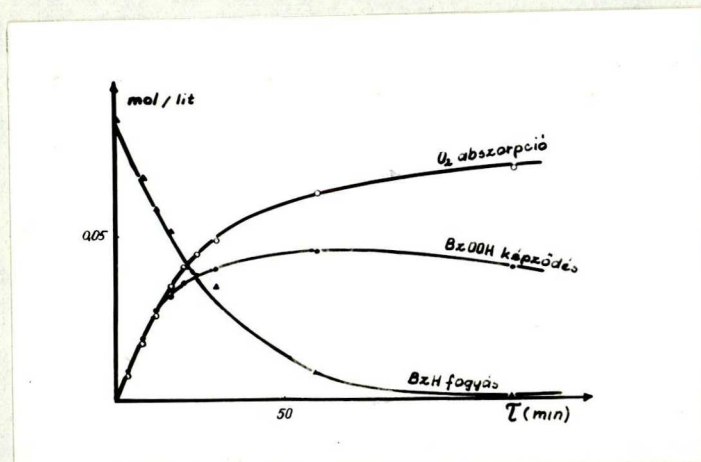
13. ábra



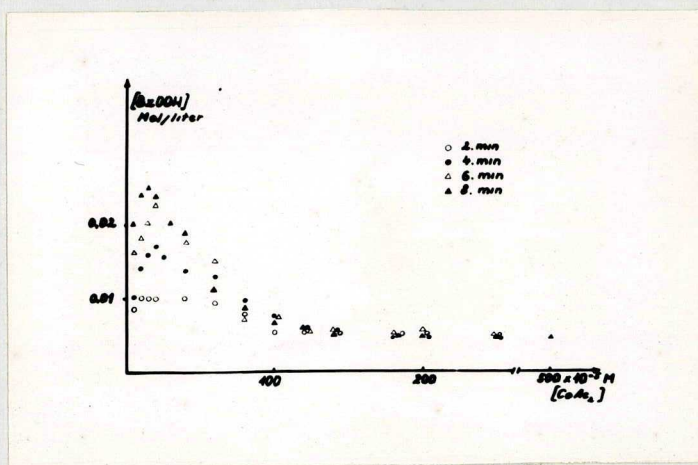
14. ábra



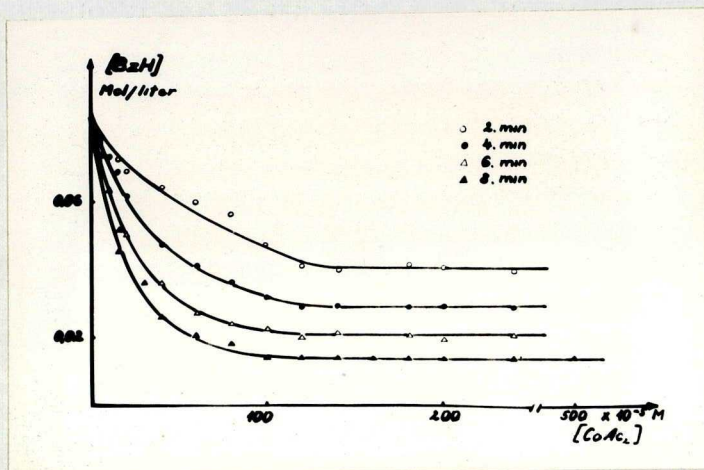
15. ábra



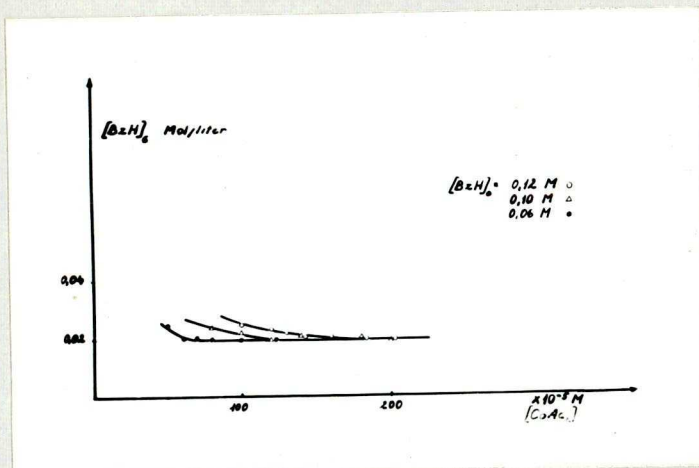
16. ábra



17. ábra



18. ábra



19. ábra

Mivel nagyobb katalizátorkoncentrációknál már a 8-10. perctől kezdve együtt futnak a kinetikai görbék /12. ábra/, célszerűnek látszott az oxidációt csupán a reakció 8. percéig tanulmányozni.

A 14. ábra a 8. percig összesen felvett oxigén mennyiségét tünteti fel a katalizátor koncentrációjának függvényében. Megközelítőleg $120 \times 10^{-5} \text{ M}$ $[\text{CoAc}_2]$ -től kezdve a 8. percig abszorbeálódott oxigén mennyisége független, az oxigén felvételének üteme azonban /15. ábra/ már nem független a katalizátor koncentrációjától.

A 16. ábra $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ $[\text{CoAc}_2]$ -nál, $[\text{BzH}]_0 = 0,1 \text{ M}$, $t = 30^\circ\text{C}$, az oxigénabszorpció kinetikai görbéje mellett a titrálással meghatározott BzH és BzOOH mennyiségét mutatja az idő függvényében. A persav és az abszorbeálódott oxigén mennyiségét mutató görbe csak a reakció ~ 10 . percéig fut együtt, azután a két görbe elválik, a $[\text{BzH}] + [\text{BzOOH}]$ összege kisebb lesz $[\text{BzH}]_0$ -nál, jelölül annak, hogy a perbenzoesav elbomlik.

Mivel az oxigénabszorpció mérésével csak kvalitatíve lehet követni a reakciót, analizissel követtem a katalizátornak a BzH jégecetes közegben történő oxidációjára kifejtett hatását.

A 17. ábrán látható a reakcióelegy persavkoncentrációja a reakció 2., 4., 6. és 8. percében, a katalizátor koncentrációjának függvényében. A 4., 6. és 8. perc-

ben a persav tartalom maximumon halad át, majd $\sim 120 \times 10^{-5}$ M CoAc_2 -től kezdve sem az időben, sem pedig a katalizátor függvényében nem változik a reakcióelegy persav tartalma.

A 18. ábra a reakció 2., 4., 6. és 8. percében a reakcióelegy maradék BzH tartalmát mutatja ismét a katalizátor koncentrációjának függvényében. Mintegy 120×10^{-5} M $[\text{CoAc}_2]$ -től kezdve a reakcióelegy benzaldehid tartalma adott katalizátor koncentrációnál változik az idő függvényében, adott időben azonban független a katalizátor koncentrációjától.

A 19. ábrából látható, hogy ha változtattam a BzH kiindulási koncentrációját, az előbbieken bemutatott határsebesség úgy változik, hogy kisebb $[\text{BzH}]_0$ -nál kisebb, nagyobb $[\text{BzH}]_0$ -nál nagyobb CoAc_2 koncentrációnál áll be.

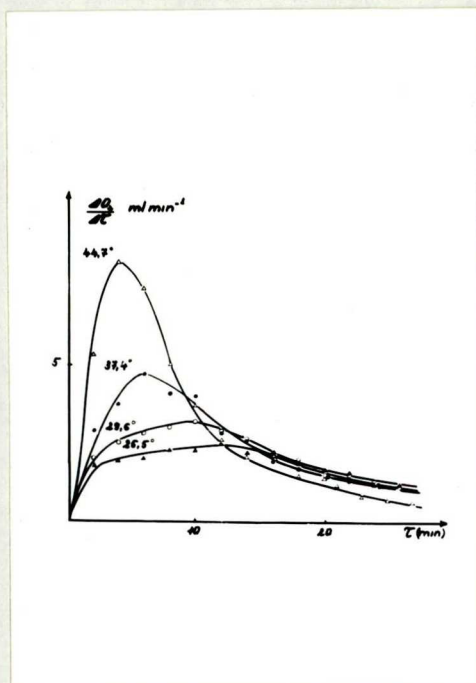
Tekintettel arra, hogy a katalizátornak az oxigénabszorpció alapján számított rendje egy adott reakciónál időben is változott, analízissel határoztam meg különböző katalizátor koncentrációknál a $\max(\Delta[\text{BzH}]/\Delta t)$ -t, és ennek ismeretében a van't HOFF-féle differenciális eljárással sikerült a CoAc_2 -ra egy reakción belül egységes rendet kapni, mely rend azonban változott a katalizátor koncentrációjának függvényében /II. táblázat/.

