

Ahol a a 2-oxi-benzánilin kezdeti koncentrációja, x az anilin, illetve szalicilaldehid koncentrációja.

Az egyensúlyi helyzetben:

$$k_1(a - x_e) - k_2x_e^2 = 0 \quad (3)$$

a (2) és (3) alapján

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_1 \frac{(a - x_e)}{x_e^2} x^2 \quad (4)$$

(4) integrálásával k_1 -re a következő kifejezés nyerhető:

$$k_1 = \frac{2,3x_e}{t(2a - x_e)} \log \frac{ax_e + x(a - x_e)}{a(x_e - x)} \quad (5)$$

Az (5) alapján számított sebességi állandók (1. táblázat) egyezése kielégítő.

1. táblázat
[H₂O] = 33,35 mól/lit. $t = 25^\circ\text{C}$

Idő (perc)	$a - x$ (mól/lit.)	k (min. ⁻¹)
0	$2,60 \cdot 10^{-3}$	—
1,65	$2,51 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-2}$
6,65	$2,24 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-2}$
11,25	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$2,27 \cdot 10^{-2}$
21,65	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$
37,25	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-2}$
59,25	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$
71,25	$8,30 \cdot 10^{-4}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$
86,75	$7,30 \cdot 10^{-4}$	$2,26 \cdot 10^{-2}$
∞	$6,35 \cdot 10^{-4}$	

Középtérték: $2,23 \cdot 10^{-2}$

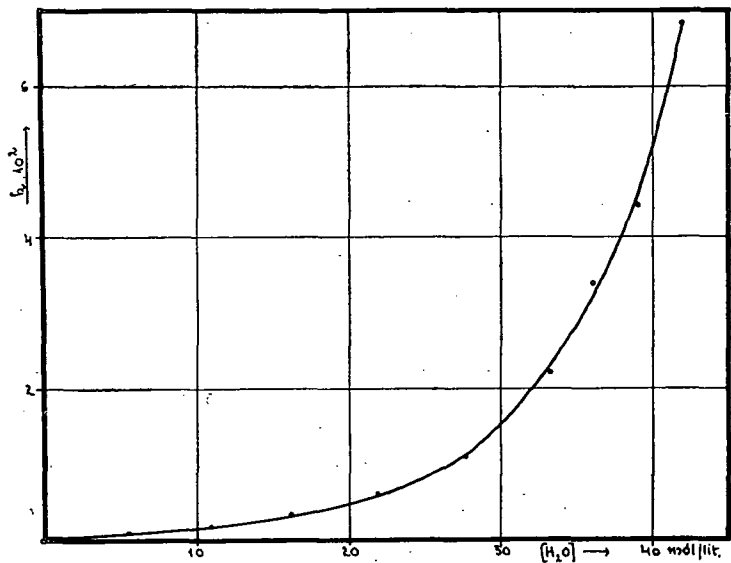
A hidrolizáló elegy vízkoncentrációjának növelésével a hidrolízis sebesség emelkedik. A különböző vízkoncentrációknál meghatározott sebességi állandókat a 2. táblázatban, illetve az 1. ábrán tüntettem fel.

2. táblázat

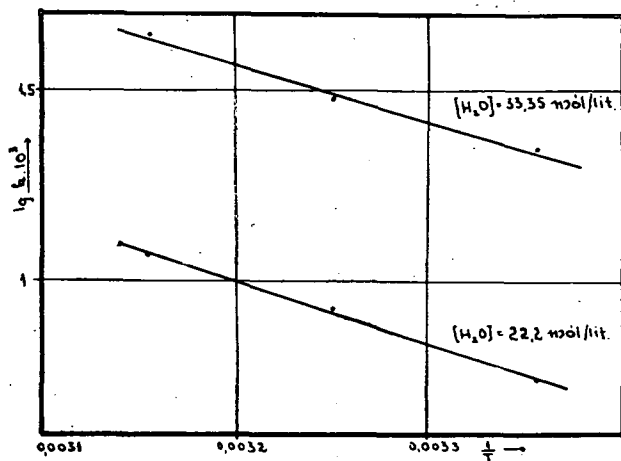
$t = 25^\circ\text{C}$

[H ₂ O] (mól/lit)	k (min. ⁻¹)
5,56	$8,00 \cdot 10^{-4}$
11,11	$1,69 \cdot 10^{-3}$
16,68	$3,07 \cdot 10^{-3}$
22,22	$5,62 \cdot 10^{-3}$
27,80	$1,09 \cdot 10^{-2}$
33,35	$2,23 \cdot 10^{-2}$
36,10	$3,40 \cdot 10^{-2}$
38,90	$4,45 \cdot 10^{-2}$
41,70	$6,80 \cdot 10^{-2}$

