

A SZORBINSAV ÉS A MUKONSAV HOMOGÉN KATALITIKUS
HIDROGÉNEZÉSE PENTACIANO-KOBALTÁT/II/ JELENLÉTÉBEN

Budó Éva

Egyetemi doktori értekezés

Készült

a

MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében.

1969



Diss. B 73



IRODAIMI ÁTTEKINTÉS

Régóta ismeretes a hidrogéngáz katalitikus aktiválásának lehetősége bizonyos átmeneti fémek /pl. Pt, Pd, Ni, stb./ felületén. A molekuláris hidrogén homogén fázisban történő katalitikus aktiválásának problémája azonban nem régen jelent meg az irodalomban. Az ezzel kapcsolatos első kísérletet 1938-ban Calvin [1] közölte, aki kimutatta, hogy a réz/I/-acetát kinolinos oldatban katalizálja a réz/II/ és a benzokinon molekuláris H_2 -nel történő redukcióját. Sokáig ez maradt a hidrogén homogén aktiválásának egyetlen példája. Viszont az utolsó 10 - 15 évben több, mint száz közlemény jelent meg ebben a témakörben és ma már mintegy 50 különböző vegyületet, zömmel átmenetifém-komplext ismerünk, mely vizes vagy nemvizes oldatban aktiválni képes a molekuláris hidrogént.

A hidrogén eddig ismert homogén reakcióit a következő három csoportba sorolhatjuk. A reakciócsoport egyes jellemző katalizátorai zárójelben szerepelnek:

1/ Izotópkicserélődési reakciók:



/Katalizátorok: Cu_{aq}^{2+} , Ag_{aq}^{+} , $RuCl_6^{3-}$ /

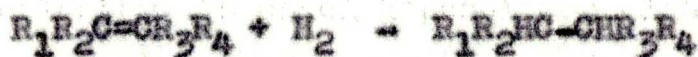
2/ Elektronakceptorok /pl. Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,
benzokinon/ redukciója:



/Katalizátorok: $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$, Ag_{aq}^+ , RuCl_6^{3-}

RhCl_6^{3-} , $\text{Hg}_{\text{aq}}^{2+}$, PdCl_4^{2-} , $\text{Ag}(\text{NR}_3)_2^+$ /

3/ Olefinek hidrogénezése:



/Katalizátorok: RuCl_2 , $\text{Co/CN}/5$, PtCl_2 -

$-\text{SnCl}_2$, $\text{Fe/CO}/5$, $\text{Co}_2/\text{CO}/8$, RhCl_3 ,

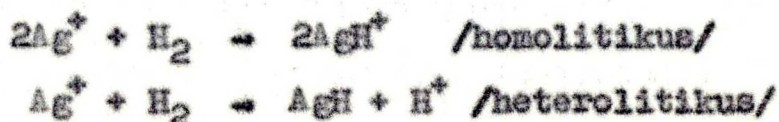
$\text{Rh/PPh}_3/3\text{Cl}_3$, $\text{/PPh}_3/\text{IrCOCl}$, bizonyos Ziegler típusu katalizátorok.

Általánosságban megállapítható, hogy a reakciók e megadott sorrendjében egyre nagyobb a katalizátorral szemben támasztott követelmény, egyre összetettebb a katalizátor szerepe. Így azok a katalizátorok, amelyek hatásosak a 3/ típusu reakciókban, katalizálják az első két csoportba sorolt reakciókat is, de megfordítva ez általában nem igaz. Az olefinek hidrogénezését katalizáló vegyületeket valódi hidrogénező katalizátoroknak is nevezhetjük, szemben az első két reakciócsoport katalizátoraival, melyeket megkülönböztetés céljából hidrogénaktivátoroknak nevezünk. A hid-

rogénaktivátorok H_2 -nel redukálhatók, és hatásukat valószínűleg elektronátvitel útján fejtik ki, mivel telítetlen szerves vegyületek hidrogénezését nem katalizálják. A valódi hidrogénező katalizátorok, a hidrogénaktivátoroktól eltérően, többé-kevésbé stabil vegyületet alkotnak a hidrogénnel, és hatásukat valószínűleg atomátvitel útján fejtik ki. Vizes oldatban két valódi hidrogénező katalizátor ismeretes, a ruténium/II/-klorid és a pentaciano-kobaltát/II/.

A fenti három csoportban felsorolt reakciókban a katalizátor szerepe vagy a hidrogénmolekula vagy a szubsztrátum, esetleg mind a két reakciópartner aktiválása, ami a kinetikailag gátolt bruttó reakciónak mérhető sebességgel történő lejátszódásának szükséges feltétele. Az irodalom szerint vizes oldatban a homogén hidrogénező katalizátorok nagy többsége esetén a hidrogénmolekula aktiválása mindenképpen szerepet játszik. Ebben a részfolyamatban általában hidrogéntartalmú komplexek keletkeznek a hidrogénmolekula hasításának eredményeképpen. Az elvileg elképzelhető heterolitikus és homolitikus hasítás mindegyikére bőven találunk példát az irodalomban. Érdekes példa a bikromát-ionok ezüst/I/-perklorát által katali-

sált redukciója, melyben a hidrogénmolekula hasításának mindkét módja szerepel [2] :



Mivel tehát a hidrogénezési reakció köztitermékei hidridek, a katalizátorként alkalmazott fémkomplex katalitikus aktivitása hidridjének termodinamikai és kinetikai sajátosságaitól függ. E tulajdonságok igen kedvezőek a pentaciano-kobaltát/II/ esetében, amely az egyik legaktívabb, eddig ismert, homogén hidrogénező katalizátor.

A pentaciano-kobaltát/II/ reakciója H_2 -nel.

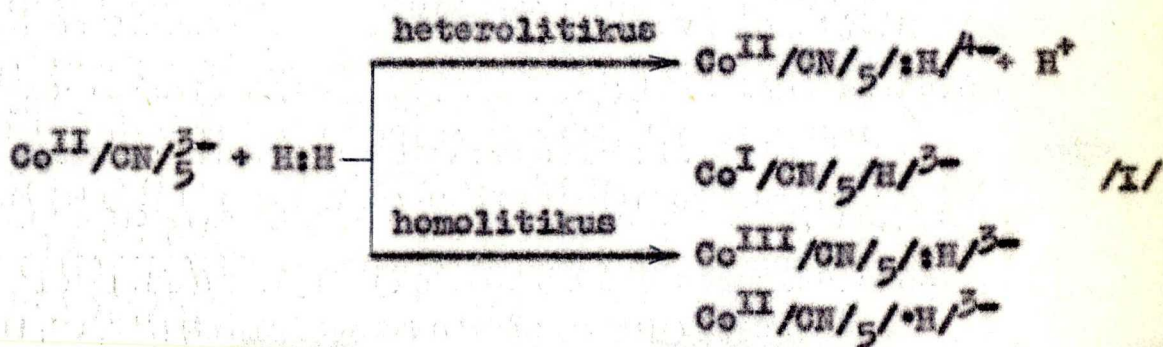
IGUCHI közölte először 1942-ben [3], hogy Co/II/-sók főlése mennyiségű cianid-iont tartalmazó vizes oldata reverzibilisen abszorbeálja a hidrogént. A kísérlet felkeltette számos kutató érdeklődését a reakcióban résztvevő ionfajták természetének, valamint a H_2 -nel történő reakció mechanizmusának megismerése iránt.

Ma már általánosan elfogadott tény, hogy a hidrogénnel végbemenő reakcióban a pentaciano-

-kobaltát/II/-ion vész részt [4, 5].

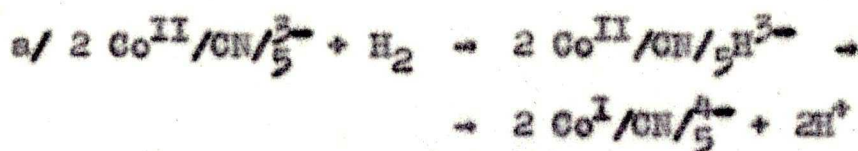
Ha inert atmoszférában Co/II/-sók vizes oldatához fölös KCN-ot adunk, a kezdetben kiváló Co/CN/2 csapadék feloldódik és a pentaciano-kobaltát/II/ zöld színű oldata keletkezik. A frissen készített oldat mágneses momentuma 1,72 BM/kobalt-atom, amely egy párosítatlan elektronnak felel meg [5, 6]. Az oldatból alkohollal kicsapható ibolyaszínű kristályok azonban diamágnesesek, és ezért összetételük a dimer komplexnek felel meg [7]. Több dimer söt preparáltak ki szilárd állapotban: $\text{Na}_6[\text{Co}_2/\text{CN}/10] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4\text{H}_2[\text{Co}_2/\text{CN}/10] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ és $\text{K}_6[\text{Co}_2/\text{CN}/10] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [8]. Ezeket vízben oldva azonban a monomer Co/CN/5³⁻ ion keletkezik.

A Co/CN/5³⁻ vizes oldatban atomonként közel 1/2 mol H₂-t abszorbeál. A hidrogénmolekula hasítása heterolitikusan vagy homolitikusan történhet, a homolitikus hasítás terméke háromféle lehet:



A három homolitikus út abban különbözik, hogy a hidrogén redukálja vagy oxidálja a Co/II/-t, vagy pedig nem történik redox reakció. Tehát az eredetileg a H atomhoz tartozó elektron helyzetét illetően van csak különbség a három eset között. Az irodalomban a termékre vonatkozó elképzelések között mindegyik eset előfordul.

MILLIS és munkatársai [6] feltételezik mind a homolitikus, mind a heterolitikus hasítás lehetőségét, de a végtermék mindkét esetben a pentaciano-kobaltát/I/:



/II/



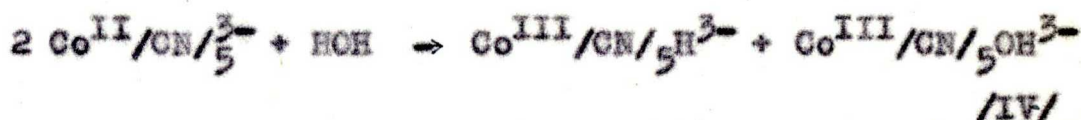
Megfigyelték, hogy állás közben az oldat veszt reakcióképességéből /öregedési reakció/ és ezt párhuzamba állították a paramágnesesség időben való csökkenésével. Szerintük az oldat öregedését a kobalt/II/-komplex dimerizációja okozza.

KING és WINFIELD [9] a látható és ultraibolya spektrumok alapos vizsgálata alapján megállá-

pitották, hogy a H_2 -nel végbemenő reakció reverzibilis, és - MILLIS elképzelésétől eltérően - a termék tartalmaz H-t. Azt is kimutatták, hogy az öregedési reakcióban a kobalt-komplex homolitikusan hasítja a vízmolekulát, és a reakció egyik terméke ugyanaz a hidrido-komplex, mely a H_2 -nel való reakcióban keletkezik és melyet ők $Co^{III}/CN/5H^3-$ -nek fognak fel. Szerintük tehát a hidrogénnel végbemenő reakció a

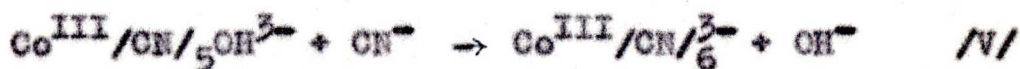


reakcióegyenlettel írható fel, az öregedési reakció pedig:

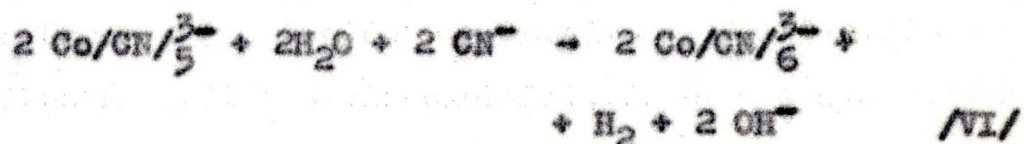


A paramágnesesség időben való csökkenése ez egyenlet alapján is érthető.

Töményebb oldatban / $[Co] > 0,1 M$ / és magasabb hőmérsékleten a fölös CN^- -ionok kiszorítják a OH^- -iont a $Co/III/-$ komplexből és a nagyon stabil $Co/CN/6^3-$ ion keletkezik a következő, nagy aktiválási energiát igénylő reakcióban:



A /III/ visszareakció, valamint a /IV/ és /V/ reakciók bruttóegyenlete:



Ezzel magyarázható az a kísérleti tény, hogy töményebb oldatban és magasabb hőmérsékleten a pentaciano-kobaltát/II/ hidrogénné redukálja a vizet.

SCHINDEWOLF 10 a $\text{D}_2\text{-H}_2\text{O}$ izotópkicserélődési reakció alapos tanulmányozásával, majd SIMÁNDI és NAGY 11 polarográfiás vizsgálatokkal erre az eredményre jutottak, hogy a pentaciano-kobaltát homolitikusan hasítja a hidrogénmolekulát, tehát a $\text{Co/CN/}_5\text{H}^{3-}$ -ionban a központi atom +2-es oxidációs állapotban marad, így a Co-H kötés kovalens jellegű. /A molekulákban lévő hidrogén stabilizált H-atomnak tekinthető./

A reakció kinetikájával legrészletesebben DE VRIES 12 foglalkozott, aki kimutatta, hogy a pentaciano-kobaltát/II/ fogyása a következő kinetikai egyenlettel írható fel:

$$-\frac{d \text{ Co}}{dt} = k_a \text{ H}_2 \text{ Co}^2 - k_{-a} \text{ CoH}^2 \quad \text{/VII/}$$

ahol



/E két jelölést a továbbiakban is alkalmazzuk./

A szerző meghatározta az egyenletben szereplő két sebességi állandó értékét, valamint a $\frac{k_a}{k_{-a}} = K$ egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggését.

A hidrogénfelvételi reakció egyensúlyi állandóját SIMÁNDI L. is meghatározta, a kapott eredmények jól egyeznek DE VRIES adataival.

A reakció mechanizmusa a kinetikai egyenlet alapján elképzelhető pl. olyan módon, hogy a hidrogénnel végbemenő reakciót egy előegyensúlyként viselkedő dimerizáció előzi meg /DE VRIES [12]/. A másodrendű kinetika értelmezését az a mechanizmus is lehetővé teszi, mely szerint a monomer kobalt-komplex reagál a hidrogénmolekulával egyensúlyra vezetős reakcióban, melynek eredményeképpen olyan molekula-adduktum keletkezik, amelyben a Co-komplex párosítatlan elektronja következtében fellépő vonzóerők és az elektronikus ligandumok által okozott taszítóerők a hidrogénmolekula elektronfelhőjét olyan mértékben deformálják, hogy egy másik Co-komplex-szel történő kedvező ütközés esetén a H-H kötés könnyen felhasad. Bár kineti-

keilleg nem lehet dönteni a két lehetőség között, a második valószínűbbnek látszik, mert kézenfekvő magyarázatot ad a pentaciano-kobaltát/II/ H_2 -nel szemben mutatott nagy affinitását illetően, /melynek tehát a párosítatlan elektron az oka/, míg a stabil elektronkonfigurációval rendelkező dimer esetében a H_2 iránti nagy reakcióképeséget nehezebb lenne megérteni.

