

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

szybkość początkowa jest ograniczona do okresu czasu nieskończenie krótkiego, dopóki nie wytworzą się uchwytne ilości produktów reakcji, przeto momentalnie spada ona do wartości skończonych. Zresztą niemożność otrzymania substancyj idealnie czystych sama przez się wskazuje, że w praktyce owe początkowe szybkości mogą być istotnie wielkie, lecz w żadnym razie nie nieskończenie wielkie. Jedną z najbardziej charakterystycznych cech reakcyj tego typu stanowi ta okoliczność, iż naogół przebiegają one tem szybciej im mniejsze jest początkowe stężenie substratu reakcji.

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

Pierwszy przypadek, $m = 1/2$. Dla $m = 1/2$ oraz $n = 1$ ogólne równanie szybkości przyjmuje postać:

$$(45) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot \frac{(1 - x')}{\sqrt{x'}}.$$

Zakładając dla $t = 0$, również $x' = 0$ i całkując w tych granicach otrzymujemy na $k_{1/2}$ następujące wyrażenie:

$$(46) \quad \frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} = \frac{1}{t} \left\{ \ln \frac{1 + \sqrt{x'}}{1 - \sqrt{x'}} - 2\sqrt{x'} \right\},$$

z którego wyprowadza się zależność

$$(47) \quad \frac{t_1}{\sqrt{a_1}} = \frac{t_2}{\sqrt{a_2}} = \frac{t_3}{\sqrt{a_3}} = \text{const.}$$

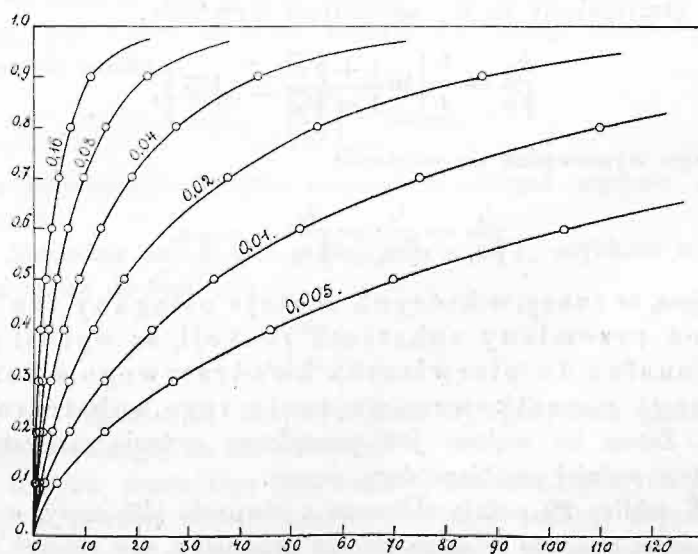
orzekającą, że czasy, w których zostaje osiągnąty ten sam stopień przemiany substratu reakcji, są wprost proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego z każdorazowego początkowego stężenia tego substratu reakcji. Zatem im większe jest początkowe stężenie substratu reakcji, tem wolniej przebiega dany proces.

W tablicy 29 podaje obliczone z równania (46) czasy, w których zostają osiągnane te same stopnie przemiany, dla różnych wartości liczbowych współczynnika szybkości $k_{1/2}$.

Tablica 29

x'	$\log \frac{1 + \sqrt{x'}}{1 - \sqrt{x'}}$	$a = 1; t \text{ w minutach.}$					
		$k_{1/2} = 0.005$	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	0.2844	4.48	2.24	1.12	0.56	0.28	0.14
0.2	0.4181	13.66	6.83	3.41	1.71	0.85	0.43
0.3	0.5342	26.96	13.48	6.74	3.37	1.68	0.84
0.4	0.6474	45.84	22.92	11.46	5.37	2.86	1.43
0.5	0.7654	69.56	34.78	17.39	8.69	4.35	2.17
0.6	0.8964	102.92	51.46	25.73	12.86	6.43	3.22
0.7	1.0514	149.56	74.78	37.39	18.69	9.35	4.67
0.8	1.2542	219.80	109.90	54.95	27.47	13.74	6.87
0.9	1.5787	347.56	173.78	86.89	43.44	21.72	10.86

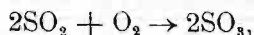
Wykreślone na podstawie tych danych krzywe reakcji są przedstawione na rysunku 12.



