

jego tworzenia się dochodzi jeszcze ciepło polimeryzacji. Dowodem polimeryzacji kwasu jodowego jest również między innymi istnienie kwaśnych jodanów typu $\text{Me}^1\text{H}(\text{JO}_3)_2$, $\text{Me}^1\text{H}_2(\text{JO}_3)_3$ i t. p.

6. SZYBKOSĆ REAKCYJ CHEMICZNYCH.

Omawiając chlorowce i ich związki, zapoznaliśmy się z całym szeregiem reakcyj utleniania i odtleniania, które zachodzą między cząsteczkami, nie zaś między jonami i z tego względu wymagają dłuższych lub krótszych okresów czasu.

Wobec tego należy rozpatrzyć bliżej czynniki, warunkujące szybkość przebiegu procesów chemicznych w czasie.

POJĘCIE SZYBKOSCI.

Pierwsze obserwacje doświadczalne oraz rozważania teoretyczne, dotyczące przebiegu procesów chemicznych w czasie, sięgają końca XVIII stulecia. Karol Wenzel, chemik saskiej fabryki porcelany w Meissen (Miśni) w r. 1777, a niezależnie od niego słynny chemik francuski Claude Berthollet w r. 1799, pierwsi zwrócili uwagę na przebieg działań chemicznych w czasie. W znanym swem dziele *»Essai de la Statique Chimique«*, Paris 1803, Berthollet doszedł do wniosku, że procesy chemiczne przebiegają naogół tem szybciej, im większe jest wzajemne powinowactwo substancyj reagujących. Stwierdził on zarazem, że w trakcie samego przebiegu działań chemicznych wytwarzają się czynniki, hamujące te działania i to w stopniu tem większym, im bardziej proces zbliża się do końca. Ani Wenzel, ani też Berthollet nie wyszli wszakże poza te twierdzenia ogólnikowe.

Pojęcie »szybkości reakcyj chemicznych« wprowadził do nauki dopiero w połowie ubiegłego stulecia (w r. 1850) mało znany fizyk niemiecki Ludwik Wilhelmy, który przyjął za punkt wyjścia w swych rozumowaniach Bertholletowskie prawo działania mas.

Do pojęcia szybkości reakcyj chemicznych dochodzimy drogą następującego rozumowania. Istota wszelkich przemian chemicznych polega na tem, że pewne rodzaje materji zamieniają się w inne, wykazujące odmienne zespoły własności charakterystycznych. Najprostsza taką przemianę wyrażaliśmy symbolicznie równaniem:



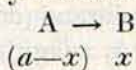
Pod szybkością przemiany chemicznej jakiejkolwiek substancji rozumiemy ogólnie tę ilość, która w jednostce czasu ulega przemianie. W chemii przyjęto odnosić ilości materji do zajmowanej przez nią przestrzeni, czyli do jej objętości. Liczbę gramocząsteczek jakiejkolwiek substancji, zajmującą objętość 1 litra, nazywamy stężeniem cząsteczkowym, czyli koncentracją tej substancji. Uwzględniając to, możemy określić szybkość reakcji chemicznej, której podlega dana substancja A, jako zmianę początkowego jej stężenia cząsteczkowego a w jednostce czasu, np. w ciągu 1 minuty. Tak zdefiniowaną szybkość reakcji v wyrażamy algebraicznie ilorazem ze zmiany stężenia Δa przez okres czasu Δt , w którym ta zmiana nastąpiła, czyli symbolicznie:

$$v = - \frac{\Delta a}{\Delta t}.$$

Ilorazowi temu dajemy znak ujemny ze względu na to, że pierwotne stężenie zmniejsza się w miarę postępu reakcji.

Badania doświadczalne Wilhelmy'ego oraz późniejszych fizykochemików wykazały, że zdefiniowana wyżej szybkość reakcji jest w każdym momencie wprost proporcjonalna do każdorazowego stężenia substancji reagującej.

Jeśli przeto w reakcji symbolicznej



oznaczymy początkowe stężenie substancji A przez a , stężenie zaś po upływie czasu t przez $(a-x)$, ponieważ w tym czasie x -gramocząsteczek substancji A uległo przemianie w substancję B, to szybkość znikania substancji A, czyli powstawania substancji B z substancji A w czasie t wyrazi się równaniem:

$$v = - \frac{\Delta(a-x)}{\Delta t} = \frac{\Delta x}{\Delta t} = k_1 \cdot (a-x),$$

w którym k_1 oznacza stały współczynnik proporcjonalności, zwany zazwyczaj współczynnikiem lub stałą szybkości.

Jak wynika z powyższego, szybkość reakcyj chemicznych zmienia się bezustannie w miarę ich przebiegu. Dlatego też może być mowa tylko o szybkości reakcji »w danym momencie czasu« Δt , czyli o szybkości stałej w odstępach czasu niesłychanie krótkich, ściślej—nieskończenie małych. Uwzględniając to i przechodząc do zmian czasu nieskończenie małych i od-

powiadających im nieskończenie małych zmian stężenia, otrzymujemy dla równania szybkości postać następującą:

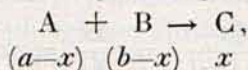
$$v = \left[\frac{\Delta x}{\Delta t} \right]_{\Delta t \rightarrow 0} = \frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (a-x),$$

w którym dt oznacza różniczkę czasu, czyli nieskończenie mały jego okres, zaś dx oznacza różniczkę stężenia, t. j. nieskończenie małą zmianę stężenia w czasie dt . W ten sposób poprzednie nasze równanie przybliżone na szybkość przekształca się w równanie różniczkowe, wyrażające w sposób ścisły przebieg danego procesu w czasie.