A Co^{2+} - és CN^- -ionokat tartalmazó rendszer hidrogénnel szemben mutatott viselkedése még ma sem minden részletében ismert folyamat és ezért sok kutatót foglalkoztat [27, 28]. BANKS és PRATT spektroszkópiai vizsgálatai szerint [28] $[CN^-]/[Co^{2+}] < 5$ aránynál hidrogén jelenlétében egy $Co^{III}/CN/4H_2^-$ komplex is keletkezik, extrém nagy CN^- -ion fölöslegnél pedig egy $Co^I/CN/6^-$ összetételű komplex jelenlétével is számolni kell. A főtermék azonban minden esetben a $Co/CN/5H^3-$ ion.

A pentaciano-kobaltát/II/, mint hidrogénező katalizátor.

Telítetlen szerves vegyületek hidrogénezését pentaciano-kobaltát/II/ jelenlétében kinetikailag

először DE VRIES vizsgálta [13]. A 2,4-hexadién-karbonsav /szorbinsav/ esetében kimutatta, hogy a reakció elsőrendű mind a szubsztrátumra, mind pedig a $\text{HCo/CN}/\frac{3}{5}$ -ionra nézve. KWIATEK több szubsztrátumra kiterjedő vizsgálatai szerint [14-16] a hidrogénezés szükséges feltétele, hogy a kettős kötést vele konjugált kapcsolatban lévő másik szén-szén kettős kötés, oxo-, aldehid- vagy karboxil-csoport aktiválja. Izolált diének vagy monoének nem hidrogénezhetők. Ezek szerint a pentaciano-kobaltát/II/ a konjugált diének hidrogénezésének szelektív katalizátora, mert csak az egyik kettős kötés hidrogéneződik. Butadiént használva modell-szubsztrátumként, KWIATEK arra a következtetésre jutott, hogy a diének katalitikus hidrogénezése három lépésben történik:

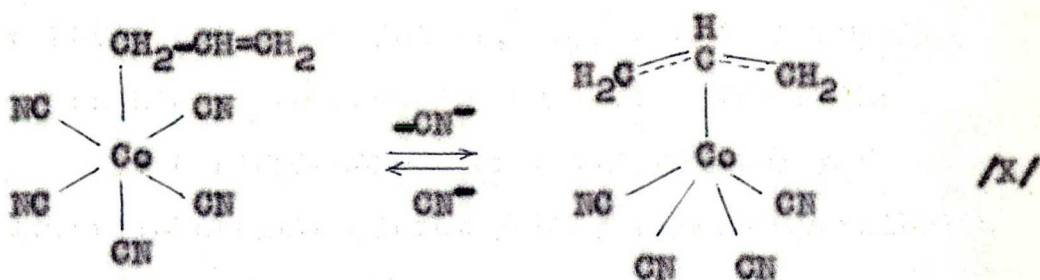
1. A hidrido-komplex a butadiénnel /S/ butenil-kobaltkomplexet /CoSH/ képes reverzibilis reakcióban / IX-2 /.

2. E butenil-kobaltkomplex újabb hidrido-kompleksszel való ütközésekor buténné /SH₂/ és pentaciano-kobaltát/II/-tá esik szét a sebesség-meghatározó lépésben / IX-3 /.

3. A pentaciano-kobaltát/II/ H₂-abszorpciója pótolja a hidrido-komplexet / IX-1 /:



KWIATK kimutatta, hogy a termékként keletkező butén-isomerek eloszlása a cianidion-koncentráció függvénye. $[\text{CN}^-]/[\text{Co}^{2+}]$ (5,5 koncentrációarányoknál transz-2-butén, ennél nagyobb koncentrációarányoknál 1-butén a főtermék. Ezt a tényt egy σ és egy π komplex között fennálló egyensullal magyarázza, amely egyensúly létezését protonmágneses rezonanciavizsgálatok alapján az allil-kobaltkomplex esetében sikerült kimutatni [30]



SIMÁNDI L. és NAGY F. [17] javasolták először azt az elképzelést, hogy a hidrogénezés kétlépéses hidrogénatomátvitel révén is megvalósulhat, amelynek során köztiterméként szabad gyök $\cdot\text{SH}$ keletkezik. Ez a szabad gyök reagálhat a para-

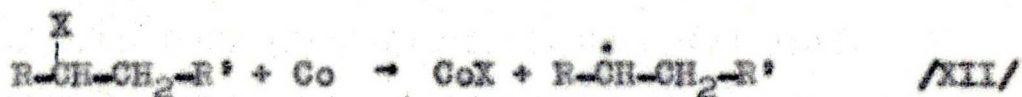
mágneses pentaciano-kobaltát/II/ ionnal is, a keletkező fémorganikus vegyület azonban - mely a KWIATEK-féle butenil-kobaltkomplex analogonja - nem viselkedik a hidrogénezési reakció szempontjából köztiterméként. Kialakulása a főreakció szempontjából zsákutcát jelent, mert további reakció csak a képződmény disszociációja után lehetséges:



ahol S a szubsztrátumot jelöli, amely SI ANDI és NAGY kísérleteiben a fahéjsav anionja volt.

1967 és 68-ban megjelent összefoglaló munkáiban már [20-21] KWIATEK szintén gyökös köztitermékeket tételez fel mind a szerves halogenidek, mind bizonyos aktivált szén-szén kettős kötések pentaciano-kobaltát/II/ által katalizált hidrogénezésénél. A kétféle reakció együttes vizsgálata igen célszerűnek tűnik, mert a hidrogénezési reakció során az alkil-halogenidekből $\text{Co/CN}/\frac{3}{5}$ - ionnal, illetve a megfelelő diénből $\text{HCo/CN}/\frac{3}{5}$ -

-ionnal ugyanas a gyök keletkezhet.



ahol R : alkil gyök

R' : vinil gyök

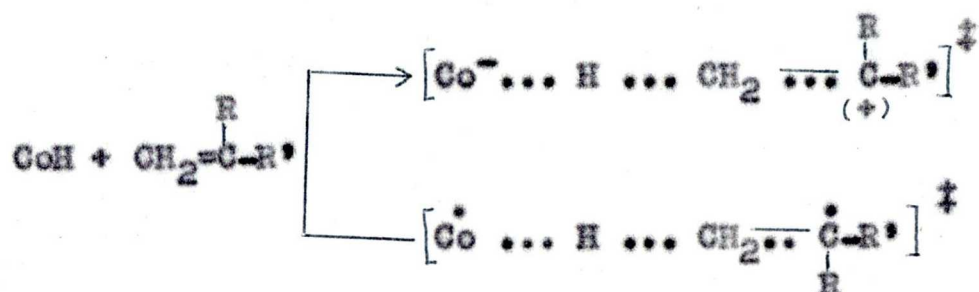
X : Cl vagy Br

A redukált szubsztrátum mindkét esetben a

$\text{HCo/CH/}\frac{3}{5}$ -ionról a gyökre történő hidrogénat-
-átvitel révén keletkezik. Az aktivált szén-szén
kettős kötést tartalmazó vegyületek másik csoport-
jánál a $\text{HCo/CH/}\frac{3}{5}$ -ionnal egy lépésben organo-ko-
baltkomplex jön létre. A diének hidrogénezésénél
KWIATER tehát két lehetséges - egy gyökös és egy
nem gyökös - mechanizmust tételéz fel. A hidrido-
komplex és dién ütközésénél kialakuló négycent-
rumos "aktivált komplex", a dién szerkezetétől
függően, organo-kobaltkomplexszé "rezeghet át"
/ XIV-2 /, vagy gyökre és $\text{Co/CH/}\frac{3}{5}$ -ionra eshet
szét / XIV-1 /, amelyekből a végtermék a / XIV-5/
illetve a / XIV-4 / reakcióban keletkezik. A
/ XIV-1, 4, 3 / reakciók jelentik tehát a SIMÁNDI
által a fémjavsav hidrogénezésére javasolt / XI /
mechanizmust, mely kizárja a / XIV-5 / reakció

génezés nem sztereospecifikus folyamat. A fenti szerzők eredményeik alapján szintén a /XI/ mechanizmus érvényességére következtettek. Az izomerizáció értelmezésére a /XI-2/ lépést reverzibilisnek tekintik.

A butadién hidrogénezésére BURNETT, CONOLLY és KEMBALL [29] továbbra is a / IX / mechanizmust tekinti érvényesnek. Ennek ellentmondanak HALPERN és munkatársainak eredményei [26], akik elektronvonzó és elektrontaszító szubsztituenseknek a hidrogénezési reakció sebességi állandójára gyakorolt hatását vizsgálták. A sebességi állandók ilyen értelemben vett menetét szintén gyökös mechanizmus alapján tudták értelmezni a következő gondolatmenet alapján. A tetragonális piramis alakú pentaciano-kobaltát/II/ miatt szterikus okokból nem tartják valószínűnek a KWIATEK által feltetelezett négycentrumos átmeneti komplexum kialakulásának lehetőségét, amely egyébként sem magyarázna a sebességi állandók általuk észlelt menetét. Ezt csak a következő két átmeneti komplexum kialakulása tudná értelmezni: / R : CH₃ , H ; R' : CH=CH₂ és más, kettős kötést aktiváló csoport/:



/XV/

A két lehetőség közül a gyökös reakciót energetikailag kedvezőbb, mert a proton-átvitellel szemben a H-atom-átvitel közel termoneutrális. Nem találtak CN^- -koncentrációtól való függést sem a termékeloszlásban, sem a sebességi állandók értékeiben. Ezért kizárják a /X/-hez hasonló egyensúlyok létezését az általuk vizsgált rendszerekben.

A SZORBINSAV ÉS MUKONSAV HOMOGÉN HIDROGÉNEZÉSÉNEK
KINETIKAI VIZSGÁLATA PENTACIANO-KOBAITÁT/II/ JE-
LENLÉTÉBEN [31 - 35].

Vizsgálataink célja a hidrogénezés mechanizmusának megállapítása az említett két szubsztrátum esetén, kinetikai vizsgálatok segítségével. Ennek érdekében kézenfekvőnek látszik a szerkezeti-
leg rokon, azaz aktivált kettős kötést tartalmazó szerves sav, a fahéjsav, mint szubsztrátum esetében érvényesnek talált mechanizmusából kiindulni. Ha vizsgálataink eredményei nem mondanak ellent a mechanizmusnak, érvényesnek fogadjuk el a szorbinsav és mukonsav hidrogénezésére vonatkozóan is. A hidrogénezés a következő részfolyamatok útján megy végbe :

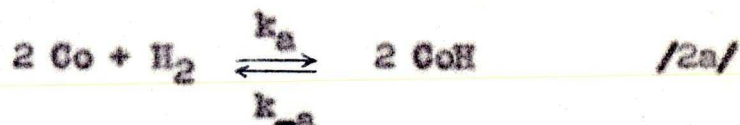
1. Fizikai transzportfolyamat:

A hidrogén oldódása a reakcióelegyben.

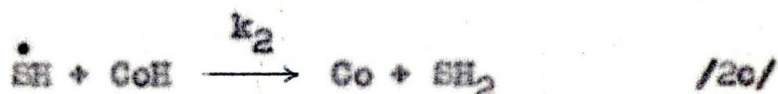


2. Kémiai folyamat:

a/ Az oldott hidrogén reakciója a $Co/CN/\frac{2}{5}$ ionnal



b, c/ A $\text{Co/CN/}_5\text{H}^{3-}$ ionban lévő hidrogén átvitele a szubsztrátum kettős kötésére:



ahol az S - pH = 10 miatt - az illető sav anionját jelenti.

d/ Az SH gyök /félhidrogénezett termék/ nemcsak a CoH-val, hanem a paramágneses pentaciano-kobaltát/II/-vel is reagál:



Feltételezzük azt, hogy egy bizonyos kezdeti szakasztól eltekintve a rendszer kvázistacionárius állapotban van. Ilyenkor e részfolyamatok azonos sebességgel mennek végbe. A reakció kinetikájának vizsgálata tehát bármelyik részfolyamat sebességének mérése révén lehetséges. Az elvi lehetőségek közül legegyszerűbb a hidrogénoldódás sebességének mérése, ezért a méréseket állandó H_2 -nyomáson működő gázvolumetriás berendezésben végeztük. /Részletesen l. a kísérleti részt./ Fontos azonban annak az ismerete, melyik folyamat játszik sebességmeghatározó szerepet.