Rys. 12.

Dotychczas udało mi się wynaleźć w literaturze kinetycznej jedyny dokładniej zbadany przypadek reakcji, przebiegającej w myśl powyższego równania. Jest nim, ważny pod względem technicznym

proces utleniania dwutlenku siarki tlenem gazowym w obecności gładkiej powierzchni platynowej, proces wyrażający się równaniem stechiometrycznym



a zatem w myśl tego równania, proces w zasadzie trójdrobinowy. Szybkość przebiegu tego procesu w wyższych temperaturach (248°) zbadał szczegółowo i wyczerpująco Bodenstein wraz ze swym współpracownikiem Finkiem¹⁾.

Pomieniony proces utleniania przebiega w danych warunkach z uchwytą szybkością jedynie tylko w powierzchniowych warstwach platyny metalicznej, wobec czego cały jego mechanizm drobinowo-kinetyczny ulega zasadniczej zmianie. Wymienieni autorowie stwierdzili mianowicie, że szybkość powstawania SO_3 zależy wyłącznie tylko od każdorazowego stężenia SO_2 oraz od stężenia powstającego SO_3 i wyraża się następującym równaniem

$$\frac{d[\text{SO}_3]}{dt} = k_{1/2} \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{SO}_3]^{1/2}},$$

identycznym z naszym równaniem szybkości (45).

Reakcja ta przedstawia jeden z bardzo nielicznych przypadków działań autokatalicznych, których kinetyka została zbadana w sposób dosyć wyczerpujący. Z tego też względu przytaczam w tablicy 30 (str. 136) drobną część wyników, pomiarów wspomnianych autorów, przeliczonych, według naszego równania szybkości (45).

Pomienione pomiary były wykonane w temperaturze 248° z równoważnymi ilościami SO_2 i O_2 (zatem w stosunku 2SO_2 do O_2). W tablicy 30 oznacza p początkowe ciśnienie SO_2 w milimetrach słupa rtęci, a — początkowe stężenie SO_2 w molach na litr, t — czas trwania reakcji wyrażony w minutach, x' — względne stężenie powstającego SO_3 , $\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}$ — obliczone z tych danych wartości stałej szybkości. Jak widzimy z przytoczonych liczb, obliczone wartości na $\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}$ są zadowalniająco stałe, a otrzymana z ich średnich arytmetycznych wartość na $k_{1/2}$ okazuje się, zgodnie z wymogami teorii, niezależna od początkowego stężenia SO_2 .

¹⁾ M. Bodenstein i C. S. Fink, Z. physik. Chem. 60, 1, (1907).

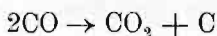
Tablica 30.

t w mi- nu- tach	$p = 740.8 \text{ mm}$ $a = 0.0228$		$p = 535.4$ $a = 0.0165$		$p = 241.2$ $a = 0.00742$		$p = 194.0$ $a = 0.00597$	
	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^4$	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^4$	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^4$	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^4$
5	0.174	108	0.193	128	0.251	198	0.270	225
10	0.262	107	0.294	130	0.374	199	0.399	225
15	0.326	104	0.375	133	0.469	204	0.494	227
20	0.381	103	0.439	134	0.533	199	0.567	227
30	0.472	104	0.535	133	0.633	194	0.663	217
40	0.537	101	0.607	132	0.711	194	0.733	211
50	0.603	106	0.663	130	0.761	188	0.784	206
60	0.651	104	0.714	131	0.801	184		220.0
70	0.689	102	0.752	130	0.837	183		
80	0.728	103	0.782	128	0.875	191		
90	0.759	104	0.808	126	0.901	194		
100	0.789	105	130.5		193.5			
120	0.836	106						
150	0.889	109						
		104.7						
$k_{1/2} \cdot 10^5 = 159$			168		167		170	

Nadto dane liczbowe przytoczone w tablicy 30, uwidaczniają bardzo pięknie znamioną cechę tego rodzaju reakcyj, mianowicie, iż szybkość ich wzrasta w miarę zmniejszenia się początkowego stężenia substratu reakcji.