Megvizsgáltam a hidrolízis sebességnek a hőmérséklettől való függését 2 különböző vízkoncentrációjú etanol-víz elegyben. A mért adatokból, melyekre érvényes az ARRHENIUS-féle összefüggés, kiszámítottam az aktiválási energiákat. Az eredményeket, melyek összhangban vannak EBARA [4] hasonló SCHIFF-bázisokra nyert adataival a 2. ábrán és az 3. táblázatban tüntettem fel.



1. ábra



2. ábra

3. táblázat

$$a = 2,59 \cdot 10^{-3} \text{ mól/lit.}$$

[H ₂ O] (mól/lit.)	hőmérséklet	k (min.^{-1})	E (kcal/mól)
22,22	25	$5,62 \cdot 10^{-3}$	7,28
	34,5	$8,50 \cdot 10^{-3}$	
	44	$1,18 \cdot 10^{-2}$	
33,35	25	$2,23 \cdot 10^{-2}$	6,82
	34,5	$3,04 \cdot 10^{-2}$	
	44	$4,42 \cdot 10^{-2}$	

Középérték: 7,05 kcal/mól

Az (1) folyamatra az alábbi egyensúlyi állandó írható fel:

$$K' = \frac{x_e^2}{(a - x_e)[\text{H}_2\text{O}]} \quad (6)$$

Ezen képlettel számított értékek azonban nem függetlenek a vízkoncentrációtól, amiből arra lehet következtetni, hogy az (1) egyenlet nem helyesen tükrözi a hidrolízis folyamatát. Ezért az egyensúlyi helyzet jellemzésére a (7) összefüggést használtam.

$$K = \frac{x_e^2}{a - x_e} \quad (7)$$

Az így számított egyensúlyi állandók a rendszer vízkoncentrációjának emelésével nőnek, de a 2-oxi-benzalanilin koncentrációjától a vizsgált intervallumban függetlenek. A különböző víz és bázis koncentráció mellett meghatározott egyensúlyi állandókat a 4. táblázatban tüntettem fel.

4. táblázat

$[\text{H}_2\text{O}]$ (mól/lit.)	a (mól/lit.)	K	K közép
2,78	1,925·10 ⁻³ 7,70·10 ⁻³ 1,54·10 ⁻²	1,27·10 ⁻³ 1,29·10 ⁻³ 1,24·10 ⁻³	1,27·10 ⁻³
5,55	2,59·10 ⁻³ 7,70·10 ⁻³ 1,54·10 ⁻³	2,18·10 ⁻³ 2,35·10 ⁻³ 2,30·10 ⁻³	2,28·10 ⁻³
11,11	1,269·10 ⁻³ 2,59·10 ⁻³ 1,014·10 ⁻²	3,66·10 ⁻³ 3,64·10 ⁻³ 3,70·10 ⁻³	3,66·10 ⁻³
16,68	1,269·10 ⁻³ 2,59·10 ⁻³ 8,60·10 ⁻³	4,44·10 ⁻³ 4,33·10 ⁻³ 4,52·10 ⁻³	4,43·10 ⁻³
22,22	1,295·10 ⁻³ 2,59·10 ⁻³ 5,18·10 ⁻³	4,93·10 ⁻³ 5,04·10 ⁻³ 5,06·10 ⁻³	5,01·10 ⁻³
27,80	1,052·10 ⁻³ 2,59·10 ⁻³ 4,21·10 ⁻³	5,78·10 ⁻³ 5,54·10 ⁻³ 5,70·10 ⁻³	5,67·10 ⁻³
33,35	1,295·10 ⁻³ 1,865·10 ⁻³ 2,59·10 ⁻³	5,94·10 ⁻³ 6,10·10 ⁻³ 5,90·10 ⁻³	5,98·10 ⁻³
36,10	2,59·10 ⁻³	6,26·10 ⁻³	6,26·10 ⁻³
38,90	1,05·10 ⁻³	6,46·10 ⁻³	6,46·10 ⁻³

Az egyensúlyi állandóknak a vízkoncentrációtól való függése, amely hasonló a benzalanilin vizsgálatánál nyert összefüggéssel [1], a 3. ábrán látható. Ha az egyensúlyi állandókat a vízkoncentráció négyzetgyökével (4. ábra), vagy a vízkoncentráció logaritmusával (5. ábra) szemben ábrázoljuk, a nyert pontok mindkét esetben jó közelítéssel egy egyenesre esnek. Ezen összefüggéseknek a reakcióegyenlettel való kapcsolatát ezideig nem sikerült értelmezni. A probléma megoldásához további vizsgálatok szükségesek.

