

V.

Kinetyka reakcyj autokatalitycznych.

1. Wstęp. Rozpatrywane dotychczas kinetyczne typy reakcyj chemicznych, a mianowicie reakcje popędowe jednokierunkowe i odwracalne oraz reakcje katalityczne bynajmniej nie wyczerpują naturalnej różnorodności przebiegu w czasie procesów chemicznych, pomienione bowiem reakcje popędowe, poczynające się z pewną określoną szybkością maksymalną, a dobiegające do końca z szybkością zerową, obserwujemy wprawdzie dosyć często w laboratorjach chemicznych, zatem w warunkach sztucznych, natomiast w przyrodzie spotykamy się z nimi naogół dosyć rzadko. Przyrodzone bowiem procesy i zjawiska, w których osnowie leżą reakcje chemiczne, przebiegają najczęściej w sposób całkiem odmienny, którybym krótko scharakteryzował jako rozpędowy. Mianowicie poczynają się one zazwyczaj w tempie bardzo powolnem, prawie, że nieuchwytnem i dopiero w miarę postępu samego procesu nabierają coraz większego rozpędu, osiągając po pewnym czasie maksimum szybkości, która następnie znów maleje aż do zera.

Taki mniej więcej jest przebieg obserwowanych codziennie procesów gnicia i butwienia resztek roślinnych i zwierzęcych, przebieg procesów rdzewienia metali, procesów spalania materiałów palnych, wreszcie biochemicznych procesów wzrostu i rozwoju organizmów zwierzęcych i roślinnych. Rzadziej obserwujemy procesy natury chemicznej, przebiegające z szybkością prawie stałą, a jeszcze rzadziej z szybkością bezustannie wzrastającą aż do końca działania.

Tego rodzaju typy przebiegu reakcyj chemicznych były jednokrotnie obserwowane również i w warunkach laboratoryjnych. W wielu przypadkach udało się nawet wyrazić ich przebieg w czasie zapomocą odpowiednich równań szybkości. Jednakże tym empirycznym równaniom szybkości brakło dotychczas jakiegokolwiek uzasadnienia teoretycznego. Kinetyka bowiem klasyczna van't

Hoffa nietylko, że ich nie przewidywała, ale nawet wprost wykluczała możliwość tego rodzaju przebiegu działań chemicznych.

W r. 1890 wprowadził Ostwald do kinetyki chemicznej nowe pojęcie t. zw. autokatalizy czyli „samokatalizy“, które pozwalało przewidywać oraz formułować matematycznie przebieg w czasie niektórych procesów „rozpędowych“. Około r. 1900 naszkicował Ostwald w 3-im tomie swego klasycznego podręcznika chemii ogólnej¹⁾ kinetyczną teorię reakcyj autokatalitycznych, teorię otwierającą kinetyce chemicznej nowe szerokie horyzonty, niestety dotychczas prawie zupełnie nie wyzyskane.

Dopiero w pracy ogłoszonej w roku 1916²⁾ udało mi się tę kinetyczną teorię działań autokatalitycznych rozwinąć w tej mierze i w tym zakresie, że obecnie pozwala ona formułować w sposób matematyczny przebieg najróżnorodniejszych procesów chemicznych, wykazujących wszelkie możliwe kombinacje wartości szybkości początkowych z wartościami szybkości końcowych.

2. Teorja kinetyczna działań autokatalitycznych. Istota pojęcia „autokatalizy“, czyli „samokatalizy“ polega na założeniu, że przyspieszające, względnie zwalniające działanie na szybkość przebiegu samorzutnych procesów chemicznych mogą wywierać nietylko substancje obce, t. zw. katalizatory, lecz równie dobrze produkty danych reakcyj, jak niemniej i same substancje reagujące. W myśl tego założenia stężenie autokatalizatora, a tem samem i jego wpływ na szybkość danego procesu chemicznego, musi się zmieniać wraz z postępem reakcji, musi z nim bądź wzrastać, bądź też maleć.

Teorję kinetyczną tych działań autokatalitycznych rozwinął Ostwald w swym podręczniku chemii ogólnej³⁾, formułując ją w sposób następujący: „istota działań katalitycznych — mówi on — została uprzednio scharakteryzowana jako przyspieszenie przebiegu procesów chemicznych, wywołane obecnością pewnych substancyj obcych, których ilość nie ulega zmianie. Dopóki substancja działająca katalitycznie, czyli t. zw. katalizator, nie ulega żadnej zmianie, dopóki jego stężenie nie wzrasta, ani też nie zmniejsza się pod wpływem substancyj będących na początku reakcji, zarówno jak

¹⁾ W. Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chemie, 2 Aufl. Leipzig 1902, II 1 Teil, str. 248.

²⁾ J. Zawidzki, Bull. intern. l' Acad. Sci. Cracovie (A). 1916, 339.

³⁾ W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2 Aufl. Leipzig 1902, II. 1 Teil, str. 248.

i powstających wskutek reakcji, dopóty katalizator wpływa wyłącznie tylko na wielkość współczynnika szybkości, nie zmieniając charakteru równania, wyrażającego przebieg danego procesu w czasie... Jednym słowem katalizator oddziałuje w ten sposób, iż zmienia miarę czasu procesów chemicznych, pozostawiając niezmienione inne ich czynniki.

„Charakter kinetyczny danego procesu tylko wówczas może się zmienić, gdy w trakcie samego procesu, lub też wskutek niego, ulega zmianie stężenie katalizatora, do którego jest proporcjonalna w pierwszym przybliżeniu jego działalność...

„Musimy wówczas rozróżnić dwa zasadniczo odmienne przypadki: gdy katalizatorem jest jeden z produktów wyjściowych, lub też jeden z produktów reakcji. W pierwszym przypadku zachodzi zmniejszanie się współczynnika szybkości, proporcjonalne do $(a - x)$, w drugim zaś jego zwiększanie się, proporcjonalne do x .

„Najprościej stosunki te przedstawiają się w przypadku reakcji pierwszego stopnia, ulegającej katalitycznemu przyspieszeniu. Jeżeli bowiem pierwotna substancja jest zarazem katalizatorem, to równanie szybkości przyjmie kształt następujący:

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2(a - x)](a - x) = k_1(a - x) + k_2(a - x)^2.$$

„W nim k_1 oznacza współczynnik szybkości, właściwy reakcji bez przyspieszenia katalitycznego, k_2 zaś współczynnik szybkości odpowiadający owemu przyspieszeniu. Jak widać z powyższego równania, proces pierwszego stopnia przekształcił się na proces stopnia drugiego“...

„Druga możliwość, że produkt reakcji działa przyspieszająco, prowadzi dla reakcji pierwszego stopnia do równania szybkości:

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

„Równanie to wykazuje nieznaną nam dotąd przebieg zmiany szybkości. Szybkość rozpatrywanych dotąd reakcji była stale największa w samym ich początku, następnie zaś stale się zmniejszała, by na koniec całkiem zaniknąć. W tym przypadku przeciwnie, szybkość w pewnych warunkach naprzód wzrasta, osiąga prędzej lub później maksimum, a dopiero potem, jak zwykle, maleje do zera.

Wynika to bezpośrednio już z pierwszej postaci równania szybkości

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

którego prawa strona niekoniecznie musi się zmniejszać wraz ze wzrostem x , lecz w pewnych razach może naprzód wzrastać. Konieczny warunek tego wzrostu daje się wyznaczyć, jeśli prawą stronę równania zróżniczkować jeszcze raz względem x i następnie założyć równą zeru, wówczas szybkość $\frac{dx}{dt}$ osiąga maksimum. Z rachunku wypada, że ma to miejsce dla następującej wartości x , oznaczonej przez x_m :

$$(3) \quad x_m = \frac{k_2 a - k_1}{2 k_2}.$$

„Wobec tego, że x jest stale dodatnie, owo maksimum szybkości może wówczas tylko nastąpić, gdy $k_2 a > k_1$, a w przypadku $a = 1$, gdy $k_2 > k_1$, t. j. gdy współczynnik przyspieszenia będzie większy od współczynnika normalnej szybkości.

„Jeśli warunek ten zachodzi, to odwrotnie, wyznaczając na obserwowanej krzywej reakcji położenie punktu zwrotnego x_m , można z tego jego położenia obliczyć stosunek liczbowy obu współczynników szybkości, mamy bowiem

$$(4) \quad \frac{k_1}{k_2} = a - 2 x_m \text{ lub } \frac{k_1}{k_2} = 1 - 2 x_m'.$$

„Przy pomocy tego stosunku można następnie wyeliminować k_2 z równania całkowego, przyczem jednocześnie znika k_1 w wyrażeniu logarytmicznym, pozostając tylko jako poprzedzający je współczynnik, dający się z łatwością obliczyć...

„Zgodnie z powyższym, odpowiednie krzywe przebiegu reakcyj różnią się od wszystkich uprzednio traktowanych pod tym względem, iż przebiegają powyżej nich, a nadto w przypadku $k_2 > k_1$, wykazują istnienie punktu zwrotnego, w którym wzrastająca początkowo szybkość poczyną maleć. Odcietą, odpowiadającą punktowi zwrotnemu, przedstawia x_m ...

„Jeśli przyjąć $k_1 = 0$, to otrzymamy niezmiernie ciekawy wynik, że dana reakcja (w nieobecności jej produktów działania) nie może się zacząć sama przez się, aczkolwiek raz zapoczątkowana, przebiega początkowo w tempie przyspieszonym. W chwili bowiem

zaczęcia się reakcji mamy $x = 0$, a zatem i szybkość reakcji jest także równa zeru“...

Na tem kończą się ogólne wywody Ostwald'a, podane w tłumaczeniu dosłownem, tylko z pewnemi opuszczeniami. Jak widzimy, swą teorię kinetyczną reakcyj autokatalitycznych Ostwald zaledwie naszkicował, nie wyciągając z wprowadzonego przez się pojęcia autokatalizy wszystkich możliwych konsekwencji logicznych. Prawdopodobnie uczynił to z tego względu, iż nie rozporządzał danemi doświadczalnemi, któremi mógłby był uzasadnić słusność owych wywodów teoretycznych.

Być może z tego też względu pomieniona teoria kinetyczna reakcyj autokatalitycznych nie wzbudziła szerszego zainteresowania się nią w kołach fizyko-chemicznych. Niemniej przeto z biegiem lat nagromadził się mimowoli dosyć obfity materiał doświadczalny, dotyczący przebiegu w czasie różnych rodzajów reakcyj autokatalitycznych.

Studjując te prace nieco uważniej¹⁾, doszedłem do przekonania, że owe nowsze badania doświadczalne w zupełności stwierdziły słusność założeń teoretycznych Ostwald'a, a do wyróżnionych przez niego typów reakcyj autokatalitycznych dodały niejeden nowy. Systematyczny przegląd wyników tych badań doprowadził mnie do wniosku, iż wszystkie kinetycznie zbadane reakcje autokatalityczne dają się podzielić na dwie wielkie grupy, na reakcje autokatalizy prostej oraz na reakcje autokatalizy złożonej.