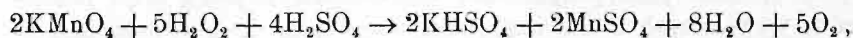
Bodenstein i Fink podają próbę fenomenologicznego wytłumaczenia tego napozór tak dziwnego mechanizmu drobinowo-kinetycznego pomienionej reakcji. Za daleko by nas zaprowadziło, gdybyśmy zechcieli przytoczyć tutaj owo tłumaczenie zwłaszcza, że dotyczy ono procesu kontaktowego, zatem procesu przebiegającego właściwie w układzie niejednorodnym. Natomiast zaznaczę, że tenże proces utleniania SO_2 na SO_3 przebiega w taki sam sposób nie tylko w obecności platyny metalicznej, lecz również w obecności innych substancji kontaktowych, jak np. kwasu wanadowego oraz kwasu arsenowego.

W podobny sposób zdaje się przebiegać również proces rozkładu tlenku węgla na dwutlenek i węgiel



w obecności niklu, jako substancji kontaktowej.

Dalszym przykładem tego typu reakcji autokatalitycznych, przebiegających w środowisku jednorodnym, może służyć proces przebiegający pomiędzy dwutlenkiem wodoru a nadmanganianem potasu, w myśl równania



którego szybkość w temperaturze 16° oznaczyli przygodnie A. Baeyer i V. Villiger¹⁾. Według dokonanych przeze mnie obliczeń²⁾ szybkość tego procesu stosuje się dosyć ściśle do równania

$$(45) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \frac{(1 - x')}{\sqrt{x'}},$$

jak to wynika z następujących danych liczbowych przytoczonych w tablicy 31.

Tablica 31.

Temp. 16°.

t min.	$\text{cm}^3 \text{O}_2$	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}$	t min.	$\text{cm}^3 \text{O}_2$	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}$
1	21.5	0.2808	0.120	7	56.0	0.7316	0.120
2	32.0	0.4180	0.122	8	58.5	0.7643	0.119
3	38.5	0.5030	0.117	9	60.0	0.7839	0.114
4	44.0	0.5749	0.117	10	62.5	0.8166	0.118
5	48.5	0.6336	0.117	11	64.5	0.8428	0.120
6	53.0	0.6924	0.121	12	66.5	0.8688	0.125
							0.119

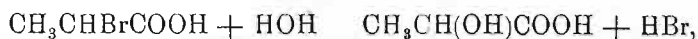
W roku 1928 ogłosiłem razem z J. G. Zawidzkim³⁾ wyniki badań, przeprowadzonych nad szybkością rozkładu kwasu

¹⁾ A. Baeyer i V. Villiger, Ber. **33**, 2488 (1900).

²⁾ J. Zawidzki, Roczniki Chem. **1**, 135, (1920).

³⁾ J. Zawidzki i J. G. Zawidzki, Z. physik. Chem. **137**, 72, (1928), Roczniki Chem. **9**. 211 (1929).

α -bromopropionowego w roztworach wodnych. Okazało się przytem że przebieg w czasie pomienionego procesu rozkładu, wyrażającego się następującem równaniem stechiometrycznem



odtworza dosyć dokładnie równanie szybkości

$$(45) \quad \frac{dx'}{dt} = k_{1/2} \cdot \frac{(1 - x')}{\sqrt{x'}}.$$

W tablicy 32 przytoczono dla przykładu jedną serję pomiarów, wykonanych z 0.2 molarnym roztworem kwasu α -bromopropionowego.