SZYBKOSĆ REAKCYJ POPEŁOWYCH.

Badania Wilhelmy'ego nie zwróciły na siebie uwagi chemików współczesnych, a odkryte przez niego zasadnicze prawo kinetyki chemicznej, orzekające, że szybkość przemian chemicznych jest wprost proporcjonalna do każdorazowego stężenia substancji reagującej, pozostało nieznane.

Prawo to odkrył ponownie Berthelot w r. 1862, a w kilka lat później dwaj anglicy Harcourt i Esson (1866) oraz dwaj norwescy uczeni Guldberg i Waage (1867). Badacze ci zastosowali powyższe prawo do przebiegu reakcyj, zachodzących pomiędzy dwiema substancjami A i B. Wychodząc z założenia, stwierdzonego pomiarami doświadczalnymi, że szybkość przemiany substancji A, reagującej z wielkim nadmiarem substancji B, jest wprost proporcjonalna do każdorazowego jej stężenia $(a-x)$ oraz, że szybkość przemiany substancji B, działającej na wielki nadmiar substancji A, jest również wprost proporcjonalna do jej każdorazowego stężenia $(b-x)$, doszli oni do wniosku, że wypadkowa szybkość przemiany



wyraża się równaniem różniczkowym:

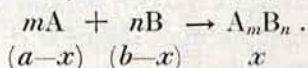
$$v = \frac{dx}{dt} = k_2 \cdot (a-x) \cdot (b-x),$$

czyli, że jest ona wprost proporcjonalna do iloczynu z każdorazowych stężeń obu substancji reagujących. W wypadku, gdy początkowe stężenia obu substancji reagujących A i B będą sobie równe, czyli jeżeli $a=b$, szybkość przemiany wyrazi się równaniem różniczkowym:

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

Na tych podwalinach, stworzonych przez prace doświadczalne Berthelota, Harcourta i Essona oraz Guldberga i Waage'go, znany badacz holenderski van't Hoff zbudował w r. 1884 teorię cząsteczkowo-kinetyczną szybkości reakcyj chemicznych popędowych. Teoria ta stanowi po dziś dzień podstawę całej kinetyki chemicznej.

Istota tej teorii polega na następujących założeniach. Niechaj pomiędzy dwiema substancjami A i B zachodzi taka reakcja syntezy, że m cząsteczek substancji A, reagując z n cząsteczkami substancji B, tworzy związek A_mB_n :



Jeśli oznaczmy początkowe stężenie substancji A przez a , a substancji B przez b , stężenie zaś tychże substancyj po upływie czasu t przez $(a-x)$, względnie $(b-x)$, to szybkość rozpatrywanego procesu wyrazi się według van't Hoffa następującem równaniem różniczkowem:

$$v = \frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x)^m \cdot (b-x)^n,$$

w razie zaś jednakowych początkowych stężeń obu substancyj reagujących, czyli w przypadku $a=b$, równaniem:

$$v = \frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x)^{m+n}.$$

Przeto szybkość procesu chemicznego, przebiegającego między $m+n$ cząsteczkami jakichkolwiek substancyj, wziętych w odpowiednich stosunkach stechiometrycznych, będzie się wyrażała równaniem różniczkowem $m+n$ -tego stopnia.

W ten sposób przebiegają w czasie reakcje samorzutne, jednokierunkowe, zwane reakcjami popędowemi, gdyż rozpoczynają się same przez się, bez jakiejkolwiek interwencji ubocznej. Popędowemi zwiemy je dlatego, że zaczynają się z pewną szybkością maksymalną, malejącą stale, w miarę postępu danej reakcji. Maleje ona naprzód w tempie szybkim, następnie zaś coraz powolniejszym. Szybkość takich reakcyj

zmienia się przeto w czasie samego jej przebiegu w sposób, przypominający zmniejszanie się szybkości pocisku, wylatującego z lufy armatniej, lub też kuli, toczącej się po chropowatej powierzchni poziomej.

Aby poglądowo zobrazować przebieg procesów popędowych w czasie, przedstawimy go graficznie w prostokątnym układzie współrzędnych, gdzie odcięte odpowiadają czasowi, rzędne zaś stężeniu procentowemu substancji reagującej.

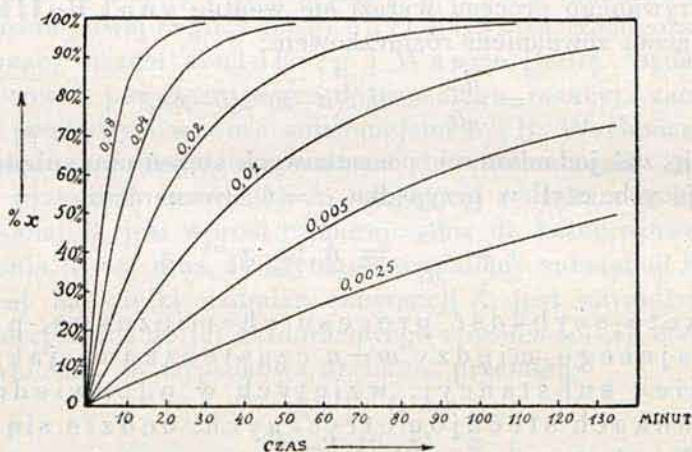
Dla reakcyj jednocząsteczkowych typu



których szybkość wyraża się równaniem różniczkowym pierwszego stopnia

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (a-x)$$

otrzymuje się następujący wykres (rys. 125), którego poszczególne krzywe odpowiadają różnym wartościom liczbowym współczynnika szybkości k_1 .



Rys. 125.

Wykres przebiegu reakcyj jednocząsteczkowych.