$[\text{CoAc}_2]$ mol/l	$n_2 / \text{CoAc}_2 /$
5-20 $\times 10^{-5}$	0,50
40-80 $\times 10^{-5}$	0,11
120-500 $\times 10^{-5}$	0,00

II. táblázat

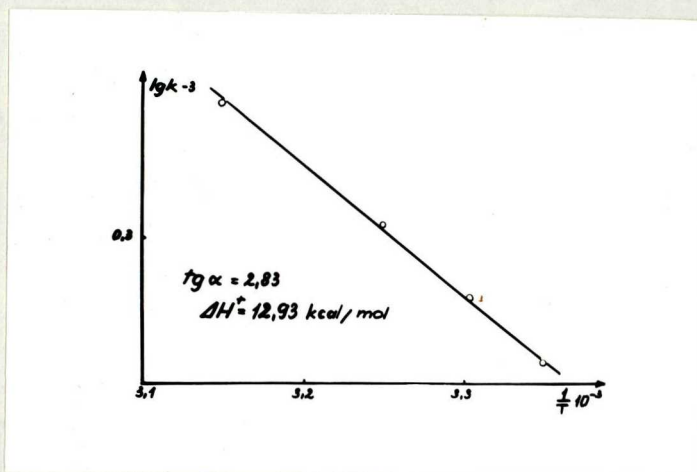
c/ A reakciósebesség függése a hőmérséklettől

A BzH CoAc_2 -tal katalizált oxidációjának hőmérséklettől való függését $25,5^\circ - 44,7^\circ \text{C}$ intervallumban vizsgáltam meg. A sebességi görbéket a 20. ábra mutatja. A hőmérséklet emelésével - az ábrából jól látszik - egyre gyorsabban játszódik le a reakció, a sebességi görbék maximumai előre tolódnak.



20. ábra

ARRHENIUS törvénye felhasználásával meghatároztam a reakció brutto aktiválási energiáját /21. ábra/,



21. ábra

ennek ismeretében az akciókonstanst, a brutto aktiválási entrópiát és a brutto aktiválási szabadentalpiát. A számított értékek a III. táblázatban láthatók.

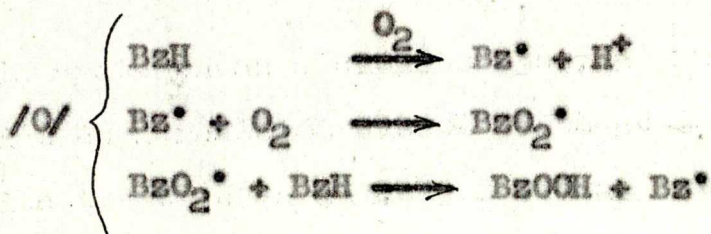
$[BzH]_0 = 0,1 \text{ M} ; [CoAc_2] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ $t = 25,5^\circ\text{C} - 44,7^\circ\text{C}$	
$\Delta H^\ddagger$	12,93 Kcal/mol
ΔA	$3,28 \times 10^7 \text{ lit/mol.sec}$
$\Delta S^\ddagger$	-24,13 cal/mol.fok
$\Delta \mu^\ddagger$	86,05 Kcal/mol

III. táblázat

A BzH JÉGBEETES KÖZEGBEN CoAc_2 -TAL KATALIZÁLT OXIDÁCIÓJÁNAK MECHANIZMUSA

Kísérleti eredményeim, valamint a BzH oxidációjára vonatkozóan az irodalomban található adatok alapján a következő mechanizmus tétélezhető fel.

A reakció alaplánc, amely termikus, valószínűleg a következő lépésekből áll/50, 51, 52, 53, 54/:



A termikus reakcióban keletkező perbenzoesav pillanatszerűen képes a Co^{2+} ionokat Co^{3+} ionokká oxidálni/54/.



Az /1/ reakcióban keletkező Co^{3+} ion képes láncot iniciálni:



BAWN és munkatársai külön méréseket is végeztek az /1/ és /2/ reakciók sebességi állandójának meghatározására és azt találták, hogy az /1/ reakció gyorsabb mint a /2/.

s mivel egymásutáni reakciókról van szó, a lassabb, tehát a /2/ lesz a sebességneghatározó./53, 54/

Sikerült azt is megállapítani a β -naftol inhibitor jelenlétében végzett mérések során, hogy az iniciálási lépés sebességi állandójára kapott érték megegyezik a külön, nitrogén atmoszférában lejátsszatott $\text{Co}^{3+} + \text{BzH}$ reakció sebességi állandójának értékével.

Ezek a kísérletek egyértelműen mutattak rá arra, hogy a /2/ reakció a tulajdonképpeni iniciálási reakció. Több szerző foglalkozott azonban azzal a kérdéssel, hogyha a katalizátort alacsonyabb vegyértékű formájában visszük be a rendszerbe, részt vesz-e így az iniciálásban, vagy pedig csak a magasabb vegyértékű állapotba való kerülése után iniciál. Néhány szerző véleménye szerint/35, 62, 63/, amelyet több kísérlettel is alátámasztottak, lehetőség van arra, hogy a kobalto ion alacsonyabb vegyértékű állapotában is láncot indíthasson:



amely reakcióban kialakul egy katalizátor-oxigén komplex, amelyben a kobalto ionnak kobalti ionná való átalakulását a szénhidrogén indukálja:



Ezzel az elgondolással jól értelmezhető az a jelenség, hogy a nagy katalizátorkoncentrációknál $\sim 120 \times 10^{-5}$ M -től kezdve/ az oxigén abszorpciójának kezdeti sebessége nagyobb, mint a benzaldehid fogyásának sebessége /15. és 18. ábra/. Amennyivel azonban több oxigént vesz fel kezdetben a rendszer, később annnyival kevesebbet abszorbeál és az összesen abszorbeálódott oxigén mennyisége változatlan ebben a katalizátorkoncentráció tartományban.

A /2/ reakcióban keletkező Co^{3+} ion a perbenzoesavval is reagálhat:



Ez a reakció azonban kis katalizátorkoncentrációknál elhanyagolható, t.i. sebessége lényegesen kisebb az /1/ és /2/ lépések sebességénél.

A /2/ és /3/ reakcióban keletkező gyökök további reakcióit illetően elvileg számos lehetőség van, a legvalószínűbb lépések azonban a következők lehetnek:



Tekintettel a $\text{BzO}_2^{\bullet}$ gyökök nagy reakcióképességére, rekombináció útján történő letörésükkel is számolni kell:



Az /1-6/ lépésekben szereplő gyökökre a kvázistacionárius gyökkoncentráció BODENSTEIN-SZEMENOV-féle feltevélet alkalmazva, a következő sebességi egyenletet kapjuk:

$$w = \frac{k_5 k_3^{1/2}}{k_6^{1/2}} [BzH]^{3/2} [Co^{3+}]^{1/2} \quad /1/$$

Az előzők során bemutatott kísérleti eredmények azonban arra mutatnak, hogy a $CoAc_2$ katalizátor részrendje csak az $5-20 \times 10^{-5}$ M intervallumban 0,5 ; tehát első megközelítésben ez a mechanizmus csak ebben a katalizátorkoncentráció-intervallumban érvényes. Másrészt az előbb felírt hat elemi lépésből megfelelő matematikai átalakítással, ismét felhasználva a kvázistacionárius gyökkoncentráció BODENSTEIN-SZEMENOV-féle elvét, olyan lineáris összefüggést kapunk, amelyben csak $[BzH]$, $[BzOOH]$ és $[Co^{2+}]_0$ van, azaz olyan mennyiségek, amelyek ismertek. /17. és 18. ábra/.

Az átalakítás során a következő egyszerűsítéseket alkalmaztam:

$$\frac{k_4 k_2^{1/2}}{2k_6^{1/2}} = K_1, \quad \frac{k_4 k_5^{1/2}}{2k_6^{1/2}} = K_2 \quad \text{és}$$

$$\frac{K_1}{k_5} = K_1', \quad \frac{K_2}{k_5} = K_2'$$



Feltételeztem továbbá, hogy

$$[\text{Co}^{2+}] + [\text{Co}^{3+}] = [\text{Co}^{2+}]_0,$$

valamint ebből:

$$[\text{Co}^{2+}] = [\text{Co}^{2+}]_0 - [\text{Co}^{3+}]$$

továbbá az irodalomban található adatok alapján fel lehet tételezni, hogy^{/24/}:

$$[\text{Co}^{3+}] \sim [\text{Co}^{2+}]_0,$$

így a következő lineáris összefüggést kaptam:

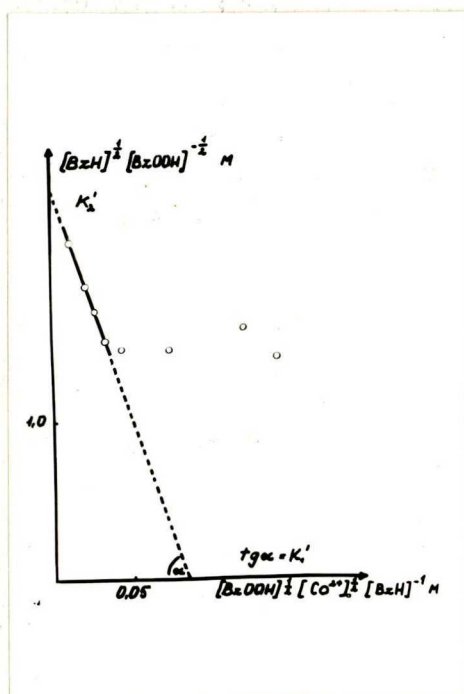
$$K_1' \frac{[\text{BzH}]^{1/2}}{[\text{BzOOH}]^{1/2}} + K_2' \sim \frac{[\text{BzOOH}]^{1/2}}{[\text{BzH}]} [\text{Co}^{2+}]_0 \quad /II/$$

Amennyiben a mechanizmus megközelítőleg helyes, a 17. és 18. ábra adatait felhasználva olyan egyenest kell kapnunk a /II/ összefüggés ábrázolása során, amely az ordinátából K_2' -t metsz le, iránytangense pedig K_1' .