Tablica 32.
 $a = 0.20, \quad t = 90^\circ.$

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$ $t_{\text{corr}} =$ $= t - 4$
16	2.21	0.1043	(149)	199
29	3.63	0.1718	181	210
41	4.50	0.2130	183	203
57	5.60	0.2653	191	206
73	6.40	0.3032	188	199
88	7.29	0.3453	196	206
107	8.11	0.3843	196	203
148	9.64	0.4569	197	202
216	11.59	0.5494	196	199
266	12.94	0.6135	203	206
325	13.96	0.6619	199	202
383	15.01	0.7117	203	205
471	16.14	0.7658	204	205
∞	21.08	1.0	195	203

W tablicy tej oznaczają: t — czas trwania reakcji, wyrażony w minutach, ΔT — przyrost kwasowości badanego roztworu kwasu α -bromopropionowego, wyrażony w cm^3 mianowanego roztworu wodorotlenku barowego, $\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$ — wartość liczbowa stałej szybkości,

obliczoną według równania (46), $\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$, $t_{corr} = t - 4$ wartość liczbowa stałej szybkości, obliczoną według równania (46) z uwzględnieniem poprawki na czas.

Dla roztworów o różnym początkowym stężeniu kwasu α -bromopropionowego otrzymano następujące średnie wartości liczbowe stałej szybkości

$a =$	0.40	0.20	0.10	0.05	0.025	
$k_{1/2} \cdot 10^6 =$	844	897	952	986	1030	średnia 942,

czyli gdy stężenie początkowe substratu reakcji maleje od 1 do $1/16$, to wartość liczbowa stałej szybkości badanego procesu wzrasta około 22%. Ten wzrost wartości liczbowej stałej szybkości jest prawdopodobnie spowodowany zwiększeniem się stopnia elektrolitycznej dysocjacji kwasu α -bromopropionowego w wodnych roztworach wraz z ich rozcieńczeniem.

Następnie sprawdziliśmy doświadczalnie konsekwencje wynikające z równania szybkości badanej reakcji. Mianowicie z równania (45) wynika, że jeden z produktów reakcji powinien wywierać wpływ hamujący na szybkość badanego procesu. Doświadczalnie przekonaliśmy się, że ten wpływ hamujący na szybkość reakcji wywiera bromowodor, a właściwie tylko jego jon wodorowy. Wykonaliśmy też szereg pomiarów z dodatkiem do początkowego roztworu kwasu α -bromopropionowego różnych ilości bromowodoru, przyczem okazało się, że po przeliczeniu tych danych doświadczalnych według równania szybkości, uwzględniającego wielkość tych dodatków bromowodoru, otrzymano na średnią wartość liczbową stałej szybkości, wartość prawie identyczną z otrzymaną dla pomiarów z roztworami czystego kwasu α -bromopropionowego, a mianowicie $k_{1/2} = 937 \cdot 10^6$. Wartość liczbową stałej szybkości obliczano w tych wypadkach z równania

$$(48) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot \frac{(1-x')}{\sqrt{\beta+x'}}$$

którego całka dla $t=0$, $x'=0$ przyjmuje postać

$$(49) \quad \frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} = \frac{1}{t} \left\{ \sqrt{1+\beta} \cdot \ln \frac{(\sqrt{1+\beta} - \sqrt{\beta}) \cdot (\sqrt{1-\beta} + \sqrt{\beta+x'})}{(\sqrt{1+\beta} + \sqrt{\beta}) \cdot (\sqrt{1+\beta} - \sqrt{\beta+x'})} - \right. \\ \left. - 2(\sqrt{\beta+x'} - \sqrt{\beta}) \right\}.$$

W równaniach tych $\beta = \frac{b}{a}$, gdzie b oznacza stężenie początkowe bromowodoru (dodanego).

Dla pomiarów, wykonanych z dodatkiem różnych ilości kwasu azotowego na początku reakcji do roztworów kwasu α -bromopropionowego, otrzymaliśmy na średnią wartość liczbową stałej szybkości, po zastosowaniu równania (49), wartość prawie identyczną z otrzymanymi uprzednio, a mianowicie $k_{1/2} = 943 \cdot 10^6$. Również wyniki pomiarów z dodatkiem siarczanu potasu do roztworu kwasu α -bromopropionowego potwierdzały fakt, że hamujący wpływ na szybkość badanej reakcji wywierają jony wodoru. Mianowicie, dodatek siarczanu potasu, powodując zmniejszenie się stężenia jonów wodorowych w roztworze, zwiększał znacznie szybkość badanej reakcji. Dla pomiarów z dodatkiem równoważnikowych jego ilości, otrzymano na wartość liczbową stałej szybkości z równania (45), wartość około sześciokrotnie większą, od otrzymanej dla pomiarów z czystym kwasem α -bromopionowym.