Autokatalizę prostą mamy wówczas, gdy samorzutna szybkość danej reakcji jest tak znikomo mała, iż jej współczynnik k_1 można przyrównać do zera. Równania szybkości reakcyj tego rodzaju dają się sprowadzić do dwóch zasadniczo różnych typów, mianowicie

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

oraz

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

Autokataliza złożona występuje natomiast w reakcjach, których samorzutna szybkość (k_1) jest skończona, a które nadto oka-

¹⁾ J. Zawidzki, Bull. intern. l' Acad. Sci. Cracovie (A), 1916, 275.

zują przyspieszenie autokatalityczne (k_2), powodowane bądź przez substrat, bądź też przez produkt reakcji. W równaniach szybkości reakcyj autokatalitycznych tego rodzaju występują zatem stale oba współczynniki szybkości k_1 i k_2 , a całokształt obserwowanych przypadków tego rodzaju działań chemicznych dał się sprowadzić do dwóch typów zasadniczych, wyrażonych równaniami

$$(III) \quad \frac{dx}{dt} = [k_1 \pm k_2 (a - x)^m] (a - x)^n$$

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

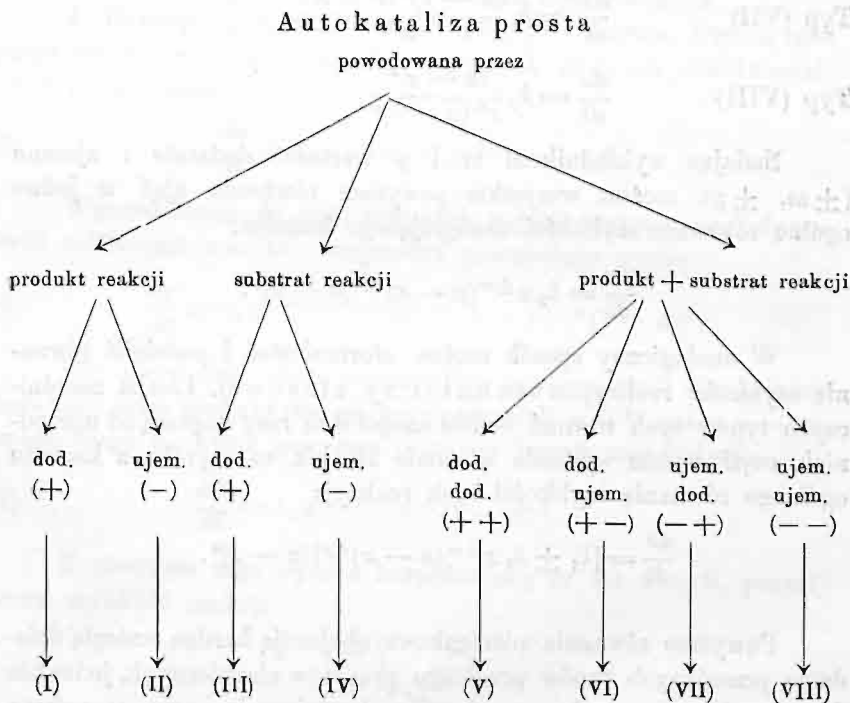
Natknąwszy się w dalszych moich studjach nad współczesną literaturą badań kinetycznych na tego rodzaju reakcje, których przebieg nie dał się podporządkować pod żaden z wymienionych czterech typów reakcyj autokatalitycznych, doszedłem do wniosku ¹⁾, że należało samo pojęcie autokatalizy znacznie rozszerzyć, by móc niem objąć również owe niezwykle — dziwne — typy przebiegu pewnych reakcyj konkretnych. W tym celu dodałem do uprzednich założeń Ostwald'a, że przyspieszenie autokatalityczne, zarówno dodatnie jak i ujemne, może wywierać tak produkt reakcji, jak i sam jej substrat, jeszcze jedno założenie nowe mianowicie, że owo przyspieszenie może być powodowane jednocześnie przez produkt oraz substrat reakcji i to zarówno w kierunku jednoimiennym, jak i w kierunkach różnoimiennych. Wychodząc z tych założeń i wyprowadzając z nich wszelkie możliwe konsekwencje logiczne, zbudowałem ostatecznie ogólną systematykę równań szybkości reakcyj autokatalitycznych, systematykę znajdującą swe uzasadnienie doświadczalne w fakcie, iż dla wynikających z niej zasadniczych typów równań szybkości udało się odszukać w dawniejszej literaturze kinetycznej szereg przykładów konkretnych.

3. Ogólna systematyka reakcyj autokatalitycznych. Całokształt reakcyj autokatalitycznych podzieliłem przedewszystkiem na dwie grupy: na reakcje autokatalizy prostej oraz na reakcje autokatalizy złożonej, zaliczając do pierwszej procesy chemiczne, których przebieg wyraża się równaniami szybkości zawierającymi tylko współczynnik przyspieszenia autokatalitycznego, do drugiej zaś procesy, przebiegające według równań szybkości, w których

¹⁾ J. Zawidzki, Bull. intern. l' Acad. Sci. Cracovie (A), 1916, 339.

obok współczynnika przyspieszenia autokatalitycznego występuje również współczynnik szybkości procesu samorzutnego.

Przyjmując dalej jako założenie zasadnicze twierdzenia, że dodatnie, względnie ujemne przyspieszenie autokatalityczne może być powodowane tak przez produkty reakcji, jak i przez jej substraty, bądź oddzielnie bądź też jednocześnie i to zarówno w kierunku jednoimiennym, jak i różnoimiennym i tworząc z tych założeń wszelkie możliwe kombinacje, doszedłem ostatecznie do następującego podziału reakcyj autokatalizy prostej:



W ten sposób otrzymujemy osiem zasadniczo różnych typów reakcyj autokatalizy prostej, których przebieg w czasie wyraża się zapomocą następujących równań szybkości:

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

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

$$\text{Typ (III)} \quad \frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)^p (a - x)^n$$

$$\text{Typ (IV)} \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a - x)^n}{(a - x)^p}$$

$$\text{Typ (V)} \quad \frac{dx}{dt} = k_2 x^m (a - x)^p (a - x)^n$$

$$\text{Typ (VI)} \quad \frac{dx}{dt} = k_2 x^m \frac{(a - x)^n}{(a - x)^p}$$

$$\text{Typ (VII)} \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a - x)^p (a - x)^n}{x^m}$$

$$\text{Typ (VIII)} \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a - x)^n}{x^m (a - x)^p}$$

Nadając wykładnikom m i p wartości dodatnie i ujemne ($\pm m$, $\pm p$), można wszystkie powyższe równania ująć w jedno ogólne równanie szybkości następującego kształtu:

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

W analogiczny sposób można sformułować i podzielić równania szybkości reakcji autokatalizy złożonej. Liczba zasadniczych typów tych równań będzie naogół dwa razy większą od uprzednich, czyli będzie wynosiła w sumie 16, jak to wynika z kształtu ogólnego równania szybkości tych reakcji:

$$\frac{dx}{dt} = [k_1 \pm k_2 x^{\pm m} (a - x)^{\pm p}] (a - x)^n.$$

Powyższe równania różniczkowe obejmują bardzo rozległą dziedzinę przeróżnych typów przebiegu procesów chemicznych, jednakże dla przeciętnego słuchacza chemii, niewtajemniczonego w arkaną kinetyki, przedstawiają co najwyżej symetryczny układ martwych, nie niemówiących wzorów matematycznych. Ażeby wzory te zmusić do przemówienia, ażeby je niejako ucieleśnić, a tem samem udostępnić naszemu pojęciu i wyobraźni, należy szczegółowo rozpatrzyć poszczególne ich typy, poddając wyczerpującemu rozbirowi ich właściwości i cechy charakterystyczne, należy przedstawić graficznie przebieg krzywych, wyrażonych owemi wzorami, a wreszcie należy je zilustrować na przykładach konkretnych, zaczerpniętych z badań

doświadczalnych nad szybkością przebiegu w czasie różnych procesów chemicznych.

Takiemu rozbirowi i dyskusji zamierzam poddać tylko równania szybkości reakcyj autokatalizy prostej, a to z następujących względów. Przedewszystkiem równania te są o wiele prostsze od równań szybkości reakcyj autokatalizy złożonej, a tem samem dostępnejsze traktowaniu zarówno matematycznemu, jak i doświadczalnemu, następnie zaś posiadają one na razie większą doniosłość praktyczną, albowiem procesy autokatalizy prostej, wyrażające się temi równaniami, były częściej obserwowane i badane doświadczalnie.

4. Reakcje autokatalityczne typu pierwszego. Ogólne równanie szybkości reakcyj autokatalitycznych prostych nieodwracalnych miało postać

$$(5) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 x^{\pm m} (a - x)^{\pm p} (a - x)^n.$$

Wprowadzając do tego równania pojęcie stężenia względnego, czyli zakładając $x = ax'$, otrzymamy następujący wyraz

$$(6) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{\pm m \pm p + n - 1} x'^{\pm m} (1 - x')^{\pm p} (1 - x')^n.$$

Dla pierwszego typu autokatalizy prostej, czyli autokatalizy dodatniej przez produkt reakcji, będziemy mieli $p = 0$, zaś $m = +m$, wobec czego równanie powyższe przyjmie kształt następujący:

$$(7) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{m+n-1} x'^m (1 - x')^n.$$

Z równania tego wynika bezpośrednio, że dla $x' = 0$, początkowa szybkość reakcji

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

winna być równą zeru. A że dla $x' = 1$, otrzymujemy na szybkość, tym razem końcową, również wartość zerową

$$\left(\frac{dx'}{dt} \right)_{x'=1} = 0,$$

przeto reakcje autokatalityczne tego typu, poczynające się z szybkością zerową i kończące się również z szybkością zerową, winny w przebiegu swym przechodzić przez pewne maksimum szybkości. Mianowicie szybkość ich winna początkowo wzrastać od zera do

pewnej wartości skończonej v , a następnie maleć od v do zera. Wobec tego krzywe, wyrażające poglądowo przebieg w czasie tego rodzaju reakcyj chemicznych, będą okazywały występowanie t. zw. punktu zwrotnego, odpowiadającego położeniu maksimum szybkości.

Wiadomo zaś z geometrii analitycznej, że warunek występowania punktu zwrotnego na krzywych płaskich sprowadza się do tego, iż druga pochodna równania, wyrażającego przebieg owych krzywych winna być równa zeru. Różniczkując przeto prawą stronę naszego równania (7) względem x' i zakładając ją równą zeru, otrzymujemy wyrażenie na rzędną x'_m punktu zwrotnego, mianowicie

$$(8) \quad x'_m = \frac{m}{m+n}.$$

W równaniu tem nie występuje początkowe stężenie substratu reakcji (a), z czego wynika, że względne położenie punktu zwrotnego na odpowiednich krzywych reakcji jest zupełnie niezależne od początkowego stężenia substratu reakcji. Rzędna punktu zwrotnego x'_m jest wyłącznie tylko funkcją wykładników m i n , z którymi występuje w równaniu szybkości stężenie autokatalitycznie czynnego produktu reakcji oraz stężenie substratu danej reakcji.