Z przytoczonego wyżej równania szybkości oraz z wykresu wynika, że reakcje takie zaczynają się z pewną określoną szybkością maksymalną

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_{x=0} = k_1 \cdot a,$$

malejącą w miarę postępu reakcji w tempie coraz to wolniej-

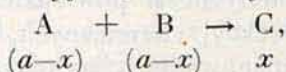
szem tak, że do końca dobiegają one z szybkością, zbliżającą się asymptotycznie do zera, ponieważ

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{x=a} = 0.$$

Teoretycznie rzeczy biorąc, reakcje te dobiegają do końca dopiero po upływie nieskończenie długich okresów czasu.

Charakterystyczną cechą tych reakcyj dwuczasteczkowych, czyli reakcyj »stopnia pierwszego« stanowi to, że w układach o różnym początkowym stężeniu substratu reakcji ten sam stopień przemiany zostaje osiągnięty w tym samym czasie. Jeśli np. weźmiemy roztwory substancji A jedno-, dwu-, cztero- lub ośmio- molarne, to w nich wszystkich po 10 w a substancji A ulegnie przemianie w substancję B w ciągu tego samego okresu czasu $t_{0,5}$.

Przebieg w czasie reakcyj cząsteczkowych typu

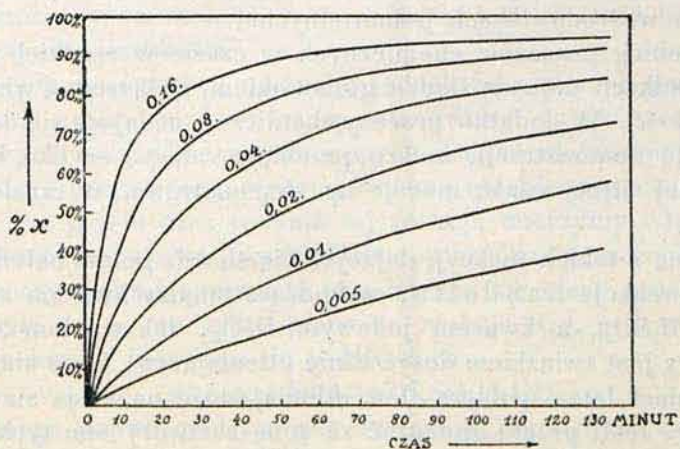


których szybkość wyraża się równaniem różniczkowym stopnia drugiego:

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

można przedstawić graficznie zapomocą analogicznego wykresu (rys. 126).

Z wykresu tego wynika, że krzywe reakcyj dwuczasteczkowych mają naogół mniej stromy przebieg od krzywych reakcyj



Rys. 126.

Wykres przebiegu reakcyj dwuczasteczkowych.

jednocząsteczkowych. Reakcje te dobiegają przeto do końca w tempie znacznie wolniejszym od reakcyj jednocząsteczkowych.

Charakterystyczną cechą przebiegu w czasie tych procesów dwucząsteczkowych jest to, że czas, w którym się osiąga ten sam stopień przemiany substratu reakcji, jest odwrotnie proporcjonalny do początkowego stężenia tego substratu:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{a_2}{a_1}.$$

Innymi słowy, w roztworach bardziej stężonych reakcja przebiega stosunkowo znacznie szybciej, aniżeli w roztworach rozcieńczonych.

Analogicznie wygląda przebieg w czasie reakcyj popędowych trój-, cztero- oraz wielo-cząsteczkowych, które pominiemy wobec tego milczeniem.

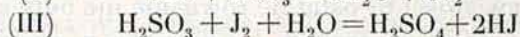
To wszystko, co dotychczas powiedzieliśmy o szybkości przebiegu w czasie reakcyj chemicznych, dotyczy tylko pewnych ich kategorii, a mianowicie tylko reakcyj popędowych, przebiegających w środowiskach jednorodnych, a zatem zachodzących pomiędzy substancjami gazowymi, lub roztworami.

Bardziej zawile prawa rządzą przebiegiem reakcyj w układach niejednorodnych, jak np. między gazami a cieczami, lub ciałami stałymi. Za daleko by nas jednak zaprowadziło, gdybyśmy zechcieli mówić o tych kategorjach działań chemicznych, dlatego też pominiemy je narazie milczeniem, ograniczając się w dalszym ciągu do reakcyj chemicznych, przebiegających w środowiskach jednorodnych.

Przebieg procesów chemicznych w czasie w rzadkich tylko przypadkach daje się śledzić gołym okiem, zwłaszcza z większej odległości. W dodatku procesy chemiczne, nadające się do tego rodzaju demonstracji, muszą przebiegać dosyć szybko, by bez wielkiej straty czasu móc je np. demonstrować w czasie układu.

Jedną z takich reakcyj, dających się śledzić gołym okiem, jest t. zw. reakcja *Landolta*, zachodząca między kwasem siarkawym H_2SO_3 , a kwasem jodowym HJO_3 . Jak wiadomo, kwas jodowy jest związkiem dosyć silnie utleniającym, kwas siarkawy natomiast łatwo pobiera tlen, utleniając się na kwas siarkowy H_2SO_4 . Jeśli przeto zmieszać ze sobą roztwory obu tych kwasów w stosunku nieco mniejszym niż 3 gramocząsteczki kwasu siarkawego na 1 gramocząsteczkę kwasu jodowego, to ten

ostatni będzie szybko utleniał kwas siarkawy do kwasu siarkowego, odtleniając się jednocześnie na jodowodór. W rzeczywistości jednak ten proces utleniania jest dosyć złożony, a mechanizm jego nie został dotychczas należycie wyjaśniony. Zdaniem *L and olta* i innych badaczy przebiega on w trzech kolejnych stadjach, wyrażających się następującymi równaniami stechiometrycznymi:



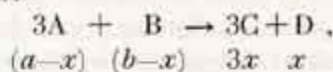
Z równań tych wynika przede wszystkim to, że póki w roztworze znajduje się jeszcze nadmiar wolnego kwasu siarkawego, dopóty wydzielający się jod redukuje się natychmiast do jodowodoru. Z chwilą wszakże utlenienia całkowitej ilości kwasu siarkawego na kwas siarkowy pocznie się nagromadzać w roztworze wolny jod. Wiadomo zaś, że wolny jod daje z roztworem skrobi bardzo silne niebieskie zabarwienie, dzięki któremu można wykryć obecność minimalnych nawet jego ilości. Jeśli przeto dodać do mieszaniny roztworów tych kwasów nieco roztworu skrobi, to z chwilą utlenienia całej ilości kwasu siarkawego na kwas siarkowy, roztwór zabarwi się nagle na kolor ciemno-niebieski. W ten sposób można uwidocznć koniec reakcji *L and olta*, początek zaś jej da nam chwila zmieszania roztworów obu kwasów. Mierzac zapomocą chronometru czas od początku do końca reakcji, otrzymamy czas jej przebiegu. Im krócej trwa reakcja, tem większa jest wartość liczbową współczynnika szybkości.

Reakcji *L and olta* możnaby jednak zarzucić, że przedstawia ona proces bardzo złożony, stanowiący wynik trzech następnych, względnie współczesnych działań chemicznych, jak wskazują przytoczone wyżej równania stechiometryczne. Obserwując przeto czas trwania tej reakcji, mierzymy właściwie szybkość wynikową wszystkich procesów poszczególnych. W rzeczywistości sprawa ta przedstawia się nieco prościej ze względu na to, że tylko pierwsza reakcja, t. j. proces odtlenienia kwasu jodowego do jodowodoru



przebiega powoli, podczas gdy dwie reakcje następne zachodzą według pomiarów *L and olta* prawie natychmiast, t. j. z szybkością, nie dającą się mierzyć zwykłymi metodami.

Reakcję Landolta należałoby wyrazić ogólnem równaniem stechiometrycznem:



a jej szybkość równaniem różniczkowem:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (a-x)^3 \cdot (b-x),$$

zatem równaniem stopnia czwartego.

W rzeczywistości to ostatnie równanie nie odtwarza dokładnie istotnego przebiegu reakcji Landolta w czasie. Gdyby bowiem tak było istotnie, to reakcja dobiegałaby końca dopiero po upływie bardzo długiego przeciągu czasu. W rzeczywistości mechanizm cząsteczkowy reakcji tej jest bardziej złożony.

Na tym przykładzie reakcji Landolta można więc wykazać słuszność poprzednich wywodów teoretycznych co do wpływu stężenia substancji reagujących na szybkość przebiegu procesów chemicznych.

WPLYW TEMPERATURY NA SZYBKOŚĆ PROCESÓW CHEMICZNYCH

Zkolei rzeczy przejdźmy obecnie do omówienia wpływu czynników zewnętrznych na szybkość reakcyj, zachodzących w układach jednorodnych. Przedtem musimy jednak zdać sobie sprawę z tego, od czego naogół może zależeć szybkość działań chemicznych.

W najogólniejszem tego słowa znaczeniu szybkość ta będzie zależała z jednej strony od wielkości sił popędowych danego działania, z drugiej zaś strony od wielkości oporów, przeciwstawiających się działaniu tych sił. Szybkość reakcji możemy zatem rozpatrywać jako wielkość proporcjonalną do stosunku sił popędowych do oporów, czyli

$$\text{szybkość reakcji} = k \cdot \frac{\text{siły popędowe}}{\text{opory}}.$$

Wszystkie przeto czynniki tak fizyczne, jak i chemiczne, wpływające w jakikolwiek sposób na szybkość reakcyj chemicznych, muszą zmieniać albo siłę popędową tych reakcyj, albo też opory bierne, przeciwstawiające się jej działaniu.

Liczne badania przebiegu procesów chemicznych w czasie wykazały, że na szybkość ich wywierają największy wpływ następujące czynniki: z jednej strony stężenie substancji reagu-

jących oraz temperatura środowiska, z drugiej zaś własności środowiska oraz obecność pewnych substancji postronnych, zwanych powszechnie katalizatorami.

Dwa pierwsze czynniki wpływają przede wszystkim na wielkość sił popędowych, ponieważ zarówno zwiększenie stężenia, jak i wzrost temperatury, wybitnie potęgują owe siły. Pozostałe natomiast czynniki, t. j. środowisko oraz katalizatory, zmieniają głównie wielkość oporów biernych, zmniejszając je, lub też potęgując.

W szczególności w dziedzinie wpływu temperatury na szybkość działań chemicznych, klasyczne badania znakomitego fizykochemika holenderskiego van't Hoffa wykazały, że podniesienie temperatury o 10° przeciętnie podwaja względnie potraja szybkość procesów chemicznych. Obniżenie przeto temperatury o 10° zmniejsza ową szybkość o połowę. Zależność ta, o której już dawniej wspominaliśmy, jest znana powszechnie pod nazwą reguły van't Hoffa i wyraża się algebraicznie równaniem:

$$\frac{v_{t+10}}{v_t} = 2.$$

O słuszności reguły van't Hoffa można się przekonać naczyniowo, wykonywując uprzednio omawianą reakcję Landolta w różnych temperaturach.

