

W SPRAWIE ARTYKUŁU DR. W. DOMINIK: „OTRZYMYWANIE SIARCZANU AMONOWEGO Z WĘGLANU AMONOWEGO I GIPSU“¹⁾.

W Nr. 6. i 7. „Przemysłu Chemicznego“ ogłosił p. Dr. Dominik bardzo ciekawe i doniosłe pod względem technicznym badania doświadczalne nad otrzymywaniem siarczanu amonowego z gipsu i węglanu amonowego. W badaniach tych doszedł on, pomiędzy innymi, do wniosku, że szybkość wymiany zachodzącej pomiędzy węglanem amonowym a gipsem, wyraża się ogólnem równaniem różniczkowym stopnia drugiego

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^2,$$

w którym $(a-x)$ — oznacza każdorazowe stężenie węglanu amonowego w roztworze, zaś x — każdorazowe stężenie powstającego siarczanu amonowego.

Otóż słuszność tego ostatniego wniosku teoretycznego ośmielam się zakwestjonować, chociażby już z tego względu, że p. Dominik nie udowodnił „rzędu“ czyli „stopnia“ równania szybkości badanej przez siebie reakcji, co stanowi pierwszy zasadniczy postulat wszelkich badań kinetycznych.

Dalej dane doświadczalne p. Dominika są wogóle zbyt dorywcze i fragmentaryczne, ażeby można było na ich podstawie wyprowadzać jakiegokolwiek ściśle wnioski o kształcie równania szybkości danej reakcji. Tem niemniej dają one pewne wskazówki orientacyjne w tym względzie. Mianowicie z przytoczonych danych doświadczalnych, najprawidłowszy przebieg krzywej reakcji daje serja pomiarów wykonanych w temp. 55° z $0,368 n$ roztworem węglanu amonowego, podana na str. 89. Porównyując tę krzywą z typowymi krzywymi przebiegu reakcyj chemicznych, opisanymi w mojej pracy „O systematyce i kinetyce reakcyj autokatalitycznych“²⁾, doszedłem do wniosku, że równanie szybkości omawianej reakcji posiada następującą postać ogólną

$$(2) \quad \frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)^n}{x^m}$$

przyczem n winno być większe od m .

Najbardziej zbliżonem do prawdy wydawałoby się na pierwszy rzut oka równanie

$$(3) \quad \frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)^3}{x},$$

które po zcałkowaniu przyjmuje postać następującą:

$$(4) \quad ka = \frac{1}{2t} \left(\frac{x'}{1-x'} \right)^2,$$

jeśli zastosujemy stężenia względne ($x = ax'$) oraz założymy, że dla $t=0$, również $x'=0$.

Przerachowując dane doświadczenia z $0,368$ normalnym roztworem węglanu amonowego według równań szybkości (1) oraz (4) otrzymujemy następujące dane:

¹⁾ Dr. W. Dominik, Przemysł Chemiczny, 1920, 4, 81.

²⁾ Jan Zawidzki, Bull. de l'Academie des Sciences de Cracovie (A) 1916, 339.

t minuty	$a-x$	$1-x'$	x'	$k_2 \cdot 10^3$	$ka \cdot 10^3$
0	0.368	1.0	0.0	—	—
10	0.153	0.4159	0.5841	141	99
20	0.124	0.3370	0.6630	98	97
30	0.111	0.3016	0.6984	77	89
40	0.102	0.2772	0.7228	65	85
60	0.091	0.2473	0.7527	51	77
90	0.085	0.2310	0.7690	37	62

Z danych tych wynika niewątpliwie, że równanie szybkości (1) nie odtwarza przebiegu tego procesu w czasie, bowiem wraz z postępem reakcji wartości liczbowe na k_2 zmniejszają się stale do $1/4$ początkowej ich wielkości. Wprawdzie i wartości liczbowe stałej szybkości $k \cdot a$, obrachowanej z równania (4), również nie są stałe, lecz maleją do $2/3$ początkowej ich wielkości, jednakże ten ich spadek jest nieporównanie mniejszy i dałby się w pewnej mierze wytłumaczyć błędem przypadkowym, popełnionym przy pierwszym odczytaniu czasu.

Zresztą przedwczesnym by było dyskutować już teraz o tem, czy przebieg działania roztworu węglanu amonowego na gips wyraża się ściśle równaniem (3), czy też n. p. analogicznym równaniem

$$(5) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)^3}{\sqrt{x}}$$

lub jakimkolwiek innym, odpowiadającym ogólnemu typowi, wyrażającemu się równaniem (2). Ostateczną odpowiedź na to pytanie mogą dać tylko nowe systematyczne badania kinetyczne.