Mivel nem az oldódás, hanem a kémiai reakciók kinetikáját akarjuk vizsgálni, biztosítani kell azt, hogy ne az előbbi legyen a sebességhatározó részfolyamat. Ez, mint ismeretes, az oldat intenzív keverésével érhető el. Ha a mért sebességek függetlenek a keverő fordulatszámtól, az oldódás a kémiai reakciókhoz képest előgyensúlynak tekinthető. Ebben az esetben az oldat hidrogénkoncentrációja állandó /3/ és azonosnak vehető a telítettségi értékkel /4/

$$\frac{d[H_2]}{d\tau} \approx 0 \quad /3/$$

$$[H_2]_{\text{oldat}} \approx [H]_0 \quad /4/$$

A /3/ érvényességéről méréseink során minden esetben meggyőződünk. Így tehát készülékünkben az /5/ hidrogénfelvétel sebességét mérjük:

$$\frac{d}{d\tau} \left(\frac{n_\tau}{v} \right) = k_a [Co]^2 [H_2]_0 - k_{-a} [CoH]^2 \quad /5/$$

ahol n_τ a τ időpillanatig felvett H_2 -mólok száma
 v az oldat térfogata /6/

A /2/ reakciómechanizmusnak megfelelő többi kine-

tikai egyenlet a következő :

$$\frac{d[\text{CoH}]}{d\tau} = 2 k_2 [\text{Co}]^2 [\text{H}_2]_0 - 2 k_{-2} [\text{CoH}]^2 - k_1 [\text{S}] [\text{CoH}] - k_2 [\dot{\text{SH}}] [\text{CoH}] \quad /6/$$

$$\frac{d[\text{SH}_2]}{d\tau} = k_2 [\text{CoH}] [\dot{\text{SH}}] \quad /7/$$

$$\frac{d[\dot{\text{SH}}]}{d\tau} = k_1 [\text{S}] [\text{CoH}] - k_2 [\dot{\text{SH}}] [\text{CoH}] \quad /8/$$

A /2d/ reakciót gyorsan beálló egyensullynak tekintjük, ezért

$$[\text{CoSH}] = K_c [\dot{\text{SH}}] [\text{Co}] \quad /9/$$

A kvázistacionárius állapot feltételezése azt jelenti, hogy van olyan

$$\tau_1 < \tau < \tau_k \quad /10/$$

időintervallum, amelyben

$$\frac{d[\text{CoH}]}{d\tau} \approx \frac{d[\text{Co}]}{d\tau} \approx \frac{d[\dot{\text{SH}}]}{d\tau} \approx \frac{d[\text{CoSH}]}{d\tau} = 0 \quad /11/$$

A /11/ feltételt és /8/-et figyelembevéve a köz-titermekgyök koncentrációja:

$$[\dot{\text{SH}}] = \frac{k_1}{k_2} [\text{S}] \quad /12/$$

/12/ felhasználásával /7/ illetve /9/ a következőképpen módosul:

$$\frac{d[\text{SH}_2]}{d\tau} = k_1 [\text{CoH}] [\text{S}] \quad /13/$$

III.

$$[\text{CoSH}] = K_c \frac{k_1}{k_2} [\text{S}] [\text{Co}] \quad /14/$$

/6/-ra alkalmazva a /11/ feltételt, és /12/-t behelyettesítve kapjuk, hogy

$$k_a [\text{Co}]^2 [\text{H}_2]_0 - k_{-a} [\text{CoH}]^2 = k_1 [\text{CoH}] [\text{S}] \quad /15/$$

Látható tehát, hogy kvázistacionárius állapotban a hidrogénszorpció sebessége megegyezik a szubsztrátum hidrogénezésének sebességével:

$$\frac{d}{d\tau} \left(\frac{n_\tau}{v} \right) = \frac{d[\text{SH}_2]}{d\tau} = w = k_1 [\text{S}] [\text{CoH}] \quad /16/$$

Bizonyos körülmények között előfordulhat, hogy a /2a/ reakció előegyensúlyként viselkedik. Ez azt jelenti, hogy a szubsztrátum hidrogénezése /2b/ olyan lassan megy végbe, hogy nem zavarja meg a /2a/ egyensúlyt. Az egyensúly beállása után tehát :

12

$$[\text{CoH}] \approx [\text{CoH}]_{\infty}$$

/17/

ahol $[\text{CoH}]_{\infty}$ az egyensúlyi koncentrációt jelenti, amely - mint látni fogjuk - nem azonos a szubsztátum távollétében beálló egyensúlyi CoH-koncentrációval. A /17/ feltétel természetesen csak közelítőleg érvényesülhet, mert ha a szubsztátum hidrogéneződik, szigorúan véve az egyensúly nem állhat be. Az egyensúlyi közelítés feltételeinek kvantitatív vizsgálatára még visszatérünk.

A kísérletileg meghatározott $\frac{x}{v}$ vs. idő hidrogénszorpció görbék alakja kétféle.

Az egyik típust az jellemezte, hogy egy kezdeti görbe szakasz után a szorpció sebessége állandóvá vált. A görbék másik csoportjánál ez nem volt megfigyelhető, a hidrogénfelvétel sebessége a reakció során állandóan csökkent. A /16/ egyenlet értelmében állandó szorpciósebesség akkor alakulhat ki, ha mind a szubsztátum, mind a CoH koncentrációja állandó. A szubsztátumkoncentráció állandósága csak úgy valósulhat meg, ha $[S]$ a kezdeti $[S]_0$ -val vehető azonosnak. Ilyenkor a szubsztátum elegendő nagy mennyiségben van jelen ahhoz, hogy a hidrogénezésben fogyott mennyisége elhanyagolható legyen. A $[\text{CoH}]$ állandósága lehet

annak a következménye, hogy a /2a/ folyamat előegyensulynak tekinthető. Ilyenkor $[CoH]$ -t /17/ szerint helyettesíthetjük. De az is okozhatja, hogy a /2b/ reakció, nagy sebessége miatt, sikeresen konkurál a CoH /2a/ szerinti bomlásával. Ebben az esetben előfordulhat, hogy a CoH koncentrációja az egyensulynál jóval alacsonyabb, de állandó értékre áll be. Tekintve, hogy k_a és k_{-a} értéke ismert, a mért kvázistacionárius sebesség alapján dönteni lehet a két lehetőség között.

A kinetikai görbék azon csoportjánál, ahol állandó szorpciósebesség nem alakul ki, vagy a szubsztátum, vagy a CoH koncentrációja, esetleg mind a kettő változik a reakció folyamán. Ha a hidrogénezési reakció relative kis sebessége miatt a /2a/ előegyensúly be tud állni, /17/ miatt csak a szubsztátum-koncentráció változását kell figyelembevenni.

Az elmondottak alapján a /2/ mechanizmussal jellemezhető rendszer kinetikai viselkedése szempontjából négy eset különböztethető meg, melyek a kinetikai értékelésre kidolgozott módszerek tekintetében is lényegesen eltérnek egymástól.

I. Időben állandó szorpciósebesség előegyensúlyként kezelhető /2a/ reakcióval.

II. Időben állandó szorpcióssebesség előegyensúlyként nem kezelhető /2a/ reakcióval.

III. Időben változó szorpcióssebesség előegyensúlyként kezelhető /2a/ reakcióval.

IV. Időben változó szorpcióssebesség előegyensúlyként nem kezelhető /2a/ reakcióval.

Az, hogy a vizsgált rendszer e négy lehetőség közül melyikkel jellemezhető, a k_1 sebességi állandó értékétől /tehát az anyagi minőségtől/ és a $[Co]_0/[S]_0$ koncentrációránytól függ.

I. Időben állandó szorpcióssebesség előegyensúlyként kezelhető /2a/ reakcióval.

Erre a típusra csak a fahéjsav esetében találtunk példát. E szubsztrátum vizsgálata azonban nem tárgya a jelen dolgozatnak, csak a teljesség kedvéért említjük meg röviden.

A fent elmondottak értelmében tehát $[S] = [S]_0$, $[CoH] = [CoH]_\infty$, a /16/ kinetikai egyenlet a következő alakot ölti:

$$w_{st} = k_1 [CoH]_\infty [S]_0 \quad /18/$$

Ha a $[CoH]_\infty$ értékét a /30/ összefüggés alapján $[S] = [S]_0$ helyettesítéssel/ a /18/-ba helyettesítjük, a kapott /19/ kinetikai egyenlet a

k_1 és $K_c \frac{k_1}{k_2}$, /sőt K / állandók meghatározására
lessz alkalmas, ha a stacionárius sebességet több
szubsztrátum-, Co -, illetve hidrogénkoncentráció-
nál /hidrogénnyomásnál/ megmérjük 22 :

$$w_{st} = k_1 [S]_o [Co]_o \frac{\sqrt{K[H_2]_o}}{1 + K_c \frac{k_1}{k_2} [S]_o + \sqrt{K[H_2]_o}} \quad /19/$$

A fehéjsav esetében ilyen módon meghatározott
állandók értéke 20°C-on

$$k_1 = 1,95 \cdot 10^{-4} \quad l/mól.s \quad /20/$$

$$K_c \frac{k_1}{k_2} = 31,4 \quad l/mól \quad /21/$$

A mérések a

$$0,05 \leq \frac{[Co]_o}{[S]_o} \leq 2,5$$

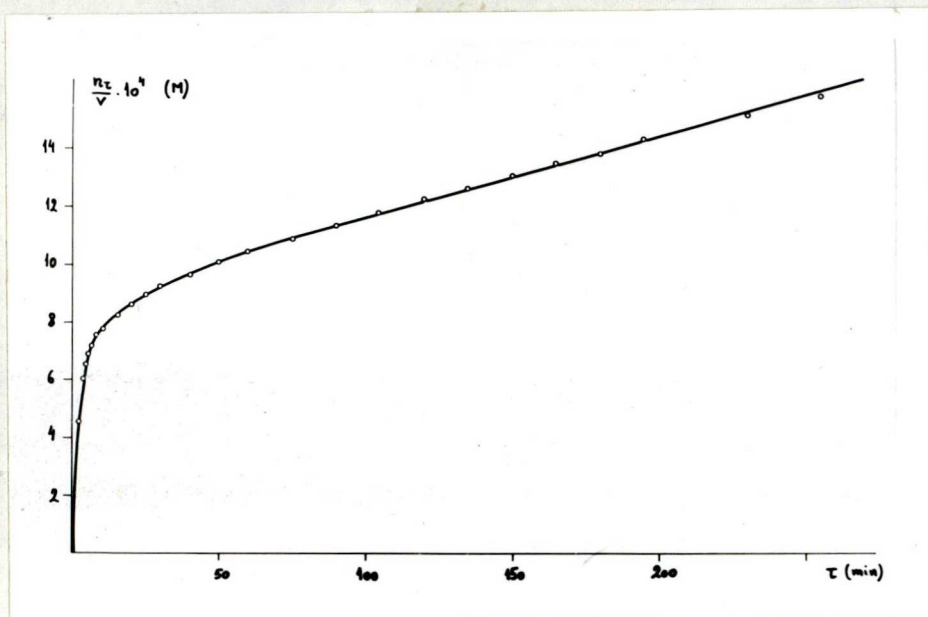
koncentrációarány-intervallumban történtek.

II. Időben állandó szorpciósebesség előegyensúly-
ként nem kezelhető /2a/ reakcióval.

Ebben a csoportban a kinetikai egyenlet /16/
általános alakja a következőképpen módosul:

$$w_{st} = k_1 [CoH]_{st} [S]_o \quad /22/$$

ahol $[CoH]_{st}$ állandó, de nem egyensúlyi koncentrációt jelent. /Ilyen kinetikai egyenlet érvényes az 1. ábrán bemutatott szorpció görbére./ A



1. ábra

A /22/ egyenlet érvényes akkor, ha a szorbinsav és mukonsav hidrogénezését a

$$0,05 \leq \frac{[Co]_0}{[S]_0} \leq 0,25 \quad /23/$$

koncentrációarány-intervallumban végezzük. Anélkül, hogy az előegyensúly jogos feltételezésének kvantitatív kritériumát megssabnánk, az előegyensúly beállításának lehetetlen voltát könnyen belát-

hatjuk. A /2a/ előegyensúly ugyanis csak akkor állhat be, ha a stacionárius hidrogénsszorpció sebessége kisebb a /2a/ reakció w_a egyensúlyi cseresebességénél, azaz:

$$\begin{aligned} w_{st} = k_1 [\text{CoH}]_{st} [\text{S}]_0 &< k_2 [\text{H}_2]_0 [\text{Co}]_\infty^2 = \\ &= k_{-a} [\text{CoH}]_\infty^2 = w_a \end{aligned} \quad /24/$$

A w_a kiszámításához szükségünk van az egyensúlyi Co-, illetve CoH-koncentrációk ismeretére. E célból induljunk ki a Co-ra vonatkozó anyagmérlegből:

$$[\text{Co}]_0 = [\text{Co}] + [\text{CoH}] + [\text{CoSH}] \quad /25/$$

Helyettesítsük be $[\text{CoSH}]$ értékét /14/ alapján, és írjuk fel az anyagmérleget, most már egyensúlyi körülmények között, és osszuk el az egyenlőség mindkét oldalát $[\text{Co}]_\infty$ -nel:

$$\frac{[\text{Co}]_0}{[\text{Co}]_\infty} = 1 + \frac{[\text{CoH}]_\infty}{[\text{Co}]_\infty} + K_c \frac{k_1}{k_2} [\text{S}] \quad /26/$$

Vegyük figyelembe, hogy egyensúly esetén:

$$\frac{[\text{CoH}]_\infty}{[\text{Co}]_\infty} = (K[\text{H}_2]_0)^{\frac{1}{2}} = f \quad /27/$$

és vezessük be a következő jelölést:

$$K_c \frac{k_1}{k_2} [S] = g \quad /28/$$

Ezek alapján Co illetve CoH egyensúlyi koncentrációja a

$$[Co]_{\infty} = \frac{[Co]_0}{1 + f + g} \quad /29/$$

illetve a

$$[CoH]_{\infty} = \frac{[Co]_0 f}{1 + f + g} \quad /30/$$

kifejezésekkel adható meg.

A w_a kiszámításához szükséges állandók értékei $t = 20^\circ C$ hőmérsékleten és $J = 1,0$ M-es ionerősség mellett [12, 22, 23] :

$$k_a = 2,4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1} \quad /31/$$

$$k_{-a} = 0,155 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad /32/$$

$$K = 1,55 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \quad /33/$$

A számításokhoz fel kell használnunk a későbbiekben meghatározott $K_c \frac{k_1}{k_2}$ értékét $/= 85 \text{ M}^{-1}$ ill. 82 M^{-1} szorbinsav ill. mukonsav esetében/, a becslés azonban jó közelítéssel e nélkül is elvégezhető, mert /29/ és /30/ nevezőjében az utolsó tag az első kettőnek csak 8,5 %-a, mivel $[S] = [S]_0 = 10^{-2} \text{ M}$ /l. az első táblázatot/. A mondottak sze-

rint kiszámított w_a cseresebességek értékeit az 1. táblázat 3. oszlopában tüntettük fel.

1. táblázat ^{*}

$[S]_0 = 10^{-2} M$; ionerősség: $J = 1,0 M$ /KCl-dal beállítva/; $t = 20^\circ C$; $[H_2]_0 = 5,40 \cdot 10^{-4} M$; $pH = 10$;
 $[CN]/[Co^{2+}] = 10$

	$[Co]_0 \cdot 10^4$	$w_{st} \cdot 10^7$	$w_a \cdot 10^7$	$\frac{w_{st}}{[Co]_0} 10^5$	$\frac{w_{st}^{1/2}}{[Co]_0^{1/2}} 10$
	M	M/s	M/s	s ⁻¹	M ^{-1/2} s ^{-1/2}
szorbinsav	25,0	2,14	0,112	8,56	1,85
	25,0	2,08	0,112	8,32	1,82
	10,0	0,47	0,018	4,70	2,17
	10,0	0,46	0,018	4,60	2,14
	5,0	0,13	0,0045	2,60	2,28
	5,0	0,13	0,0045	2,60	2,28
mukonsav	25,2	1,82	0,114	7,22	1,69
	25,2	1,88	0,114	7,47	1,72
	10,1	0,43	0,018	4,26	2,06
	10,1	0,45	0,018	4,44	2,10
	7,0	0,23	0,009	3,25	2,16

^{*} Itt és a továbbiakban a mol/l koncentrációséget M-mel jelöljük.

Az eredmények tanúsága szerint /24/ távolról sem teljesül. Ennek alapján kizárható az előegyensúly beállításának lehetősége az 1. táblázatban szereplő mérések esetén. Az állandó szorpciósebesség kísérleti tényét tehát a

$$[\text{CoH}] \approx \text{konst.} = [\text{CoH}]_{\text{st}} \neq [\text{CoH}]_{\infty} \quad /34/$$

és $[\text{S}] = [\text{S}]_0 = \text{konst.} \quad /35/$
magyarázza.

