

IV.

Kinetyka reakcyj katalitycznych.

1. Wstęp. Omawiając we wstępie rozwój historyczny kinetyki chemicznej, zaznaczyliśmy, że Berzelius wprowadził do chemji w r. 1836 nowe pojęcie t. zw. „katalizy“, którem to pojęciem objął liczny szereg napozór całkiem różnorodnych faktów i zjawisk. Mianowicie pod katalizą rozumiał on zjawiska, polegające rzekomo na tem, iż pewne ciała przez samą swą obecność mogły powodować nowe działania chemiczne, w których jednakże nie przyjmowały one bezpośredniego udziału czynnego.

Przyczynę tych wpływów katalitycznych przypisywał Berzelius istnieniu pewnej szczególnej „siły katalitycznej“, różnej od sił powinowactwa chemicznego.

Tajemniczość i niezwykłość owych sił katalitycznych przejawiała się z jednej strony w tem, iż powodowały one takie procesy i działania chemiczne, które w zwykłych warunkach, zatem bez udziału katalizatorów, całkiem nie zachodziły — z drugiej zaś strony zupełnym brakiem jakiegokolwiek stosunku ilościowego pomiędzy przyczyną a skutkiem, mianowicie pomiędzy ilością katalizatora, a wywoływaniem przezeń działaniem chemicznem. Już bowiem ilości katalizatorów, nie dające się wykryć i oznaczyć najczulszemi nawet metodami analizy chemicznej, powodowały nieraz widoczne i łatwo uchwytnie działania chemiczne. Tak np. z pięknych nowoczesnych badań Bredig'a i jego uczniów nad katalitycznemi własnościami metali koloidalnych wiadomo, że obecność $1/70000000$ części gramatomu platyny koloidalnej, zawieszanej w litrze wody, wywiera widoczne działanie rozkładowe na roztwór dwutlenku wodoru, dodatek zaś $1/20000000$ normalnego roztworu kwasu pruskiego zmniejsza owo działanie do połowy.

Z chemików współczesnych Berzelius, Playfair oraz Bunsen byli zdania, że owe siły katalityczne, pomimo całej swej niezwykłości i tajemniczości, nie przedstawiały jednakże w gruncie rzeczy nic innego, jak zwykłe siły powinowactwa chemicznego. Słuszności tego poglądu nie zdołali pomienieni badacze jednakże należycie uzasadnić.

Dopiero w kilkadziesiąt lat później wskazał Wilhelm Ostwald właściwą drogę, prowadzącą do poznania i zrozumienia istoty działań katalitycznych. Studjując mianowicie w latach 1883—1885 działanie przyspieszające kwasów na przebieg procesu zmydlenia octanu metylowego, procesu hydrolizy amidu octowego oraz procesu inwersji cukru trzcinowego, stwierdził on ilościowo, iż pomienione działania katalityczne kwasów były wprost proporcjonalne do ich stężenia drobinowego. Podporządkowując w ten sposób działania katalityczne, przynajmniej w pewnej mierze, pod prawo działania mas, pozbawił on je uprzedniego uroku niezwykłości i tajemniczości, a tem samem udostępnił badaniom ścisłym.

Około r. 1888 doszedł Ostwald ostatecznie do przekonania, że katalizatory nie powodują i nie wywołują żadnych nowych działań chemicznych, lecz tylko przyspieszają, względnie zwalniają, przebieg powolnych, samorzutnie zachodzących procesów chemicznych. Stosownie do tego podał on następującą definicję katalizatorów: katalizatory są to substancje, które samą swoją obecnością zmieniają tempo samorzutnych procesów chemicznych, nie wchodząc w żadne trwałe połączenia ani z substratami, ani też produktami owych procesów.

Definicja ta stanowi po dziś dzień zasadniczy punkt wyjścia wszystkich badań, tak doświadczalnych jak i spekulacyjnych, nad kinetyką reakcyj katalitycznych.

2. Matematyczne sformułowanie działań katalitycznych.

Dotychczas brakło jednolitej, ścisłej teorii działań katalitycznych. To wszystko, co o tych działaniach wiemy na zasadzie licznych badań charakteru przeważnie jakościowego, dowodzi przede wszystkim jednego mianowicie, że owe działania katalityczne są bardzo rozpowszechnione i ogólne. Prawdopodobnie nie ma ani jednej reakcji chemicznej, której szybkość nie dałaby się zmieniać w sposób katalityczny, jak również znowu z drugiej strony nie ma prawdopodobnie takiej substancji (z wyjątkiem helowców), któraby względem pewnych reakcyj chemicznych nie okazywała działań

katalitycznych. Już z tego tylko względu należy uznać działania katalityczne za istotną cechę wszelkich procesów chemicznych.

Niestety dotychczas nie wykryto żadnej ogólniejszej zależności funkcjonalnej pomiędzy charakterem i rodzajem reakcji chemicznych, a naturą katalizatorów przyspieszających, względnie zwalniających tempo przebiegu owych reakcji. Najprawdopodobniej tego rodzaju domniemana zależność funkcjonalna wcale nie istnieje, bowiem jedną z najbardziej znamiennych cech katalizatorów jest właśnie ich specyficzność, ich swoistość, wykluczająca wszelką prawidłowość.

Wprawdzie niejednokrotnie zaznaczano, że wybitne działania katalityczne okazują w wielu razach połączenia pierwiastków o zmiennej wartościowości, zwłaszcza połączenia z łatwością ulegające przemianom odwracalnym. Tak np. pierwiastki tego rodzaju, jak Fe, Cr, Mn, Mo, Wo, U, V, N, mogące występować w różnych stopniach utlenienia, pierwiastki tworzące szeregi tlenków z łatwością przechodzących jedno w drugie, które to tlenki występują bardzo często w roli katalizatorów procesów utleniania względnie odtleniania, czyli w roli t. zw. „przenosicieli tlenu“. Podobnie zachowują się chlorki i bromki tych samych pierwiastków, funkcjonujące w wielu procesach chlorowania i bromowania jako t. zw. „przenośniki“ chloru i bromu.

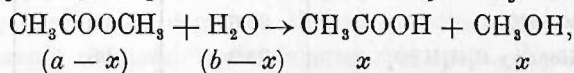
Dalej wybitne działania katalityczne okazują w wodnych roztworach jony luźnych pierwiastków oraz grup atomowych, w szczególności jony wodorowe H^+ oraz wodorotlenowe OH^- , występujące w roztworach kwasów i zasad.

Na tem wyczerpują się jednak nasze wiadomości o t. zw. katalizatorach grupowych czyli ogólnych. Naprawdę ogólnych — powszechnych katalizatorów, któreby przyspieszały lub zwalniały tempo wszelkich możliwych procesów chemicznych dotychczas nie znamy. Był czas, kiedy przypuszczano, że woda przedstawia tego rodzaju uniwersalny katalizator dodatni wszelkich procesów chemicznych, zwłaszcza procesów utleniania. Rzeczywistość nie potwierdziła jednak tych domniemań. Większość katalizatorów posiada natomiast charakter wybitnie specyficzny, okazując się czynnymi wyłącznie tylko względem pewnych bardzo nielicznych procesów chemicznych. Niejednokrotnie ta ich specyficzność dochodzi nawet do tego stopnia, że dany katalizator zmienia tempo przebiegu tylko jednej jedynej

reakcji, tak jak klucz otwiera ten tylko zamek, do którego został specjalnie dopasowany.