A reakció különböző időpillanataiban meghatározott $[\text{BzH}]$, $[\text{BzOOH}]$, valamint a megfelelő $[\text{Co}^{2+}]_0$ értékeket behelyettesítve a /II/ egyenletbe /a 22. ábrán csak az azonos időhöz tartozó értékek láthatók/, igen jó egyezést találtam a K_1' és K_2' értékekre.

A 22. ábrából jól látszik, hogy csak kezdetben esnek a pontok egy egyenesre, és ez éppen az $5-20 \times 10^{-5} \text{ M}$ $[\text{CoAc}_2]$ tartomány. Tehát a kísérleti eredményekkel össz-

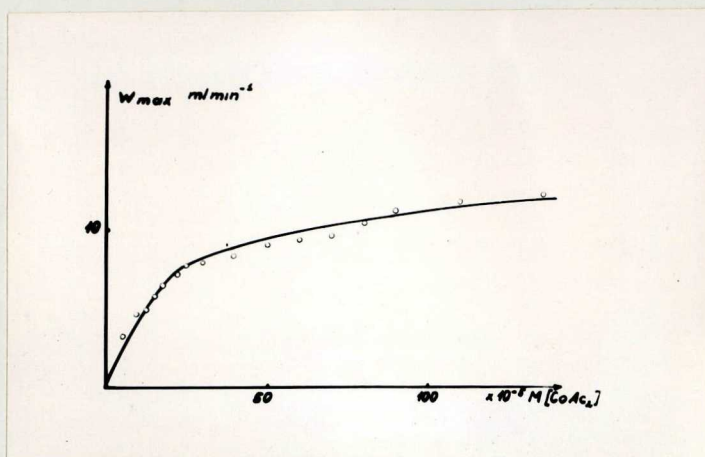
hangban ismét azt kaptuk, hogy $\sim 20 \times 10^{-5}$ M CoAc_2 -nál nagyobb koncentrációkban nem érvényes az /I/ sebességi egyenlet.



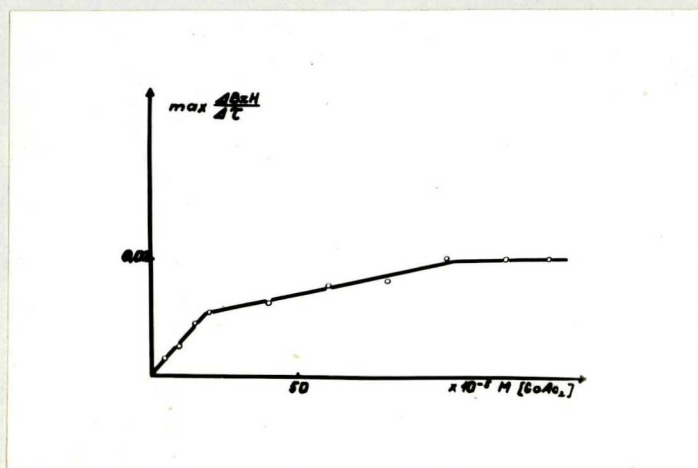
22. ábra

Felmerül a kérdés, hogy az előbb javasolt mechanizmus miért csak ebben a katalizátorkoncentráció tartományban érvényes, valamint a nagyobb katalizátorkoncentrációknál hogyan alakul a mechanizmus.

Amennyiben a katalizátor hatása abban áll, hogy egy adott láncreakció sebességét azáltal befolyásolja, hogy az iniciáló lépésben termeli a láncfolytatáshoz szükséges gyököket, akkor várható összefüggés a katalizátorkoncentráció és a reakció maximális sebessége között.



23. ábra



24. ábra

A 23. és 24. ábrán az oxigénabszorpció, valamint a BzH analitikailag meghatározott elhasználódásának alapján számított maximális sebességek értékeit tüntettem fel a katalizátor koncentrációjának függvényében. Mindkét görbén van fordulópont és ez éppen a $\sim 20 \times 10^{-5} \text{ M}$ CoAc_2 koncentrációnál van. Nyilvánvaló, hogy a katalizátor

koncentrációjának növelésével a /2/ reakcióban a Co^{3+} ionok számát növeljük, ezzel pedig arányosan kellene nőni a $\max \frac{\Delta[\text{BzH}]}{\Delta t}$ -nak, amennyiben valamennyi Co^{3+} ion az iniciálásban vesz részt. A törés, valamint a katalizátor részrendjének csökkenése /II. táblázat/ arra mutat, hogy a Co^{3+} ionok már nemcsak a /2/, hanem valamilyen más reakcióban is döntően résztvesznek.

A 17. ábrán a reakcióelegy persav tartalma szintén a $\sim 20 \times 10^{-5}$ M CoAc_2 tartományban ér el maximumot, azután csökken a persav koncentrációja és ebben kétségtelenül szerepe van a /3/ reakciónak.

A 17. ábrából az is látható, hogy a $[\text{BzOOH}]$ - $[\text{CoAc}_2]$ görbe a 2. percben nem ír le maximumot. Ez azzal lehet összefüggésben, hogy a kezdeti persav tartalom az /1/ reakcióra fordítódik.

Tehát jégecetes közegben a BzH CoAc_2 -tal katalizált oxidációját az $\sim 5-20 \times 10^{-5}$ M katalizátor tartományban jól leírja az /I/ sebességi egyenlet. Nagyobb katalizátorkoncentrációknál azonban feltétlenül számolni kell a /3/ reakcióval, nemcsak a Co^{3+} ionok számának növekedése miatt, hanem azért is, mert a katalizátor koncentrációjának növelésével egyre gyorsabb a reakció /12-. ábra/, erőteljesebben fogy a benzaldehid és így a megváltozott koncentráció viszonyok is a /3/ reakciónak kedveznek.

Igen nagy katalizátorkoncentrációnál, mintegy 120×10^{-5} M-től kezdve azt tapasztaltam, hogy a reakciósebesség független a katalizátor koncentrációjától, a reakció határsebességet ér el, ahol

$$\frac{d[BzH]}{d[Kat]} = 0 \text{ és } \frac{d[BzOOH]}{d\tau} = 0$$

x x x

A szerves anyagok átmeneti fémekkel katalizált folyadékfázisú oxidációjánál gyakran tapasztalták, hogy az oxidáció sebessége egy kritikus katalizátorkoncentrációnál konstans értéket ér el. Ennek a jelenségnek az értelmezésére több elméletet állítottak fel.

TOBOLSKY elmélete szerint^{/56/} az oxidáció határsebessége akkor lép fel, amikor a hidroperoxid képződésének sebessége egyenlő lesz a katalizátor által előidézett szabad gyökökre történő elbomlásának sebességével.

Egy másik elképzelés szerint^{/30, 57/} a szerves savak fémsói szénhidrogénis közegben micellákká asszociálódhatnak. Ha a fémsók koncentrációja egy kritikus micellakoncentrációt ér el, a katalizátor koncentrációját tovább növelve nem a katalizátor mennyisége növekszik valószínűságon, hanem a már meglévő micellák nőnek tovább és újabbak keletkeznek, és ez az az járhat, hogy az oxidáció

sebessége egy maximális értéket ér el.

GEORGE^{/58/} a határsebességet azzal magyarázza, hogy a katalizátor a láncletörésben is résztvesz. A reakció határsebességére a következő összefüggést állította fel:

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

ahol

- a iniciálási sebesség
- b láncletörő sebesség
- d egységnyi katalizátorkoncentrációra számított iniciálási sebesség
- e egységnyi katalizátorkoncentrációra számított láncletörő sebesség
- m a katalizátor koncentrációja
- p a láncfolytatás sebessége

Ha dm és $em \gg a$ és b , akkor a és b hatása elhanyagolható dm és em hatásához képest és a sebesség

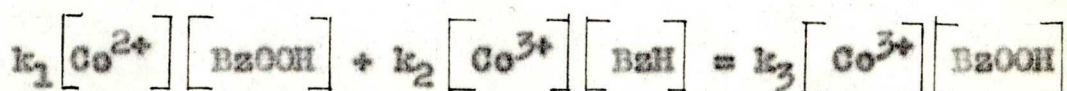
$$R_m \sim \frac{d}{e} p$$

Ezek az elgondolások bizonyos körülmények között elég jól értelmezik a határsebesség jelenségét, kísérleti alátámasztást azonban csak TOBOLSKY elmélete nyert^{/28, 55/}.

x x x

A BzH jégecetes közegében CoAc_2 -tal katalizált oxidációjánál fellépő határsebesség mindhárom elmélettel megközelíthető.