A mérések értékeléséhez szükségünk van /22/ alapján a CoH kvázistacionárius koncentrációjára. Ezt a következő megfontolások alapján számíthatjuk ki. Ahhoz, hogy a w_a cseresebesség helyett az ennél 20-30-szor nagyobb w_{st} állhasson be, szükséges, hogy $[\text{Co}]$ az egyensúlyi $[\text{Co}]_{\infty}$ -nek 4,5 - 5,5-szerese legyen. Ha az ily módon a $[\text{Co}]$ -ban beállt növekedést levonjuk $[\text{CoH}]_{\infty}$ -ből, és kiszámítjuk a jobbról balra menő /2a/ reakció sebességét, kiderül, hogy a $k_{-a}[\text{CoH}]^2$ tag kisebb, mint w_{st} 1 %-a, tehát elhanyagolható. Ez azt jelenti, hogy /5/ helyett a hidrogénfelvétel sebessége:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{n_c}{V} \right) = k_a [\text{Co}]_{\text{st}}^2 [\text{H}_2]_0 \quad /36/$$

és így /16/ alapján

$$w_{st} = k_a [Co]_{st}^2 [H_2]_o = k_1 [CoH]_{st} [S]_o \quad /37/$$

Ez felhasználható $[Co]_{st}$ ill. $[CoH]_{st}$ értékének kiszámítására a következő összefüggések alapján:

$$[Co]_{st} = \left(\frac{w_{st}}{k_a [H_2]_o} \right)^{1/2} \quad /38/$$

és

$$[CoH]_{st} = \frac{w_{st}}{k_1 [S]_o} \quad /39/$$

Helyettesítsük a kobalt-komplexek így kifejezett kvázistacionárius koncentrációit a /25/ anyagmérlegbe, és használjuk fel a /14/ és /35/ összefüggéseket is:

$$[Co]_o = \frac{w_{st}}{k_1 [S]_o} + \left(1 + K_c \frac{k_1}{K_2} [S]_o \right) \left(\frac{w_{st}}{k_a [H_2]_o} \right)^{1/2} \quad /40/$$

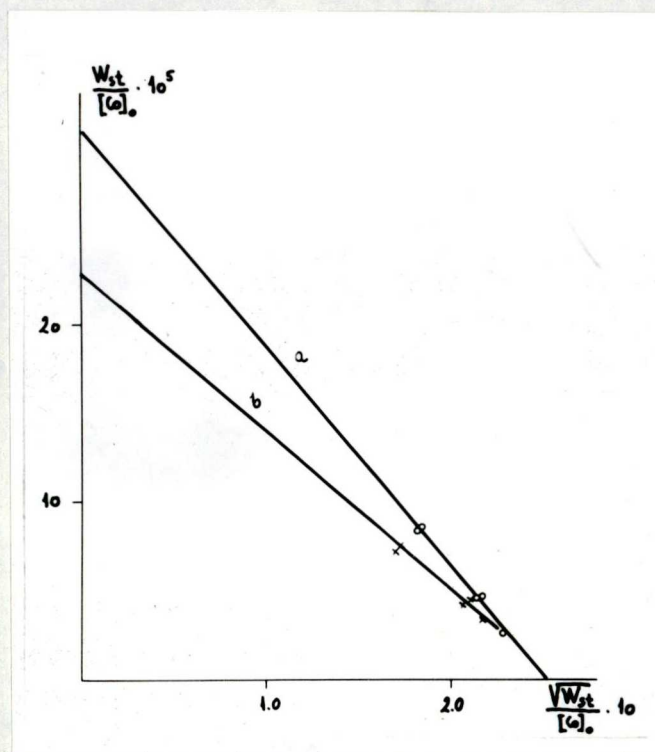
Osszuk el a /40/ egyenlet mindkét oldalát

$[Co]_o / k_1 [S]_o$ -val. A kapott kifejezés a következő alakra hozható:

$$\frac{w_{st}}{[Co]_o} = k_1 [S]_o \left(1 - \frac{1 + K_c \frac{k_1}{K_2} [S]_o}{\left(\frac{k_a [H_2]_o}{[Co]_o} \right)^{1/2}} \cdot \frac{w_{st}^{1/2}}{[Co]_o} \right) \quad /41/$$

Amennyiben eljárásunk helyes volt, /41/ baloldala-
lát $w_{st}^{1/2} / [Co]_o$ függvényében ábrázolva egyenest

kell kapnunk. Az 1. táblázat 4. és 5. oszlopa alapján a /41/-nek megfelelő módon ábrázolt kísérleti adatok a 2. ábrán láthatók. Az egyenes tengelymetszetéből A/k_1 , az iránytangens $\tan \alpha$ és a tengelymetszet arányából pedig a $K_c \frac{k_1}{K_2}$ állandó értékei kiszámíthatók.



2. ábra

a/ szorbinsav;

b/ mukonsav

$$k_1 = \frac{A}{[S]_0}$$

/42/

$$K_c \frac{k_1}{k_2} = \frac{-\frac{tg \alpha}{A} (k_a [H_2]_0)^{1/2} - 1}{[S]_0} \quad /43/$$

Az említett állandók számszerű értékei a következők:

	k_1	$K_c \frac{k_1}{k_2}$	
szorbinsav	$3,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	85 M^{-1}	/44/
mukonsav	$2,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	82 M^{-1}	

A bemutatott transzformáció hátránya az, hogy nem végezhető el a változók szélesebb intervallumában. Ennek oka az, hogy gyakorlatilag állandó, de még jól mérhető szorpcióssebesség csak egy aránylag szűk koncentrációtartományban lép fel. Mindazonáltal az 1. táblázatban szereplő mérések összhangban vannak a /2/ mechanizmussal.

III. Időben változó szorpcióssebesség előegyensúlyként kezelhető /2a/ reakcióval.

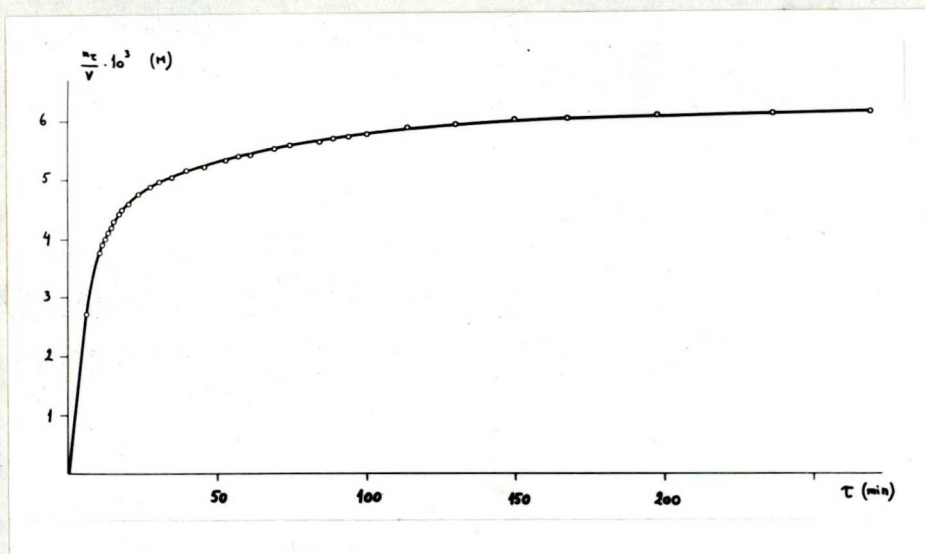
Amennyiben a szorbinsav ill. mukonsav hidrogénezését a

$$5 < \frac{[Co]_0}{[S]_0} < 20 \quad /45/$$

koncentrációrány intervallumban végezzük, a 3. ábrán bemutatott görbéhez hasonló szorpciós görbéket kapunk, melyeket a következő kinetikai egyenlettel lehet jellemezni:

$$w = k_1 [\text{CoH}]_{\infty} [S] \quad /46/$$

ahol tehát a CoH koncentrációja közel állandó, egyensúlyi érték, a szubsztrátum-koncentráció időbeli csökkenése pedig nem elhanyagolható, szemben az előbbi két esettel.



3. ábra

A $[\text{CoH}]_{\infty}$ egyensúlyi koncentráció a /25/-ben látható módon függ az S koncentrációjától. Ennek oka az, hogy a szubsztrátumból keletkezett fél-hidrogénezett termék a /2d/ egyensúlyi reakcióban

CoSH összetételű vegyület formájában "megkötí" a Co egy részét, ezáltal a kezdeti $[Co]_0$ -nak $[CoSH]$ -val csökkentett mennyisége vesz csak részt a /2a/ egyensúlyban. Mivel a szubsztrátum koncentrációja állandóan csökken, $[CoH]_{\infty}$ értéke nem független az időtől. Másrészt az ilyen módon értelmezett egyensúlyi koncentráció sem állhat be szigorúan, mert a CoH egy része a /2b, 2c/ hidrogénezési reakcióban vesz részt. A szubsztrátum jelenléte tehát az egyensúlyt két okból is megzavarja. Egyrészt CoH állandó fogyasztásával akadályozza a CoH egyensúlyi koncentráció beállítását, másrészt megváltoztatja azt az egyensúlyi értéket, amely felé a $[CoH]$ tart.

Összefoglalva azt mondhatjuk tehát, hogy τ időpillanatban a /2a/ reakciót a $[CoH]_{\infty} - [CoH]$ koncentrációkülönbséggel jellemezhető hajtóerő viási a pillanatnyi összetétel által megszabott egyensúly felé.

A /2a/ előegyensúly feltételezése tehát csak közelítést jelenthet. Vizsgáljuk meg ennek kvantitatív feltételeit. Erre több lehetőség nyílik:

1. Az egyensúlytól való eltérés mértékének tekinthetjük a

$$\xi = \frac{[CoH]}{[CoH]_{\infty}} \quad \text{hányados.} \quad /47/$$

Ebben az esetben az egyensúlytól való 10 % maximális eltérés azt jelenti, hogy

$$\xi \approx 0,90 \quad /48/$$

2. A vizsgált rendszer jellemzésére használhatjuk a

$$\xi^* = \frac{[Co]}{[Co]_{\infty}} \quad /49/$$

relatív koncentrációt is, ha erre vonatkozóan meg tudunk adni valamilyen alkalmas küszöbértéket.

A ξ^* értelmezési tartománya /25/, /6/, /28/ és /27/ alapján

$$1 \leq \xi^* \leq \frac{1 + f + g}{1 + g} \quad /50/$$

Az /50/-ben definiált relatív koncentráció és ξ között ugyancsak a /25/, /6/, /28/ és /27/ alapján a

$$\xi^* - 1 = \frac{f}{1 + g} (1 - \xi) \quad /51/$$

összefüggés áll fenn.

Amennyiben

$$f \approx 1 + g \quad /52/$$

a kétféle relatív koncentráció egyenértékű abban

az értelemben, hogy amennyivel ξ kisebb 1-nél, annnyival nagyobb ξ^{π} 1-nél. A valóságban azonban pl. a 2. táblázat méréseire

$$\frac{f}{1 + \xi} \approx 9 \quad /53/$$

3. Eljárhatunk úgy is, hogy a CoH-ra nézve kifejezzük a továbbreagálás valószínűségét /P/ a következő törttel:

$$P = \frac{k_1 [S]}{k_1 [S] + k_{-a} [CoH]} \quad /54/$$

Az /54/ egyenlet szerint a P nem más, mint az időegység alatt reagáló CoH-ionok azon hányada, amely a hidrogénezési reakcióban vesz részt.

Nyilvánvalóan nem tévedünk, ha azt állítjuk, hogy az előegyensúly annál jobb közelítéssel valósul meg, minél kisebb a P továbbreagálási valószínűség. A P ξ -vel való összefüggését /54/-ből /30/ és /47/ felhasználásával kapjuk:

$$P = \frac{1}{1 + \frac{k_{-a} [Co]_0}{k_1 [S]} \cdot \frac{f}{1 + f + \xi}} \quad /55/$$

A fenti három lehetőség közül a ξ -t használjuk a továbbiakban az egyensúly feltételének vissz-

gálatára. Nem tudjuk ugyanis egyszerű belátás alapján megállapítani ξ^* ill. P azon küszöbértékét, amelytől kezdve az előgyensúly feltételezése már tűrhető közelítést jelent. A ξ -re vonatkozó /48/ kritériummal pl. /51/ és /53/-at figyelembevéve a

$$\xi^* \leq 1,9 \quad /56/$$

lenne ekvivalens. Ha viszont ξ^* -ra kötünk ki 10 %-os eltérést /1,1-es vagy ennél kisebb értékeket/, akkor ez a

$$\xi = 0,989$$

feltételt vonja maga után, ami túlszotten szigorúnak látszik.

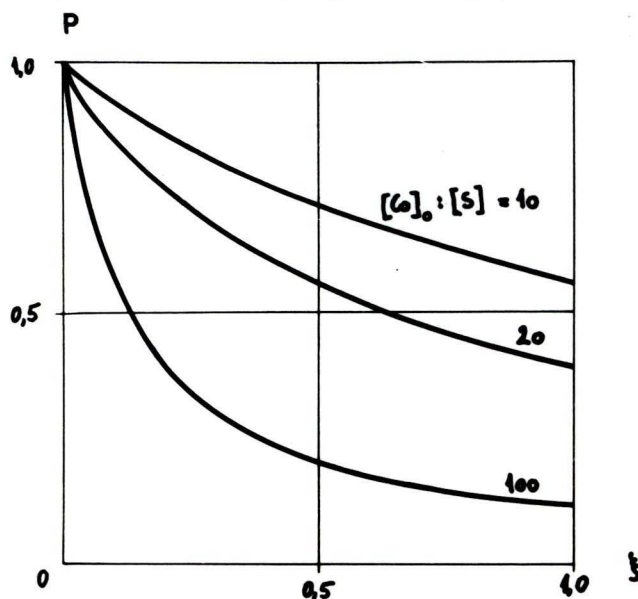
A P továbbreagálási valószínűség küszöbértékének megválasztása méginkább nehéznek tűnik, mert P a $[Co]_0 : [S]$ koncentrációarányt paraméterként tartalmazza, tehát a rendszer összetételétől független küszöbérték nem létezik. Illusztrációképpen a 4. ábrán bemutatjuk az /55/ összefüggés grafikus képét. Az ábrából látható, hogy a $\xi \geq 0,9$ feltételnek

$$[Co]_0 / [S] = 10 \text{ esetén } P \leq 0,59$$

míg

$$[Co]_0 / [S] = 100 \text{ esetén } P \leq 0,125$$

továbbregálási valószínűség felel meg.