Nie mogąc się łudzić co do tego, by na drodze obserwacji oraz badań natury jakościowej można było dojść do głębszego zrozumienia istoty i charakteru działań katalitycznych, pozostaje zwrócić się w tym względzie do badań pomiarowych nad szybkością reakcyj.

W tym celu należy przedewszystkiem podać matematyczne sformułowanie działań katalitycznych. Pierwszą próbę takiego sformułowania uczynił W. Ostwald już w r. 1883, mianowicie w swem studjum doświadczalnym nad przyspieszającym wpływem kwasów na przebieg zmydiania octanu metylu w rozcieńczonych wodnych roztworach. Rozumował on w sposób następujący: proces zmydiania octanu metylowego odpowiada wzorowi stechiometrycznemu



zatem szybkość tego procesu winna się wyrażać równaniem różniczkowym

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

Ponieważ jednak w rozcieńczonych wodnych roztworach mamy do czynienia z tak wielkim nadmiarem wody i jej stężenie, praktycznie rzeczy biorąc, nie ulega zmianie skutkiem powyższego procesu, przeto równanie szybkości przyjmuje postać uproszczoną

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

odpowiadającą reakcjom „pseudo-jednodrobinowym“ stopnia pierwszego.

Kwasy, zarówno mineralne jak i organiczne, przyspieszały przebieg tej reakcji bardzo silnie w sposób katalityczny, przyczem to ich działanie przyspieszające okazało się w przybliżeniu wprost proporcjonalne do ich każdorazowego stężenia. Oznaczając przeto przez c stężenie katalizującego kwasu, otrzymujemy ostatecznie na szybkość procesu zmydiania octanu metylowego pod wpływem kwasów równanie różniczkowe:

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = k'_1 c (a-x).$$

Współczynnik szybkości k'_1 tego równania okazał się bardzo różny dla różnych kwasów, przyczem wzrastał on mniej więcej

równoległe do przewodnictwa elektrolitycznego owych kwasów, jak to uwidoczniają następujące dane liczbowe, wyjęte z pracy Ostwald'a i przytoczone w tablicy 13.

Tablica 13.

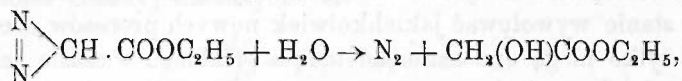
K w a s y.	Względne przewodnictwo elektrolityczne.	Względna szybkość zmydlenia octanu metylu.	Względna szybkość inwersji cukru.
1. Solny HCl	100	100	100
2. Bromowodorowy HBr	101·1	98	111
3. Azotowy HNO ₃	99·6	92	100
4. Etylosulfonowy C ₂ H ₅ HSO ₄	79·9	98	91
5. 1-Etanol - 2-sulfonowy kwas C ₂ H ₄ OH SO ₂ OH	77·8	98	92
6. Benzenosulfonowy C ₆ H ₅ SO ₃ H	74·8	99	104
7. Siarkowy H ₂ SO ₄	65·1	73·9	73·2
8. Tróchlorooctowy CCl ₃ COOH	62·3	68·2	75·4
9. Dwuchlorooctowy CHCl ₂ COOH	25·3	23·0	27·1
10. Szczawiowy COOHCOOH	19·7	17·6	18·6
11. Pyrogronowy C ₂ H ₃ OCOOH	5·60	6·70	6·49
12. Jednochlorooctowy CH ₂ ClCOOH	4·90	4·30	4·84
13. Malonowy CH ₂ (COOH) ₂	3·10	2·87	3·08
14. Mrówkowy HCOOH	1·68	1·31	1·53
15. Cytrynowy C ₃ H ₄ OH (COOH) ₃	1·66	1·63	1·73
16. Jabłkowy C ₂ H ₃ OH (COOH) ₂	1·34	1·18	1·27
17. Bursztynowy C ₂ H ₄ (COOH) ₂	0·58	0·50	0·55
18. Izomasłowy C ₃ H ₇ COOH	0·311	0·268	0·335

Z danych powyższych wynikałoby, że przyspieszające działanie katalityczne na proces zmydlenia octanu metylowego wywierały właściwie nie same kwasy, lecz odszczepione od tych kwasów jony wodorowe.

W czasie, gdy Ostwald wykonywał pomienione pomiary szybkości, nie istniała jeszcze teoria dysocjacji elektrolitów, którą stworzył dopiero następnie Arrhenius. Późniejsze badania uczniów Ostwald'a i Bredig'a, wykazały słuszność przypuszczenia

co do przyspieszającego działania jonów wodorowych na przebieg w czasie procesu zmydiania estrów, zarówno jak i na przebieg wielu innych procesów chemicznych, stwierdzając zarazem ścisłą proporcjonalność owego działania przyspieszającego do każdorazowego stężenia jonów wodorowych.

Celem zilustrowania tego ostatniego faktu przytoczę tutaj wyniki otrzymane przez W. Fraenkel'a ¹⁾ dla szybkości rozkładu estru dwuazooctowego w wodnych roztworach pod wpływem katalitycznym kwasów. Pomieniona reakcja wyraża się równaniem stechiometrycznym:



a przebieg jej w czasie, odpowiadający równaniu szybkości pierwszego rzędu, daje się dogodnie śledzić sposobem gazometrycznym, przez mierzenie objętości wydzielającego się azotu. Wyniki tych pomiarów podano w tablicy 14.

Tablica 14.

K w a s.	Stężenie kwasu w molach.	<i>c_H</i> · Stężenie jonów H ⁺ oznaczone z przewodnie- stwa elektro- litycznego.	<i>k</i> ₁ _{25°}	<i>v</i> = $\frac{k_1}{c_H}$
azotowy	0·00182	0 00182	0·0703	38·7
"	0·000909	0·000909	0·0346	38 0
pikrynowy	0·000909	0·000909	0·0356	39·2
"	0 000364	0 000364	0·0140	38·3
<i>m</i> -nitrobenzoesowy	0·00990	0 00168	0·0632	37·7
fumarowy	0 00364	0 00146	0·0571	39·1
bursztynowy	0·00909	0·000724	0 0285	38·5
octowy	0·0182	0·000563	0·0218	38·7
				38·5

Z danych tych wynika rzeczywiście, że działanie przyspieszające różnych kwasów na proces rozkładu estru dwuazooctowego jest wprost proporcjonalne do stężenia jonów wodorowych, występujących w roztworach pomienionych kwasów.

¹⁾ W. Fraenkel, Z. physik. Chem. **60**, 202, (1907).