Ha a Co^{3+} ionok keletkezésének és elbomlásának s sebessége egyenlő:



és ha feltételezzük, hogy $w_1 \gg w_2$ /53, 54/,

$$\frac{k_1}{k_3} = \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}$$

akkor a kapott összefüggés TOBOLSKY szerint biztosítja a persav képződése és a katalizátoron való elbomlása sebességének egyenlőségét - ami pedig a határsebességhez vezet.

Rendszerünk azonban oly összetett, hogy a problémának csupán kinetikai megközelítése nem kielégítő. A határsebesség más oldalról való megközelítéséhez elengedhetetlen az indukciós periódus kérdésének vizsgálata.

2/ Az indukciós periódus

Az indukciós periódus alatt jól észrevehető színváltozás következik be a reakcióelegyen. A rózsaszínű kobalto ion a benzaldehid és a katalizátor jégecetes oldatának összeöntése után barna lesz, ami kétségtelenül a

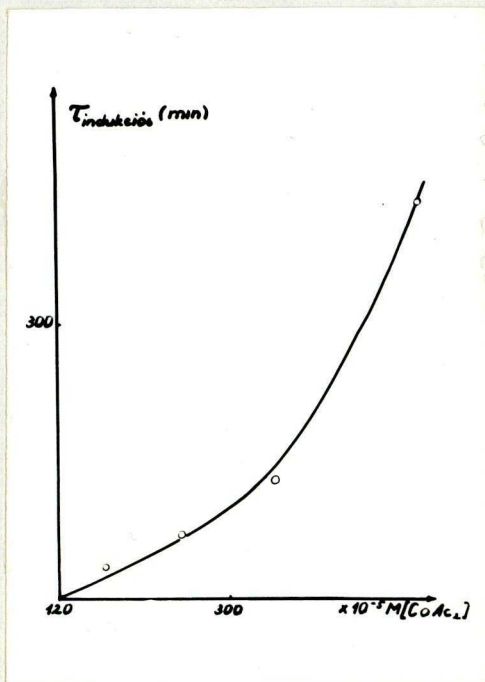
kobalto-kobalti ion együttes jelenlétének tulajdonítható, majd fokozatosan zöld színű lesz a reakcióelegy, a zöld szín pedig a kobalti ionra mutat^{53, 54/}. A színváltozással egy időben oxigén is abszorbeálódik, azonban csak rendkívül kis mértékben, és az oxigénabszorpció csak akkor nő meg jelentősen, ha a reakcióelegy igen intenzíven zöld színű lesz, azaz amikor a kobalto ionok nagy része kobalti alakban van jelen. Az indukciós periódus alatt abszorbeálódott oxigén mennyisége - kísérleti tapasztalataim szerint - nő a katalizátor koncentrációjának emelésével.

a/ Az indukciós periódus a katalizátor koncentrációjának függvényében

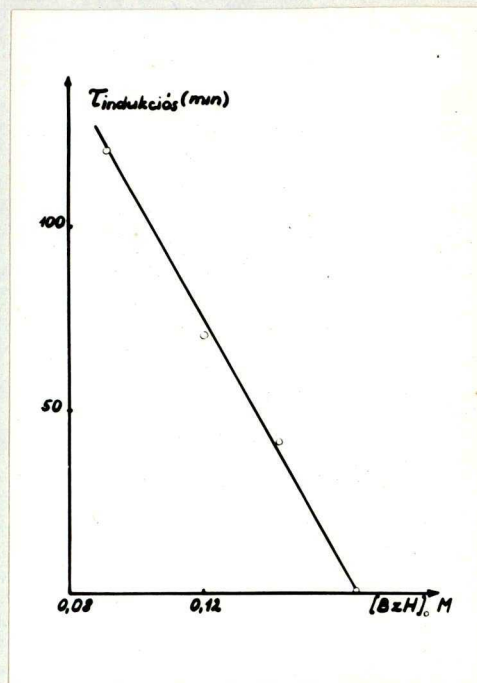
A CoAc_2 koncentrációja és az indukciós periódus ideje közötti összefüggést a IV. táblázat, valamint a 25. ábra mutatja.

$[\text{CoAc}_2]$ mol/l	$[\text{BzH}_6]$ mol/l	$t^\circ \text{C}$	Ind.per.átl. /perc/
120×10^{-5}	0,1	30	---
130×10^{-5}	0,1	30	1
150×10^{-5}	0,1	30	3
170×10^{-5}	0,1	30	37
250×10^{-5}	0,1	30	70
350×10^{-5}	0,1	30	122
500×10^{-5}	0,1	30	360

IV. táblázat



25. ábra



26. ábra

A katalizátor koncentrációjának növelésével nő az indukciós periódus időtartama és ez a növekedés a lineárisnál magasabb hatvány szerint megy végbe /25. ábra/.

b/ Az indukciós periódus a benzaldehid kiindulási koncentrációjának függvényében

A $[BzH]_0$ és az indukciós periódus időtartama közötti összefüggést az V. táblázat és a 26. ábra tünteti fel. Az indukciós periódus időtartama a $[BzH]_0$ növelésével lineárisan csökken.

$[BzH_6]$ mol/l	$[CoAc_2]$ mol/l	$t^\circ C$	Ind.per. átl. /perc/
0,10	350×10^{-5}	30	122
0,12	350×10^{-5}	30	70
0,14	350×10^{-5}	30	43
0,16	350×10^{-5}	30	-

V. táblázat

c/ Az indukciós periódus a hőmérséklet
függvényében

Az indukciós periódus ideje és a hőmérséklet közötti összefüggés a VI. táblázatban látható.

$[BzH_6]$ mol/l	$[CoAc_2]$ mol/l	$t^\circ C$	Ind.per. átl. /perc/
0,1	120×10^{-5}	30	—
0,1	130×10^{-5}	30	1
0,1	50×10^{-5}	20	—
0,1	60×10^{-5}	20	180

VI. táblázat

A hőmérséklet csökkenésével már kisebb katalizátor-koncentrációnál fellép az indukciós periódus.

d/ Az oldószercseré hatása az indukciós periódus idejére

A CoAc_2 nem oldódik apoláros oldószerben, jégecetes törzssoldata $/2,5 \times 10^{-2} \text{ M}/$ azonban hígítható apoláros oldószerekkel. A VII. táblázat a benzol és a széntetralorid hatására az indukciós periódus idejében bekövetkező változást tünteti fel.

$[\text{CoAc}_2]$ mol/l	$[\text{BzH}_6]$ mol/l	$t^\circ \text{ C}$	jégecet: benzol	Ind.per. átl. /perc/	jégecet széntetralorid	Ind.per. átl. /perc/
250×10^{-5}	0,1	30	1 : 0	70	1 : 0	70
250×10^{-5}	0,1	30	1 : 10	6	1 : 10	—
350×10^{-5}	0,1	30	1 : 0	122	1 : 0	122
350×10^{-5}	0,1	30	1 : 6	54	1 : 6	—

VII. táblázat

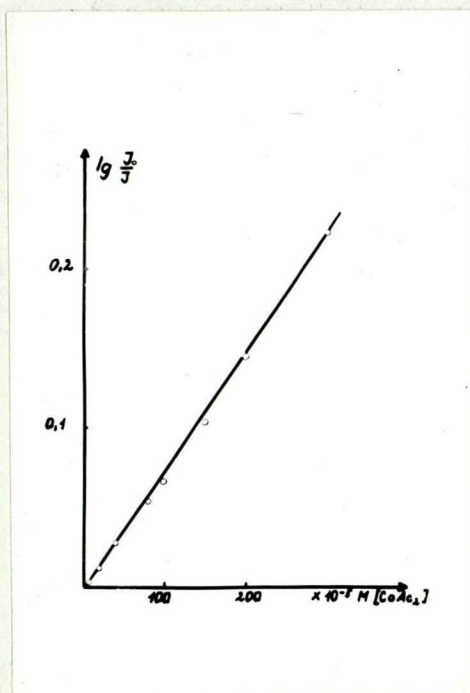
A táblázatból jól látható, hogy ha a jégecet-benzol, jégecet-széntetralorid arány a benzol, illetve széntetralorid javára nő, az indukciós periódus ideje mindkét esetben, de a széntetralorid jelenlétében erőteljesebben csökken.

e/ A CoAc_2 katalizátor jégecetes oldatának természete

Spektroszkópiai vizsgálatok. A BEER-törvény érvényességét Beckmann spektrofotométer segítségével tanul-

mányoztam $d=5$ cm, $t=25^{\circ}$ C .