4. ábra

Az előegyensúly kritériumának célszerű megválasztásával véleményünk szerint azt kell irányadónak tekinteni, hogy mekkora hibát követünk el, ha a /16/ kinetikai egyenletet

$$[CoH] = [CoH]_{\infty}$$

helyettesítéssel a /46/ alakra hozzuk. Ha e helyettesítésnél megelégszünk 10%-os pontossággal, akkor a /48/ kritérium teljes joggal használható, tekintet nélkül arra, hogy ez pl. ξ^X vonatkozásában /56/ szerint 90 % eltérést jelent az egyen-

sulytól. Ezenkívül a /48/ küszöbérték független az összetételtől, ami szintén vitathatatlan előnye.

Annak érdekében, hogy a /48/ feltétel érvényesülését tárgyalhassuk, írjuk át a /15/ kinetikai egyenletet § felhasználásával. A /25/ anyagmérlegből /14/-et és a /28/ jelölést figyelembe véve kapjuk, hogy

$$[Co] = \frac{[Co]_0 - [CoH]}{1 + \xi} \quad /57/$$

Helyettesítsük be /15/-be $[Co]$ -t /57/ szerint és használjuk fel § /47/ definícióegyenletét. Az eredmény:

$$k_{-a} \left\{ K [H_2]_0 \left(\frac{[Co]_0 - \xi [CoH]_\infty}{1 + \xi} \right)^2 - \xi^2 [CoH]_\infty^2 \right\} =$$

$$= k_1 [S] [CoH]_\infty \xi \quad /58/$$

ahol

$$K = \frac{k_a}{k_{-a}} \quad /59/$$

Bereljük ki $[CoH]_\infty^2$ -et /58/ baloldalán, majd osszuk el az egyenlet mindkét oldalát $k_{-a} [CoH]_\infty$ -nel:

$$[CoH]_\infty \left\{ \frac{K [H_2]_0}{[CoH]_\infty^2} \left(\frac{[Co]_0 - \xi [CoH]_\infty}{1 + \xi} \right)^2 - \xi^2 \right\} =$$

$$= \frac{k_1 [S] \xi}{k_{-a}} \quad /60/$$

Helyettesítsük be CoH /30/-ban kifejezett értékét, és vegyük észre, hogy /27/ szerint

$$K[\text{H}_2]_0 = f^2$$

Az ilyen módon nyert kifejezésből kis átalakítással kapott

$$\frac{f}{1+f+g} \cdot \frac{\left(\frac{1+f+g}{1+g}\right)^2 \left(1 - \frac{f}{1+f+g} \xi\right)^2 - \xi^2}{\xi} = \frac{k_1[S]}{k_{-2}[\text{Co}]_0} \quad /61/$$

egyenlet adott szubsztrátum esetén nem más, mint a

$$\xi = \xi([S], [\text{Co}]_0) \quad /62/$$

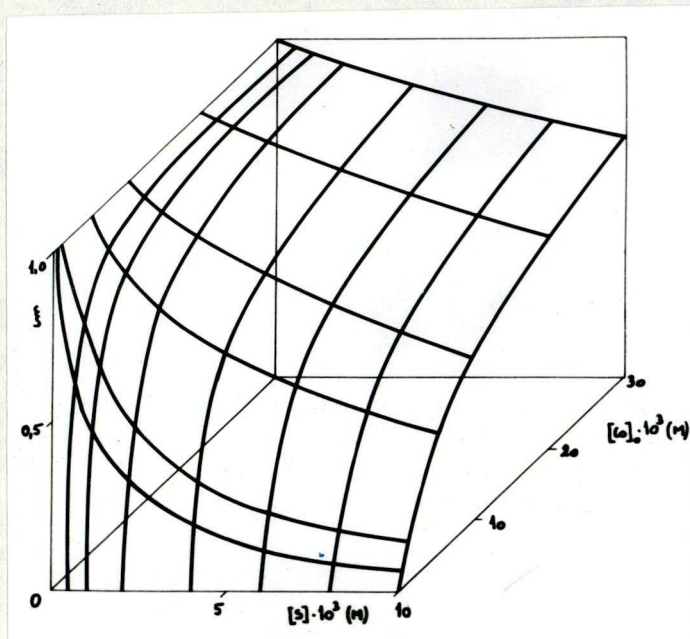
kétváltozós függvény implicit alakja. / A g /14/ értelmében arányos $[S]$ -sel./ Ez az összefüggés szabja meg ξ értékét adott $[S]$ és $[\text{Co}]_0$ mellett. A /62/ egyenletben az idő explicite nem szerepel, csupán ξ és $[S]$ időfüggésén keresztül. A /62/ háromdimenziós állapotfelületet ír le, melynek perspektivikus képét az 5. ábrán tüntettük fel. Látható, hogy

$$[S] \rightarrow 0 \text{ esetben } \xi \rightarrow 1 \quad /63/$$

$$[S] \rightarrow \infty \text{ esetben } \xi \rightarrow 0 \quad /64/$$

és ha

$[Co]_0 \rightarrow \infty$, akkor $\xi = 1$ /minden $[S]$ -re/ /65/



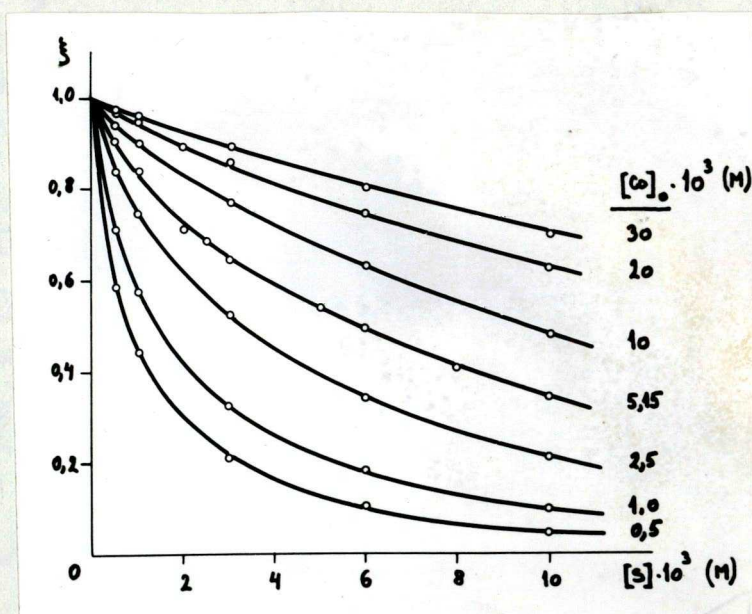
5. ábra

Ha e felületet egy $[Co]_0 = \text{konst.}$ sikkal metesszük, olyan görbét kapunk, amelyen a konkrét rendszernek megfelelő állapotpont halad a hidrogénezés során, csökkenő $[S]$ és növekvő ξ irányában. A görbe kezdőpontja az $[S] = [S]_0$ -hoz tartozó pont. Egy konkrét rendszerrel jellemző $[Co]_0 - [S]_0$ értékpár tehát kijelöli az állapotfelület azon pontját, ahol /48/ már érvényes. A rendszerben ξ ezután már csak nőhet.

A /67/ összefüggésben k_1 és $K_c \frac{k_1}{K_2}$ értéke

is szerepel. Tehát az előegyensúly feltételének jogosságát minden szubsztrátum esetében külön kell megvizsgálni. Ez úgy történhet, hogy a kísérletek során alkalmazott $[Co]_0$ értékekhez tartozó izokoncentrációs görbéket a /67/ alapján meghatározzuk, és ezen görbesereg segítségével eldöntjük, hogy a kísérleti szorpciós görbék közül melyiknél teljesül az előegyensúly feltétele. /A vázolt eljárást a kísérleti körülmények megválasztásánál is hasznosíthatjuk, ebben az esetben az alkalmazni kívánt $[Co]_0$ -értékekhez tartozó görbék-ből leolvashatjuk, mennyi szubsztrátumot lehet maximálisan bevinni a rendszerbe ahhoz, hogy az előegyensúly még biztosan beálljon./

A szorbinsavra vonatkozóan néhány $[Co]_0$ -hoz tartozó $\xi - [S]$ görbe a 6. ábrán látható.



6. ábra

E görbeseregben jó közelítéssel a mukonsav hidrogénezésénél kialakuló viszonyokat is vizsgálhatjuk a $K_c \frac{k_1}{k_2}$ és k_1 állandók közeli értékei miatt /44/. Az egyensúlyi közelítés mukonsav esetében már valamivel kisebb $[Co]_0/[S]_0$ aránynál megengedhető, ha figyelembe vesszük, hogy azonos $[S]_0$ és azonos $K_c \frac{k_1}{k_2}$ esetén - az utóbbi szorbinsav és mukonsav esetében 4 %-on belül teljesül - azonos ξ érték eléréséhez, /61/ alapján, kisebb k_1 esetén kisebb kezdeti Co-koncentrációt lehet megengedni, vagy azonosnak választott kísérleti körülmények között - azonos $[Co]_0$ és $[S]_0$ - azt mondhatjuk, hogy az egyensúlyi közelítés a kisebb k_1 -gyel jellemezhető mukonsavra nézve méginkább teljesül, mint a szorbinsavnál nagyobb k_1 /. A 2. táblázatban található mérési körülmények között a 6. ábra tanúsága szerint:

$$\xi \geq 0,90$$

tehát a mérések a /46/ kinetikai egyenlet segítségével értékelhetők.

A /46/ kinetikai egyenletben tehát CoH /30/ szerint helyettesíthető, de figyelembe véve, hogy a 2. táblázat méréseinek körülményei között

$$g \leq 0,225$$

és $1 + f = 10,12$,

/30/ helyett a következő kifejezést használhatjuk:

$$[\text{CoH}]_{\infty} = [\text{Co}]_0 \frac{f}{1 + f} \quad /66/$$

2. táblázat

$t = 20^\circ \text{C}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 5,40 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, ionerősség: $J = 1,0 \text{ M}$; $\text{pH} = 10$; $[\text{CN}]/[\text{Co}^{2+}] = 10$

$[\text{Co}]_0 \cdot 10^2$ M	$[\text{S}]_0 \cdot 10^3$ M	$k_1 \cdot 10^2$ $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	
		szorbinsav	mukonsav
0,515	1,00	2,48	-
0,515	1,00	2,93	-
0,504	0,504	2,94	-
1,03	1,03	3,02	2,39
1,03	1,03	3,02	-
2,06	2,06	2,87	2,29
2,06	2,06	3,04	-
2,06	1,03	3,35	2,43
2,06	1,03	3,24	2,49
3,09	3,09	3,10	2,55
3,09	3,09	-	2,62
Átlag $3,00 \pm 0,15$		$2,46 \pm 0,09$	

A /46/-ban szereplő $[\text{S}]$ kifejezése céljából induljunk ki a felvett hidrogénmennyiségre és a szubsz-

trátumra vonatkozó anyagmérlegekből:

$$\frac{n_{\tau}}{V} = [H_2]_0 + \frac{1}{2}[CoH] + [SH_2] + \frac{1}{2}[CoSH] \quad /67/$$

és

$$[S]_0 = [S] + [SH_2] + [CoSH] \quad /68/$$

ahol n_{τ}/V az oldat térfogategysége által τ időpontig szorbeált H_2 mennyisége $/M/$. /Az SH koncentrációját mindkét anyagmérlegben elhanyagoltuk./

Vonjuk ki /67/-ből /68/-at, és használjuk fel a /14/ és /29/ egyenletet, $/Co$ és CoH értelemszerűen mindenütt ∞ indexszel veendő./ Az eredményből:

$$[S] = \frac{[S]_0 + [H_2]_0 + \frac{1}{2}[CoH]_{\infty} - \frac{n_{\tau}}{V}}{1 + \frac{1}{2}K_c \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{[CoH]_{\infty}}{f}} \quad /69/$$

Helyettesítsük /69/-ben $[CoH]_{\infty}$ -t /66/ szerint.

Az eredmény:

$$S = \frac{\left([S]_0 + [H_2]_0 - \frac{n_{\tau}}{V}\right)(1 + f) + \frac{1}{2}[Co]_0 \cdot f}{1 + f + \frac{1}{2}K_c \frac{k_1}{k_2} \cdot [Co]_0} \quad /70/$$

Írjuk át a /46/ egyenletet /66/ és /70/ felhasználásával:

nálásával:

$$\frac{d}{d\tau} \left(\frac{n_\tau}{V} \right) = A - B \frac{n_\tau}{V} \quad /71/$$

ahol

$$A = k_1 \frac{\frac{1}{2} [Co]_0^2 f^2 + [Co]_0 f (1+f) ([S]_0 + [H_2]_0)}{(1+f) (1+f + \frac{1}{2} K_c \frac{K_1}{K_2} [Co]_0)} \quad /72/$$

$$B = k_1 \frac{f}{1+f + \frac{1}{2} K_c \frac{K_1}{K_2} [Co]_0} [Co]_0 \quad /73/$$

Integráljuk /71/-et a

$$\tau = \tau_0; \quad \frac{n_\tau}{V} = \frac{n_0}{V} \quad /74/$$

kezdeti feltétellel, ahol /74/ tetszőleges pontot jelent az n_τ/V vs. τ görbe azon szakaszán, ahol az előegyensúly már beállt. Az integrálás eredménye:

$$\ln \frac{\frac{n_\infty}{V} - \frac{n_0}{V}}{\frac{n_\tau}{V} - \frac{n_0}{V}} = B (\tau - \tau_0) \quad /75/$$

ahol

$$\frac{n_\infty}{V} = \frac{A}{B} = \frac{1}{2} [Co]_0 \frac{f}{1+f} + [H_2]_0 + [S]_0 \quad /76/$$

az a fajlagos hidrogénmennyiség, amelyet az oldat komponensei maximálisan el tudnak nyelni. A /75/

egyenlet alkalmas k_1 meghatározására, de a logaritmus transzformáció elvégzéséhez szükség van n_∞/v értékére. n_∞/v /76/ szerint kiszámítható a kezdeti koncentrációkból, de ezt az értéket nem tudjuk felhasználni, mert szorpciós görbéinket az $[S]_0$ -hoz viszonyítva nem elhanyagolható additív hiba terhelheti. Célszerűbbnek látszik tehát a kísérleti n_∞/v értéket, vagyis a szorpciós görbék nagy időhöz tartozó szakaszából extrapolálással kapott hidrogénmennyiséget felhasználni. Kis $[S]_0$ -áknál azonban ez az eljárás sem kielégítő, mert a telítés igen lassan következik be, így az extrapolálás nem végezhető el biztonsággal.