Pomienione wyniki, zarówno jak i wyniki bardzo wielu innych badań kinetycznych nad szybkością reakcyj katalitycznych, zdawałyby się w zupełności stwierdzać słusność matematycznego sformułowania działań katalitycznych, znajdującego swój wyraz w podanem przez Ostwald'a równaniu różniczkowem

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = k_1' c (a - x)^n.$$

W rzeczywistości jednakże tak nie jest, bowiem katalizatory nie są w stanie wywoływać jakichkolwiek nowych procesów chemicznych, a tylko mogą one zmieniać tempo przebiegu w czasie reakcyj istniejących. Innymi słowy mogą one albo przyspieszać, albo zwalniać przebieg samorzutnych procesów chemicznych, zatem procesów zachodzących również w nieobecności katalizatorów. Tego zaś faktu zasadniczego nie wyraża powyższe równanie różniczkowe. Przeciwnie, wynikałoby z niego, iż w nieobecności katalizatora, czyli dla $c = 0$, szybkość odpowiedniego procesu chemicznego powinna być również zerową, czyli, że proces ów sam przez się nie może zachodzić, przebiegając jedynie tylko w obecności katalizatora.

Mając na względzie tę okoliczność, podał Ostwald w drugim wydaniu swego „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“, zarówno jak w swych wykładach uniwersyteckich, uogólnione równanie szybkości reakcyj katalitycznych, przedstawiające się w sposób następujący

$$(2) \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 \pm k_2 c) (a - x)^n.$$

W równaniu tem k_1 — oznacza współczynnik szybkości samorzutnego procesu chemicznego, a k_2 — współczynnik jego przyspieszenia, względnie opóźnienia katalitycznego.

W nieobecności katalizatora, czyli dla $c = 0$, mamy przeto do czynienia z samym tylko procesem samorzutnego przebiegu reakcji, wyrażającym się równaniem szybkości

$$(3) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)^n.$$

W przypadkach zaś, gdy szybkość owego samorzutnego procesu jest znikomo mała, gdy przeto jej współczynnik k_1 jest bardzo

mały w stosunku do współczynnika przyspieszenia katalitycznego k_2 , szybkość reakcji, praktycznie rzecz biorąc, wyraża się równaniem

$$(4) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 c (a - x)^n.$$

Dla tych to ostatnich przypadków stwierdzono wprost proporcjonalną zależność sumarycznej szybkości reakcji chemicznych od stężenia odpowiednich katalizatorów.

3. Istota działań katalitycznych. Ostwald'owskie równanie szybkości reakcji katalitycznych

$$(2) \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 c) (a - x)^n$$

można napisać w sposób następujący:

$$(5) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)^n + k_2 c (a - x)^n.$$

Z tego zaś jego przedstawienia wynika samo przez się, że w procesach „katalizowanych” przebiegają obok siebie jednocześnie dwie reakcje, a mianowicie pierwotna reakcja samorzutna, której szybkość wyraża się równaniem

$$\frac{dx'}{dt} = k_1 (a - x)^n$$

oraz właściwa reakcja katalityczna, odpowiadająca równaniu szybkości

$$(6) \quad \frac{dx''}{dt} = k_2 c (a - x)^n.$$

Wynika stąd dalej, że katalizator stwarza „nową drogę reakcyjną”, w której przyjmuje bezpośredni udział czynny. Zatem przyspieszające działania katalityczne wywierają w zasadzie nie pewne jakieś substancje, lecz pewne reakcje.

Do powyższego wniosku doszła kinetyka dopiero w ostatnich latach, na drodze mozolnych badań doświadczalnych. W wykładzie o obecnym stanie badań katalitycznych, wygłoszonym przez Abel'a ¹⁾ w r. 1913 na zjeździe niemieckich przyrodników i lekarzy w Wiedniu, postawił on tezę, że katalizują nie substancje lecz reakcje, że katalizatory stwarzają tylko nowe drogi działania, że przeto nie może

¹⁾ E. Abel, Z. Elektrochem. 19, 933, (1913).

być mowy o jakichkolwiek katalizatorach ogólnych, przyspieszających wszelkie procesy chemiczne, względnie pewne kategorie tych procesów.

Otóż wszystkie te wnioski, do których kinetycy doszli na zasadzie mozolnych badań doświadczalnych, były już implicite zawarte w Ostwald'owskim równaniu szybkości reakcyj katalitycznych, równaniu znanem od lat przeszło trzydziestu. Należało tylko równanie to umieć odczytać i treść jego wytłumaczyć fenomenologicznie czyli zjawiskowo.

4. Mechanizm drobinowo-kinetyczny reakcyj katalitycznych. Jeśli katalizatory stwarzają „nowe drogi reakcyjne“, zatem „nowe procesy“, — to te nowe procesy katalityczne powinny, podobnie jak zwykle procesy chemiczne, podporządkowywać się w zupełności prawu działania mas, powinny zatem przebiegać w czasie zgodnie z owym prawem. Wyraża to w zupełności ich równanie szybkości.

$$(6) \quad \frac{dx''}{dt} = k_2 c (a - x)^n$$

orzekające, że szybkość reakcyj katalitycznych jest proporcjonalna do iloczynu ze stężenia katalizatora i stężenia substratu reakcji wziętego w potęgę n -tej, zależnej od drobinowości reakcji samorzutnej. Równaniu temu można nadać postać jeszcze bardziej ogólną, mianowicie

$$(7) \quad \frac{dx''}{dt} = k_2 c^m (a - x)^n,$$

wyrażającą, że i wpływ katalizatora na szybkość może być proporcjonalny niekoniecznie tylko do pierwszej, lecz naogół do m -tej potęgi każdorazowego jego stężenia.

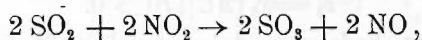
W celu zupełnego przeto wyświetlenia istoty owych nowych „dróg katalitycznych“, znajdujących swój wyraz ilościowy w równaniu szybkości (7), pozostawałoby jeszcze wytłumaczyć mechanizm drobinowo-kinetyczny tych dróg.

Usiłowań w tym kierunku nie brakło od czasu poznania pierwszych działań katalitycznych. Pomijając milczeniem mnóstwo dziwacznych nieraz hipotez, których możnaby naliczyć dziesiątki, a o których traktuje monografia G. Woker¹⁾, poświęcona zjawiskom katalizy, wspomniemy tutaj tylko o pracy Clement i Desormes'a,

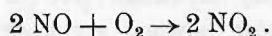
¹⁾ G. Woker, Die Katalyse. Allgemeiner Teil. Stuttgart 1910.

którzy już w r. 1806 starali się wytłumaczyć mechanizm chemiczny komorowego procesu fabrykacji kwasu siarkowego zapomocą hipotezy o t. zw. reakcjach pośrednich.