☒ Dokładniej wyraża tę zależność wzór, podany przez Arrheniusa:

$$\ln k = C - \frac{A}{RT}.$$

W równaniu tem k oznacza stałą szybkości reakcji, C i A dwie stałe charakterystyczne dla danej reakcji, R stałą równania gazów ($p\nu = RT$) i T temperaturę bezwzględną. Arrhenius wyprowadził wzór powyższy, wychodząc z założenia, że w reakcji biorą udział niewszystkie cząsteczki, lecz tylko ich część, a mianowicie te tylko, które w danej chwili znajdują się w »stanie pobudzonym« (np. posiadają szybkość ruchu większą niż »średnia« szybkość cząsteczek w danych warunkach). Pomiedzy stężeniem cząsteczek »pobudzonych« i zwykłych istnieje równowaga:

cząsteczki niepobudzone \rightleftharpoons cząsteczki pobudzone — Q Kal.

Oznaczając stężenie pierwszych przez c_1 , drugich przez c_2 , otrzymamy na zasadzie prawa działania mas:

$$\frac{c_2}{c_1} = K, \text{ czyli } c_2 = Kc_1.$$

W miarę wzrostu temperatury wzrasta c_2 , a więc i K . Z termodynamiki wynika, że

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}.$$

Po scałkowaniu otrzymamy wzór podobny do poprzedniego:

$$\ln K = C - \frac{Q}{RT}.$$

Wynika stąd, że stała A w równaniu Arrheniusa oznacza ciepło, potrzebne do tego, aby jedna gramocząsteczka działającej substancji przeszła ze stanu zwykłego w pobudzony (czyli aktywowany). Dlatego stała A nazywa się »ciepłem aktywowania cząsteczek działających«. ☒

WPLYW NATURY ŚRODOWISKA NA SZYBKOŚĆ REAKCYJ CHEMICZNYCH

Uprzednio zaznaczyliśmy, że środowisko może wywierać znaczny wpływ dodatni, względnie ujemny na wielkość oporów, przeciwstawiających się działaniu popędowych sił chemicznych. Może ono zatem wywierać doniosły wpływ i na szybkość reakcji.

Ze względu na stan skupienia dzielimy wszystkie środowiska jednorodne na: gazowe, ciekłe oraz stałe.

W środowiskach gazowych działania chemiczne przebiegają naogół dosyć szybko, jeszcze szybciej w środowiskach ciekłych (zwłaszcza wszystkie reakcje jonowe), natomiast w środowiskach stałych ustają prawie zupełnie wszelkie działania chemiczne. Już alchemicy mówili: »corpora non agunt nisi soluta«, a reguła ta przetrwała do dziś. W środowiskach stałych wszystkie procesy chemiczne niejako zamierają; jako dowód może służyć długowieczność wielu układów chemicznych, zasadniczo bardzo nietrwałych; tak np. napotykanne w przyrodzie olbrzymie pokłady węgla kamiennego przetrwały we wnętrzu skorupy ziemskiej dziesiątki milionów lat, nie zamieniając się na grafit, jedyną trwałą odmianę węgla w naszych warunkach temperatury. Jak wiemy, w temperaturach około 2000° przemiana węgla bezpościowego na grafit przebiega tak szybko, że technika wyzyskuje ją do fabrycznego otrzymywania wielkich ilości grafitu. Podobnie aragonit, będący nietrwałą odmianą polimorficzną

węglań wapnia, powinien był dawno zniknąć z powierzchni ziemskiej, zamieniając się na kalcyt, tymczasem spotykamy go dosyć często w przyrodzie, nieraz w znacznych ilościach. Liczne wytwory nowoczesnej techniki są również długowiecznymi, aczkolwiek nietrwałymi układami chemicznymi, które powinnyby się samorzutnie zamieniać na układy bardziej trwałe, gdyby nie niska temperatura oraz stały stan skupienia, które hamują szybkość owych przemian. Szkło np. jest w istocie sztywną cieczą przechłodzoną, która powinna samorzutnie zakryształizować. Istotnie też, ogrzewając szkło przez dłuższy przeciąg czasu w temperaturze około 500° , możemy zaobserwować jego kryształizację, zwaną odszkleniem. Nietrwałym układem jest również stal zahartowana: po ogrzaniu do temperatury kilkuset stopni odhartowuje się ona dosyć szybko, przechodząc w bardziej trwały układ, występujący w zwykłej miękkiej stali.

Prócz stanu skupienia, również i charakter chemiczny środowiska wywiera doniosły wpływ na tempo przebiegających w nim procesów chemicznych. Ilustrują to klasyczne badania Mikołaja Menszutkina nad szybkością łączenia się jodków alkilów z aminami trzeciorzędowymi w różnych rozpuszczalnikach. Stwierdził on między innemi, że proces ten przebiega w roztworach w alkoholu benzylovym niemal tysiąc razy szybciej, aniżeli w heksanie.

WPLYWY KATALITYCZNE.

Z pośród czynników, które zmieniają przedewszystkiem wielkość oporów, przeciwstawiających się działaniu popędowych sił chemicznych, najdonioślejszy wpływ wywierają niewątpliwie substancje, zwane »katalizatorami«.

Wpływy katalityczne są szczególnie ważne i doniosłe z tego chociażby względu, że spotykamy się z niemi w przyrodzie na każdym niemal kroku. W organizmach roślinnych i zwierzęcych tempo przebiegających w nich procesów biochemicznych jest bezustannie regulowane obecnością przeróżnych katalizatorów, zwanych fermentami, enzymami, diastazami, toksynami, antitoksynami i t. p.