Az irodalomban található adatokkal összhangban /59/ azt tapasztaltam, hogy 524 m μ -nál /ahol a CoAc_2 jégecetes oldata abszorpciós sávjának maximuma van/, $5-500 \times 10^5$ M katalizátorkoncentráció intervallumban a katalizátor jégecetes oldata követi a BEER-törvényt /27. ábra/.

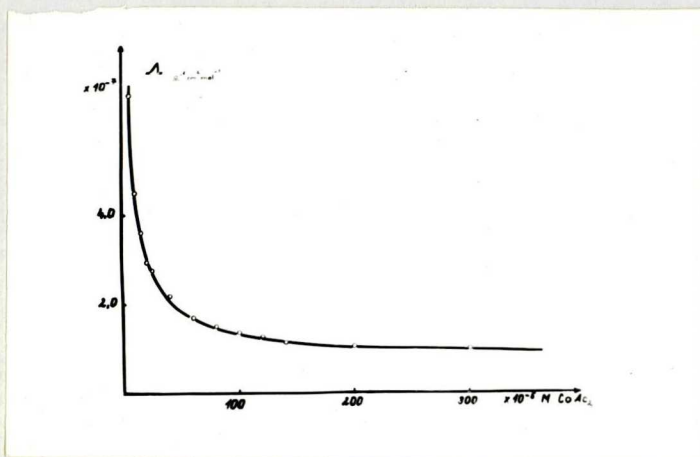


27. ábra

Elektrokémiai vizsgálatok. Az ekvivalens vezetőképesség változását a katalizátor koncentrációjának függvényében 25° C-on a 28. ábra mutatja. A Λ a $\sqrt{[\text{CoAc}_2]}$ függvényében is a 28. ábrán látható menetet mutatja, ami

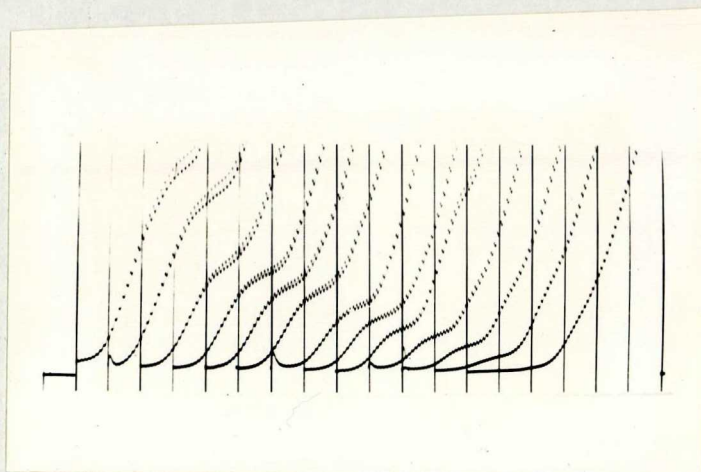
kétségtelen bizonyítéka annak, hogy a katalizátor jégecetes oldata gyenge elektrolitként viselkedik. Ezt a tulajdonságát - kísérleti eredményeim szerint - vizes oldatban is megtartja.

Az ekvivalens vezetőképességnek a koncentráció függvényében való változása arra mutat, hogy a koncentráció növelésével a molekulák szerkezetében valamilyen változás következik be.



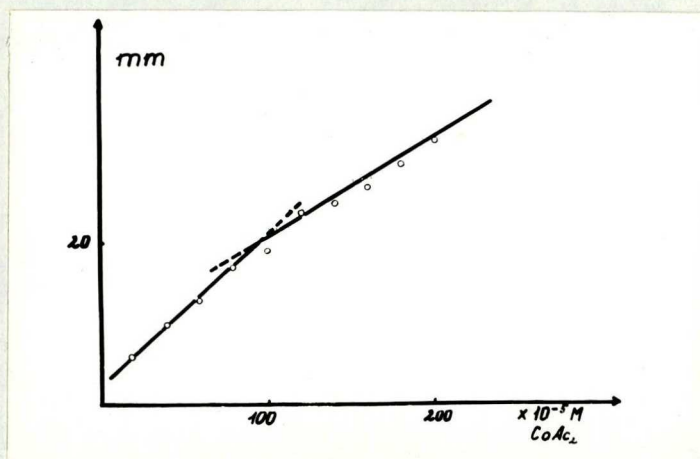
28. ábra

Polarografikus vizsgálatok. Az LP55 típusu polarográfával, fonók higanyelektróddal szemben, -1 V-tól, $E=1/100$, $h=80$ cm-nél, 0,5 n-os NaAc-et tartalmazó jégecetben, 40, 35, 20, 18, 16, 14, 12, 10, 8, 6, 4, 2×10^{-4} M CoAc_2 -nél felvett polarogramok a 29. ábrán láthatók.



29. ábra

A polarogramok lépcsőmagasságát a CoAc_2 koncentrációjának függvényében a 30. ábra mutatja.



30. ábra

Ismeretes, hogy

$$i_d = k'' h^{1/2}$$

ahol

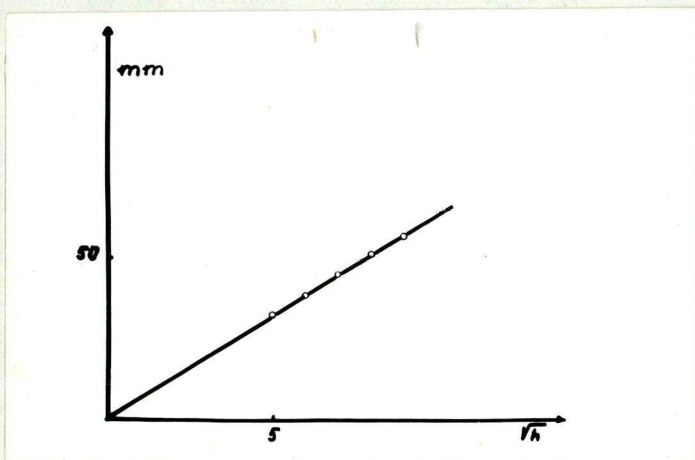
i_d a diffúziós áram

k'' konstans

h a higanyoszlop magassága

azaz a diffúziós áram erőssége, illetőleg a polarográfiás lépcsők magassága arányos a higanyoszlop magasságának négyzetgyökével.

Amennyiben a 29. ábrán látható polarogramok lépcsői diffúziós jellegűek, ez a feltétel teljesül /31. ábra/, és ennek alapján a lépcsőmagasság - katalizátorkoncentráció összefüggést az alábbi módon lehet értelmezni.



31. ábra

Az ILKOVIC[✓]-egyenlet értelmében:

$$i_d = 0,627 \cdot n \cdot F \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$$

ahol

i_d a diffúziós áram

n az elektródfolyamatban résztvevő elektronok száma

F Faraday-féle szám

c a koncentráció /mol/ml/

D diffúzióállandó /cm²/sec/

m a higany kifolyási sebessége /mg/sec/

t a csepegési idő /sec/

Tehát a fenti egyenletből látható, hogy diffúziós áram esetén a lépcsőmagasság a koncentráció lineáris függvénye. Ezen összefüggésnek széles koncentráció intervallumban érvényben kell lenni. A 30. ábrából látható, hogy a mérési pontok két különböző meredekségű egyenesre esnek. Tekintettel arra, hogy a kísérletek során az ILKOVIC[✓]-egyenletben szereplő mennyiségek a koncentráció kivételével állandóak voltak, a mérési adatoknak egy egyenesre kellene esniük. A $\sim 1 \times 10^{-3}$ M [CoAc₂]-nál megváltozik az egyenes meredeksége, és ez a változás csak úgy értelmezhető, ha a koncentráció mellett a depolarizációs folyamatban résztvevő ion diffúziós állandója is megváltozik. Azaz ettől a katalizátorkoncentrációtól kezdve változás következik be az oldat szerkezetében, és a csepegő higanyelektrod felületén egy megváltozott diffúzióállandóju depolari-

zátor - feltehetően polimer - redukálódik.

AZ INDUKCIÓS PERIÓDUS ÉRTELMEZÉSE

Kísérleti tapasztalataim alapján a következőképpen értelmezhető az indukciós periódus. A reakció alaplánc /0/ kialakulásának, amely termikus, nincs akadálya, erre mutat az indukciós periódus alatti oxigénabszorpció, valamint a fokozatos színváltozás /rózsaszín $\longrightarrow$ barna $\longrightarrow$ zöld/, amely az /1/ reakció eredménye. Tehát a Co^{3+} ion, ha lassan is, de képződik. A tulajdonképpeni iniciálási reakció a Co^{3+} és a BzH között megy végbe /2/, feltételezhető tehát, hogy ez a reakció gátolt. Ezt az a tapasztalat is alátámasztja, hogy a reakcióelegy színe az indukciós periódus megszűnése előtt hosszabb időn keresztül zöld. /Megjegyzendő, hogy olyan katalizátor koncentrációknál - $\ll 120 \times 10^{-5} \text{ M}$ -, ahol nem volt indukciós periódus, a reakcióelegy megzöldülése pillanatszerű volt és egybeesett a reakció elindulásával.