Występowanie przeto punktu zwrotnego na krzywych reakcji oraz niezależność położenia tego punktu od początkowego stężenia substancyj reagujących, stanowi cechę charakterystyczną procesów chemicznych, wykazujących przyspieszenie autokatalityczne, powodowane produktem reakcji.

Dalszą szczegółową dyskusję równania szybkości (7) przeprowadzimy na poszczególnych przypadkach konkretnych, mianowicie dla pewnych określonych wartości liczbowych na m i n . W tym celu rozpatrzmy naprzód równania szybkości dla kilku prostszych przypadków reakcyj jednodrobinowych ($n = 1$), a następnie dla kilku reakcyj dwudrobinowych ($n = 2$).

a) Procesy jednodrobinowe ($n = 1$).

Dla procesów jednodrobinowych, t. j. takich, dla których $n = 1$, otrzymujemy z równania (8) dla różnych wartości liczbowych na m , następujący szereg wartości na rzędną punktu zwrotnego x'_m :

$$\begin{aligned} m &= 1/3, 1/2, 1, 2, 3, 4 \dots \\ x'_m &= 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4, 4/5 \dots \end{aligned}$$

Z tego szeregu liczb wynika, że jeśli rzędna punktu zwrotnego x'_m jest mniejsza od $1/2$, wówczas wykładnik czyli stopień, z jakim występuje stężenie autokatalizatora w równaniu różniczkowym, winien być mniejszy od jedności. I odwrotnie, dla $x'_m > 1/2$, winno być $m > 1$.

Pierwszy przypadek $m = 1/2$. Dla $m = 1/2$, równanie szybkości (7) przyjmuje kształt

$$(9) \quad \frac{dx'}{dt} = k_{3/2} \sqrt{a} \cdot \sqrt{x'} (1 - x'),$$

a całka tego równania wyraża się wzorem

$$(10) \quad k_{3/2} \sqrt{a} = \frac{1}{t} \ln \frac{1 + \sqrt{x'}}{1 - \sqrt{x'}},$$

jeśli dla $t = 0$ przyjąć również $x' = 0$.

Rzędna punktu zwrotnego będzie się równała

$$x'_m = \frac{1/2}{1/2 + 1} = 1/3.$$

Z powyższego równania całkowego wynika, że dla tego samego stopnia przemiany substratu reakcji, czyli dla $x' = \beta$, a dla różnych początkowych stężeń substratu reakcji $a_1, a_2, a_3 \dots$ otrzymujemy następującą zależność funkcjonalną

$$(11) \quad t_1 \sqrt{a_1} = t_2 \sqrt{a_2} = t_3 \sqrt{a_3} = \dots = \text{const.},$$

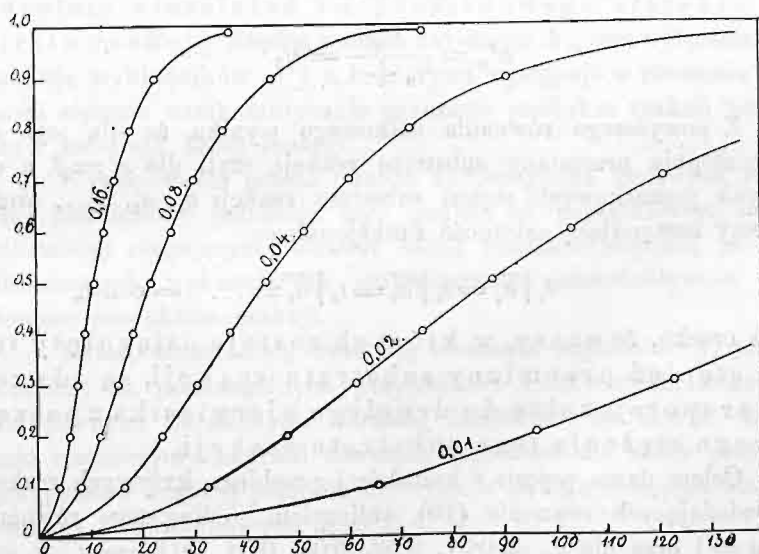
która orzeka, że czasy, w których zostaje osiągnięty ten sam stopień przemiany substratu reakcji, są odwrotnie proporcjonalne do drugiego pierwiastka z początkowego stężenia tego substratu reakcji.

Celem dania pojęcia o kształcie i przebiegu krzywych reakcji, odpowiadających równaniu (10), obliczyłem według tego równania dla $a = 1$ oraz dla $k_{3/2} = 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.16$ czasy, w których zostają osiągnięte stopnie przemiany $x' = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, \dots$

W ten sposób otrzymaliśmy następującą tablicę danych liczbowych (tablica 20 na str. 108):

Tablica 20.

x'	$\log \frac{1 + \sqrt{x'}}{1 - \sqrt{x'}}$	$a = 1; t \text{ w minutach}$				
		$k_{3/2} = 0.01$	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	0.2844	65.48	32.74	16.37	8.18	4.09
0.2	0.4181	96.28	48.14	24.07	12.03	6.02
0.3	0.5342	123.02	61.51	30.75	15.37	7.68
0.4	0.6474	149.08	74.54	37.27	18.63	9.31
0.5	0.7654	176.28	88.14	44.07	22.03	11.01
0.6	0.8964	206.40	103.20	51.60	25.80	12.90
0.7	1.0514	242.20	121.10	60.55	30.27	15.13
0.8	1.2542	288.80	144.40	72.20	36.10	18.05
0.9	1.5787	363.60	181.80	90.90	45.45	22.72



Rys. 6.

Krzywe reakcji, wykreślone z tych danych, są przedstawione na rysunku 6. Jak widać, krzywe te przebiegają w środkowej swej części, mianowicie od $x' = 0.2$ do $x' = 0.6$, prawie prostolinijnie. Okoliczność tę można zużytkować do przybliżonego obliczenia war-

tości liczbowej współczynnika szybkości $k_{3/2}$. Z równania bowiem różniczkowego (10) wynika dla $x' = 0.4$

$$v = \frac{dx'}{dt} = 0.3796 k_{3/2} \sqrt{a},$$

skąd

$$(12) \quad k_{3/2} \sqrt{a} = 2.634 v.$$

A że odpowiednie krzywe reakcji przebiegają w środkowej swej części prawie prostolinijnie, przeto występująca w równaniu (12) szybkość v daje się dosyć dokładnie obliczyć sposobem graficznym, a mianowicie z wielkości kąta, jaki tworzy styczna do krzywej reakcji w punkcie $x' = 0.4$ z osią odciętych.

Konkretny przykład reakcji, przebiegającej w czasie według równania szybkości (9), przedstawia proces samozmydlania alkilosiarczanów potasowców w wodnych roztworach, którego kinetykę zbadałem wspólnie z J. Zaykowskim¹⁾. W przypadku metylosiarczanu potasowego, chemizm tego procesu wyraża się równaniem stechiometrycznym:



Reakcja ta przebiega samorzutnie w tempie dosyć szybkim, zwłaszcza w temperaturach leżących powyżej 100°. Jej przebieg daje się śledzić alkalimetrycznie, drogą miareczkowania prób badanych roztworów roztworem wodorotlenku barowego.

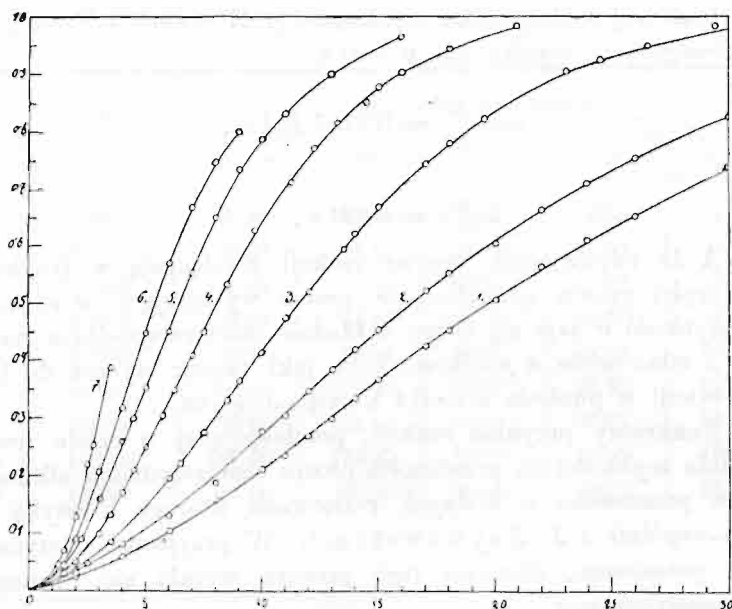
Na rysunku 7 (str. 110) przedstawiono przebieg tej reakcji w temperaturze 115° dla różnych początkowych stężeń CH_3KSO_4 , mianowicie w roztworach: 0.1667, 0.25, 0.50, 1.0, 1.5, 2.0 oraz 3.0 - molarnych, jak widzimy przebieg typowo autokatalityczny.

Chcąc znaleźć równanie szybkości tej reakcji, oznaczyliśmy przedewszystkiem jej rząd, posiłkując się w tym celu znaną nam już metodą całkową Ostwald'a. Otrzymaliśmy tą drogą na zależność czasu przemiany od początkowego stężenia substratu reakcji wyrażenie

$$t_1 \sqrt{a_1} = t_2 \sqrt{a_2} = t_3 \sqrt{a_3} = \dots,$$

jak to wynika z następujących danych liczbowych przytoczonych w tablicy 21 (str. 110).

¹⁾ J. Zawidzki i J. Zaykowski, Bull. intern. l' Acad. Sci. Cracovie (A) 1916, 75.



Rys. 7.

Tablica 21.

a	x' = 0.2		x' = 0.3		x' = 0.4		x' = 0.5	
	t	t√a	t	t√a	t	t√a	t	t√a
0.1667	576	(235)	778	318	967	395	1167	476
0.25	495	247	653	326	807	403	973	486
0.50	367	259	474	336	581	411	687	485
1.00	262	262	342	342	412	412	484	484
1.50	209	255	268	328	328	402	388	475
2.0	179	253	227	321	276	390	324	(458)
3.0	147	255	180	312	213	(369)	—	—
		255		326		404		481

Z danych tych wynikało niewątpliwie, że pomieniona reakcja jest stopnia półtoraczego, a że autokatalityczne działanie przyspieszające wywierał tylko powstający KHSO_4 , przeto na szybkość reakcji otrzymywano jako jedyne możliwe równanie

$$\frac{dx'}{dt} = k_{3/2} \sqrt{a} \sqrt{x'} (1 - x').$$

Zgodność tego równania z wynikami pomiarów szybkości okazało następnie obliczenie z danych doświadczalnych wartości liczbowych współczynnika szybkości $k_{3/2}$, naogół dosyć stałych, jak to wynika z danych liczbowych zestawionych w tablicy 22.