Pierwszy Berzelius wprowadził do chemji w r. 1836 pojęcie katalizy, obejmując tem mianem liczne, napozór bardzo różnorodne zjawiska, których istota polegała rzekomo na

tem, że pewne substancje samą swoją obecnością miały wywoływać nowe działania chemiczne, nie biorąc w nich jednak bezpośrednio czynnego udziału i nie ulegając widocznym zmianom.

Przyczynę tych wpływów katalitycznych Berzelius upatrywał w istnieniu pewnej szczególnej »siły katalitycznej«, różniącej się od sił zwykłego powinowactwa chemicznego tem, że jak sądził Berzelius, katalizatory wywoływały procesy i działania chemiczne, niemożliwe w zwykłych warunkach. Przytem uderzał fakt, że między ilością katalizatora a wielkością wywoływanych przezeń działań chemicznych, zachodziły wprost zadziwiające dysproporcje. Ilości bowiem katalizatorów, nie dające się wykryć i oznaczyć zapomocą najczulszych metod analizy chemicznej, wywołują niejednokrotnie widoczne, wprost zadziwiające działania chemiczne.

Możnaby przytoczyć setki przykładów, ilustrujących tę niezwykłą dysproporcję pomiędzy ilością katalizatora a wywieraniem przezeń działaniem. Z konieczności ograniczymy się do kilku przykładów najbardziej uderzających, zaczerpniętych z nowszych badań kinetycznych. Bredig skonstataował w swoim czasie, że $\frac{1}{30000000}$ część grama platyny koloidalnej, zawieszona w 1 cm³ roztworu, znacznie przyspiesza samorzutny rozkład wodnego roztworu dwutlenku wodoru. Podobnie anglik Price obserwował w laboratorium Ostwalda znaczne przyspieszenie reakcji, zachodzącej pomiędzy nadsiaczanem potasu a jodkiem potasu, po dodaniu do mieszaniny roztworów tych substancyj zaledwie $\frac{1}{40000000}$ grama soli miedziowych. Inny uczeń Ostwalda, Brode, stwierdził wybitne działanie przyspieszające $\frac{1}{10000000}$ grama kwasu molibdenowego lub $\frac{1}{30000000}$ grama kwasu wolframowego na przebieg reakcji, zachodzącej pomiędzy wodą utlenioną, a jodkiem potasu. Te znikomo małe, wprost nieuchwytnie ilości katalizatorów podwajały, względnie potrajały szybkość powyższych procesów chemicznych, nie ulegając przytem żadnej widocznej zmianie, nie wyczerpując się, ani też nie tracąc nic ze swej aktywności nawet po dłuższem działaniu.

Wobec tego działania katalityczne uważano przez długi czas za tajemnicze i niepojęte, sprzeczne z podstawowymi pojęciami chemji, zwłaszcza z prawem działania mas, a wskutek tego lekceważono je. Zwrot w poglądach i zapatrywaniach na katalizatory datuje się od r. 1883, t. j. od chwili, gdy Wil-

helm Ostwald stwierdził po raz pierwszy pomiarowo, że przyspieszające działanie katalityczne kwasów na szybkość procesu zmydlania estrów organicznych w rozcieńczonych roztworach oraz na przebieg procesu inwersji cukru trzcinowego, jest wprost proporcjonalne do stężenia tych kwasów. Podporządkowując w ten sposób formalnie działania katalityczne, przynajmniej w pewnej mierze, prawu działania mas, pozbawił je charakteru niezwykłości, a tem samem udostępnił ścisłym badaniom pomiarowym.

Na zasadzie własnych badań doświadczalnych Ostwald doszedł w r. 1888 do przekonania, że katalizatory nie wywołują bynajmniej nowych działań chemicznych, zmieniają tylko szybkość samorzutnych procesów chemicznych, odbywających się również w ich nieobecności.

Zdaniem Ostwalda katalizatory są substancjami, które samą swoją obecnością zmieniają tempo samorzutnych procesów chemicznych, zwiększając lub zmniejszając ich szybkość, jakkolwiek nie wchodzą one w żadne trwałe połączenia ani z substratem, ani też z produktami owych procesów.

Definicja ta stała się zasadniczym punktem wyjścia wszystkich późniejszych badań zarówno doświadczalnych, jak i spekulacyjnych nad kinetyką reakcyj katalitycznych. Poczęto studjować systematycznie działania katalityczne pewnych substancyj, zwłaszcza kwasów i zasad, w nadziei, że uda się wykryć katalizatory ogólne, przyspieszające dowolne reakcje chemiczne. Dążono do wykrycia pewnych prawidłowości ogólnych, zależności funkcjonalnych między charakterem i rodzajem reakcyj chemicznych, a naturą katalizatorów przyspieszających, względnie zwalniających szybkość przebiegu w czasie tych procesów. Wszystkie te przewidywania nie sprawdziły się jednak. Nie wykryto bowiem ani ogólniejszych zależności funkcjonalnych pomiędzy naturą katalizatorów a charakterem odpowiednich procesów chemicznych, ani też katalizatorów uniwersalnych.

Wprawdzie niejednokrotnie stwierdzono, że w wielu wypadkach jony wodoru H^+ oraz jony wodorotlenowe OH^- przyspieszają wybitnie przebieg reakcyj. Stwierdzono również, że szybkość wielu procesów utleniania oraz odtleniania przyspiesza się w obecności wody. Analogicznie wpływają na szybkość procesów utleniania sole i związki takich metali, jak np. żelazo, mangan,

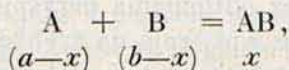
chrom, molibden, wolfram, uran, wanad i innych, które mogą występować w różnych stopniach utlenienia, warunkowanych ich zmienną wartościowością. Okazało się, że chlorki i bromki tych samych metali, jak np. żelaza, glinu, chromu, manganu, molibdenu, wolframu, wanadu i innych, występują w procesach chlorowania i bromowania w roli t. zw. »przenośników chloru i bromu«, przyspieszających szybkość przebiegu owych procesów.