A /2/ reakció gátolt volta jól értelmezhető azzal az elgondolással /31, 35/, hogy a kobalto ionok párosítatlan elektronjuk révén/a Co atomban az N héjon az elektron-eloszlás: d^7s^2 /, a szabad gyökökkel poláros kötést képesek létrehozni, és ez a reakció a szabad gyökök megsemmisülésé-

vel jár. Így a kobalto ion képes, egyrészt a termikus reakcióban /0/ keletkező gyököket /ezáltal az /1/ reakció nagyon lassuvá válhat/, másrészt a lassan képződő kobalti ionok által a /2/ reakcióban termelődő és a láncot továbbvihető gyököket elfogni. Mivel azonban $w_1 \gg w_2$, a kobalto ionok lassan kobalti ionokká alakulnak.

Ez az elgondolás összhangban van az a/ és b/ pontok alatt írottakkal: minél nagyobb a katalizátor koncentrációja, annál több idő kell a kobalto ionok kobalti ionokká való átalakulásához, a benzaldehid kiindulási koncentrációjának növelésével pedig megnő az alapreakció /0/ és ezzel az /1/ reakció sebessége is, a $\text{Co}^{2+} \longrightarrow \text{Co}^{3+}$ átalakulás gyorsabb, az indukciós periódus pedig rövidebb lesz.

A megoldás azonban nem ilyen egyszerű. Csak formálkinetikai alapon az indukciós periódus sem értelmezhető. Feltétlenül számolni kell más tényezőkkel is pl. azzal, hogy az ecetsav molekulák a jégcetben dimereket képeznek^{/61/}. Erre mutat az az ismert tény is, hogy a jégcetnek viszonylag rendkívül kicsiny a dielektromos állandója $\epsilon = 6,5$,^{/42/}. A CoAc_2 molekulák szilárd állapotban dimer alakban vannak jelen, azonban SUTCLIFFE és munkatársai vizsgálatai szerint^{/59, 61/} ezt a dimer formát jégcetes oldatukban is megtartják, sőt polimereket képeznek.

SUTCLIFFE megállapításával összhangban vannak azon kísérleti eredményeim, amelyek szerint a CoAc_2 jégcetes

oldatának ekvivalens vezetőképessége kis koncentrációknál rohamosan, majd alig csökken /28. ábra/. A különböző CoAc_2 koncentrációknál jégecetes, NaAc -os oldatban felvett polarogramok lépcsőmagassága pedig egy törésponton át változik lineárisan a CoAc_2 koncentrációjának függvényében. Nem vizes oldatokban ugyanis a dielektromos állandó kicsi volta következtében a koncentráció növekedtével nemcsak a kémiai erők által összetartott nem disszociált molekulák keletkeznek, hanem az elektrosztatikus erők által összetartott ionkomplexumok is létrejönnek, amelyek több iont is tartalmaznak.

Az a tény, hogy az indukciós periódust a $\sim 120 \times 10^{-5} \text{ M} [\text{CoAc}_2]$ -tól tapasztaltam, valamint az a tény, hogy ettől a koncentráció tartománytól kezdve a Δ alig változik, és hogy a polarogramok lépcsőmagasságát a CoAc_2 koncentrációjának függvényében mutató egyenesnek is ebben a katalizátor tartományban van töréspontja, egyértelműen mutat rá arra, hogy a katalizátornak ettől a koncentrációjától kezdve a molekuláris állapotában bekövetkezett változásával kell számolnunk.

Ennek ismeretében az indukciós periódus más oldalról is értelmezhető.

Nyilvánvaló, hogy a termikus reakcióban keletkező persav és a kobalto ion közötti elektronátadás akkor sem egyszerű, ha a katalizátor feltehetően többnyire monomer alakban van jelen, mert ehhez a persavnak a koordinált

csoportok egyikét helyettesítve be kell lépnie a fém koordinációs héjába, ha pedig a katalizátormolekulák asszociálva vannak, még nehezebbé válhat a kobalto ion és a persav közötti elektronátadás. A katalizátor polimer formája miatt tehát egyrészt az /1/ reakció lassu, másrészt viszont a keletkező kobalti ionokat a kobalto ionok visszatarthatják a /2/ reakciótól, feltehetően egy változó vegyértékű ionokat tartalmazó polimer formájában, s mindaddig amíg elegendő számú kobalti ion nincs jelen /több mint amennyit a kobalto ionok visszatarthatnának/, a reakció nem indul el.

Ez összhangban van az előbb leírt kísérleti eredményekkel, az indukciós periódus $[CoAc_2]$, $[BzH]_0$, t függésével, és az oldószer hatása is. Ez utóbbi értelmezésére a 3. fejezetben térek rá.

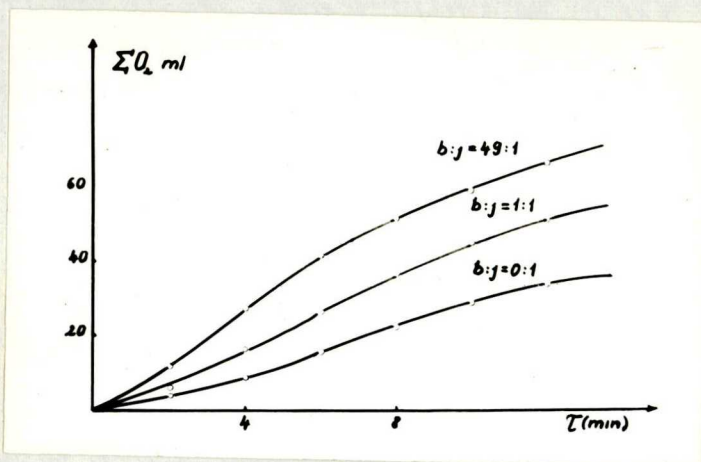
x x x

Ezzel az elgondolással a $CoAc_2$ katalizátor jégecetes oldatában, a katalizátor molekuláris állapotában bekövetkező változásával a határsebesség is értelmezhető. A határsebesség ugyanis éppen abban a katalizátorkonzentráció tartományban lép fel, ahol a katalizátor valószínűleg polimer formában van jelen, és a $CoAc_2$ koncentrációjának növelése csupán a polimerek növekedésével jár, és így amennyiben a katalizátor mint polimer lép reak-

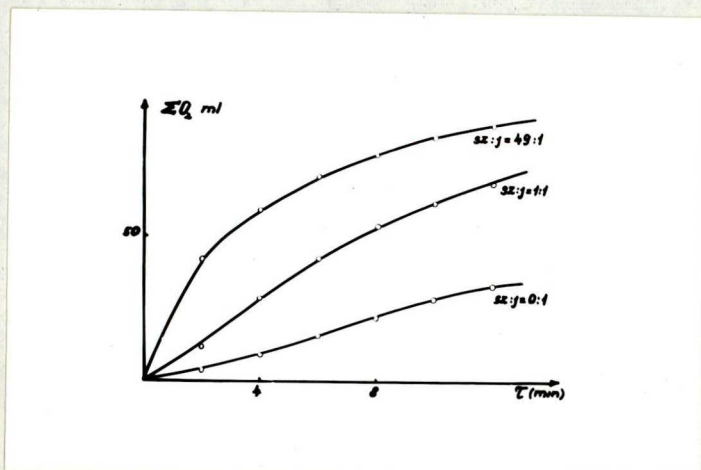
cióba, a reakció sebessége valóban független lehet a katalizátor koncentrációjától.

3/ Oldószerhatás

Oldószerhatást 30°C -on, $5 \times 10^{-5}\text{ M}$ $[\text{CoAc}_2]$ -nál, a $[\text{BzH}]_0$ -ra nézve $0,1\text{ M}$ -os oldatban vizsgáltam. A 32. és 33. ábrák a különböző arányu, 50 ml jégacet-benzol, illetve jégacet-széntetraklorid oldószerkeverégekben lejátszatott reakciók kinetikai görbéit mutatják.