Tablica 22.

 $\alpha = 1.0 \text{ CH}_3\text{KSO}_4$

Temp. 115°.

t	x'	$k_{3/2} \cdot 10^5$	t	x'	$k_{3/2} \cdot 10^5$
60	0.0148	407	450	0.4556	364
90	0.0306	392	510	0.5366	366
120	0.0487	374	585	0.6350	373
180	0.1015	367	675	0.7189	370
210	0.1330	364	735	0.7777	376
240	0.1729	369	795	0.8232	380
270	0.2095	366	870	0.8577	375
300	0.2494	366	900	0.8849	387
345	0.3059	361	960	0.9104	391
375	0.3490	362	1080	0.9521	407
420	0.4098	361	∞	1.0	
					375

Nadto wartości liczbowe tego współczynnika szybkości okazały się w szerokich granicach niezależne od początkowego stężenia CH_3KSO_4 , jak to okazują następujące dane

$\alpha =$	0.1667	0.250	0.500	1.00	1.50	2.00	3.00
$k_{3/2} \cdot 10^5 =$	383	371	375	375	387	381	383 = 380.

Lecz niedosyć na tem. Jeśli kwaśny siarczan potasu powoduje przyspieszenie autokatalityczne, to dodatek tej kwaśnej soli do rozтворów czystej soli estrowej powinien znakomicie przyspieszać jej rozkład hydrolityczny. Oznaczając przez $a\beta$ stężenie owego nadmiaru KHSO_4 , otrzymamy w danym przypadku na szybkość reakcji nieco odmienne równanie różniczkowe, mianowicie

$$\frac{dx'}{dt} = k_{3/2} \sqrt{a \sqrt{\beta + x'} (1 - x')},$$

którego współczynnik $k_{3/2}$ powinien być identyczny ze współczynnikiem $k_{3/2}$ poprzedniego równania. Wykonane w tym kierunku bada-

nia pomiarowe wykazały zupełną słuszność tego wniosku. Mianowicie otrzymano na $k_{3/2}$ następujący szereg wartości przeciętnych:

stężenie CH_3KSO_4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5
" KHSO_4	0.05	0.1	0.25	0.5	0.05	0.1	0.25
$k_{3/2} \cdot 10^5$	391	390	388	390	392	390	393,

których średnia arytmetyczna 0.00390 zgadzała się bardzo dobrze ze średnią 0.00380, otrzymaną uprzednio dla roztworów czystej soli estrowej.

Przyśpieszające autokatalityczne działanie kwaśnego siarczanu potasu na szybkość zmydlenia soli estrowej powodowały właściwie jony wodorowe, na które sól ta częściowo dysocjuje w wodnych roztworach. Że zaś jon HSO_4^- przedstawia kwas tak dalece słaby, iż stężenie odszczepianych od niego jonów wodorowych jest proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego ze stężenia HSO_4^- , a co za tem idzie do pierwiastka kwadratowego ze stężenia soli kwaśnej KHSO_4 , przeto przebieg zmydlenia soli estrowej może się wyrażać tylko wprowadzonym uprzednio równaniem różniczkowym

$$\frac{dx'}{dt} = k_{3/2} \sqrt{a} \sqrt{x'} (1 - x').$$

Otóż pójdźmy krok dalej w tych rozumowaniach. Jeżeli działanie przyśpieszające wywierają tylko jony wodorowe, to dodatek silnych kwasów w rodzaju HCl lub H_2SO_4 do roztworów soli estrowej powinien znakomicie przyśpieszać jej rozkład, natomiast dodatek obojętnego siarczanu potasowego, zmniejszając stopień dysocjacji jonu HSO_4^- , winien tem samem zwalniać tempo przebiegu zmydlenia CH_3KSO_4 . Również i te wnioski zostały w zupełności stwierdzone wynikami przeprowadzonych w tym kierunku pomiarów i to w sposób nie tylko jakościowy, lecz i ilościowy.

Rozwiodłem się tak obszernie nad kinetyką procesu zmydlenia metylosiarczanu potasu, uczyniłem to jednak celowo, mianowicie dla dwóch względów. Raz dlatego, że proces ten przedstawia jedyną reakcję autokatalizy prostej, której dynamika została wyczerpująco zbadana, a powtórę dla tego, że Ostwald kwestjonował swego czasu możliwość tego rodzaju procesów autokatalizy prostej, których szybkość wyraża się równaniem różniczkowym:

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

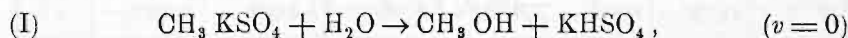
W myśl bowiem tego równania, szybkość początkowa pomierzonych procesów winna być zerowa

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

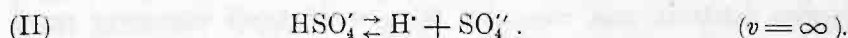
zatem w nieobecności produktu rozkładu x , nie powinny się one rozpocząć.

Jak widzieliśmy, tego rodzaju procesy są jednak możliwe do zrealizowania, a możliwe dzięki temu, że nie istnieją substancje idealnie czyste, że każda substancja nawet najczystsza, zawiera stale ślady swoich produktów rozkładowych.

Wracając jeszcze do procesu zmydlania metylosiarczanu potasu należy podać fenomenologiczne wytłumaczenie mechanizmu drobinowo-kinetycznego tej reakcji. W tym celu zakładamy, że szybkość samorzutnego procesu



jest znikomo mała, prawie zerowa. Jak wiadomo produkt reakcji, w szczególności jon HSO_4' dysocjuje w wodnym roztworze według równania



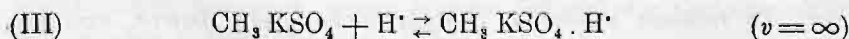
Mamy przeto do czynienia z równowagą elektrolityczną, określoną stosunkiem stężeń

$$\frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4']}{[\text{HSO}_4']} = K_1 = \frac{(\text{H}^+)^2}{(\text{HSO}_4')}$$

skąd

$$[\text{H}^+] = K_1' \sqrt{[\text{HSO}_4']} = K_1' \sqrt{[\text{KHSO}_4]}.$$

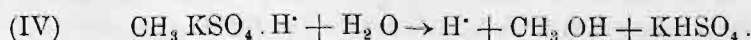
Wiadomo dalej, że odszczepiony elektrolitycznie jon wodorowy znakomicie przyspiesza rozkład soli estrowej. Zakładamy, iż mechanizm tego przyspieszenia polega na tem, że jon ten tworzy momentalnie połączenie odwracalne z solą estrową w myśl równania



$$\frac{[\text{CH}_3 \text{KSO}_4 \cdot \text{H}^+]}{[\text{CH}_3 \text{KSO}_4][\text{H}^+]} = K_2,$$

$$[\text{CH}_3 \text{KSO}_4 \cdot \text{H}^+] = K_2 [\text{CH}_3 \text{KSO}_4][\text{H}^+],$$

które to połączenie reaguje następnie dosyć szybko z wodą, rozkładając się na H^+ , $\text{CH}_3 \text{OH}$ oraz KHSO_4 .



Z pomienionych czterech procesów tylko przebieg tego ostatniego daje się śledzić doświadczalnie, bowiem szybkość pierwszego procesu jest zerowa, drugiego i trzeciego zaś nieskończenie wielka. Badana przeto szybkość wyrazi się równaniem różniczkowym

$$\frac{d[\text{KHSO}_4]}{dt} = k [\text{CH}_3 \text{KSO}_4 \cdot \text{H}^+] [\text{H}_2\text{O}] = k' [\text{CH}_3 \text{KSO}_4 \cdot \text{H}^+],$$

względnie

$$\frac{d[\text{KHSO}_4]}{dt} = k' \cdot K_2 [\text{CH}_3 \text{KSO}_4] [\text{H}^+] = k' K_2 \cdot K_1' [\text{CH}_3 \text{KSO}_4] \sqrt{[\text{KHSO}_4]},$$

czyli

$$\frac{d[\text{KHSO}_4]}{dt} = k_2 [\text{CH}_3 \text{KSO}_4] \sqrt{[\text{KHSO}_4]},$$

to jest

$$\frac{dx}{dt} = k_{3/2} \sqrt{x} (a - x),$$

zatem równaniem, którego słuszność stwierdziliśmy doświadczalnie.

Ostatecznie więc mechanizm drobinowo-kinetyczny reakcyj autokatalitycznych daje się wytłumaczyć, czyli podporządkować pod prawo działania mas, zapomocą tejże samej teorii równowag przejściowych, którą zastosowaliśmy do wytłumaczenia działań katalitycznych.

Drugi przypadek, $m=1$. Dla $m=1$ przyjmuje równanie szybkości reakcyj jednodrobinowych postać

$$(13) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 ax' (1 - x'),$$

zakładając dla $t=0$, $x'=0.5$ otrzymamy na całkę tego równania wyrażenie następujące

$$(14) \quad k_2 a = \frac{1}{t} \ln \frac{x'}{1 - x'}.$$

To ostatnie założenie, napozór może nieco dziwne, czynimy w tym celu, by umożliwić graficzne przedstawienie odpowiednich krzywych reakcji. Zakładając bowiem dla $t=0$ również $x'=0$, otrzymalibyśmy krzywe ciągnące się w nieskończoność.

Z równania całkowego (14) wyprowadza się dla tego samego stopnia przemiany $x'=\beta$, a dla różnych początkowych stężeń substratu reakcji następująca zależność funkcjonalna

$$(15) \quad t_1 a_1 = t_2 a_2 = t_3 a_3 = \dots = \text{const.}$$

z której wynika, iż czasy potrzebne dla osiągnięcia tego samego stopnia przemiany substratu reakcji są odwrotnie proporcjonalne do początkowego stężenia tego substratu reakcji. Jak widzimy, jest to ta sama zależność, którą uprzednio wyprowadziliśmy dla reakcyj popędowych dwudrobinowych, stopnia drugiego ($a = b$).

W tablicy 23 zestawilem czasy, w których zostają osiągnęte te same stopnie przemiany dla różnych wartości liczbowych współczynnika szybkości k_2 .