Jak wiadomo, istota tego procesu fabrykacji polega na utlenianiu dwutlenku siarki na trójtlenek zapomocą tlenu powietrza. Sam wszakże tlen powietrza reaguje bardzo powoli z dwutlenkiem siarki, nawet w wyższych temperaturach. Dodatek natomiast dwutlenku azotu NO_2 znakomicie przyspiesza ten proces. Otóż to przyspieszające działanie dwutlenku azotu próbowali Clement i Desormes wytłumaczyć w sposób następujący. Przyjmowali oni mianowicie, że dwutlenek azotu reaguje dosyć szybko z dwutlenkiem siarki SO_2 , oddając mu część swego tlenu i redukując się przytem na tlenek azotu



który ze swej strony utlenia się bardzo szybko tlenem powietrza na NO_2



Zatem dwutlenek azotu występuje w danym procesie fabrykacji w roli „przenosiela tlenu“, stwarzając w gruncie rzeczy „nową drogę reakcyjną“ przez t. zw. „reakcję pośrednią“.

Słuszność tej hipotezy o występowaniu reakcyj pośrednich została w wielu przypadkach stwierdzona drogą doświadczalną i ona też leży w osnowie ogólnie dziś przyjętej teorii działań katalitycznych. Że jednak nie we wszystkich przypadkach działań katalitycznych można wytłumaczyć ich mechanizm drobinowo-kinetyczny zapomocą teorii reakcyj pośrednich, przeto podałem inną teorię działań katalitycznych¹⁾ przez t. zw. stany równowagi przejściowej, teorię uzupełniającą pierwszą. Rozpatrzmy szczegółowo obie te teorie.

5. Teoria katalizy przez reakcje pośrednie. Załóżmy, że mamy do czynienia z popędownym procesem chemicznym, zachodzącym pomiędzy dwiema substancjami A i B , w myśl równania stechiometrycznego:



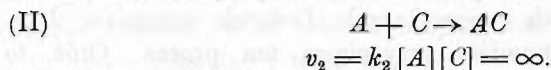
Niechaj w zwykłych warunkach szybkość tego procesu v_1 będzie bardzo mała, niewiele co różna od zera, zatem symbolicznie

$$v_1 = k_1 [A][B] = 0.$$

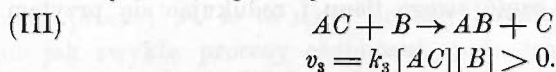
¹⁾ J. Zawidzki, Roczniki Chemji 3, 64, (1923).

Dodatek trzeciej substancji C , t. zw. katalizatora, do mieszaniny A i B niechaj znakomicie przyspiesza ich proces wzajemnego łączenia się.

Otóż możemy przyjąć, że owo przyspieszające działanie katalizatora C polega przedewszystkiem na tem, że łączy się on momentalnie z substancją A na związek AC , dla którego będziemy mieli



Ze swej zaś strony ów związek pośredni AC niechaj dosyć szybko reaguje z drugim substratem reakcji B , tworząc połączenie AB i wyswabdzając z powrotem katalizator C :



Jeżeli przeto będziemy doświadczalnie śledzili szybkość powstawania związku AB , w obecności katalizatora C , to właściwie będziemy mierzyli sumę szybkości pierwszego i ostatniego z pomienionych procesów, bowiem szybkość drugiego jest nieskończenie wielka.

Zatem

$$v = v_1 + v_3 = \frac{d[AB]}{dt} = k_1 [A][B] + k_3 [AC][B],$$

a że ilość związku pośredniego AC jest wprost proporcjonalna do stężenia katalizatora $[C]$ oraz stężenia substratu $[A]$, czyli

$$[AC] = \alpha [C][A],$$

która to przesłanka jednakże nie jest zupełnie ścisła, przeto ostatecznie będziemy mieli

$$v = \frac{d[AB]}{dt} = k_1 [A][B] + \alpha k_3 [C][A][B].$$

Wstawiając w powyższem równaniu na miejsce ogólnych symboli $[A]$, $[B]$, $[C]$, mających wyrażać stężenia pomienionych substancyj, właściwe oznaczenia tych wielkości, mianowicie $a - x$, $b - x$ i c otrzymujemy ostatecznie, jako wyraz szybkości reakcji katalizowanej, następujące równanie różniczkowe

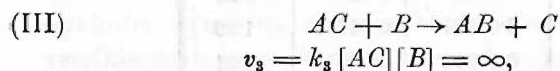
$$(8) \quad \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 (a - x)(b - x) + k_2 c (a - x)(b - x) = \\ &= (k_1 + k_2 c)(a - x)(b - x), \end{aligned}$$

identyczne z poprzedniem równaniem (5) Ostwald'a.

Jeśli zmienić uprzednie nasze założenia względem tempa obu reakcyj pośrednich, mianowicie jeśli przyjąć, że reakcja druga



zachodzi z szybkością wymienną, natomiast reakcja (III) przebiega nieskończenie szybko



wówczas obserwowana doświadczalnie szybkość wynikowa wyraża się równaniem różniczkowym

$$v = \frac{d[AB]}{dt} = k_2 [A][C]$$

czyli równaniem:

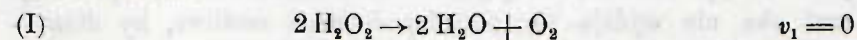
$$(9) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 c(a - x),$$

zasadniczo różnem od równania poprzedniego. Szybkość bowiem rozpatrywanego procesu, zamiast odpowiadać równaniu różniczkowemu stopnia drugiego, wyraża się równaniem uproszczonem stopnia pierwszego.

Jak już zaznaczaliśmy, słuszność tej teorii katalizy przez reakcje pośrednie została w wielu przypadkach stwierdzona doświadczalnie. Z całego mnóstwa tego rodzaju dowodów przytoczę tutaj tylko jeden, zaczerpnięty z pracy Walton'a nad szybkością rozkładu dwutlenku wodoru w wodnych roztworach pod katalitycznym wpływem jonów jodu.

Walton dowiódł przede wszystkim, że szybkość pomienionego procesu, wyrażająca się równaniem różniczkowem stopnia 1-go, okazała się wprost proporcjonalna do stężenia jonów jodu, jak to wiadać z następujących danych przytoczonych w tablicy 15 (str. 82).

Zatem w przypadku tym szybkość samorzutnego rozkładu dwutlenku wodoru



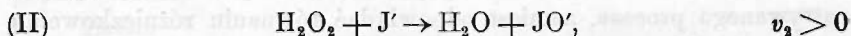
była bardzo mała, mierzono przeto tylko szybkość reakcji katalitycznej, czyli szybkość przyłączenia jonów jodu do dwutlenku wodoru

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

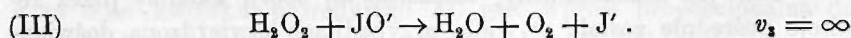
Tablica 15.