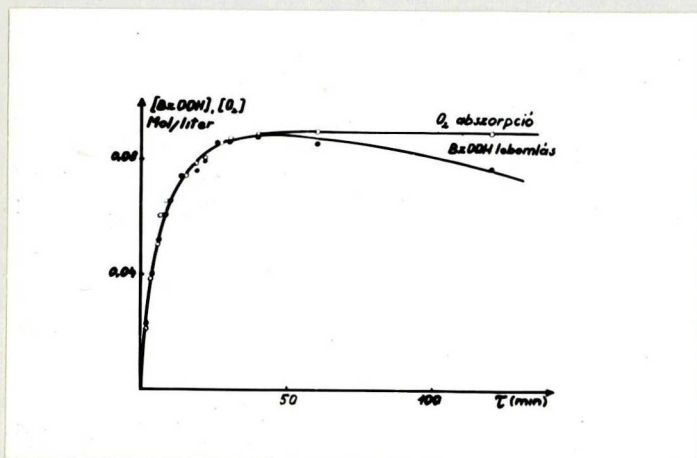
32. ábra



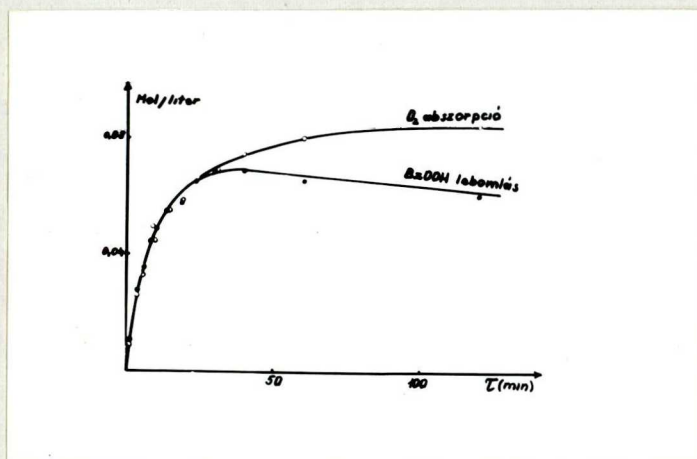
33. ábra

Az ábrákból jól látszik, hogy minél nagyobb az oldószerelegyen az apoláros rész aránya, annál meredekebben indulnak a kinetikai görbék, annál gyorsabb a reakció.

Az abszorbeálódott oxigén és a reakcióelegy persav tartalma közötti összefüggést a jégecet-benzol, illetve széntetrakloridra 1:49 arányú oldószerelegyen a 34. és 35. ábrák mutatják.

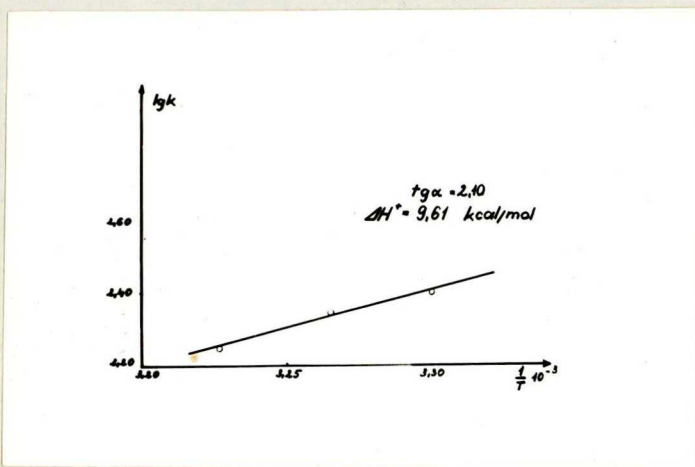


34. ábra

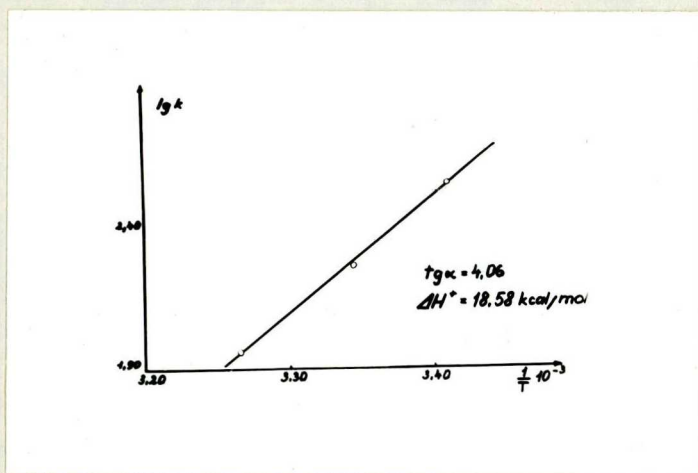


35. ábra

Összehasonlítva a 34. és 35. ábrákat a 16. ábrával, az látható, hogy a persav apoláros közegben sokkal stabilabb, és ez összhangban van azzal az ismert ténnyel, hogy a persav bomlását sav is katalizálja.



36. ábra



37. ábra

A 36. és 37. ábrákon a jégacet-benzol és jégacet-széntetrakloridra nézve ugyancsak 1:49 arányu oldószer-elegyben, $25,5^{\circ} - 44,7^{\circ} \text{ C}$ hőmérsékletintervallumban számított aktiválási energiák láthatók.

A tiszta jégacetben, valamint az 1:49 arányu jégacet-benzol, illetőleg jégacet-széntetraklorid oldószer-elegyben, $5 \times 10^{-5} \text{ M} [\text{CoAc}_2]$ -nál a benzaldehidre nézve $0,1 \text{ M}$ oldatban $25,5^{\circ} - 44,7^{\circ} \text{ C}$ hőmérsékletintervallumban mért és számított $\Delta H^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$, A /akciókonstans/ és $\Delta \mu^{\ddagger}$ értékek a VIII. táblázatban láthatók.

jégacet	jégacet: benzol /1:49/	jégacet: széntetra- klorid /1:49/
$\Delta H^{\ddagger}$ Kcal/mol 12,93	9,61	18,58
A lit/mol sec $3,28 \times 10^7$	$3,37 \times 10^4$	$2,04 \times 10^{11}$
$\Delta S^{\ddagger}$ cal/fok mol -24,13	-37,90	-6,70
$\Delta \mu^{\ddagger}_{30^{\circ}\text{C}}$ Kcal/mol 86,05	21,09	20,69

VIII. táblázat

AZ OLDÓSZERHATÁS ÉRTÉLMÉZÉSE

Ismert tény, hogy jégecetes közegben:

- a/ az aldehidek általában, így a benzaldehid is, dimereket képeznek,
- b/ a benzaldehidnek a reakció szempontjából aktív része - az oxo-csoport - erőteljesen szolvatált,
- c/ a CoAc_2 katalizátor poláros molekulái is jól szolvatáltak,
- d/ az ionreakció döntő szerepet játszik, s mivel a szolvatáció miatt kicsiny a kobalto ionokhoz való hozzáférhetőség, az ionreakció viszonylag nehezen megy végbe,

valamint ismeretes az is, hogy apoláros közegben:

- a/ a benzaldehid nem képez dimereket,
- b/ a benzaldehidnek a reakció szempontjából inaktív, apoláros része a szolvatáltabb, az oxo-csoport szabadabb,
- c/ a CoAc_2 katalizátor poláros molekulái nincsenek szolvatálva, nagyobb lesz a hozzájuk férhetőség,
- d/ a gyökreakció, nevezetesen a termikus alapreakció /0/ nagyobb szerepet játszik, mint poláros közegben.

Igy érthető az a kísérleti eredmény, hogy ha a reakciónk oldószerelegyében nő az apoláros rész aránya,

nő a reakciósebesség is. Erre mutatnak a VIII. táblázatban található $\Delta\mu^x$ értékek is. Ezek összhangban vannak azzal a kísérleti tapasztalattal, hogy a benzolos közegben gyorsabban megy a reakció, mint jégecetes közegben $\Delta\mu^x$ kisebb/ de a széntetrakloridos közegben mért reakciósebesség még a benzolosénál is nagyobb $\Delta\mu^x$ még kisebb/. Azonban a széntetrakloridos elegyben mért aktiválási energia még a jégecetes közegben mért aktiválási energiánál is nagyobb, jól lehet a reakció sokkal gyorsabban megy. Tekintettel arra, hogy ez az aktiválási energia bruttó, számolni lehet azzal, hogy az adott körülmények között az oldószer is aktivan résztvesz a reakcióban. Ezt alátámasztja NYESZMENJANOV-nak és FREIDLINA-nak^{/21/} az a megállapítása, hogy a széntetraklorid az olefinekkel gyökös reakció révén úgynevezett "telomer"-eket képez. A telomerizáció a polimerizációnak az a fajtája, melynek során az összekapcsolódó molekulák egyike két gyökre hasadva a szénlánc további atomjaihoz kapcsolódik.

A széntetraklorid tehát résztvesz a gyökös reakcióban, elősegíti azt.

Az oldószerhatás az eddig elmondottak alapján- az indukciós periódusnak a katalizátor molekuláris állapotában bekövetkező változásával való értelmezését is alátámasztja. Ugyanis amennyiben a katalizátor polimer formáját a poláros oldószer solvatációja stabilizálja, az oldószer eltávolítása a polimer széteséséhez vezethet, a katalizátor megkö-

zolithetőbb a persav számára, és megnő a gyökreakció sebessége /0/, ez pedig meggyorsítja a $\text{Co}^{2+} \longrightarrow \text{Co}^{3+}$ átalakulást.