Tablica 23.

x'	$\log \frac{x'}{1-x'}$	$a=1; t$ w minutach					
		$k_2 = 0.005$	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	-0.9542	-439.3	-219.7	-109.8	-54.93	-27.47	-13.74
0.2	-0.6021	-277.3	-138.7	-69.33	-34.66	-17.34	-8.67
0.3	-0.3680	-169.4	-84.72	-42.36	-21.18	-10.59	-5.30
0.4	-0.1761	-81.08	-40.54	-20.27	-10.14	-5.07	-2.53
0.5	0	0	0	0	0	0	0
0.6	+0.1761	81.08	40.54	20.27	10.14	5.07	2.53
0.7	+0.3680	169.4	84.72	42.36	21.18	10.59	5.30
0.8	+0.6021	277.3	138.7	69.33	34.66	17.34	8.67
0.9	+0.9542	439.3	219.7	109.8	54.93	27.47	13.74

Dane te posłużyły następnie do wykreślenia odpowiednich krzywych reakcji przedstawionych na rysunku 8 (str. 116).

Z przebiegu tych krzywych wynika bezpośrednio:

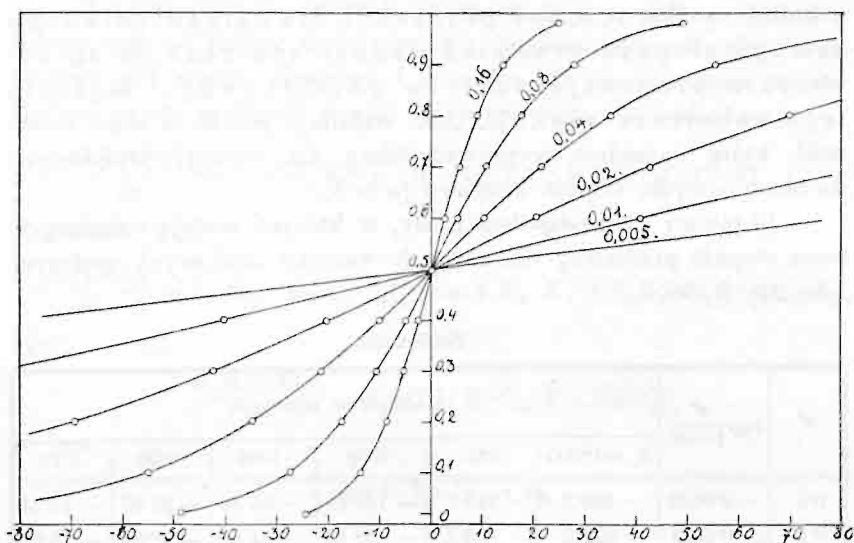
1° iż wszystkie one przecinają się w tym samym punkcie, którego odcięta $t = 0$, rzędna zaś $x' = 0.5$, a który odpowiada położeniu punktu zwrotnego;

2° ten punkt zwrotny stanowi jednocześnie punkt symetrii pomienionych krzywych, prawa bowiem ich połowa, obrócona około tego punktu o 180° , zlewa się z lewą ich połową;

3° środkowa część wszystkich krzywych przebiega w granicach od $x' = 0.3$ do $x' = 0.7$ prawie prostoliniowo, wobec czego dla punktu $x' = 0.5$ mamy następującą zależność:

$$(16) \quad k_2 a = 4 v$$

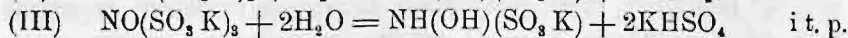
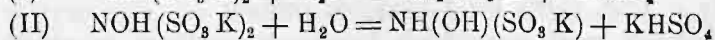
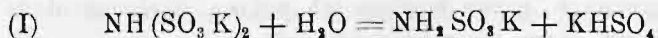
orzekającą, iż z wyznaczonej graficznie szybkości v w punkcie $x' = 0.5$, można obliczyć wartość liczbową współczynnika szybkości k_2 .



Rys. 8.

Powyższy typ równań szybkości jest bardzo ważny z tego względu, iż wiele procesów chemicznych, zachodzących tak w układach jednorodnych jak i niejednorodnych, przebiega w czasie zgodnie z tem równaniem. Nadto, prócz procesów czysto chemicznych, przebiegają według tego równania liczne procesy biochemiczne, posiadające pierwszorzędne znaczenie dla poznania przejawów życiowych.

Jednym z pierwszych procesów chemicznych, zachodzących w układach jednorodnych, których szybkość dała się wyrazić zapomocą powyższego równania różniczkowego (13), był proces hydrolyzy kwasów siarkowoazotowych w rozcieńczonych wodnych roztworach, dokładniej zbadany przez M. Wagner'a¹⁾ w Instytucie Ostwaldowskim. Chemizm tych procesów wyrażał się następującymi równaniami stechiometrycznymi:



Ich przebieg w czasie odpowiadał dosyć dobrze równaniu różniczkowemu

$$(17) \quad \frac{dx}{dt} = k_2(b+x)(a+x),$$

¹⁾ M. Wagner, Z. physik. Chem. 19, 668, (1896).

w którym to równaniu a — oznaczało stężenie początkowe soli odpowiedniego kwasu siarkoazotowego, b zaś — stężenie dodanego kwasu, przyspieszającego katalitycznie dany proces.

Dalszy przypadek autokatalizy tego samego typu obserwował Raymann i Šulc¹⁾ dla przebiegu inwersji cukru trzcinowego w wodnych roztworach, w temperaturach powyżej 80° oraz w naczyniach z metalicznej miedzi, srebra, względnie platyny. Raymann i Šulc przypuszczali, że ten swoisty przebieg inwersji cukru trzcinowego jest warunkowany obecnością pomienionych metali. Kullgren²⁾ udowodnił jednak w kilka lat później, że proces ten przebiega w powyższy sposób w temperaturze 100° również w naczyniach szklanych oraz kwarcowych, przy czem szybkość jego, wyrażająca się równaniem

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

jest powodowana tem, iż powstający początkowo cukier przemieniony rozkłada się następnie na jakiś kwas organiczny, którego jony wodorowe przyspieszają tempo samorzutnego rozkładu hydrolitycznego.

Osobiście przypuszczam, że zarówno hydroliza soli kwasów siarkowoazotowych, jak również i hydroliza cukru trzcinowego, przedstawiając procesy samorzutne, przyspieszane katalitycznie przez jony wodorowe, odszczepiane od słabych kwasów, powinny przebiegać w czasie według uprzedniego równania szybkości

$$\frac{dx}{dt} = k_{3/2} \sqrt{x} (a - x).$$

Dane doświadczalne Wagner'a i Kullgren'a są jednak na zbyt fragmentaryczne, ażeby na ich zasadzie można było rozstrzygnąć definitywnie powyższą kwestję.

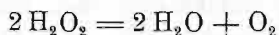
Inny, niezmiernie ciekawy przypadek autokatalizy tego typu, przedstawia proces samorzutnego rozkładu dwutlenku wodoru, niejednokrotnie badany przez wielu chemików. Na autokatalityczny charakter przebiegu tego procesu rzuciły wszakże jaśniejsze światło dopiero najnowsze badania kinetyczne Lemoine'a³⁾, wykonane z roztworami bardzo stężonemi, jak również i rozcieńczonemi. Aczkolwiek

¹⁾ B. Raymann i O. Šulc, Z. physik. Chem. **21**, 1480 (1896).

²⁾ P. Kullgren, Z. physik. Chem. **41**, 407, (1902).

³⁾ G. Lemoine, J. chim. phys. **12**, 1—57, (1914).

Lemoine przedstawił wyniki swych niezbyt ścisłych, jakościowych pomiarów tylko graficznie, to jednak z tego ich graficznego przedstawienia wynika niewątpliwie, iż szybkość danego procesu



winna się wyrażać równaniem różniczkowym

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

w którym a — oznacza początkowe stężenie H_2O_2 , b zaś — początkowe stężenie wody.

Różniczkując bowiem prawą stronę tego równania według x i kładąc ją równą zeru, otrzymujemy następujące wyrażenie na rzędną punktu zwrotnego (x_m)

$$(18) \quad x_m = \frac{a - b}{2}.$$

Wyrażenie to mówi nam, iż krzywe badanej reakcji będą wówczas tylko wykazywały występowanie punktu zwrotnego, jeśli a będzie większe od b . W miarę wzrostu początkowego stężenia wody, t. j. w miarę wzrostu b od zera do $b = a$, punkt zwrotny będzie się przesunął od $x_m = 0.5$ do $x_m = 0$, czyli ku początkowi osi współrzędnych. Z chwilą przeto, gdy $b = a$, punkt zwrotny zniknie całkowicie z odpowiednich krzywych reakcji, a krzywe te kształtem i przebiegiem swym zblizną się do krzywych reakcji jednodrobinowych stopnia pierwszego.

Szybkość samorzutnego rozkładu dwutlenku wodoru jest niezmiennie czuła na obecność najmniejszych śladów zarówno kwasów, jak i zasad. Stąd też przebieg tej reakcji jest niezmiennie kapryśny i z trudnością daje się dokładnie reprodukować. Aczkolwiek Lemoine'owi nie udało się wytworzyć warunków doświadczalnych, pozwalających na otrzymanie w równoległych badaniach tych samych, zgodnych ze sobą wyników, to jednak dokonane przez niego liczne pomiary szybkości stwierdziły w zupełności wymagania równania (18) co do przesuwania się punktu zwrotnego wraz ze zmianą stosunku b do a , a tem samem i słuszność domniemanego równania szybkości.

Samorzutny przeto rozkład dwutlenku wodoru przedstawia jedyny dotychczas poznany przykład reakcji, autokatalitycznie

przyspieszanej przez własne środowisko, a mianowicie przez powstającą wodę, funkcjonującą w roli rozpuszczalnika.

Fakt ten podkreślam, rzuca on bowiem pewne światło na sprawę wpływu natury rozpuszczalników na szybkość przebiegających w nich procesów chemicznych. Z tego też względu, ponowne ścisłe zbadanie kinetyki samorzutnego rozkładu dwutlenku wodoru w nieobecności wody, zarówno jak w stężonych wodnych roztworach, miałoby zasadniczą doniosłość teoretyczną.

Pomijając wiele innych ciekawych przykładów reakcyj chemicznych w układach zarówno jednorodnych jak i niejednorodnych, których przebieg w czasie wyraża się dosyć ściśle omawianiem równaniem różniczkowym, zatrzymam się nieco dłużej nad szybkością pewnych procesów biochemicznych, posiadających zasadniczą doniosłość dla sprawy poznania mechanizmu zjawisk życiowych.

Znany fizjolog amerykański Jacques Loeb doszedł w swych badaniach nad procesami zapłodnienia jaj do przekonania, że jądro komórkowe stanowi enzym dla procesu syntezy jądrowej. W pracy nad wpływem zapłodnienia oraz ilości jąder na tworzenie się kwasów w jajach, ogłoszonej w r. 1906 ¹⁾, wyraził się on w tym względzie w sposób następujący: „obserwując szybkość tego procesu syntetycznego, widzimy, że początkowo wzrasta ona w dwójnasób w każdym następującym po sobie okresie bródkowania... Wynika stąd, że szybkość syntezy substancji jądrowej w każdym poszczególnym okresie bródkowania jest dwa razy większa od szybkości w okresie poprzedzającym oraz, iż jest ona proporcjonalna do liczby jąder. Wskazywałoby to, że w tych warunkach każde jądro stanowi katalizator dla procesu syntezy nukleiny“.