Katalizator.	$c_{J'}$ Stężenie jonów J' .	k_{250}	$\frac{k_{250}}{c_{J'}}$
KJ	0·00699	0·00945	1·35
"	0·02065	0·02787	1·35
"	0·03684	0·04761	1·29
NaJ	0·00616	0·00813	1·31
"	0·01840	0·02419	1·31
"	0·03678	0·04810	1·32
NH ₄ J	0·01344	0·01807	1·35
"	0·02656	0·03570	1·35
"	0·03947	0·05290	1·34
			1·33

Dalej udało się Walton'owi stwierdzić, że w procesie tym powstają naprzód w tempie niezbyt szybkim jony kwasu podjodowego



które następnie reagują prawie momentalnie z dwutlenkiem wodoru, rozkładając go na wodę i tlen i regenerując jony jodowe;



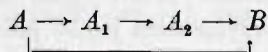
W rzeczywistości mierzono przeto tylko szybkość drugiego z tych procesów, która powinna była wyrażać się równaniem

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_2 [J'] [H_2O_2],$$

czyli

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

Teoria katalizy przez reakcje pośrednie następcza mimowoli pewne wątpliwości co do jej słuszności. Mianowicie na pierwszy rzut oka nie wydaje się prawdopodobne i możliwe, by dłuższa droga, wiodąca przez szereg stanów pośrednich:



miała być szybsza od drogi bezpośredniej, drogi krótszej.

Na zarzut ten można odpowiedzieć, że najogólniejsze prawa rządzą-

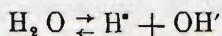
dzące zjawiskami przyrody, prawa znajdujące swój wyraz w energetyce, względnie termodynamice, nie dają nam żadnych wskazówek co do przebiegu owych zjawisk w czasie, bowiem czas nie występuje jako parametr w równaniach energetycznych. Natomiast obserwacja zjawisk chemicznych wykazuje, że procesy te przebiegają w rzeczywistości ze wszelkimi możliwymi szybkościami, poczynając od szybkości, praktycznie rzeczy biorąc, nieskończenie wielkich, poprzez szybkości wymierne, aż do szybkości nieuchwytnie małych. Tak np. wszelkie reakcje, zachodzące pomiędzy jonami, przebiegają wprost momentalnie tak, że przy zastosowaniu nawet najczulszych metod badania nie udało się dotychczas oznaczyć ich czasu trwania. Inne reakcje samorzutne, zwłaszcza zachodzące w układach stałych, jak np. przemiana aragonitu na kalcyt, anhydrytu na gips oraz wiele innych przebiegają w tempie tak powolnem, iż dla swego dokonania wymagają nieraz tysięcy stuleci. W tempie uchwytnem, niezbyt szybko, ani też zbyt powolnem, przebiega większość reakcyj zachodzących pomiędzy związkami organicznymi, zaś z reakcyj chemii mineralnej przeważnie te, które polegają na zmianie wartościowości pierwiastków zasadniczych, zatem przedewszystkiem reakcje utleniania oraz reakcje odtleniania.

Wobec tej wielkiej różnorodności naturalnego tempa procesów chemicznych, wobec tak szerokiej ich skali rozciągającej się od 0 do ∞ , zrozumiałem dla nas będzie, że często dłuższa droga, wiodąca przez reakcje pośrednie, zwłaszcza jeśli w tych reakcjach pośrednich biorą czynny udział jony, może prowadzić nieporównanie szybciej do celu, aniżeli droga krótsza bezpośrednia.

6. Teorja katalizy przez stany równowagi przejściowej. Wychodząc z faktów doświadczalnych, że działania katalityczne wywierają przedewszystkiem związki nietrwałe, zwłaszcza związki mogące występować w różnych postaciach łatwo przechodzących jedno w drugie, zatem przez związki, że tak powiem „tautomeryczne“, jak np. przez elektrolity dysocjujące na jony, jako to przez



oraz przez związki amfoteryczne w rodzaju np. wody



lub ciał białkowych, wreszcie przez połączenia pierwiastków wystę-

pujących w różnych stopniach utlenienia, zwłaszcza przez połączenia z łatwością ulegające zwykłej dysocjacji, jak np.



przyszedłem do przekonania, że uprzednio omówiona teoria katalizy przez reakcje pośrednie stanowi tylko jeden z możliwych sposobów fenomenologicznego tłumaczenia tych działań. Przekonaniu temu dałem wyraz w pracy ¹⁾, w której naszkicowałem teorię działań katalitycznych przez stany równowagi przejściowej.

Teoria ta opiera się na następującym rozumowaniu. Niechaj symboliczne równanie



wyraża chemizm dowolnej reakcji popędowej, przebiegającej w tempie bardzo powolnym. Obecność trzeciej substancji *C*, t. zw. katalizatora, niechaj tempo owego procesu znakomicie przyspiesza. Według Ostwald'a szybkość tej katalitycznie przyspieszanej reakcji wyraża się równaniem różniczkowym

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 c^m)(a - x)(b - x),$$

a w razie, gdy przyspieszające działanie katalizatora jest proporcjonalne do pierwszej potęgi jego stężenia, równaniem prostszym

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 c)(a - x)(b - x),$$

względnie równaniem

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)(b - x) + k_2 c(a - x)(b - x).$$

Mechanizm drobinowo-kinetyczny drogi katalitycznej, której szybkość wyraża się równaniem różniczkowym

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

daje się przedstawić jako wytworzony przez skoordynowanie dwu następujących procesów pośrednich. Zakładamy mianowicie, iż na-

¹⁾ J. Zawidzki, Bull. intern. l'Acad. Sci. Cracovie A. 1917, 73. Roczniki Chem. 3, 301, (1923).

przód katalizator wchodzi momentalnie z jednym z substratów reakcji, np. z A , w połączenie odwracalne



które następnie w tempie szybkim ale wymiernem reaguje z drugim substratem B , tworząc ostatecznie związek trwały AB i regenerując katalizator



Wobec tego, że szybkość pierwszego (I) bezpośredniego procesu przyjęliśmy jako bardzo małą, szybkość drugiego procesu nieskończenie wielką, a tylko trzeciego wymierną, więc eksperymentalnie obserwujemy tylko tę ostatnią. W myśl równania stechiometrycznego trzeciego (III) winna się ona wyrażać równaniem różniczkowym

$$(9) \quad \frac{d[AB]}{dt} = k_3 [AC] [B].$$

Że jednak druga z wymienionych reakcji jest odwracalna, przeto prowadzi ona do stanów równowagi chemicznej, warunkowanych następującym stosunkiem stężeń

$$\frac{[AC]}{[A][C]} = K,$$

skąd

$$(10) \quad [AC] = K[A][C].$$

Wprowadzając tę wartość na $[AC]$ do uprzedniego równania szybkości (9) otrzymujemy

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_3 K [C] [A] [B],$$

czyli

$$(11) \quad \frac{dx}{dt} = k_3 K \cdot c(a - x)(b - x),$$

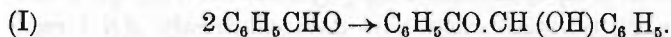
lub ostatecznie

$$\frac{dx}{dt} = k_3' c(a - x)(b - x).$$

Zatem doświadczalnie wyznaczony współczynnik szybkości k_3' przedstawia w gruncie rzeczy iloczyn z właściwego współczynnika szybkości k_3 przez stałą równowagi K , czyli

$$(12) \quad k_3' = k_3 K.$$

Piękną ilustrację tego rodzaju typu reakcyj katalitycznych przez stany równowagi przejściowej przedstawia proces kondensacji aldehydu benzoosowego na benzoinę, pod katalitycznym wpływem jonów cyjanowych,



Według badań Stern'a¹⁾, wykonanych w pracowni prof. Bredig'a, reakcja ta przebiega według równania szybkości stopnia drugiego, przyczem jej współczynnik szybkości k_2 okazał się wprost proporcjonalny do każdorazowego stężenia jonów cyjanowych, jak to widać z następujących danych pomiarowych przytoczonych w tabelicy 16.