ÖSSZEFOGLALÁS

A BzH jégecetes közegben CoAc_2 -tal katalizált oxidációja során tanulmányoztam az oxidáció sebességének a BzH, CoAc_2 kezdeti koncentrációjától, valamint a hőmérséklettől való függését, a formálkinetikai elemzés segítségével megadtam a reakcióban résztvevő BzH és CoAc_2 részrendjét, a folyamat bruttó aktiválási energiáját, entrópiáját és a reakció szabadentalpia változását.

Tekintettel arra, hogy a benzaldehid- CoAc_2 -jégecet rendszer rendkívül összetett, a BzH oxidációjára az irodalomban található adatok, valamint mérési eredményeim alapján csak kis katalizátorkoncentrációnál volt indokolt mechanizmust megadni, nagyobb katalizátorkoncentrációnál az egyes reakciólépések fontosságát lehetett kihangsúlyozni.

A nagyobb $/ > 120 \times 10^{-5} \text{ M} /$ katalizátorkoncentrációktól fellépő indukciós periódus és határsebesség értelmezéséhez megvizsgáltam a BzH, CoAc_2 kezdeti koncentrációjának, a hőmérsékletnek és az oldószerezserének az indukciós periódus időtartamára való hatását, valamint

spektroszkópiái és elektrókémiai vizsgálatokkal tanulmányoztam a CoAc_2 jégecetes oldatának természetét. A kísérleti eredmények alapján értelmezni lehetett a nagyobb katalizátorkoncentrációknál fellépő indukciós periódust, valamint a határsebességet.

Az eredmények alapján levonható az a következtetés, hogy a szerves anyagok folyadékfázisú oxidációjánál tapasztalható jelenségeket nem elegendő csak kinetikai alapon értelmezni, feltétlenül figyelembe kell venni a katalizátor molekuláris szerkezetében bekövetkező változást is.

I R O D A L O M

1. N.N. Szemjonov, Cepnûe reakcii. ONTI. Goszhintehizdat. Leningrád, 1934.
2. A.N. Bach. ZsNFH, 29, 273 /1897/; G.Engler. Ber., 30, 660 /1897/.
3. D.G. Knorre, Z.K.Majzus, L.K.Obuhova, N.M.Emanuel. Uszp. him., 26, 416 /1957/.
4. Sz.Sz.Medvedev. Problemû kinetiki i kataliza. M. - L., Goszhimizdat, 1949.
5. D.G.Knorre, Z.K.Majzus, N.M.Emanuel. ZsFH, 29, 710 /1955/.
6. I.V.Berezin, B.T.Deniszev, N.M.Emanuel. Szb.: "Voproszû himicseszkoj kinetiki, kataliza i reakcionnoj szposzobnoszti." M., Izd - vo AN SzSzSzR, 273 /1955/.
7. L.Sz.Bartanjan, Z.K.Majzus, N.M.Emanuel. ZsFH, 30, 856 /1956/.
8. K.I.Ivanov. Promeszutocsnûe prodûktû i promeszutocsnûe reakcii avtookiszlenija uglevorodov. M. - L., Gosztóptehizdat, 1949.
9. F.F.Rust. J.Am.Chem. Soc., 29, 4000 /1957/.
10. Kimija uglevorodov nefti, t. 2. L., Gosztóptehizdat, 347 /1958/.
11. K.R.Hargrave, A.L.Morris. Trans. Faraday Soc., 52, 89 /1956/.
12. F.R.Mayo, A.A.Miller, G.A.Russel. J.Am. Chem. Soc., 80, 2497 /1958/.
13. E.Gasson et al. J.Chem. soc., 2161 /1954/.

14. F.R.Mayo. J.Am. Chem. Soc., 80, 2465 /1958/.
15. F.R.Mayo, A.A.Miller. J. Am. Chem. soc., 80, 2480 /1958/.
16. J.Gold. J. Chem. Soc., 934 /1958/.
17. F.Brill. J.Am. Chem. Soc., 85, 141 /1963/.
18. E.A.Bljumberg, G.E.Zaikov, N.M.Emanuel. Neftchimija, 1, 235 /1961/.
19. V.L.Antonovszkij, B.J.Makalec. DAN SzSzSzR, 140, 1070 /1961/.
20. I.V.Berezin, N.F.Kazanszkaja. DAN SzSzSzR, 126, 694, 809 /1959/.
21. A.N.Nyeszmenjanov, R.Kh.Freidlina, L.I.Zakharkin. Quart. Revs. 10, 330 /1956/.
22. N.N.Szemenov. ZsFH, 12, 187 /1943/.
23. V.F.Tsepalov, V.Ya.Shlyapintokh, Chzhoi Pai Khuan, ZsFH, 38, 2530 /1931/.
24. C.E.H.Bawn, Disc. Farad. Soc., No 14, 181-190 /1953/.
25. J.Wibaut, A.Strong. Proc. Kon. Ned. Akad. Wetén, B, 54, 102 /1951/.
26. G.D.Kagan, M.R.Lubarsky. J.Phys. Chem., 39, 397 /1935/.
27. N.Ota, T.Tesuka. J.Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Sect., 57, 641 /1954/.
28. A.E.Woodward, R.B.Mesrobian. J.Am. Chem. Soc., 75, 6189 /1953/.
29. E.T.Deniszov, N.M.Emanuel. ZsFH, 30, 2327 /1956/.
30. J.Brook, J.Matthews. Disc. Faraday Soc., No 10, 298 /1951/.
31. E.T.Deniszov. Kandidátusi disszertáció, MGU, 1956.
32. B.V.Erofeev, N.M.Usakina. Szbornik naucsnih rabot AN B SzSzSzR, 8, 161 /1960/.
33. K.U.Ingold. Chemical Reviews, 61, 563 /1961/.
34. A.J.Chalk, I.F.Smith. Trans. Farad. Soc., 53, 1214 /1957/.

35. E.T.Denisov, N.M.Emanuel, ZsFH, 30, 2499 /1956/.
36. B.G.Frejdin. Zs.prikl. him., 30, 768 /1957/.
37. D.G.Knorre, Z.K.Majzus, M.U.Markin, N.M.Emanuel, ZsFH, 33, 213 /1959/.
38. E.T.Denisov, N.M.Emanuel, ZsFH, 32, 1269 /1958/.
39. M.F.R.Mulcahy, I.C.Watt. Proc.Roy.Soc., A 216, 10 /1953/.
40. E.Boga. Doktori disszertáció, 1965.
41. E.W.Washburn, J.W.Read. J.Am. Chem. Soc., 41, 729 /1919/.
42. A.Weisberger, E.S.Proskauer. Organic Solvents, 1955.
43. K.Fischer. Angew. Chem., 48, 394 /1935/.
44. A.I.Vogel. Practical Organic Chemistry. III. Ed. 808/1956/.
45. J.D'ans, W.Frey. Z.anorg. Chem., 84, 145 /1919/.
46. C.E.H.Bawn, J.B.Williamson. Trans. Faraday Soc., 47, 721 /1951/.
47. M.Ripper. Monatsh., 21, 1079 /1900/.
48. M.A.Joslyn, C.L.Comar. Ind. Eng. Chem. /Anal./, 10, 364 /1938/.
49. G.Lazarri. Ann. Chim. Appl., 32, 78 /1942/.
50. R.Wohler, J.Liebig. Ann. 3, 253 /1832/.
51. A.Baeyer, V.Villiger. Ber., 33, 858 /1900/.
52. H.L.J. Bäckström, J.Am. Chem. Soc., 49, 1460 /1927/.
53. C.E.H.Bawn, J.Jolley. Proc. Roy. Soc., A 273, 297 /1956/.
54. C.E.H.Bawn. Disc. Faraday Soc., 14, 181 /1953/.
55. Y Kamiya, S.Beaton, A.Lafortune, K.U. Ingold. Can. J. Chem. 41, 2020 /1963/.
56. A.V.Tobolsky. India Rubber World, 118, 363 /1948/.
57. E.T.Denisov, N.M.Emanuel. Uszp. Him., 29, 1409 /1960/.
58. P.George, E.K.Rideal, A.Robertson. Proc. Roy. Soc., 10, 298 /1951/.
59. P.J.Proll, L.H.Sutcliffe, J.Walkley. J.Phys. Chem., 65, 445 /1961/.

60. D.L.Martin, F.J.C.Rossotti. Proc. Chem. Soc., 60 /1959/.
61. D.Benson, P.J.Proll, L.H.Sutcliffe, J.Walkley. Disc. Faraday, Soc., No 29, 60-72 /1960/.
62. N.Uri. Nature, 177, 1177 /1954/.
63. H.S.Blanchard. J.Am.Chem. Soc., 82, 2014 /1960/.

Hálás köszönetemet fejezem ki

Dr.MÁRTA FERENC

tanszékvezető docensnek, a kémiai tudományok kandidátusának
- akitől a témát kaptam - elméleti és gyakorlati útmuta-
tásáért, valamint azért, hogy lehetővé tette számomra
ennek a disszertációnak az elkészítését.

Köszönetet mondok továbbá

Dr.KISS LÁSZLÓ

adjunktusnak a polarogramok felvételéért.