Myśl powyższą o autokatalitycznym charakterze przebiegu syntezy nukleiny w zapłodnionych jajach zwierzęcych rozwinął Loeb nieco obszerniej w swym wykładzie o chemicznym charakterze procesu zapłodnienia ²⁾, mianym w r. 1907 na międzynarodowym zjeździe zoologów w Bostonie. W wykładzie tym mówi on co następuje: „Jesteśmy w stanie wyjaśnić, że jądro lub jeden z jego składników działa jako katalizator syntezy nukleiny, zachodzącej w zapłodnionym jajku. Możemy o tem wnioskować z faktu, że szybkość syntezy

¹⁾ J. Loeb, *Biochem. Z.* **2**, 34, (1906).

²⁾ J. Loeb, *Über den chemischen Charakter u. die biologische Bedeutung des Befruchtungsvorganges*. Vortrag. Leipzig 1908.

nukleiny w jajach zapłodnionem wzrasta proporcjonalnie do przyrostu masy oraz ilości istniejących już jąder. Jeżeli oznaczyć masę pierwotnego jądra przez m , to w czasie pomiędzy pierwszym a drugim podziałem jądra, ta masa nukleiny wzrasta do $2m$, w ciągu następnego okresu do $4m$, potem do $8m$ i t. d. Czas trwania poszczególnych okresów podziału ulega tylko drobnym wahaniom, które to wahania nie znajdują się w żadnym związku z masą utworzonego w tym okresie materiału jądrowego. Takie zachowanie się szybkości reakcji jest charakterystyczne dla tych procesów chemicznych, w których jedno z ciał reagujących przedstawia katalizator lub ferment, przyspieszający ową reakcję. Tego rodzaju reakcje zwiemy autokatalitycznymi. Musimy przeto z powyższego wnioskować, że jądro lub jeden z jego składników działa jako katalizator, przyspieszający syntezę nukleiny albo jakąś fazę tego procesu.

„Jest rzeczą możliwą, że to działanie katalityczne ogranicza się tylko do procesów utleniania. A że owe procesy stanowią niezbędny warunek syntezy nukleiny, więc możemy zjawisko to pojmować w ten sposób, iż szybkość syntezy nukleiny podczas bródkowania jest proporcjonalna do ilości jąder już utworzonych...

„To działanie jądra komórkowego na syntezę nukleiny oraz znaczenie syntezy nukleiny dla wzrostu i rozmnażania, sprowadzają jedną z najciemniejszych własności komórki, mianowicie jej zdolność automatycznego rozmnażania się, do dobrze znanego zjawiska chemicznego — do autokatalizy“.

Niebawem po wygłoszeniu tych poglądów przez Loeb'a dwaj inni badacze, zoolog Wolfgang Ostwald oraz chemik-fizjolog Brailsford Robertson zebrali z literatury fizjologicznej obfity materiał obserwacyjny i doświadczalny, stwierdzający słuszość powyższych zapatrywań na autokatalityczny charakter przebiegu w czasie zasadniczych procesów biochemicznych.

Wolfgang Ostwald¹⁾ wykreślił, na podstawie znajdujących się w literaturze danych liczbowych, dotyczących przebiegu różnych procesów biochemicznych, szereg krzywych graficznych, ilustrujących w szczególności rozwój różnych organizmów zwierzęcych, zarówno jak i poszczególnych ich organów i stwierdził, że wszystkie te krzywe kształtem swym przypominają w zupełności krzywe procesów autokatalizy dodatniej, powodowanej przez produkt reakcji.

¹⁾ W. Ostwald, Über die zeitlichen Eigenschaften der Entwicklungsvorgänge. Leipzig 1908.

„Przebieg w czasie przytoczonych powyżej procesów rozwojowych — mówi on — wykazuje naogół ten sam typ jednolity, procesy te poczynają się stale z niewielką szybkością, w miarę zaś postępu szybkość ich wzrasta, a następnie pod koniec znów maleje; innemi słowy typ krzywych tych procesów przypomina wielką literę *S*. Stosuje się to do progresywnych procesów rozwoju zarodkowego, rozwoju poczwarkowego oraz noworodkowego, zarówno jak do rozwoju poszczególnych organów zwierzęcych i roślinnych, nie wyłączając nawet wzrostu patologicznego; stosuje się również do procesów podziału komórkowego i brózdowania oraz towarzyszących tym procesom zmian jądra i chromatyny, ba nawet do przemian zachodzących w pojedynczej komórce oraz do całego szeregu cząstkowych zjawisk chemicznych, towarzyszących procesom rozwojowym“.

Ze swej strony Brailsford Robertson ¹⁾ poddał analizie matematycznej tę samą kategorię procesów rozwojowych i posiłkując się danymi liczbowymi, nagromadzonemi w literaturze fizjologicznej, wykazał, że szybkość wzrostu wagi oraz objętości całych organizmów zwierzęcych i roślinnych, zarówno jak i poszczególnych ich organów wyraża się dość ściśle równaniem różniczkowem

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

Celem zilustrowania tego faktu przytaczam tutaj za Robertson'em dane liczbowe, dotyczące szybkości przyrostu na wadze białych, tylko co narodzonych myszy, zaczerpnięte z badań doświadczalnych Donaldson'a. Odpowiednie pomiary były wykonywane jednocześnie na kilkunastu osobnikach, wobec czego załączona część danych liczbowych przedstawia średnie arytmetyczne z poszczególnych ważeń. Że jednak liczba ważonych osobników ulegała pewnym zmianom, przeto ich średnie arytmetyczne posiadają niejednakową wartość (tabl. 24 na str. 122).

Dane te przeliczone ponownie przeze mnie według równania szybkości

$$k_2 a = \frac{1}{t} \ln \frac{x(a - x_0)}{(a - x)x_0},$$

dały dosyć zgodny szereg liczb na wartość współczynnika szybkości.

¹⁾ T. Brailsford Robertson, Archiv f. Entwicklungsmech. d. Organismen, **25**, 581, (1908); **26**, 108.

Tablica 24.

t dnie	x w gram.	$a - x$ w gram.	$k \cdot 10^4$	t dnie	x w gram.	$a - x$ w gram.	$k \cdot 10^4$
0	5.2	179.8	—	61	78.4	106.6	0.0230
1	5.5	179.5	0.0252	70	99.8	85.2	230
4	6.5	178.5	251	76	110.4	74.6	225
7	8.7	176.3	332	82	124.7	60.3	226
21	22.6	162.4	325	88	136.0	49.0	225
31	32.9	152.1	282	97	145.9	39.1	218
43	47.9	137.1	252	102	152.4	32.6	217
49	57.7	127.3	244	117	166.5	18.5	213
55	68.4	116.6	242	—	—	—	238

Wprawdzie początkowe wartości liczbowe na k_2 odbiegają dosyć znacznie od ich średniej arytmetycznej, ale pochodzi to stąd, że w pierwszych dniach obserwacji proces wzrostu myszy uległ pewnemu zakłóceniu.

Pomijając to odstępstwo oraz uwzględniając wielkie trudności, jakie nastęrcza przeprowadzanie tego rodzaju doświadczeń z żywymi organizmami zwierzęcymi, śmiało można twierdzić, że powyższe równanie szybkości znakomicie odtwarza proces rozwoju białych myszy. Analogiczne wyniki otrzymał Robertson również dla innych organizmów tak zwierzęcych, jak i roślinnych.

Pomienione studia Ostwald'a i Robertson'a, stwierdzające w sposób wyczerpujący autokatalityczny charakter przebiegu najważniejszych biologicznych procesów rozwojowych, skłoniły Loeb'a do zebrania innych dowodów, stwierdzających, że w osnowie wszystkich procesów rozwojowych leżą istotnie reakcje charakteru chemicznego. W dziele swem „Die chemische Entwicklungserregung des tierischen Eies“¹⁾ przytacza on między innymi dowodami fakt stwierdzony przez wielu badaczy, że spólczynnik chemiczny szybkości procesów embriologicznych wynosi przeciętnie 2.8, — która to liczba charakteryzuje reakcje czysto chemiczne.

Jak widzimy z powyższego, kinetyka chemiczna, w szczególności kinetyka reakcyj autokatalitycznych, obiecuje rzucić nowe

¹⁾ J. Loeb, Die chemische Entwicklungserregung des tierischen Eies, Berlin 1909.

światło na procesy biochemiczne, zwłaszcza na t. zw. procesy rozwojowe.

Ale wróćmy do naszych równań różniczkowych reakcyj autokatalitycznych, przyspieszanych przez produkt reakcji i rozpatrzmy w tym względzie przynajmniej jeden przypadek reakcji dwudrobinowej.

b) *Procesy dwudrobinowe* ($n=2$).

Ogólne równanie szybkości procesów dwudrobinowych przyspieszanych autokatalitycznie przez produkt reakcji posiada postać

$$(19) \quad \frac{dx'}{dt} = k a^{m+1} x'^m (1 - x')^2$$

Różniczkując prawą stronę tego równania względem x' i kładąc ją równą zeru, otrzymujemy na rzędną x'_m punktu zwrotnego następujące wyrażenie

$$(20) \quad x'_m = \frac{m}{m+2},$$

z którego wynika, że dla

$$\begin{aligned} m &= 1/3, 1/2, 1, 2, 3, 4 \\ x'_m &= 1/7, 1/5, 1/3, 1/2, 3/5, 2/3, \end{aligned}$$

czyli, że dla x'_m mniejszego od $1/3$ wartość m powinna być mniejsza od jedności.

Z odnośnych przypadków rozpatrzmy tylko dwa najprostsze, a mianowicie gdy $m = 1/2$ i $m = 1$.