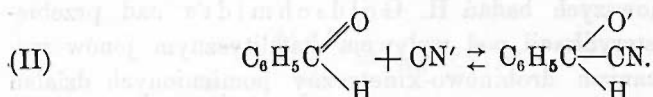
Tablica 16.

Stężenie aldehydu benzoosowego.	$c_{CN'}$ stężenie jonów cyjanowych.	k'_3	$\frac{k'_3}{c_{CN'}}$
	jako KCN		
0.318	0.050	0.0045	0.090
0.530	0.067	0.0061	0.091
0.382	0.100	0.0086	0.086
0.264	0.132	0.0122	0.092
0.764	0.200	0.0177	0.089
0.529	0.200	0.0186	0.093
0.380	0.200	0.0179	0.089
0.232	0.200	0.0178	0.089
0.528	0.264	0.0226	0.086
0.530	0.300	0.0258	0.086
0.264	0.400	0.0340	0.085
	jako NaCN		
0.382	0.200	0.0185	0.092
	jako $\frac{1}{2}$ Ba(CN) ₂		
0.530	0.093	0.0078	0.084
0.383	0.130	0.0109	0.084
			0.088

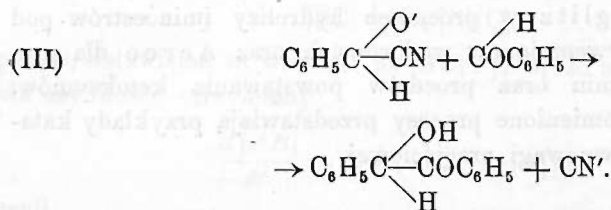
Nadto stwierdził Stern, że mechanizm drobinowo-kinetyczny pomienionej reakcji polega na tem, iż jony cyjanowe reagują momen-

¹⁾ E. Stern, Z. physik. Chem. **50**, 513, (1905).

talnie w sposób odwracalny z aldehydem benzoesowym, tworząc jako przejściowy produkt addycyjny anjon nitrylu kwasu migdałowego



Ten produkt addycyjny działa następnie w tempie dosyć szybko z drugą cząsteczką aldehydu benzoesowego, tworząc benzoinę i regenerując z powrotem jon cyjanowy:



Mamy przeto w danym przypadku do czynienia z takim samym układem reakcyj następczych, jaki rozważaliśmy w naszym przykładzie abstrakcyjnym. Zgodnie też z teorią katalizy przez stany równowagi przejściowej, szybkość procesu powstawania benzoiny z aldehydu benzoesowego wyrażała się równaniem różniczkowym stopnia 2-go

$$\frac{d [c_{\text{bens.}}]}{dt} = k_2 [c_{\text{CN}'}] [c_{\text{ald.}}]^2,$$

czyli

$$(13) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 c (a - x)^2.$$

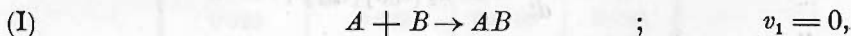
Z dwóch przeto analogicznych procesów chemicznych, z których oba powinnyby były przebiegać według tego samego równania szybkości stopnia drugiego, mianowicie z procesu rozkładu dwutlenku wodoru pod katalitycznym wpływem jonów jodowych oraz powstawania benzoiny z aldehydu benzoesowego pod katalitycznym wpływem jonów cyjanowych, tylko szybkość drugiego procesu wyrażała się równaniem stopnia drugiego, podczas gdy szybkość pierwszego odpowiadała równaniu różniczkowemu stopnia pierwszego. Mechanizm drobinowo-kinetyczny obu pomienionych procesów katalitycznych dał się całkowicie podporządkować pod prawo działania mas, mianowicie pierwszego z tych procesów zapomocą teorii katalizy przez reakcje pośrednie, (reakcje

jednokierunkowe), drugiego zaś zapomocą teorii katalizy przez stany równowagi przejściowej (reakcje odwracalne).

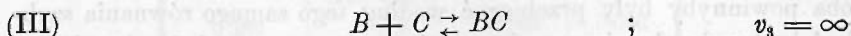
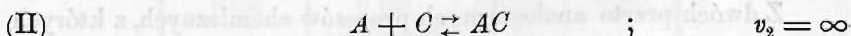
Według nowszych badań H. Goldschmidt'a nad przebiegiem procesu esteryfikacji pod wpływem katalitycznym jonów wodorowych, mechanizm drobinowo-kinetyczny pomienionych działań katalitycznych ma polegać na powstawaniu przejściowych odwracalnych produktów addycji jonu wodorowego do alkoholu (np. $C_2H_5OH.H^+$). Występowanie tego rodzaju odwracalnych produktów addycji jonu wodorowego do jednego z substratów reakcji, stwierdził również Stieglitz w procesach hydrolizy iminoestrów pod katalitycznym wpływem jonów wodorowych oraz Acree dla procesów hydrolizy amin oraz procesów powstawania ketoksymów. Wszystkie zatem pomienione procesy przedstawiają przykłady katalizy przez stany równowagi przejściowej.

Lecz pójdźmy jeszcze dalej w tym kierunku. W r. 1896 wykazał A. Noyes ¹⁾, że w pewnych reakcjach wielodrobinowych przyspieszenie powodowane przez katalizatory (jony H^+) było proporcjonalne nie do pierwszej, lecz do drugiej potęgi ich każdorazowego stężenia. Otóż i te szczególne przypadki działań katalitycznych dają się zadawalniająco wytłumaczyć zapomocą teorii równowag przejściowych.

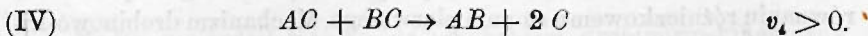
W tym celu założmy, że bardzo powolna reakcja dwudrobinowa



zostaje katalitycznie przyspieszana przez substancję C , która tworzy momentalnie odwracalne połączenia przejściowe z obu substratami reakcji, mianowicie



Następnie zaś niechaj owe przejściowe produkty addycyjne AC i BC działają na siebie w tempie dosyć szybkim, wytwarzając trwały związek AB oraz regenerując zpowrotem substancję katalityczną C .