A B állandó és így k_1 értéke a végérték ismerete nélkül is meghatározható. Írjuk fel a /75/ egyenletet $\tau = \tau_1$ -hez tartozó $(n_\tau/v)_1 \equiv x_1$ és $\tau = \tau_1 + \Delta$ időpillanathoz tartozó $(n_\tau/v)_1^* \equiv x_1^*$ értékpárookra, exponenciális alakban:

/1 = 1, 2, 3, ... k/

$$\frac{x_\infty - x_1}{x_\infty - x_0} = e^{-B(\tau_1 - \tau_0)} \quad /77/$$

és

$$\frac{x_\infty - x_1^*}{x_\infty - x_0} = e^{-B(\tau_1 + \Delta - \tau_0)} \quad /78/$$



Vonjuk ki /65/-ből /66/-ot:

$$x_1^* - x_1 = (x_\infty - x_0)(1 - e^{-B\Delta}) \cdot e^{B\tau_0} \cdot e^{-B\tau_1} \quad /79/$$

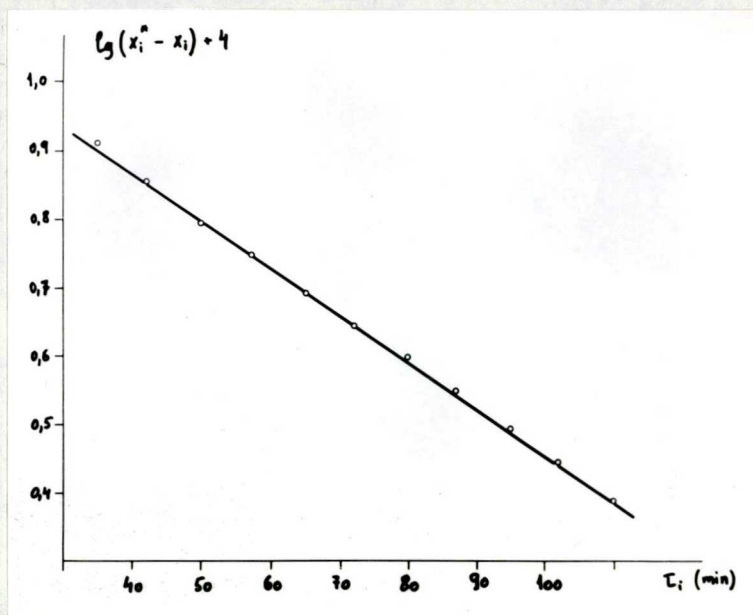
Ebből

$$\ln(x_1^* - x_1) + B\tau_1 = \ln[(x_\infty - x_0)(1 - e^{-B\Delta})] + B\tau_0 = \text{konst.} \quad /80/$$

A /80/ összefüggésen alapszik az u.n. GUGGENHEIM-féle transzformáció 24. Eszerint a kinetikai görbén két pontsört kell választanunk, melyeknek azonos sorszámú abszcisszáit azonos Δ időkülönbség választja el. Az állandó időkülönbségekhez tartozó ordinátapárok különbségének logaritmusát τ_1 függvényében ábrázolva egyenest kapunk, melynek iránytangenséből k_1 kiszámítható. A módszer alkalmazásának az a feltétele, hogy a Δ különbség 2-3-szorosa legyen a felezési időnek.

A 3. ábrán látható tipikus hidrogénezési görbe GUGGENHEIM-transzformációját a 7. ábrán mutatjuk be. A /80/ szerinti ábrázolás minden esetben kitűnő egyenest eredményezett. Az iránytangensből kiszámított k_1 értékeket a 2. táblázatban tüntettük fel. Megállapítható, hogy a k_1 értékek nem mutatnak menetet, tehát a kinetikai viselkedés

összhangban van a /2/ mechanizmussal.



7. ábra

IV. Időben változó szorpcióssebesség előgyensúlyként nem kezelhető /2a/ reakcióval.

Amennyiben a szorbinssav hidrogénezését a

$$0,50 < \frac{[Co]_0}{[S]_0} < 2,0 \quad /81/$$

koncentrációarány-intervallumban végezzük, a kinetikai görbék alakja az előző csoportbeliekhez hasonlít, de ha a 3. táblázatban feltüntetett koncentrációk segítségével a 6. ábráról leolvassuk a

3. táblázat

$[Co]_0 = 5,15 \cdot 10^{-3} M$; $[H_2]_0 = 5,40 \cdot 10^{-4} M$; ionerősség: $J = 1,0 M$;
 $pH = 10$; $[CN]/[Co^{2+}] = 10$; $t = 20^\circ C$; $K_c k_1/k_2 = 85 M^{-1}$.

$[S]_0 \cdot 10^3$ M	τ min	$w_\tau \cdot 10^7$ Ms ⁻¹	$n_\tau/v \cdot 10^3$ M	$[CoH] \cdot 10^3$ M	$[S] \cdot 10^3$ M	$k_1 \cdot 10^2$ M ⁻¹ s ⁻¹
2,50	50	2,21	2,86	3,99	2,03	2,73
	130	1,58	3,71	4,20	1,38	2,73
	190	1,22	4,21	4,35	0,97	2,86
2,50	50	2,50	2,96	3,91	1,95	3,28
	118	1,64	3,76	4,17	1,32	2,98
	200	1,18	4,47	4,38	0,73	3,71
5,00	60	3,46	3,35	3,52	3,75	2,62
	123	2,89	4,45	3,76	2,82	2,72
	240	1,83	6,06	4,14	1,49	2,97
5,00	60	3,46	3,35	3,52	3,75	2,62
	105	2,89	4,22	3,53	3,05	2,67
	220	2,02	5,88	4,07	1,63	3,04
10,00	62	4,78	4,17	2,80	7,30	2,34
	140	4,23	6,22	3,16	5,35	2,50
	220	3,36	8,06	3,51	4,02	2,38
10,00	40	5,47	3,19	2,42	8,86	2,55
	95	4,84	4,86	2,83	6,67	2,56
	160	3,93	6,58	3,24	5,28	2,30

Átlag: $2,75 \pm 0,25$

rendszerre jellemző ξ értékeket, láthatjuk, hogy ezek a 0,35 - 0,70 intervallumba esnek, a /2a/ reakció tehát nem lehet előegyensúly. A görbék értékelésére tehát az eddigi módszerek nem alkalmasak. Kimutatható azonban, hogy ezek a mérések is összhangban vannak a /2/ mechanizmussal. A /16/ kinetikai egyenlet most is érvényes, de a benne szereplő koncentrációk egyike sem közelíthető valamilyen állandóval.

A /2/ mechanizmussal való összhang a következőképpen demonstrálható. A /67/, /68/ és /25/ anyagmérlegekből a /14/ figyelembevételével kapott egyenletrendszert oldjuk meg $[S]$ -re. Az időben változó szubsztrátumkoncentrációt a következő összefüggés adja meg:

$$[S] = \frac{[S]_0 + [H_2]_0 + \frac{1}{2}([Co]_0 - [Co]) - \frac{n_\tau}{v}}{1 + K_c \frac{k_1}{K_2} [Co]} \quad /82/$$

Mivel rendszerünk az egyensúlytól eléggé távol van, a /2a/ reakció sebessége jobbról balra elhanyagolható, így /82/-ben Co -t a /38/-hoz hasonló

$$[Co] = \left(\frac{w_\tau}{k_a H_2 O} \right)^{1/2} \quad /83/$$

Összefüggés szerint helyettesíthetjük. Tehát S aktuális értéke n/v , a τ időponthoz tartozó w_τ szorpciósebesség, valamint $K_c \frac{k_1}{k_2}$ ismeretében kiszámítható. A pillanatnyi $[S]$ értékek birtokában /57/ szerint $[CoH]$ -t is megkaphatjuk. Az így kiszámított koncentrációk szorzatával osztva a τ időpillanathoz tartozó w_τ szorpciósebességet, k_1 -hez jutunk. Amennyiben az így kapott k_1 értékek megegyeznek ezen állandó más úton meghatározott értékével, úgy eljárásunk helyes volt és demonstráltuk, hogy mérési eredményeink összhangban vannak a /2/ mechanizmussal. A fenti számítások eredményeit a mérések körülményeivel együtt a 3. táblázatban látjuk. A w_τ -értékeket érintőszerkesztéssel határoztuk meg. Az utolsó oszlop adataiból látható, hogy k_1 jól egyezik a korábbiak során kapott értékekkel (/44/ és 2. táblázat). Az átlagérték körüli szórás itt kétszerannyi, mint a 2. táblázatban. Ez valószínűleg az érintőszerkesztés bizonytalanságával függ össze.

A /2b/ reakció aktiválási paramétereinek meghatározása.

Az aktiválási entalpia $\Delta H^\ddagger$ értéke a k_1 sebességi állandó hőmérsékletfüggéséből határoz-

ható meg, a

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

ahol

$$A = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

/85/

összefüggés alapján. A koncentrációkat úgy választottuk meg, hogy a /2a/ reakció előegyensúlyként viselkedjék. A kinetikai görbék a /80/-nak megfelelő transzformációban a 7. ábrához hasonlóan, kitűnő egyeneseket adtak. /A mérések eredményeit és a kísérleti körülményeket a 4. táblázatban foglaltuk össze./

4. táblázat

$[Co]_0 = 2,06 \cdot 10^{-2} M$; $[Co]_0/[S]_0 = 10,0$; $J = 1,0 M$;
 $[CN]/[Co^{2+}] = 10.$

	t C°	1/T · 10 ³ (K°) ⁻¹	H ₂ korr. · 10 ⁴ M	k ₁ · 10 ² M ⁻¹ s ⁻¹
szorítás	2,0	3,637	6,36	0,626
	11,0	3,520	5,80	0,954
	20,0	3,414	5,40	3,00
	25,9	3,347	5,15	2,73
	25,9	3,347	5,15	2,72
	35,0	3,250	4,70	4,50
	35,0	3,250	4,70	4,47
mukonsav	2,0	3,637	6,36	0,36
	11,5	3,515	5,80	1,19
	20,0	3,414	5,40	2,46
	26,0	3,344	5,15	2,55
	35,0	3,250	4,70	7,47
	35,0	3,250	4,70	7,56

Az iránytangensből elvileg csak $K_c \frac{k_1}{k_2}$ ismeretében tudjuk k_1 -et kiszámítani. A gyakorlatban azonban /73/ nevezőjének utolsó tagja az első kettő mellett elhanyagolható, ugyanis $t = 20^\circ\text{C}$ hőmérsékleten az utolsó tag szorbinsavnál 8,6 %-ot, mukonsavnál 8,3 %-ot jelent, és feltehetően 10 % erejéig e közelítés a többi hőmérsékleten is teljesül.

Az említett elhanyagolás után

$$B = k_1 \frac{f[\text{Co}]_0}{1 + f} \quad /86/$$

ahol

$$\frac{f[\text{Co}]_0}{1 + f} = [\text{CoH}]_\infty, \text{ ha } [\text{S}] = 0 \quad /87/$$

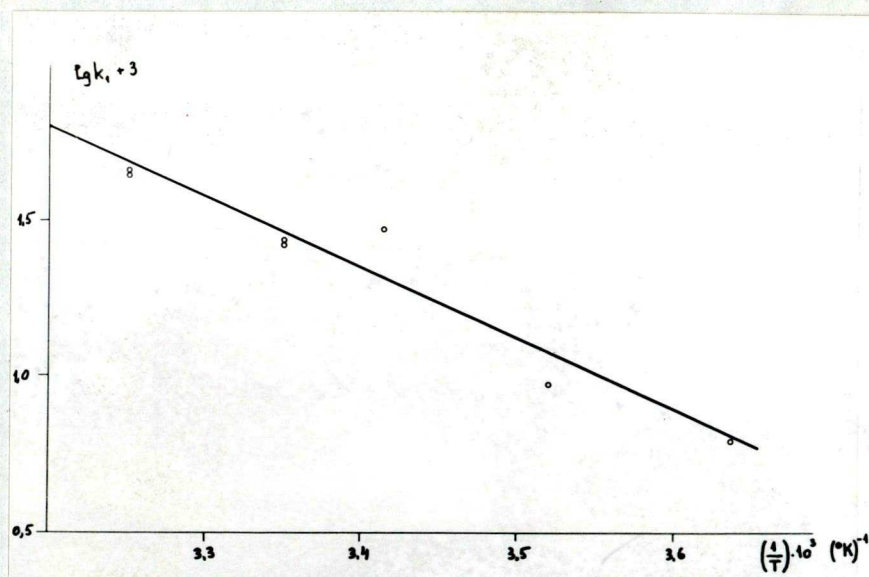
/1. a /30/ egyenletet/.

A $[\text{CoH}]_\infty$ /87/ szerinti értékének kiszámításához /27/ miatt a K egyensúlyi állandó és a hidrogénkoncentráció az adott hőmérsékletre vonatkozó értékeire van szükség. Az előbbi DE VRIES adataiból ismerjük, $[\text{H}_2]_0$ pedig táblázatok alapján, az ionerősség okozta hatás empirikus figyelembevételével, az aktuális hidrogénnyomásból kiszámítható, [12, 23, 25] /1. kísérleti részt/. A $[\text{CoH}]_\infty$ ilyen módon számított értékeit csak 20°C alatti hőmérsékleteken használtuk fel, 20°C fölött - a katalizátor öregedésének lehetősége miatt -

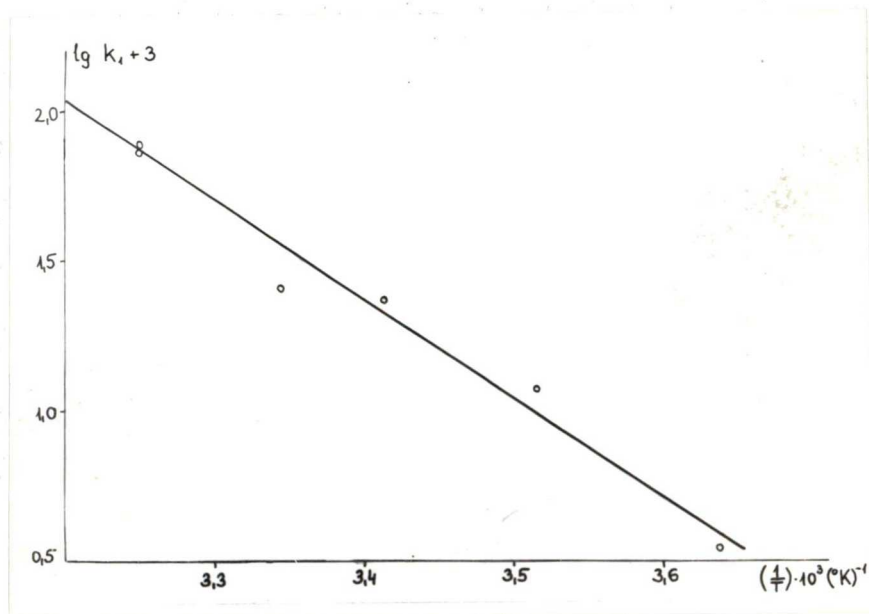
$[\text{CoH}]_{\infty}$ értékét kísérletileg határoztuk meg úgy, hogy felvettük a szorpciós görbét $[\text{S}]_0 = 0$ esetben. Ekkor ugyanis a reakció befejezéséig felvett teljes hidrogénmennyiségből $[\text{CoH}]_{\infty}$ /88/ szerint adódik.

$$\left(\frac{n_c}{V}\right)_1 = \frac{1}{2} [\text{CoH}]_{\infty} + [\text{H}_2]_0 \quad /88/$$

A /85/ összefüggésen alapuló ARRHENIUS-féle transzformáció a 4. táblázat adataira vonatkozóan a 8a. és 8b. ábrán látható. Az egyenesek iránytangenséből és tengelymetszetéből $\Delta H^{\ddagger}$, A és $\Delta S^{\ddagger}$ meghatározhatók /a számszerű értékeket illetően l. az 5. táblázatot./



8a. ábra
Szorbinsav



Sb. ábra
Mukonsav

DISZKUSSZIÓ

A bemutatott eredmények alapján megállapítható volt, hogy a szorbinsav és a munkonsav katalitikus hidrogénezése pentacianokobaltát/II/ jelenlétében kinetikailag összhangban van a /2/ reakciómechanizmussal, amely a fahéjsav hidrogénezésének leírására is alkalmasnak bizonyult [17]. Ez a /2/ mechanizmus érvényességének szükséges, de nem elégséges feltétele.