Az egyensúlyi állandónak a hőmérséklettel való változását és a számított reakcióhőket a 6. ábrán, illetve a 5. táblázatban tüntettem fel.

5. táblázat
 $a = 2,59 \cdot 10^{-3}$ mol/lit.

H ₂ O (mól/lit.)	Hőmérséklet (C°)	κ	ΔH (kcal/mól)
11,11	25	$3,66 \cdot 10^{-3}$	6,38
	34,5	$4,83 \cdot 10^{-3}$	
	44	$7,00 \cdot 10^{-3}$	
22,22	25	$5,01 \cdot 10^{-3}$	6,40
	34,5	$6,75 \cdot 10^{-3}$	
	44	$9,60 \cdot 10^{-3}$	
33,35	25	$5,98 \cdot 10^{-3}$	6,76
	34,5	$8,60 \cdot 10^{-3}$	
	44	$1,19 \cdot 10^{-2}$	

Középérték: 6,52 kcal/mól

Mint látható a hidrolízis folyamata kevésbé endoterm és a reakcióhő közel egyenlő az aktiválási energiával, amely így lényegében az előbbi fedezésére szolgál.

Összefoglalás

A 2-oxi-benzalanilin hidrolízisének vizsgálata alapján a következő eredmények állapíthatók meg:

1. A hidrolízis sebessége az $A \rightleftharpoons B + C$ sémának megfelelő sebességi egyenlettel írható le és a számított értékek a hidrolizálóelegy vízkoncentrációjának emelésével nőnek.

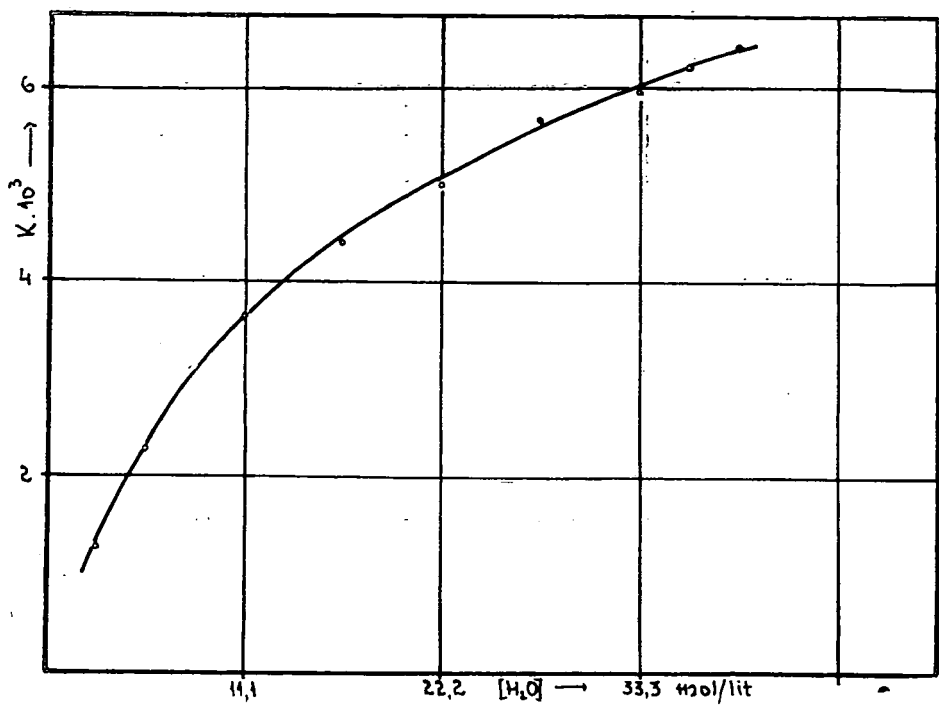
2. A folyamat egyensúlyra vezet, melynek jellemzésére egyensúlyi állandót számítottam. Az egyensúlyi állandó a rendszer vízkoncentrációjával nem az (1) folyamatnak megfelelő összefüggésben van.

3. Mind a hidrolízis-sebesség, mind az egyensúlyi állandó hőmérsékleti változására érvényes az ARRHENIUS-féle összefüggés.