Pierwszy przypadek $m = 1/2$. Dla $m = 1/2$ równanie szybkości przyjmuje postać:

$$(21) \quad \frac{dx'}{dt} = k_{3/2} \sqrt{a^3} \sqrt{x'} (1 - x')^2,$$

a całka tego równania przy założeniu, że dla $t=0$, również $x'=0$ wyrazi się wzorem

$$(22) \quad k_{3/2} \sqrt{a^3} = \frac{1}{t} \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \sqrt{x'}}{1 - \sqrt{x'}} + \frac{\sqrt{x'}}{1 - x'} \right\}.$$

Z tego ostatniego równania wyprowadza się następującą zależność funkcjonalną

$$(23) \quad t_1 \sqrt{a_1^3} = t_2 \sqrt{a_2^3} = t_3 \sqrt{a_3^3} = \dots,$$

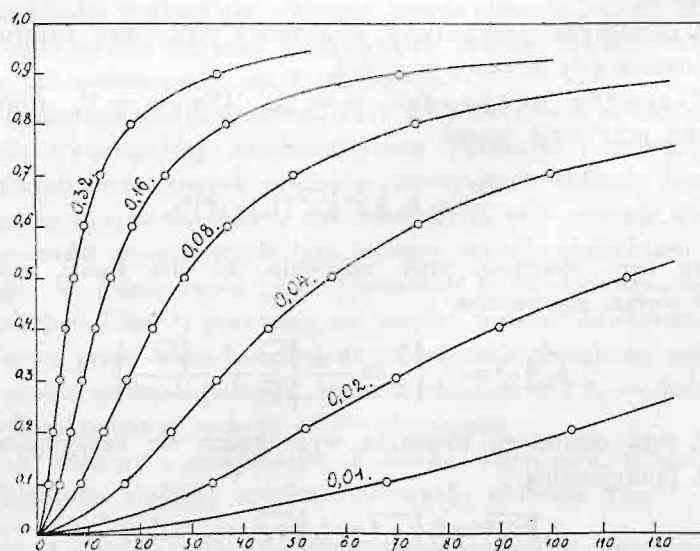
orzekająca, że czasy, w których zostaje osiągnany ten sam

stopień przemiany substratu reakcji, są odwrotnie proporcjonalne do pierwiastków kwadratowych z początkowego stężenia tego substratu reakcji, wziętego w potęgę trzecią.

W tablicy 25 podane są czasy, w których zostaje osiągnięty ten sam stopień przemiany substratu reakcji, dla różnych wartości liczbowych współczynnika szybkości, przyjmując początkowe stężenie $a = 1$.

Tablica 25.

x'	$\ln \frac{1 + \sqrt{x'}}{1 - \sqrt{x'}}$	$a = 1; t \text{ w minutach}$					
		$k_{1/2} = 0.01$	0.02	0.04	0.08	0.16	0.32
0.1	0.6548	67.87	33.93	16.97	8.48	4.24	2.12
0.2	0.9627	104.02	52.01	26.00	13.00	6.50	3.25
0.3	1.230	139.72	69.86	34.93	17.46	8.73	4.36
0.4	1.490	179.92	89.96	44.98	22.49	11.25	5.63
0.5	1.762	229.60	114.80	57.40	28.70	14.35	7.17
0.6	2.064	296.70	148.35	74.17	37.09	18.54	9.27
0.7	2.421	400.0	200.0	100.0	50.00	25.00	12.50
0.8	2.888	591.6	295.8	147.9	73.95	36.97	18.49
0.9	3.635	1130.4	565.2	282.6	141.3	70.65	35.32



Rys. 9.

Przebieg krzywych, wykreślonych z tych danych, jest przedstawiony na rysunku 9. Jak widać z tego rysunku, krzywe te w granicach wartości zmiennej x' od $x' = 0.1$ do $x' = 0.3$ przebiegają prawie prostoliniowo. Stąd dla środkowej części tego ich odcinka, czyli dla $x' = 0.2$ wyprowadza się następująca zależność

$$(24) \quad k_{3/2} \sqrt{a^3} = 3.493 v.$$

Piękną ilustracją powyższego typu autokatalizy może służyć reakcja utleniania wodnych roztworów kwasu azotawego kwasem jodowym, reakcja, której chemizm wyraża się następującym równaniem stechiometrycznym



a której kinetykę zbadał dokładniej Kurtenacker¹⁾.

Według pomiarów Kurtenacker'a szybkość przebiegu tego procesu w czasie wyraża się równaniem autokatalizy złożonej

$$(26) \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 \sqrt{x})(a - x)(b - x);$$

że jednak współczynnik szybkości reakcji samorzutnej k_1 , jest przeszło 2500 razy mniejszy od współczynnika szybkości drogi autokatalitycznej k_2 , przeto, praktycznie rzeczy biorąc, nie wchodzi on w rachubę, wobec czego równanie powyższe upraszcza się do następującego

$$(27) \quad \frac{dx}{dt} = k_{3/2} \sqrt{x}(a - x)(b - x).$$

Autor przeprowadzał swoje badania nad mieszaninami nierównoważnych ilości KJO_3 i KNO_2 , do których dodawał dużego nadmiaru H_2SO_4 (stosunek $\text{KJO}_3:\text{KNO}_2:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:8.86:99.1$), a nadto musiał uwzględniać samorzutny rozkład KNO_2 , wobec czego nie mógł się posiłkować całkową postacią (22) równania szybkości (21), a tylko jego postacią różnicową

$$(28) \quad \frac{\Delta x}{\Delta t} = k_{3/2} \sqrt{x_m}(a - x)_m(b - x)_m,$$

w której x_m , $(a - x)_m$ oraz $(b - x)_m$, przedstawiają średnie arytmetyczne tych wielkości z dwóch bezpośrednio po sobie następujących pomiarów.

¹⁾ A. Kurtenacker, Monatsh. **35**, 407, (1914).

Otrzymane przez niego wyniki podane są w tablicy 26.

Tablica 26.

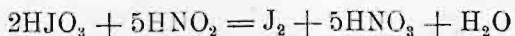
Stężenie $\text{KJO}_3 = 0.002$; $\text{KNO}_2 = 0.01772$; $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.1982$.

Temp. 21° .

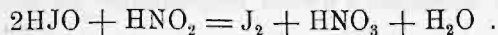
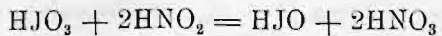
t	$(a-x) \cdot 10^4$	$x \cdot 10^6$	$b \cdot 10^5$	$(b-x) \cdot 10^5$	$(a-x)_m \cdot 10^6$	$x_m \cdot 10^6$	$(b-x) \cdot 10^5$	$k_{0/2}$
0	2000	0	1685	1685				
10	1958	42	1657	1653	1979	21	1669	27.8
20	1846	154	1630	1615	1923	77	1650	27.0
30	1694	306	1603	1572	1847	153	1629	27.4
42	1508	492	1573	1524	1754	246	1605	26.6
52	1342	658	1549	1483	1671	329	1584	26.3
62	1188	812	1525	1444	1594	406	1565	26.1
72	1026	974	1501	1404	1513	487	1545	26.2
82	886	1114	1477	1366	1443	557	1526	26.1
97	692	1308	1443	1312	1346	654	1499	26.1
112	528	1472	1407	1260	1264	736	1478	26.0
127	394	1606	1373	1212	1197	803	1449	25.7
142	276	1724	1337	1165	1138	862	1425	25.5
157	212	1788	1303	1124	1106	894	1405	24.5
								26.3

Dalej autor stwierdził, że produktem reakcji, katalitycznie przyspieszającym jej przebieg jest kwas podjodawy HJO , względnie anjon tego kwasu JO' .

Wobec powyższego autor przychodzi do wniosku, że pomieniona reakcja



w rzeczywistości przebiega w następujących stadiach następujących:



Jednakże założenie powyższe należy uznać za niedostateczne

dla wytłumaczenia mechanizmu drobinowo-kinetycznego tej reakcji, zarówno jak i kształtu jej równania szybkości.

Drugi przypadek, $m=1$. Dla $m=1$ równanie różniczkowe na szybkość przyjmuje postać

$$(29) \quad \frac{dx'}{dt} = k_3 a^2 x' (1 - x')^2,$$

a całka jego otrzymuje kształt następujący

$$(30) \quad k_3 a^2 = \frac{1}{t} \left[\ln \frac{2x'}{(1-x')} - \frac{1-3x'}{2(1-x')} \right],$$

jeśli dla $t=0$ założyć $x' = 1/3$.

Z tego ostatniego równania wynika zależność następująca

$$(31) \quad t_1 a_1^2 = t_2 a_2^2 = t_3 a_3^2 = \dots = \text{const.},$$

orzekająca, iż czasy, w których zostaje osiągnany ten sam stopień przemiany substratu reakcji, są odwrotnie proporcjonalne do kwadratów początkowego stężenia tego substratu reakcji.

Dla ilustracji tego typu reakcyj przytaczamy w tabelicy 27 czasy, w ciągu których zostają osiągnane te same stopnie przemiany substratu reakcji dla różnych wartości liczbowych współczynnika szybkości k_3 .

Tabela 27.

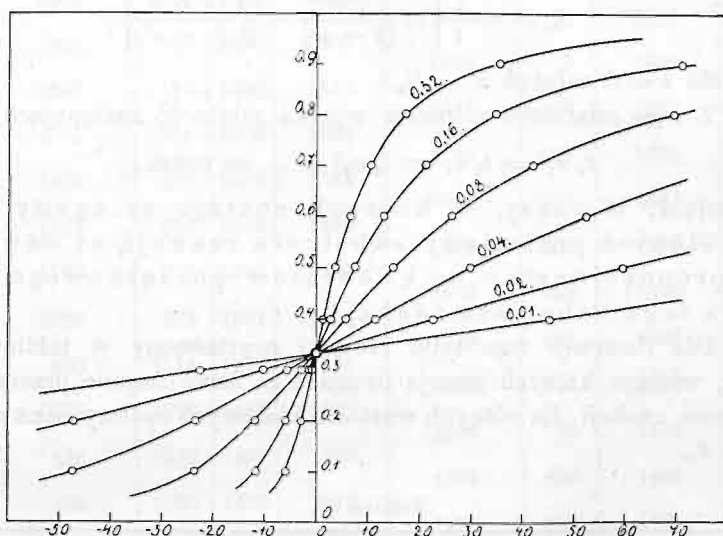
x'	$\ln \frac{2x'}{1-x'}$	$a=1; \quad t \text{ w minutach}$					
		$k_3=0.01$	0.02	0.04	0.08	0.16	0.32
0.1	-1.5040	- 189.30	- 94.65	- 47.32	- 23.66	- 11.83	- 5.91
0.2	-0.6931	- 94.31	- 47.15	- 23.58	- 11.79	- 5.89	- 2.95
0.3	-0.1540	- 22.54	- 11.27	- 5.68	- 2.84	- 1.42	- 0.71
0.4	+0.2876	+ 45.42	+ 22.71	+ 11.35	+ 5.68	+ 2.84	+ 1.42
0.5	+0.6931	+ 119.31	+ 59.65	+ 29.83	+ 14.91	+ 7.46	+ 3.73
0.6	+1.0980	+ 209.80	+ 104.90	+ 52.45	+ 26.22	+ 13.11	+ 6.55
0.7	+1.5400	+ 337.30	+ 168.65	+ 84.32	+ 42.16	+ 21.08	+ 10.54
0.8	+2.0790	+ 557.90	+ 278.95	+ 139.47	+ 69.74	+ 34.87	+ 17.43
0.9	+2.8900	+ 1139.0	+ 569.50	+ 284.75	+ 142.37	+ 71.19	+ 35.59

Na podstawie tych danych wykreślono krzywe reakcyj przedstawione na rysunku 10 (str. 128), z którego wynika, że krzywe te

przecinają się wzajemnie w tym samym punkcie $x' = 1/3$, odpowiadającym punktowi zwrotnemu. Środkowa część tych krzywych od $x' = 0.2$ do $x' = 0.5$ przebiega prawie prostoliniowo, tak iż dla punktu $x' = 1/3$ mamy zależność

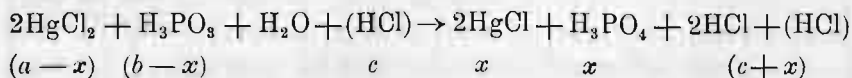
$$(32) \quad k_3 a^2 = 6.25 v,$$

pozwalającą w przybliżeniu obliczyć wartość współczynnika szybkości k_3 , ze znanej szybkości — v w owym punkcie zwrotnym.