W tych warunkach możemy mierzyć doświadczalnie tylko

¹⁾ A. A. Noyes, Z. physik. Chem. 19, 599, (1896).

szybkość ostatniego z pomienionych czterech procesów, wyrażającą się równaniem różniczkowym,

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_4 [AC][BC].$$

Że jednak z równania (II) mamy

$$[AC] = K_1 [A][C],$$

zaś z równania (III)

$$[BC] = K_2 [B][C],$$

przeto, wstawiając te wartości na $[AC]$ i $[BC]$ do uprzedniego równania szybkości, otrzymamy

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_4 K_1 \cdot K_2 [C]^2 [A][B],$$

czyli

$$(14) \quad \frac{dx}{dt} = k_4' c^2 (a - x)(b - x),$$

z którego to równania wynika, że istotnie w danym przypadku szybkość reakcji katalizowanej winna być proporcjonalna nie do pierwszej, lecz do drugiej potęgi z każdorazowego stężenia katalizatora.

7. Kataliza reakcyj odwracalnych. Wreszcie należy nam omówić w krótkości również zjawiska katalizy reakcyj odwracalnych.

Jeśli mamy do czynienia z procesem odwracalnym, którego chemizm niechaj wyraża równanie



zatem z procesem wiodącym do stanu równowagi, wyznaczonej stosunkiem stężeń

$$\frac{[AB]}{[A][B]} = K, \quad (16)$$

to szybkość takiego procesu wyrazi się równaniem różniczkowym

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1 [A][B] - k_2 [AB],$$

czyli ogólnie równaniem:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)(b - x) - k_2 x. \quad (17)$$

Z chwilą wytworzenia się równowagi, szybkość ta stanie się równą zeru, skąd wynika, że

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_r}{(a - x_r)(b - x_r)} = \frac{[AB]}{[A][B]} = K,$$

czyli, że stała równowagi K równa się stosunkowi współczynników szybkości obu przeciwnych sobie reakcji

$$K = \frac{k_1}{k_2}.$$

Założmy obecnie, że tego rodzaju reakcja odwracalna jest przyspieszana w sposób katalityczny przez substancję C . W razie gdyby katalizator przyspieszał tylko jedną ze składowych reakcji, nie wpływając na szybkość reakcji odwrotnej, to obecność jego musiałaby zmieniać stan równowagi pierwotnej, wytwarzającej się w nieobecności katalizatora. Usuwanie następnie katalizator ze zmienionego w ten sposób układu chemicznego, można by w nim wywołać proces prowadzący do stanu równowagi, proces dostarczający energii. A że wprowadzenie i usunięcie katalizatora z układu, teoretycznie rzeczy biorąc, nie wymaga nakładu pracy, powtarzając przeto pomieniony proces wielokrotnie zyskalibyśmy niewyczerpane źródło energii z niczego. Jak wiadomo, jest to niemożliwe do urzeczywistnienia, zatem katalizator winien w jednakowym stopniu przyspieszać obie przeciwne sobie reakcje, wiodące do stanu równowagi.

Mając to na względzie, otrzymamy na szybkość reakcji katalizowanej równanie różniczkowe

$$(15) \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 + k'_1 c)(a - x)(b - x) - (k_2 + k'_2 c)x,$$

dające się wyrazić również w sposób następujący:

$$(16) \quad \frac{dx}{dt} = [k_1(a - x)(b - x) - k_2 x] + [k'_1 c(a - x)(b - x) - k'_2 c x],$$

z którego wynika, że katalizator stwarza nową drogę reakcyjną, wiodącą do tego samego stanu równowagi chemicznej, do którego prowadził pierwotny proces samorzutny, tylko w tempie znacznie szybszem. W obecności przeto katalizatora przebiegają jednocześnie dwa procesy, mianowicie proces pierwotny, bardzo powolny

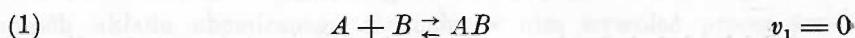
$$(17) \quad \frac{dx'}{dt} = k_1(a - x)(b - x) - k_2 x$$

Tablica 17.

temp 25°

Katalizator.	$c_{OH'}$ stężenie jonów OH' .	Stała równowagi K
Piperydyna	0.109	0.038
Trójetiloamina	0.49	0.036
Amonjak	0.55	0.038
Czteroetiloamina	0.76	0.037
"	0.0076	0.037
Wodorotlenek sodu	0.0725	0.036
" "	0.072	0.035
		0.037

W tym celu rozpatrzmy reakcję odwracalną, wyrażającą się równaniem symbolicznym



$$\frac{[AB]}{[A][B]} = K_1,$$

której przebieg, odpowiadający równaniu różniczkowemu

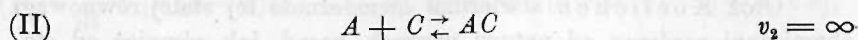
$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[AB],$$

czyli

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2x,$$

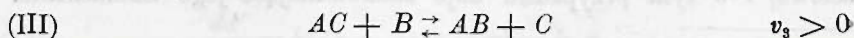
dokonywa się z szybkością bardzo małą.

Reakcję tę niechaj przyspiesza katalizator C , którego działanie przyspieszające polega na tem, iż momentalnie wchodzi on z jednym z substratów reakcji np. z A w połączenie odwracalne



$$\frac{[AC]}{[A][C]} = K_2,$$

które to połączenie ze swej strony reaguje szybko, w sposób odwracalny, z drugim substratem reakcji B :



W rezultacie będziemy przeto obserwowali doświadczalnie tylko szybkość tego ostatniego procesu, wyrażającą się równaniem

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1' [AC][B] - k_2' [AB][C],$$

względnie równaniem

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1' K_2 [A][B][C] - k_2' [AB][C],$$

czyli

$$\frac{dx}{dt} = k_1'' c (a - x)(b - x) - k_2' c x.$$

Równowaga zaś tej ostatniej reakcji wyrazi się stosunkiem stężeń

$$K_2 = \frac{k_1''}{k_2'} = \frac{[C][AB]}{[C][A][B]} = \frac{[AB]}{[A][B]},$$

z którego wynika, że reakcja katalityczna istotnie czyni zadość warunkowi orzekającemu, iż katalizator nie powinien zmieniać pierwotnego stanu równowagi chemicznej.