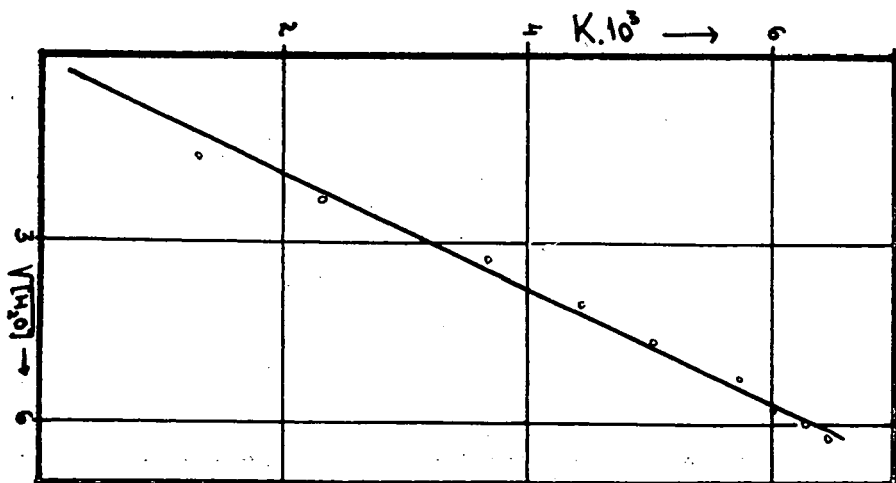
Az aktiválási energiára, illetve reakcióhőre a következő értékeket nyertem:

$$E_{akt} = 7,05 \text{ kcal/mol}$$

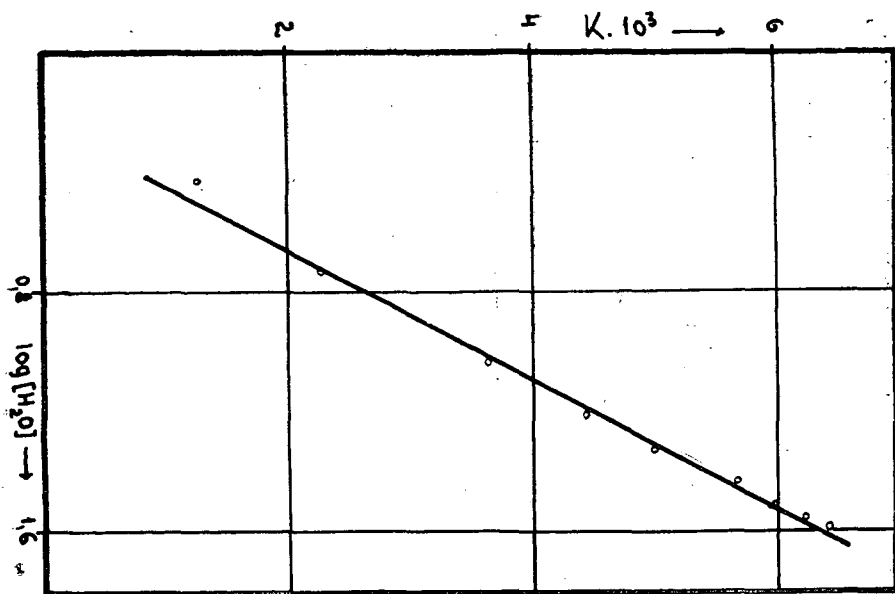
$$\Delta H = 6,52 \text{ kcal/mol.}$$



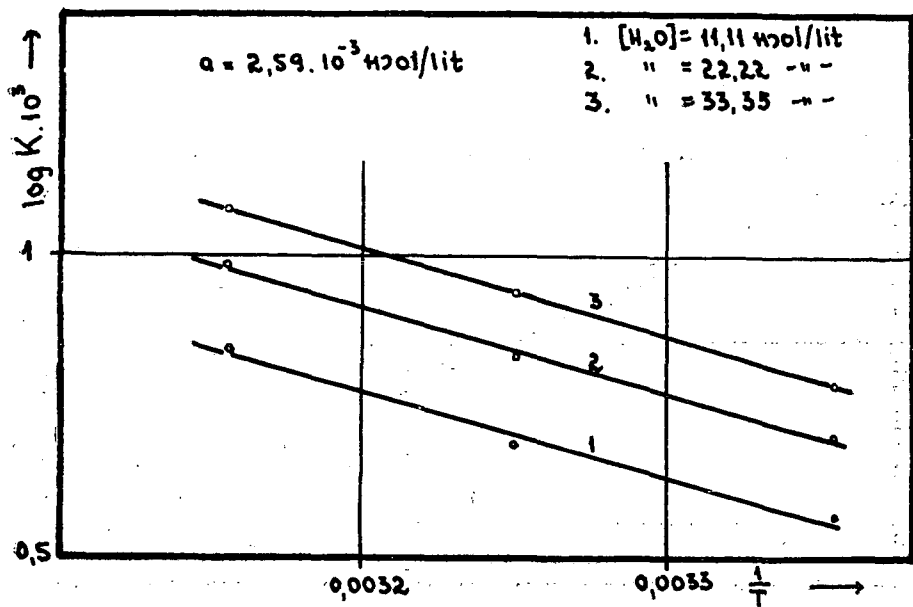
3. ábra



4. ábra



5. ábra



6. ábra

- [1] NAGY P., HIRES J.: Ped. Föisk. Évkönyv, Szeged, 211, 1960.
 [2] HIRES J.: Acta Phys. et Chem. Szeged, 4, 122, 1958.
 [3] NAGY P.: Ped. Föisk. Évkönyv, Szeged, 185, 1961.
 [4] EBARA N.: Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1151, 1961.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БАЗ-SCHIFF, II.
 ГИДРОЛИЗ 2-ОХИБЕНЗАНИЛИН В РАСТВОРИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ
 ЭТАНОЛА С ВОДОЙ

П. НАДЬ

Исследовал гидролиз 2-oxibenzanilin в растворительной смеси этанола с водой при различной концентрации воды. Для следования реакции я употреблял фото-метр-Pulfrich, учитывая, что в спектра поглощения раствора с полярным растворителем базы у 430—440 мμ находится полоса. На основе исследований автор вышел к следующим выводам:

Скорость гидролиза в соответствии с схемой $A \rightleftharpoons B + C$ можно выражать следующим уравнением:

$$k = \frac{2,3 x_e}{t(2a - x_e)} \log \frac{ax_e + x(a - x_e)}{a(x_e - x)}$$

Константы скорости являются 10^{-2} min^{-1} и растут с повышением концентрации воды гидролизующей смеси.

Процесс видёт к равновесию, для характеристики которого автор высчитывал балансную константу. Балансная постоянная с концентрацией воды системы стоит связи не соответствующей процесса (1).

На изменение температуры и скорости гидролиза, и балансной константы действует соотношение-Arrhenius. На энергию активации, и теплоту реакции получил следующие значения:

$$E_{akt} = 7,05 \text{ kkal/mol}$$

$$\Delta H = 6,52 \text{ kkal/mol}$$

KINETISCHE UNTERSUCHUNG DER SCHIFFSCHEN BASEN, II.:
 HYDROLYSE VON 2-OXYBENZANILIN IM LÖSUNGSGEMISCH
 VON ETANOL-WASSER

Von

P. NAGY

Verf. untersuchte die Hydrolyse des 2-Oxybensanilins im Lösungsgemisch von Etanolwasser verschiedenartiger Wasserkonzentration. Zur Verfolgung der Reaktion wurde der pufrichsche Photometer benützt, in Betracht ziehend, dass se im Absorbtionsspektrum der mit einem polaren Lösemittel verfertigten Lösung der Base bei 430—440 мμ einen Vorderstreifen gibt. Auf Grund der Untersuchungen ist Verf. zu folgenden Ergebnissen gekommen:

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse lässt sich entsprechend dem Schema $A \rightleftharpoons B + C$ mit folgender Geschwindigkeitsgleichung niederschreiben:

$$k = \frac{2,3x_e}{t(2a - e_e)} \log \frac{ax_e + x(a - x_e)}{a(x_e - x)}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten sind von der Grössenklasse 10^{-2} min^{-1} und sie wachsen mit der Hebung der Wasserkonzentration des hydrolytischen Gemisches an.

Der Hergang führt zum Gleichgewicht, zu dessen Charakterisierung eine Gleichgewichtskonstante zugerechnet wurde. Die Gleichgewichtskonstante steht mit der Wasserkonzentration des Systems nicht in einem dem Hergang (1) entsprechenden Zusammenhang.

Für die Temperaturänderungen sowohl der Geschwindigkeit der Hydrolyse als auch der Gleichgewichtskonstante ist der arrheniussche Zusammenhang gültig. In bezug auf die Aktivierungsenergie bzw. auf die Reaktionswärme wurden folgende Werte gewonnen:

$$E_{akt} = 7,05 \text{ kkal/mol}$$

$$\Delta H = 6,52 \text{ kkal/mol}$$