Rys. 10.

Również i dla tego przypadku autokatalizy dodatniej przez produkt reakcji udało mi się odnaleźć w literaturze kinetycznej przykład konkretny. Jest nim proces redukcji chlorku rtęciowego kwasem fosforowym, proces wyrażający się następującym równaniem stechiometrycznym:



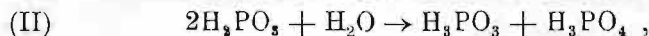
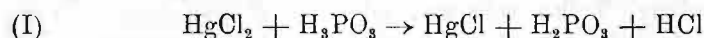
Szybkość przebiegu tego procesu badał przed kilkunastu laty Linhart¹⁾, któremu udało się wykazać, że reakcja ta przyspieszana katalitycznie przez jony wodoru, jest pierwszego stopnia zarówno

¹⁾ G. A. Linhart, Z. anorg. allgem. Chem. **82**, 1, (1913).

w stosunku do HgCl_2 jak i H_3PO_3 . Zatem przebieg jej w czasie wi-nien się wyrażać równaniem różniczkowym:

$$(53) \quad \frac{dx}{dt} = k_3 x (a - x)(b - x) .$$

W rzeczywistości proces ten jest nieco bardziej zawiły, utle-nianie bowiem kwasu fosforawego na kwas fosforowy dokonywa się stopniowo przez stadium kwasu podfosforowego, mianowicie w myśl następujących równań stechiometrycznych:



nadto powstający w tym procesie wolny HCl wchodzi w połączenie z HgCl_2 , tworząc złożony kwas chlorortęciowy



Pomienione okoliczności powodują, iż w rzeczywistości równa-nie szybkości (53) przyjmuje w tym przypadku postać następującą

$$(34) \quad \frac{dx}{dt} = k_3 x \left(a - \frac{x}{2} \right) \left(b - \frac{x}{2} \right) ,$$

a w obecności nadmiaru kwasu solnego ($\text{HCl} = c$), postać nieco bar-dziej skomplikowaną

$$(35) \quad \frac{dx}{dt} = k_3 (c + x) \left(a - \frac{x}{2} \right) \left(b - \frac{x}{2} \right) .$$

Całka tego ostatniego równania przedstawia się jak następuje:

$$(36) \quad \frac{k_3}{4} = \frac{2.302}{(2a-2b)(2a+c)(2b+c)t} \log \left(\frac{2a-x}{2a} \right)^{2b+c} \left(\frac{2b}{2b-x} \right)^{2a+c} \left(\frac{c+x}{c} \right)^{2a-b} .$$

Obliczone według tego ostatniego równania wartości na k_3 okazały się dostatecznie stałe, tak, iż Linhart uważa, że pomie-nione równanie odtwarza w sposób zadowalniający wyniki jego po-miarów.

Omówione dotychczas reakcje autokatalizy dodatniej przez pro-dukt reakcji dają się urzeczywistnić tylko dzięki tej okoliczności, iż wszystkie najczystsze nawet substancje chemiczne zawierają stale ślady produktów ich rozkładu. Owe zanieczyszczenia temi produk-tami rozkładu mogą być często dosyć znaczne, wobec czego uprzednio

podane ogólne równanie szybkości (7) tych procesów przyjmuje postać następującą:

$$(37) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 (x + \beta)^m (a - x)^n,$$

względnie

$$(38) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{m+n-1} (x' + \beta')^m (1 - x')^n,$$

w której $\beta = \beta' a$ oznacza stężenie autokatalitycznie czynnego produktu przemiany. Tylko wówczas, gdy owo β' jest znikomo małe w stosunku do jedności, równanie (37) przechodzi w idealne graniczne równanie szybkości (7).

Celem dania obrazowego poglądu, w jaki sposób i w jakim stopniu wielkość β' wpływa na kształt i przebieg odpowiednich krzywych reakcji, obliczyłem owe krzywe dla najprostszego przypadku pomienionych działań, wyrażającego się równaniem różniczkowym

$$(39) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a (x' + \beta') (1 - x'),$$

którego całka ma postać:

$$(40) \quad k_2 a = \frac{1}{t(1 + \beta')} \ln \frac{x' + \beta'}{\beta'(1 - x')},$$

jeśli dla $t = 0$, przyjąć $x' = 0$.

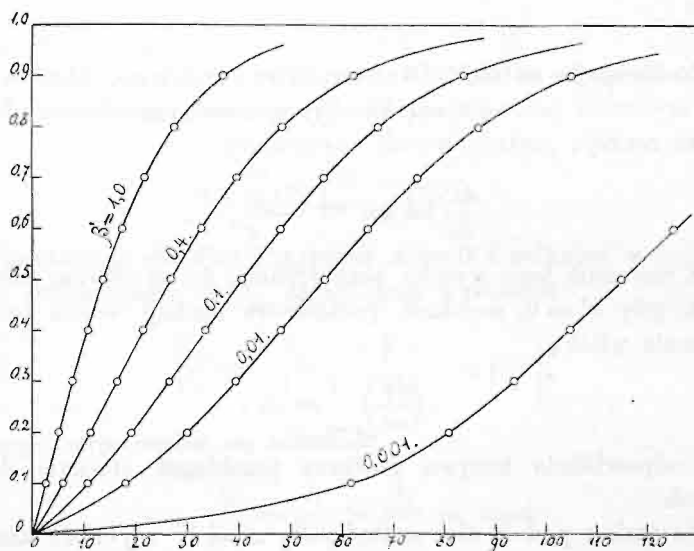
Zakładając $a = 1$, współczynnik zaś szybkości $k_2 = 0.04$, otrzymano w ten sposób dla różnych wartości na β' , poczynając od 0.001 do 1.0 oraz dla określonych stopni przemiany x' substratu reakcji, następujące czasy przemiany, zestawione w tabelicy 28.

Tabela 28.

x'	$a = 1; k_2 = 0.04; t$ w minutach.						
	$\beta' = 0.001$	0.01	0.1	0.2	0.4	0.8	1.0
0.1	117.9	61.97	18.14	10.64	5.87	3.10	2.51
0.2	138.0	80.85	30.03	19.09	11.23	6.20	5.07
0.3	151.5	93.83	39.61	26.52	16.36	9.38	7.74
0.4	162.4	104.6	48.18	33.53	21.50	12.73	10.59
0.5	172.6	114.5	56.48	40.54	26.85	16.36	13.73
0.6	182.7	124.5	65.03	47.96	32.72	20.49	17.33
0.7	193.6	135.2	74.61	56.41	39.57	25.45	21.68
0.8	207.1	148.6	86.50	67.07	48.37	31.98	27.46
0.9	227.4	168.6	104.7	83.47	62.16	42.44	36.81

Wykreślone na podstawie tych danych liczbowych krzywe reakcji, przedstawione na rysunku 11, okazują, że w miarę wzrostu nadmiaru autokatalitycznie czynnego produktu reakcji β' , położenie punktu zwrotnego x'_m przesuwa się coraz bliżej ku początkowi osi współrzędnych i dla $\beta \leq 1$ znika z nich całkowicie.

Wartość owej rzędnej x'_m punktu zwrotnego daje się ściśle obliczyć z równania różniczkowego (39), różniczkując ponownie prawą jego stronę względem x' i przyrównując otrzymane tą drogą wyrażenie do zera.



Rys. 11.

Otrzymujemy wtedy na x'_m równanie

$$(41) \quad x'_m = \frac{1 - \beta'}{2},$$

z którego wynika, że dla

$\beta' =$	0.001	0.01	0.1	0.2	0.4	0.8	1.0
$x'_m =$	0.4995	0.495	0.45	0.4	0.3	0.1	0.0.

Piękną ilustrację tego przesuwania się punktu zwrotnego wraz ze wzrostem nadmiaru autokatalitycznie czynnego produktu reakcji przedstawia wspomniany uprzednio proces samorzutnego rozkładu dwutlenku wodoru H_2O_2 , którego szybkość badał Lemoine.

Poza tem literatura kinetyczna dostarcza bardzo wielu przykładów reakcyj chemicznych, zachodzących tak w układach jednorodnych jak i niejednorodnych, których szybkość wyraża się równaniem różniczkowym (39). Z tego rodzaju procesów wymienię tylko następujące: proces samorzutnego rozkładu kwasów siarkowoazotowych, samorzutny rozkład AsH_3 , SbH_3 , SeH_2 , przemiana siarki rombowej w jednoskośną, proces schnięcia oleju lnianego, proces fermentacji alkoholowej glukozy pod wpływem drożdży, przebieg syntez związków organicznych metodą Friedel-Crafts'a oraz wiele innych.

5. Reakcje autokatalityczne typu drugiego. Ogólne równanie szybkości procesów autokatalizy ujemnej, powodowanych przez produkt reakcji, posiada kształt następujący

$$(42) \quad \frac{dx'}{dt} = k a^{n-m-1} \frac{(1-x')^n}{x'^m}.$$

Z równania tego wynika bezpośrednio, że na samym początku reakcji, gdy $x' = 0$, szybkość początkowa reakcji winna być nieskończenie wielką

$$(43) \quad \left(\frac{dx'}{dt} \right)_{x'=0} = \infty,$$

zatem odpowiednia krzywa powinna przebiegać stycznie do osi rzędnych.

Natomiast pod koniec reakcji, dla $x' = 1$, szybkość końcowa winna maleć do zera

$$(44) \quad \left(\frac{dx'}{dt} \right)_{x'=1} = 0,$$

czyli, że odpowiednia krzywa winna asymptotycznie przechodzić w linię równoległą do osi odciętych.

Krzywe przeto tego typu reakcyj autokatalitycznych przypominają w pewnym stopniu krzywe zwykłych reakcyj popędowych, różniąc się od nich tylko w tym względzie, iż są one styczne do osi rzędnych. Wobec tego, że początkowa ich szybkość jest nieskończenie wielką, należałoby powątpiewać w możliwość realizacji tego rodzaju procesów chemicznych. Jednakże już Bodenstein zaznaczył, że owo zasadnicze powątpiewanie nie ma znaczenia praktycznego, chociażby już z tego względu, że ta nieskończenie wielka