Na tem jednak kończą się nasze wiadomości o t. zw. katalizatorach »ogólnych«, czyli grupowych. Katalizatorów istotnie ogólnych, czyli takich, któreby istotnie przyspieszały lub zwalniały naturalne szybkości przebiegu wszelkich samorzutnych procesów chemicznych, nie zdołano dotychczas wykryć.

Przeciwnie, przekonano się dowodnie, że większość katalizatorów posiada charakter wybitnie swoisty, że działanie ich przejawia się najczęściej względem nielicznych, niejako wybranych procesów chemicznych. Niejednokrotnie ta ich właściwość dochodzi nawet do tego stopnia, że dany katalizator zmienia szybkość przebiegu tylko jednej reakcji chemicznej, podobnie jak klucz otwiera ten tylko zamek, do którego został dopasowany. Wynika stąd, że dawniejsze badania nad wpływami katalitycznymi znajdowały się na drodze błędnej, prowadzącej na manowce. Istotnie też wyniki badań doświadczalnych ostatnich lat nad kinetyką reakcyj katalitycznych nasuwają coraz częściej przypuszczenie, że istoty działań katalitycznych szukać należy w tem, że katalizatory stwarzają właściwie nowe drogi reakcyjne, że przeto nie może być mowy o katalizatorach ogólnych. Do wniosku tego dochodzimy na podstawie analizy równań szybkości reakcyj katalitycznych, podanych przez Ostwalda już w r. 1900.

Według określenia Ostwalda katalizatory zmieniają miarę czasu procesów chemicznych, lub co oznacza to samo, **zmieniają wielkość ich współczynników szybkości**. Wpływ katalizatorów na szybkość reakcyj wyraża się przeto analitycznie w sposób następujący.

Wyobraźmy sobie jakąkolwiek reakcję chemiczną, której istota materialna wyraża się równaniem symbolicznem:



a szybkość przebiegu w czasie równaniem różniczkowym

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \cdot (a-x) \cdot (b-x);$$

równanie to dla $a=b$, przyjmuje postać

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

Przypuśćmy, że proces ten przyspiesza katalizator C, którego stężenie oznaczmy przez c . Szybkość reakcji katalizowanej wyraża Ostwald równaniem następującem:

$$\frac{dx}{dt} = (k_2 + k'_2 c) \cdot (a-x)^2.$$

Rozkładając prawą stronę tego równania na dwa człony, otrzymamy:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 + k'_2 c(a-x)^2;$$

wzór ten mówi nam, że szybkość reakcji katalitycznej jest sumą szybkości dwóch niezależnych od siebie procesów, a mianowicie reakcji pierwotnej:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_2(a-x)^2$$

oraz reakcji przebiegającej drogą katalityczną:

$$\frac{dx_2}{dt} = k'_2 c(a-x)^2.$$

Innemi słowy, katalizator stwarza nową drogę reakcyjną i bierze w niej czynny udział.

W wypadku, gdy szybkość pierwotnej reakcji samorzutnej jest znikomo mała, gdy przeto jej współczynnik k_2 jest praktycznie równy zeru, będziemy obserwowali wyłącznie tylko szybkość przebiegu danej reakcji wzdłuż drogi katalitycznej

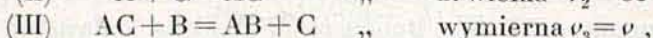
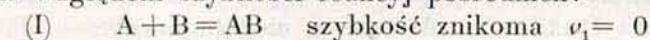
$$\frac{dx}{dt} = k'_2 c(a-x)^2.$$

Będzie to najprostszy przypadek działań katalicznych, obserwowany bardzo często w praktyce laboratoryjnej, przypadek, który w swoim czasie skłonił Berzeliusa do przyjęcia szczególnej »siły katalitycznej«, różniącej się od sił zwykłego powinowactwa chemicznego.

Przyjmując w reakcjach katalizowanych występowanie nowej

drogi reakcyjnej, szybszej od pierwotnej, należy sobie zdać sprawę z jej mechanizmu cząsteczkowo-kinetycznego. Istnieją dwie teorie działań katalitycznych, a mianowicie teoria działań przez reakcje pośrednie oraz teoria działań katalitycznych przez stany równowagi przejściowej. Istota obu tych teorii daje się zilustrować na poprzednim przykładzie reakcji symbolicznej w sposób następujący.

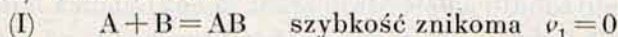
a) *Kataliza przez reakcje pośrednie.* Robimy następujące założenia względem szybkości reakcji pośrednich:



ostatecznie obserwujemy przeto tylko szybkość ostatniego procesu, a mianowicie reakcji, zachodzącej pomiędzy produktem przyłączenia katalizatora (C) do jednego z substratów reakcji (A) oraz drugim substratem reakcji B:

$$\frac{dx}{dt} = k[AC] \cdot [B] = k[C] \cdot [A] \cdot [B] = kc(a-x) \cdot (b-x) \dots (a)$$

b) *Kataliza przez stany równowagi przejściowej.* Czynimy analogiczne założenia w stosunku do szybkości reakcji pośrednich, a mianowicie:



I w tym wypadku obserwujemy zatem w rzeczywistości tylko szybkość ostatniego procesu, wyrażającą się równaniem:

$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot c_{AC} \cdot c_B,$$

że jednak w myśl równania (II), mamy stężenie produktu AC

$$c_{AC} = K'' \cdot c_A \cdot c_C$$

przeto ogólnie:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot c_C \cdot c_A \cdot c_B,$$

a wprowadzając w prawej stronie równania $c_C = c$, $c_A = a - x$, $c_B = b - x$, otrzymujemy ostatecznie na szybkość równanie następujące:

$$\frac{dx}{dt} = kc(a-x) \cdot (b-x) \dots (b)$$

zgodne z danymi doświadczalnymi i identycznie z równaniem (a).