Eltételezve a gyökös mechanizmus lehetősége mellett szóló - bevezetésben említett - egyéb érvekről, vizsgáljuk meg, hogy pusztán kinetikailag szükség volt-e egy /IX/-től eltérő mechanizmust feltételezni a butadiénhez szerkezetileg közelálló szorbin-, és munkonsav hidrogénezésére vonatkozóan.

Vizsgáljuk meg a KWIATSK-féle mechanizmus alapján levezethető kinetikai egyenletet. Mivel a /IX/ mechanizmusban a 2. reakció balról jobbra gyors, és /IX-1/-et előegyensulynak tekintjük, a hidrogénfelvétel sebessége:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{n}{v} \right) = \frac{d[SH_2]}{dt} = k_2 [CoH] [CoSH] \quad /89/$$

Ha feltesszük, hogy CoSH-ra nézve kvázista-

cionárius állapot áll fenn, akkor

$$[\text{CoSH}] = \frac{k_2' [\text{CoH}] [\text{S}]}{k_{-2}' + k_3' [\text{CoH}]} \quad /90/$$

Felhasználva /90/-et, a sebességi egyenlet a következő alakra hozható:

$$\frac{d[\text{SH}_2]}{d\tau} = k_3' k_2' \frac{[\text{CoH}]^2}{k_{-2}' + k_3' [\text{CoH}]} [\text{S}] \quad /91/$$

Az általunk érvényesnek talált /16/ kinetikai egyenlet akkor válik azonossá /91/-gyel, ha

$$k_3' [\text{CoH}] \gg k_{-2}' \quad /92/$$

A /92/ feltételből következik, hogy a /IX-2/ lépés a sebességmeghatározó. Az általunk érvényesnek talált kinetikai egyenlet tehát előállítható a KWIATEK által feltételezett mechanizmus alapján, de csak akkor, ha a /IX-2/-t tekintjük sebességmeghatározónak.

KWIATEK tapasztalatai szerint azonban a /IX-3/ reakció a sebességmeghatározó. Az általunk vizsgált szubsztrátumok esetében sem valószínű, hogy más lenne a helyzet, mivel /IX-3/-ban egy (3-) töltésű CoH és (4-) ill. (5-) töltésű organo-kobaltkomplex reagálna, és a nagy elektroszta-

tikus taszítás miatt valószínűtlen, hogy ez gyorsabb legyen /IX-2/-nél.

Ha tehát a /IX/ mechanizmust érvényesnek tekintjük, de /IX-2/-t sebességhatározó lépésnek fogjuk fel, a fenti ellentmondásba ütközünk. Ezért az általunk tapasztalt kinetikai viselkedés értelmezéséhez nem indulhattunk ki a /IX/ mechanizmusból.

JACKMAN, HAMILTON és LAWLOR [19] eredményei is a /2/ mechanizmus érvényessége mellett szólnak. Bizonyos α , β telítetlen karbonsavaknál D_2 -mal végzett vizsgálatok alapján azonban izomerizációt észleltek, melynek értelmezésére a /2b/ lépést reverzibilisnek tekintik. Vizsgálataink során a reverzibilitás kinetikailag nem volt kimutatható. Ennek oka nyilván az, hogy az /2b/ jobbról-balra elhanyagolható sebességgel megy végbe. A k_{-1} sebességi állandóval jellemezhető lépés



figyelembe vétele esetén a kinetikai egyenletek a következőképpen módosulnak. Az $\dot{SH}$ köztitermék-gyök kvázistacionárius koncentrációja /12/ helyett

$$[\dot{SH}] = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{[S]}{R} \quad /94/$$

ehol

$$R = 1 + \frac{k_{-1}}{k_2} \cdot \frac{[Co]}{[CoH]} \quad /95/$$

Az 1. táblázat körülményei között a /94/ ill. /95/ figyelembevételre esetén a /41/ egyenlet a következőképpen módosul:

$$\frac{w_{st}}{[Co]_0} = \frac{k_1}{R} [S]_0 \left(1 - \frac{1 + K_c \frac{k_1}{k_2} [S]_0 \cdot \frac{1}{R}}{k_2 [H_2]^{1/2}} \cdot \frac{w_{st}^{1/2}}{[Co]_0} \right) \quad /96/$$

A 2. táblázat körülményei között /katalizátor felesleg/ a /93/ lépés megjelenése azt eredményezi, hogy a /30/ és /73/ nevezőinek harmadik tagja R-rel osztva szerepel.

A mondottakból következik, hogy a /93/ lépés csak akkor változtatja meg a kinetikai viselkedést, ha a /95/ jobb oldelának második tagja nem elhanyagolható. Ha valamilyen oknál fogva a $[Co]/[CoH]$ arány közel állandó, akkor csak az állandók fizikai értelme módosul.

Az 1. táblázatban bemutatott mérések körülményei között a $[Co]/[CoH]$ arány nem állandó, hanem egy kb. 3,5-szeres változáson megy át a Co_0 változásának függvényében. Ha tehát $R > 1$, akkor ezen arány változása miatt a /96/ szerinti ábrázo-

lás nem adhatott volna egyenest. Ebből arra lehet következtetni, hogy

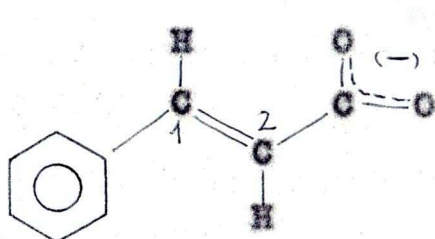
$$R \approx 1 \quad /97/$$

A 2. táblázatban feltüntetett eredmények vonatkozásában a /97/ még jobban teljesül, mert az előegyensúly feltételei mellett a $[Co]/[CoH]$ arány 0,1 körül mozog, szemben a szubsztrátum felesleg esetében számítható 1 - 3,5 értékkel.

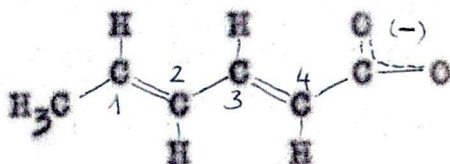
A /97/ feltétel érvényessége alapján megállapítható, hogy az eddig vizsgált szubsztrátumok /fahéjsav, szorbinsav és mukonsav/ esetén a /2b/ lépés gyakorlatilag irreverzibilis, tehát a /93/ lépéssel nem kell számolni. Természetesen ez nem mond ellent JACKMAN, HAMILTON és LAWLOR eredményeinek, akik a /93/ reakciót bizonyos telítetlen savak izomerizációjának észlelése alapján tételezték fel.

Az eddig tanulmányozott három szubsztrátum katalitikus hidrogénezésére jellemző kinetikai adatok néhány érdekes összehasonlításra adnak alkalmat. Tekintve, hogy a k_1 állandóval jellemzett /2b/ lépésben a $HCo/CN/\frac{3}{5}$ ion "stabilizált" hidrogénatomja támadja a kettős kötést, elképzelhető, hogy a szubsztrátum gyökös reakciókészsége és az aktiválási paraméterek között összefüggés van. A

gyökös reakciókészség jellemzésére a kvantumkémiai módszerekkel számítható szabadvegyérték-index E_1 / vagy a kötéslokalizációs energia E_L / alkalmas [19]. Az 5. táblázatban bemutatjuk az aktivációs paramétereket, valamint a HÜCKEL-módszerrel számított kötéslokalizációs energiákat és a szabadvegyérték-indexeket a vizsgált szubsztrátum-anionokra. A szénatomok számozására nézve l. a /98/-st.

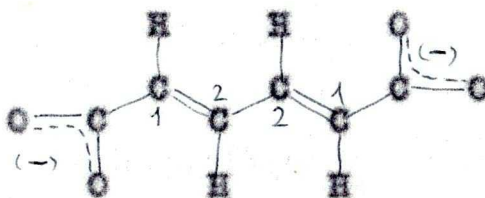


fahéjsav



Szorbinsav

/98/



mukonsav

E_1 az i -dik szénatomra, $E_L/i-j/$ pedig az i és j számú szénatomok közti kettős kötésre vonatkozik.

5. táblázat

Szubsztrátum	$\Delta H^\ddagger$ kcal/fok	A $M^{-1}s^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$ cal/mól.fok	F_1	E_L /1-3/ kcal/mól
fahéjsav	21,7		- 1,4	1: 0,522 2: 0,489	1-2: 169
mukonsav	15,1	$8,5 \cdot 10^9$	-13	1: 0,528 2: 0,475	1-2: 169
szorbinsav	10,3	$9,7 \cdot 10^5$	-31	1: 0,802 2: 0,437 3: 0,483 4: 0,522	1-2: 151 3-4: 169

* A lokalizációs energiák és a szabadvegyérték-indexek kiszámítása dr. Ladik János és Ficzó Géza munkája.

Mindhárom szubsztrátum mólonként 1 mól hidrogént vesz fel a katalitikus hidrogénezés során. Ez csak a szorbinsav esetén vezethet kétféle termékhez. Kimutatták, hogy hidrogénezéskor a karboxil csoporttól távolabbi kettős kötés telítődik [14-16]. Ez összhangban van az 1-2 kettős kötés kisebb lokalizációs energiájával ill. az 1-es szénatom nagyobb szabadvegyérték-indexével. A $\text{Co}/\text{CN}/\frac{3}{5}$ ionnal katalizált hidrogénezés szempontjából tehát az 1-2 kötés reakcióképesebb.

A mukonsav és a szorbinsav összehasonlításából látszik, hogy a nagyobb lokalizációs energiához /kisebb F_1 -hez/ nagyobb aktiválási entalpia tartozik. Fahéjsav esetén a mukonsavéval közel azonos E_L ill. F_1 értékek ellenére 21,7 kcal/mól a kísérleti aktiválási entalpia. Ennek valószínűleg szterikus okai vannak, ugyanis a fenil és a karboxil csoport közé fogott kettős kötéshez közeledő CoH -nek jelentős térbeli gátlást kell leküzdenie, míg mukonsav esetén a gátlás lényegesen kisebb.

Az 5. táblázat adatai összhangban vannak a /2/ mechanizmus alapján várható tendenciákkal. A kísérleti adatok száma egyelőre csekély ahhoz, hogy általánosításokat tehessünk.

A /2/ mechanizmusból az a fontos következtetés vonható le, hogy a katalitikus hidrogénezésnek $\text{Co/CN}/\frac{3}{5}$ esetén nem feltétele a szubsztrátum beépülése a koordinációs szférába, elégséges a hidrogénmolekula aktiválása. Ebből kiindulva megállapítható, hogy a fahéjsav, szorbinsav és mu-konsav hidrogénezése erősen hasonlít azokra a heterogén katalitikus reakciókra, amelyek az ún. RIDGAI-mechanizmus szerint játszódnak le, vagyis a katalizátor felületén adszorbeált atom vagy molekula a gázfázisból érkező, nem adszorbeálódó partnerrel reagál. Ha a felületi aktív centrum analogonjának a $\text{Co/CN}/\frac{3}{5}$ iont tekintjük, akkor a rajta atomosan "adszorbeálódott" hidrogén a folyadékfázis felől "közeledő" szubsztrátummal lép reakcióba. A /2d/ reakció szerint "adszorbeálódó" köztitermék pedig az aktív centrumok egy részét a reakció szempontjából hatástalanítja, vagyis mérgező hatást fejt ki. A hasonlóság e reakciók kinetikájában is jelentkezik. Ismeretes, hogy ha az 1. gáz a reagáló anyag, a 2. pedig az inhibitor, az összes rendelkezésre álló centrumnak a reagáló gáz által elfoglalt törtrésze:

$$\alpha_1 = \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \quad /99/$$

ahol b_1, b_2 a tiszta gázokra érvényes LANGMUIR izoterma jellemző állandója; p_1, p_2 parciális nyomások.

Ha p_s -sel jelöljük a nem adszorbeálódó szubsztrátum parciális nyomását, a felületi reakció sebességét a

$$w = k p_s \cdot \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \quad /100/$$

kinetikai egyenlet írja le. /100/ csak akkor érvényes, ha nem az adszorpció és deszorpció a sebességmeghatározó folyamatok. A kinetikai egyenletek formai egyezése tehát csak ebben az esetben várható, ha /100/-at a /46/ kinetikai egyenlettel hasonlítjuk össze, amikor a /2a/ reakció előegyensúlyként viselkedik. A /46/ egyenlet /30/, /27/, /28/ és /12/ felhasználásával a következőképpen írható fel:

$$w = k_1 [S] \frac{(K [H_2]_0)^{1/2}}{1 + (K [H_2]_0)^{1/2} + K_c [\dot{S}H]} \quad /101/$$

A /100/ és /101/ analógiája valóban szembetűnő, különösen akkor, ha figyelembe vesszük, hogy a b_1 és b_2 állandók az adszorpció és deszorpció sebességi állandóinak hányadosai $b = \frac{k_{adsz.}}{k_{desz.}}$

és így analogonjai a K és K_c egyensúlyi állandóknak.

Hasonló analógiák miatt a homogén fázisban végbemenő hidrogénezési reakciók tanulmányozása hasznos információt szolgáltat a felületi reakciók természetére vonatkozóan.