Drugi przypadek $m = 1$. Dla $m = 1$ mamy jako równanie szybkości

$$(50) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a} \cdot \frac{1-x'}{x'},$$

którego całka przyjmuje postać

$$(51) \quad \frac{k_0}{a} = \frac{1}{t} \left[\ln \frac{1}{1-x'} - x' \right],$$

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

Z tego ostatniego równania wyprowadza się zależność

$$(52) \quad \frac{t_1}{a_1} = \frac{t_2}{a_2} = \frac{t_3}{a_3} = \dots \text{ const.},$$

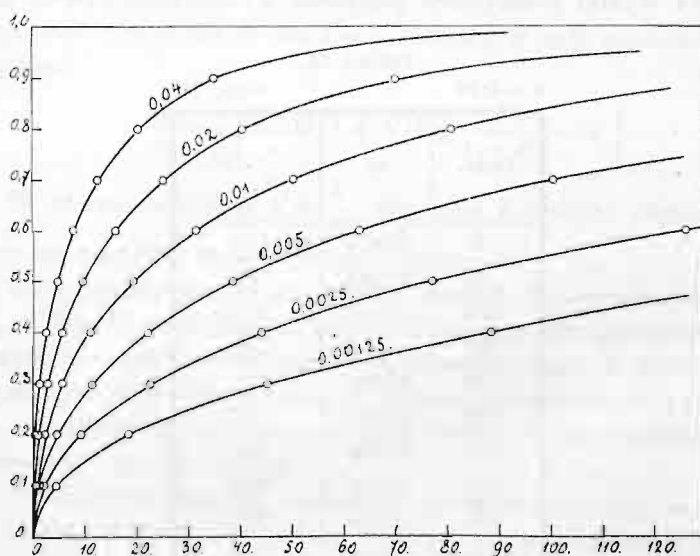
orzekająca, iż czasy trwania reakcji, w których zostaje osiągnąony ten sam stopień przemiany substratu, są wprost proporcjonalne do początkowych stężeń tego substratu reakcji.

W tabelicy 33 przytaczam obliczone według równania (51) czasy trwania reakcji dla tych samych stopni przemiany substratu reakcji, lecz dla różnych wartości liczbowych współczynników szybkości.

Tablica 33.

x'	$a = 1; t \text{ w minutach.}$					
	$k_0 = 0.00125$	0.0025	0.005	0.01	0.02	0.04
0.1	4.32	2.16	1.08	0.54	0.27	0.13
0.2	18.40	9.20	4.60	2.30	1.15	0.57
0.3	45.28	22.64	11.32	5.66	2.83	1.41
0.4	88.38	44.19	22.10	11.05	5.52	2.76
0.5	154.27	77.14	38.57	19.28	9.64	4.82
0.6	252.80	126.40	63.20	31.60	15.80	7.90
0.7	402.24	201.12	100.56	50.28	25.14	12.57
0.8	647.0	323.5	161.76	80.88	40.44	20.22
0.9	1121.3	560.6	280.3	140.16	70.08	35.04

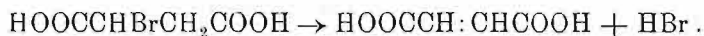
Wykreślone na podstawie tych danych liczbowych krzywe reakcji są przedstawione na rysunku 13.



Rys. 13.

Znany cały szereg procesów chemicznych, wykazujących powyższy typ autokatalitycznego zwolnienia przez produkt reakcji. Jednym z najprostszych jest niewątpliwie proces samorzutnego roz-

kładu kwasu jednobromobursztynowego w rozcieńczonych wodnych roztworach, wyrażający się wzorem stechiometrycznym:



Natomiast w bardzo rozcieńczonych roztworach tworzy się, jako produkt reakcji następczej, z kwasu fumarowego kwas jabłkowy.