Tłumacząc w ten sposób mechanizm cząsteczkowy reakcyj katalitycznych, nie wyjaśniamy jeszcze dlaczego dłuższa droga przez stany równowagi przejściowej ma być znacznie szybsza od drogi bezpośredniej. Należy tu jednak uprzytomnić sobie, że szybkości właściwe reakcyj samorzutnych, niekatalizowanych, są bardzo różne i leżą w szerokich granicach, od zera do nieskończoności. Znamy bowiem reakcje chemiczne, dochodzące końca dopiero po upływie milionów lat lub stuleci i—z drugiej strony—reakcje, przebiegające z szybkościami tak wielkimi, że napozór zachodzą one natychmiast. Do takich nadzwyczaj szybkich działań chemicznych należą np. wszystkie reakcje między jonami. Jeśli przeto katalizator stwarza dla danej reakcji chemicznej drogę jonowego jej przebiegu, to tem samem znakomicie zwiększa jej szybkość, nawet wówczas, gdy stężenie jonów jest bardzo małe.

Na omawianej poprzednio reakcji *Landolta*, przebiegającej między kwasem siarkawym i jodowym, można wykazać również przyspieszające katalityczne działanie niektórych elektrolitów. Reakcję tę przyspieszają w różnym stopniu wszystkie kwasy, a poza tem przyspieszają ją, względnie zwalniają niektóre sole.

☒ W przemyśle stosowane są często reakcje gazowe, katalizowane przez substancje stałe, np. synteza amoniaku w obecności żelaza (str. 191), utlenianie amoniaku w obecności platyny (str. 218), utlenianie dwutlenku siarki w obecności platyny, uwodornienie związków organicznych w obecności niklu i wiele innych. We wszystkich tych przypadkach reakcja odbywa się na powierzchni między stałym katalizatorem i fazą gazową. Jest rzeczą oczywistą, że katalityczne działanie platyny, żelaza, niklu, węgla i innych katalizatorów stałych jest ściśle związane z ich zdolnością pochłaniania pewnych gazów na powierzchni, t. j. z ich zdolnością »adsorbcyjną«. Mówimy więc w tych wypadkach o »katalizie adsorbcyjnej«. Mechanizm katalizy »adsorbcyjnej« jest dotąd niewiele więcej znany, niż mechanizm katalizy »jednorodnej«, o której była mowa wyżej. Według najnowszych poglądów, głoszonych przez uczonych amerykańskich: *Langmuira* i *Taylora*, mamy tu do czynienia z pewnymi »ośrodkami aktywności« na powierzchni stałego katalizatora, powstałymi wskutek tego, że niektóre atomy fazy stałej wystają ponad siatkę krystalograficzną i swemi wolnemi wartościami »łapią« niejako cząsteczki gazów, wpro-

wadząc je przez to w bezpośrednie zetknięcie. Hipoteza ta wyjaśnia niektóre własności katalizatorów, np. ich czułość w stosunku do pewnych »trucizn«, jak np. siarkowodoru, cyjanowodoru i innych. Gazy te zatrzymują katalizator w ten sposób, że »nasycają« wolne wartościowości atomów, czyniąc je niezdolnymi do łączenia się z cząsteczkami działających gazów. ☒

Nad sprawą szybkości reakcyj chemicznych zatrzymaliśmy się tu celowo nieco dłużej, ponieważ szybkość działań chemicznych odgrywa nader ważną rolę w większości badań laboratoryjnych, a wprost rolę pierwszorzędą we wszystkich niemal procesach fabryczno-technicznych.

XI. TLENOWCE.

1. CHARAKTER OGÓLNY.

Tlenowce, do których prócz tlenu zalicza się siarkę S, selen Se i tellur Te, podobnie jak chlorowce, stanowią grupę pierwiastków podobnych do siebie. Podobieństwo to przejawia się przede wszystkim w charakterze wybitnie elektroujemnym, a następnie w wartościowości. Wszystkie tlenowce są dwuwartościowe względem wodoru i tworzą z nim połączenia typu H_2X , względem zaś chlorowców, tlenu oraz innych pierwiastków tlenowce występują również jako dwu-, cztero- oraz sześćwartościowe.

Charakter elektroujemny poszczególnych tlenowców słabnie w miarę wzrostu ciężaru atomowego, ale nawet ostatni z tlenowców, tellur jest jeszcze typowym metaloidem.

Zmiany własności fizycznych oraz charakteru chemicznego tlenowców wraz ze wzrostem ich ciężaru atomowego uwiadczenia nam niżej podane zestawienie ich stałych fizycznych.

Z zestawienia tego wynika przede wszystkim, że lotność tlenowców maleje bardzo szybko wraz ze wzrostem ciężarów atomowych. Towarzyszy temu również zmiana powinowactwa do wodoru: woda (H_2O) jest związkiem wybitnie egzotermicznym, siarkowodór (H_2S) natomiast zatracą prawie całkowicie charakter związku egzotermicznego, selenowodór (H_2Se) i tellurowodór (H_2Te) są już połączeniami wybitnie endotermicznymi, podobnie jak połączenia wodorowe metali z grupy potasowców.