KISÉRLETI RÉSZ

1. A hidrogénszorpció mérésének metodikája.

Az oldatok által szorbeált hidrogén mennyiségének mérése azon elv alapján történt, hogy hidrogénnel töltött zárt térben csökken a nyomás akkor, ha a benne levő oldat hidrogént nyel el. Ha a nyomás visszaállítását állandó áramerősséggel végzett elektrolízis útján fejlesztett hidrogénnel érjük el, a mérést időmérésre vezettük vissza, az elektrolízis ideje és az áramerősség szorzata a szorbeált hidrogén mennyiségével lesz arányos:

$$n = f \cdot I \cdot \tau_e \quad /102/$$

ahol

n : a szorbeált H_2 -mólok száma

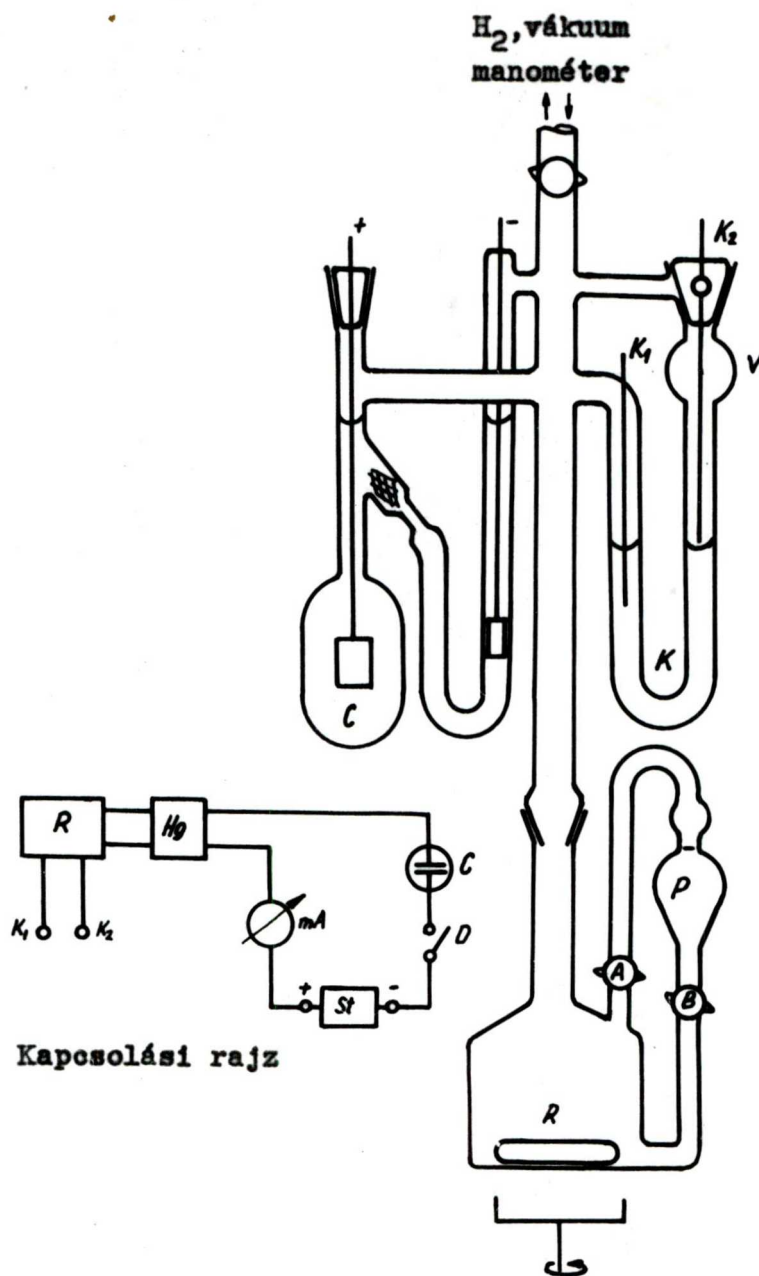
I : az áramerősség mA-ben

τ_e : az elektrolízis ideje, percben

f : $3,11 \cdot 10^{-7}$

A mérések a 9. ábrán látható készülék segítségével történtek a következő módon:

A mágneses keverővel ellátott E edényben elhelyezzük a kívánt töménységű $CoCl_2$ oldatot és légtelenítési eljárásnak vetjük alá, azaz intenzív keverés közben vákuum alá helyezzük, majd tiszt-



9. ábra

titott H₂-nel telítjük. E műveletek többszöri megismétlése után az oldat gyakorlatilag oxigénmentes.

Légtelenítés után a CoCl_2 oldatot a kalibrált P edénybe nyomjuk és az A és B csapok közé zárjuk. Az R edénybe ezután a KCN-ot, szubsztrátumot és az ionerősség beállítását szolgáló KCl-ot tartalmazó oldatot helyezzük el. Ennek légtelenítése után, keverés nélkül, az A csap nyitott állása közben készülékünket a kívánt nyomás eléréséig hidrogénnel töltjük meg. Ezután a V teret elzárjuk a gáztértől a felette lévő csiszolat elfordításával, majd a K csőben lévő manométerfolyadék / $0,5 \text{ M NaClO}_4$ / szintjét a C cellában kevés H_2 -t fejlesztve pontosan a K₂ platinatű hegyéig emeljük. A kontaktus létrejöttének pillanatában a milliampermérő mutatója 0-ra esik. A B csap nyitásával elegyítjük az R és P edényben lévő oldatokat, majd egyszerre indítjuk a stoppert és a keverőt. A szorpció miatt a K₂ és K₁ platina-tűk között a kontaktus megszakad, és ekkor az R relé közvetítésével a Hg higanykapcsoló zárt állásba kerül. Ha most a D kapcsolót zárjuk, az elektrolizáló körön a stabil áramforrás /St/ előzőleg beállított I árama halad át, egészen addig, míg a kontakt manométerben K₁ és K₂ között újra rövidzár nem létesül, amikor az elektrolízis megszakad. A C cellában KI oldatot elektrolizálunk, az anód-

és katódteret vattadugó választja el. Alkalmasan választott időközönként zárva a $\underline{D}$ kapcsolót, mérjük a kikapcsolás időpontját $/\tau/$ és elektrolízis idejét $\Delta\tau/$. A τ időpontot megelőzően mért elektrolízis-idők összegéből $/\tau_0 = \sum \Delta\tau / /102/$ szerint számítjuk ki az oldat által τ időpontig szorbeált H_2 -mólok számát.

A reakciók többségének kezdeti sebessége nagyobb, mint a hidrogénfejlesztés sebessége. Ezért, ha a szorpciós görbe elején is akarunk pontokat felvenni, az oldatok elegyítése előtt, megadott ideig vágott elektrolízissel, a $\underline{V}$ térben beállított referencianyomással szemben némi túlnyomást $/4-5$ mm vízoszlop/ hozunk létre. A relé közvetítésével a mA-mérő jelzi azt a pillanatot, amikor az előzetes elektrolízis során fejlesztett H_2 -menyiség éppen elfogyott. Ezután a leolvasások a már ismertetett módon folytatódnak.

2. Gáztisztítás.

A hidrogéngáz tisztításának fő célja az oxigén-mentesítés volt. Ha ez nem tökéletes, a $Co/CN/\frac{3}{5}$ azonnal oxidálódik, ami szemmel is jól látható: vörösbarnára színeződik. A hidrogént a készülékbe való beengedés előtt egy $Cr/II/-$ oldat-

tot tartalmazó és egy $\text{Co/CN}/\frac{3}{5}$ -oldattal töltött mosón buborékolttuk át.

3. A hidrogén oldhatóságának meghatározása.

Táblázatok adatai alapján / [25], 1906.o./ az alkalmazott hidrogénnyomásból a tiszta vízben való hidrogénoldhatóság határozható meg. Ezt az értéket az ionerősség okozta hatás miatt korrigálni kell. DE VRIES mérései alapján [12] $J = 1,0 \text{ M}$ ionerősségnél $\alpha_{\text{viz}}/\alpha_{\text{oldat}} = 1,38$.

4. Vegyszerek.

A kísérletekhez használt vegyszerek p.a. minőségűek voltak, melyeket további tisztítás nélkül használtunk fel.

ÖSSZEFOGLALÁS

A szorbinsav és mukonsav homogén katalitikus hidrogénezésének kinetikáját vizsgáltuk vises oldatban, pentacianokobaltát/II/ jelenlétében. A vizsgált rendszerek kinetikai viselkedése az anyagi minőségtől és a katalizátor:szubsztrátum koncentrációsaránytól függően a tapasztalat szerint többféle. A szorpciós görbék értékelésére ezért különböző módszerek kidolgozására volt szükség. Mindegyik esetben megállapítható volt, hogy az említett szubsztrátumok hidrogénezésének kinetikája a fahéjsav esetében korábban érvényesnek talált /XI-2/ mechanizmussal van összhangban. Eszerint a hidrogénezés kétlépéses hidrogénatomátvitel révén valósul meg, melynek köztiterméke rövid élet-tartamu szabad gyök, és melléktermékként kobalt-organikus vegyület is keletkezik, amely azonban nem tekinthető a reakció köztitermékének. Mindkét szubsztrátum esetében meghatároztuk a hidrogénátviteli reakció sebességi állandóját, ennek hőmérsékletfüggéséből pedig az aktiválási entalpiát és entrópiát.

Eredményeinket összehasonlítottuk más szerzők hasonló szubsztrátumok esetében végzett vizs-

gálataival, és megállapítottuk, hogy az általunk vizsgált rendszer kinetikai viselkedése nem értelmezhető a KWIATK által javasolt /IX/ mechanizmus alapján. Szorbinsav és mukonsav esetében kinetikai úton a /2b/ reakció JACKMAN által észlelt reverzibilitását sem lehetett kimutatni.

Elegendő kísérleti adat híján mélyebb összefüggést nem, de párhuzamot mutattunk ki az aktiválási paraméterek és a gyökös reakciókészségre jellemző szabadvegyérték-index és kötéslokalizációs energia között.

IRODALOM

- [1] M. Calvin: Trans. Faraday Soc. 34. 1181 /1938/;
J. Am. Chem. Soc. 61. 2230 /1939/.
- [2] A.H. Webster, J. Halpern: J. Phys. Chem. 61.
1239. /1957/.
- [3] M. Iguchi: J. Chem. Soc. Japan 63. 634. /1942/.
- [4] H.M. Hume, I.M. Kolthoff: J. Am. Chem. Soc. 72.
4423 /1950/.
- [5] A.W. Adamson: J. Am. Chem. Soc. 73. 5710. /1951/.
- [6] G.A. Mills, S. Weller, A. Wheeler: J. Phys. Chem.
63. 403. /1959/.
- [7] W.B. Griffith, G. Wilkinson: J. Inorg. Nucl. Chem.
7. 295. /1958/.
- [8] R. Nast, H. Ruppert-Mesche, M. Helbig-Neubauer:
Z. anorg. allgem. Chem. 312. 314. /1961/.
- [9] N.K. King, M.E. Winfield: J. Am. Chem. Soc.
3366. /1961/.
- [10] U. Schindewolf: Ber. Bunsenges. phys. Chem. 67.
219. /1963/.
- [11] Simándi L.: Magyar. Kém. Folyóirat 71. 141. /1965/.
- [12] B. de Vries: J. Catalysis, 1. 489. /1962/.
- [13] B. de Vries: Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.
63. 443 /1960/.
- [14] J. Kwiatek, I.L. Mador, J.K. Seyler: J. Am. Chem.
Soc. 84. 304. /1962/.
- [15] J. Kwiatek, I.L. Mador, J.K. Seyler: Advances
in Chemistry Series, No.37. 201 /1963/.

- [16] J. Kwiatek, J.K. Seyler: Proc.8. I.C.C.C.
p. 308. Vienna, 1964 /Abstract/.
- [17] Simándi L., Nagy F.: Magyar. Kém. Polyóirat, 71.
6 /1965/.
- [18] V. Strohmeier, V. Iglauer: Z. physik. Chem.
Neue Folge, 51. 50 /1966/.
- [19] L.M. Jackman, J.A. Hamilton, J.M. Lawlor:
J. Am. Chem. Soc. 90. 1914 /1968/.
- [20] J. Kwiatek: Catalysis Reviews, 1/1. 37 /1967/.
- [21] J. Kwiatek: Advances in Chemistry Series, No.70
207 /1968/.
- [22] L. Simándi, F. Nagy: Acta Chim. Acad. Sci. Hung.
46. 137 /1965/.
- [23] L. Simándi, F. Nagy: Acta Chim. Acad. Sci. Hung.
46. 101 /1965/.
- [24] A.A. Frost, B.G. Pearson: Kinetics and Mechanism
John Wiley and Sons, New York,
1953. 49.o.
- [25] Handbook of Chemistry and Physics, C.D. Hodgman, Ed.
The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland,
43rd Edition.
- [26] J. Halpern, Lai Yoong Wong: J. Am. Chem. Soc.
90. 6665 /1968/.
- [27] H.G. Burnett, P.J. Connolly, C. Kemball: J. Chem.
Soc./A/ 800 /1967/.
- [28] R.G.S. Banks, J.M. Pratt: J. Chem. Soc. /A/
854 /1968/.
- [29] H.G. Burnett, P.J. Connolly, C. Kemball: J. Chem.
Soc. /A/ 991 /1968/.

- [30] J. Kwiatek, J.K. Seyler,: J. Organometallic.
Chem. 3. 421. /1965/.
- [31] Simándi L., Nagy F., Budó É.: Magyar. Kém. Folyó-
irat, 74. 441 /1968/.
- [32] Simándi L., Nagy F., Budó É.: Magyar Kém. Folyó-
irat, 74. 451 /1968/.
- [33] L. Simándi, F. Nagy, É. Budó: Acta Chim. Acad.
Sci. Hung. 58. 39 /1968/.
- [34] Simándi L., Budó É.: Magyar. Kém. Folyóirat /1969/
/megjelenés alatt/.
- [35] L. Simándi, É. Budó: Acta Chim. Acad. Sci. Hung.
/1969/ /megjelenés alatt/.

TARTALOMJEGYZÉK

IRODAIMI ÁTTEKINTÉS	1
A pentaciano-kobaltát reakciója H_2 -nel	4
A pentaciano-kobaltát, mint hidrogénező katalizátor	10
A SZORBINSAV ÉS A MUKONSÁV HOMOGÉN HIDROGÉNEZÉ- SÉNEK KINETIKAI VIZSGÁLATA PENTACIANO-KOBALTÁT/II/ JELENLÉTEBEN	18
I. Időben állandó szorpcióssebesség előegyen- súlyként kezelhető /2a/ reakcióval	25
II. Időben állandó szorpcióssebesség előegyen- súlyként nem kezelhető /2a/ reakcióval	26
III. Időben változó szorpcióssebesség előegyen- súlyként kezelhető /2a/ reakcióval	34
IV. Időben változó szorpcióssebesség előegyen- súlyként nem kezelhető /2a/ reakcióval	51
A /2b/ reakció aktiválási paramétereinek meghatározása	54
DISZKUSSZIÓ	59
KIEGÉRLÉTI RÉSZ	70
1. A hidrogénszorpció mérésének metodikája	70
2. Gáztisztítás	73
3. A hidrogén oldhatóságának meghatározása	74
4. Vegyszerek	74
ÖSSZEFOGLALÁS	75
IRODALOM	77