Zanim to nastąpi, pragnąłbym zaznaczyć pewną charakterystyczną cechę równania szybkości (2), mianowicie tę, że procesy chemiczne, stosujące się w przybliżeniu do tego równania, winny przebiegać w początkowym swem stadium, gdy $x \equiv 0$, z szybkością prawie nieskończenie wielką. Że jednak okres czasu, w którym występuje owa nieskończenie wielka szybkość, jest nieskończenie mały, przeto w rzeczywistości szybkość procesu spada momentalnie do wartości wymiernych. Tem niemniej, okoliczność tę należy uważać za bardzo pomyślną, jeśli występuje ona w procesach dających się zrealizować w praktyce technicznej.

Dodać należy, że za słusznością ogólnego równania szybkości (2), w zastosowaniu do omawianej reakcji, przemawiają również i inne dane doświadczalne, przytoczone w pracy p. Dominika.

Wobec powyższego uważałbym przeto za rzecz bardzo pożądaną i pożyteczną, zarówno dla nauki jak i dla praktyki technologicznej, gdyby p. Dominik zechciał swe badania nad szybkością rozkładu gipsu, pod wpływem wodnych roz-

tworów węglanu amonowego, przeprowadzić systematycznie, z uwzględnieniem nowoczesnych wymagań kinetyki chemicznej.

ZAKŁAD CHEMJI NIEORGANICZNEJ POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ.

Prof. Dr. Jan Zawidzki.

Przyznaję chętnie, że nie posiadam narazie potrzebnych dat eksperymentalnych, ażeby odpowiedzieć wyczerpująco na uwagi p. Prof. Dra Zawidzkiego o mojej pracy nad wymianą między gipsem a węglanem amonowym. Jednakowoż pozwolę sobie zwrócić uwagę na pewne nieporozumienie, którego usunięcie, jak sądzę, w znacznej mierze osłabi zarzuty, poczynione w owych uwagach.

Podane przezemnie równanie

$$-\frac{dC}{dt} = k(C-\gamma)^2 \quad (1)$$

w zupełności nie jest identyczne z równaniem szybkości reakcji rzędu drugiego, a tylko pewne zewnętrzne podobieństwo między nimi mogło skłonić czcigodnego recenzenta do posądzenia mię o lekkomyślne stawianie hipotez i pozostawianie ich bez dowodu.

W równaniu (1) γ oznacza, jak to zaznaczono przy jego omawianiu, pewną stałą w warunkach doświadczenia koncentrację graniczną węglanu amonu, przy której już nie zachodzi wydzielanie osadu $CaCO_3$. W równaniu szybkości reakcji

$$-\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 \quad (2)$$

oznacza a początkową koncentrację ciała reagującego.

W tym wypadku byłaby to koncentracja początkowa węglanu amonu. W równaniu (2) uwzględniony jest wpływ powstającego ciała na szybkość reakcji, w równaniu (1) wpływ ten nie jest uwzględniony i jest w przybliżeniu wyeliminowany przez utrzymywanie od początku znacznej koncentracji siarczanu amonu, która wskutek przebiegu reakcji tylko małej uległa zmianie. Notowanie szybkości wymiany rozpoczynano n. p., gdy roztwór zawierał *ca* 100 gr Am_2SO_4 w litrze, zaś przy końcu reakcji koncentracja Am_2SO_4 nie przekraczała 130 gr w litrze. Przy 40%-wym roztworze Am_2SO_4 przyrost procentowy tej soli był jeszcze mniejszy. Zatem równanie (1) ma przedstawiać z dostateczną dokładnością przebieg reakcji tylko w czasie dostatecznie krótkim, w którym koncentracja Am_2SO_4 nie ulega znacznym zmianom.

Doświadczenia wykonane z większymi stężeniami Am_2SO_4 (*ca* 40%-wy roztwór, krzywa VI. na tablicy I.) stwierdzają, że ze wzrostem stężenia Am_2SO_4 szybkość wymiany maleje, na co w publikacji zwróciłem uwagę, czego jednak z powodu niedostatecznego materiału doświadczalnego nie starałem się ująć w formułę.

Na podstawie dotychczasowych doświadczeń, z których nie wszystkie zostały ogłoszone, odniosłem jednak wrażenie, że wpływ Am_2SO_4 da się wyjaśnić bez przypuszczenia istnienia autokatalizy w następujący sposób:

Siarczan amonowy, cofając dysocjację elektrolityczną Am_2CO_3 i $CaSO_4$, znajdujących się w roztworze, utrudnia reakcję jonów Ca^{++} i CO_3^{--} . Nadto wskutek wzrostu lepkości cieczy przez zwiększenie koncentracji Am_2SO_4 również proces wydzielania się stałego $CaCO_3$ jest utrudniony, przez co szybkość reakcji musi być mniejsza.