8. Metodyka badań doświadczalnych reakcyj katalitycznych. Szybkość jednokierunkowych reakcyj katalitycznych wyrażała się ogólnem równaniem różniczkowem

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 c^m)(a - x)^n,$$

z którego wynikało, że w przypadku tym mamy do czynienia z dwiema współczesnymi reakcjami, mianowicie z powolną reakcją pierwotną

$$\frac{dx'}{dt} = k_1 (a - x)^n$$

oraz z szybką reakcją katalityczną

$$\frac{dx''}{dt} = k_2 c^m (a - x)^n.$$

Jeśli szybkość pierwszej z pomienionych reakcyj jest znikomą małą w stosunku do szybkości reakcji katalitycznej, to, praktycznie rzeczy biorąc, badamy i mierzymy eksperymentalnie tylko tę ostatnią. Zatem w praktyce szybkość reakcyj katalitycznych będzie się wyrażała równaniem różniczkowem

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

Równanie to stanowi podstawę zasadniczą, pozwalającą wyprowadzić reguły, które należy stosować w doświadczalnym badaniu szybkości reakcyj katalitycznych, reguły zmierzające do wyjaśnienia mechanizmu tych reakcyj. W tym celu wprowadźmy do tego równania stężenia względne, zakładając $x = ax'$. Otrzymamy wówczas równanie

$$\frac{dx'}{dt} = k_2 c^m a^{n-1} (1 - x')^n,$$

w którym obok początkowego stężenia substratu reakcji a^{n-1} występuje c^m jako współczynnik stężenia katalizatora.

I. Chcąc przeto oznaczyć rząd n reakcji pierwotnej

$$\frac{dx'}{dt} = k_2 a^{n-1} (1 - x')^n$$

należy, przy stałym stężeniu katalizatora C , zbadać przebieg reakcji katalitycznej dla różnych początkowych stężeń jej substratu czyli dla $a = a_1, a_2, a_3 \dots$

Wykreślając następnie sposobem graficznym krzywe przebiegu reakcji dla różnych wartości stężenia początkowego a , wyznaczmy z owych krzywych czasy t_1, t_2, t_3, \dots w których zostaje osiągnęty tenże sam stopień przemiany substratu reakcji, czyli czasy dla $x' = \beta$. Znając zaś $a_1, a_2, a_3 \dots$ oraz odpowiednie czasy t_1, t_2, t_3, \dots możemy z łatwością oznaczyć wartość liczbową wykładnika $n - 1$, występującego w równaniu szybkości reakcji, a mianowicie z następującej zależności $t_1 a_1^{n-1} = t_2 a_2^{n-1} = t_3 a_3^{n-1}$, a tem samem oznaczyć i rząd reakcji n .

II. Drugą serję pomiarów szybkości należy wykonać w celu oznaczenia wartości wykładnika m , z którym występuje w równaniu szybkości stężenie katalizatora c . W tym celu przeprowadza się szereg pomiarów szybkości danej reakcji w układach o tymże samem stężeniu substratu reakcji $a = \text{const}$, lecz o różnych stężeniach katalizatora, zatem dla $c = c_1, c_2, c_3 \dots$. Jeśli otrzymane w ten sposób współczynniki szybkości oznaczmy przez $k' = k_2 c_1^m$, $k'' = k_2 c_2^m$ i t. d., to ze stosunku:

$$\frac{k'}{c_1^m} = \frac{k''}{c_2^m} = \frac{k'''}{c_3^m} = \dots = k_2$$

daje się już łatwo obliczyć wartość liczbową wykładnika m .

W ten sposób, przez skombinowanie metody całkowej Ost-

wald'a z jego metodą izolacji, daje się oznaczyć poszczególnie rząd równania szybkości badanej reakcji n oraz rząd katalizatora m .

III. Celem sprawdzenia otrzymanych tą drogą wyników, należałoby wykonać jeszcze trzecią serję pomiarów szybkości reakcji w układach o różnem początkowem stężeniu substratu reakcji, czyli dla $a = a_1, a_2, a_3 \dots$ lecz dla tego samego stosunku stężenia katalizatora do początkowego stężenia substratu reakcji, czyli dla $\frac{c_1}{a_1} = \frac{c_2}{a_2} = \frac{c_3}{a_3} \dots$. Czasy, w którychby był osiągniany w tych warunkach ten sam stopień przemiany substratu reakcji ($x' = \beta$), winnyby czynić zadość warunkowi, wyrażonemu równaniem:

$$t_1 a_1^{n-1} c_1^m = t_2 a_2^{n-1} c_2^m = t_3 a_3^{n-1} c_3^m = \dots$$

Tę metodę oznaczania rzędu reakcyj katalitycznych zastosowali poraz pierwszy świadomie H. Goldschmidt i R. Reinders¹⁾ przy badaniu szybkości przemiany dwuazobenzenu na aminoazobenzen



w roztworach aniliny oraz pod katalitycznym wpływem kwasu solnego. Mianowicie otrzymali oni dla pomiarów szybkości reakcji wykonanych w temperaturze 35° następujące wyniki podane w tablicach 18 i 19.

Tablica 18.

$a = 0.50$; $\text{HCl} = 0.1$

t w godz.	$a - x$	k
0	14.22	—
21.9	4.33	0.0236
26.9	3.06	248
31.0	2.31	254
		0.0246

Tablica 19.

$a = 0.75$; $\text{HCl} = 0.1$

t w godz.	$a - x$	k
0	14.22	—
22.75	3.98	0.0243
27.4	2.78	258
		0.0250

z których wynika, że stała szybkości reakcji, obliczona z równania

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

¹⁾ H. Goldschmidt i R. Reinders, Ber. **29**, 1369, (1896).

jest przy stałym stężeniu katalizatora ($c = 0.1$) zupełnie niezależna od początkowego stężenia substratu reakcji, czyli innymi słowy, że mamy do czynienia z reakcją jednodrobinową.

O ile mi wiadomo, to z powyższych metod doświadczalnego badania szybkości przebiegu reakcji katalitycznych tylko druga metoda, wiodąca do oznaczenia rzędu katalizatora, była dotychczas konsekwentnie stosowana. Z zastosowaniem zaś pierwszej metody jedynej, która pozwala oznaczyć rząd, a tem samem i mechanizm drobinowy reakcji zasadniczej spotykałem się nadzwyczaj rzadko. Zastosował ją H. Goldschmidt i R. Reinders w przytoczonej uprzednio pracy nad szybkością przemiany dwuazoaminobenzenu na aminoazobenzen. Systematyczne przeto przeprowadzenie tego rodzaju badań kinetycznych nad szybkością przebiegu katalitycznych reakcji jedno i dwudrobinowych miałoby wielką wartość metodyczną.

Należy wreszcie usunąć jeszcze jeden przesąd nieuzasadniony co do reakcji katalitycznych. Mianowicie prof. Ostwald wygłosił swego czasu pogląd, że katalizator zmienia wyłącznie tylko wielkość współczynnika szybkości, nie naruszając w niczem pierwotnego mechanizmu drobinowo-kinetycznego reakcji samorzutnej.

Otóż pogląd ten jest całkiem błędny, bowiem z matematycznego sformułowania szybkości reakcji katalitycznych podanego przez samego prof. Ostwald'a, a wyrażającego się tylokrotnie przez nas przytoczonym wzorem

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 c^m)(a - x)^n$$

wynika samo przez się, że katalizator zmienia również i mechanizm drobinowo-kinetyczny procesów samorzutnych, stwarzając nową drogę reakcyjną

$$\frac{dx}{dt} = k_2 c^m (a - x)^n,$$

której rząd $m + n$ jest naogół wyższy od rzędu n pierwotnej reakcji samorzutnej.