Przebieg tej reakcji badał w temperaturze 50° Wolf Müller¹⁾ i wykazał, że powstający bromowodór hamuje w sposób katalityczny jej przebieg, który wobec tego wyraża się równaniem szybkości

$$(50) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a} \cdot \frac{1-x'}{x'}.$$

Jednakże pomiary Müllera były wykonane niezbyt ściśle (znaczące wahania temperatury) oraz dosyć powierzchownie. To skłoniło mnie oraz p. Wyczałkowską²⁾ do powtórzenia oraz rozszerzenia badań Müllera nad szybkością przebiegu wspomnianej reakcji, przyczem badania te przeprowadziliśmy w temperaturze nieco wyższej, a mianowicie w 75°. Dla zilustrowania przedstawiono w tabelicy 34 wyniki jednej serii pomiarów wykonanych z 0.075 molar-

Tablica 34.

$a = 0.10$

temp. 75°

$t \text{ min.}$	x'	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$
45	0.2421	77.8
90	0.3268	76.6
150	0.4180	77.4
195	0.4511	76.2
240	0.4920	77.0
270	0.5191	78.8
315	0.5452	76.9
375	0.5769	77.2
690	0.7100	76.5
1530	0.8731	77.8
		77.2

$$k_0 \cdot 10^6 = 77.2$$

¹⁾ W. Müller, Z. physik. Chem. **41**, 483, (1902).

²⁾ J. Zawidzki i W. Wyczałkowska, Roczniki Chem. **6**, 415 (1926), Bull. intern. l'Acad. Sci. Cracovie (A) **1928**, 293.

nym roztworem kwasu bromobursztynowego. Również dla pomiarów z roztworami o różnych stężeniach początkowych kwasu bromobursztynowego otrzymaliśmy na średnie wartości liczbowe stałej szybkości, wartości prawie identyczne, jak to wynika z poniższego zestawienia

$$\begin{array}{cccccc} a = & 0.10 & 0.075 & 0.050 & 0.025 & \\ k_0 \cdot 10^6 = & 77.2 & 76.7 & 76.9 & 76.7 & \text{średnia } 76.9. \end{array}$$

Już Müller wykazał, że hamujący wpływ na przebieg w czasie procesu rozkładu kwasu bromobursztynowego w wodnych roztworach, wywiera jeden z produktów reakcji, a mianowicie bromowódor. Celem sprawdzenia tego, wykonaliśmy szereg pomiarów z roztworami kwasu bromobursztynowego, do których na początku reakcji dodano różnych ilości bromowodoru. Wyniki tych pomiarów obliczono według równania szybkości, uwzględniającego ilość dodanego na początku reakcji bromowodoru, a mianowicie według równania

$$(53) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a} \cdot \frac{(1 - x')}{(b' + x')},$$

którego całka, przyjmując dla $t = 0$ również $x' = 0$, posiada postać następującą

$$(54) \quad \frac{k_0}{a} = \frac{1}{t} \left\{ 2.302 (1 + b') \log \frac{1}{1 - x'} - x' \right\}.$$

W równaniach tych $b' = \frac{b}{a}$, przyczem b oznacza stężenie dodanego na początku reakcji bromowodoru.

Otóż okazało się, że na średnią wartość liczbową stałej szybkości, obliczoną z równania (54), otrzymaliśmy dla pomiarów wykonanych z roztworami kwasu bromobursztynowego, do których dodano różnych ilości bromowodoru, wartość zupełnie zgodną z otrzymaną uprzednio dla roztworów czystego kwasu bromobursztynowego, a mianowicie $k_0 \cdot 10^6 = 76.8$.

W dalszych naszych badaniach przekonaliśmy się, że hamujący wpływ na szybkość rozkładu wodnych roztworów kwasu bromobursztynowego wywierają zarówno jony wodoru, jak również i jony bromu i to w równym naogół stopniu. Dla tej też przyczyny równanie szybkości (50) musi zmienić swą pierwotną postać na

$$(50a) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k}{a} \cdot \frac{1 - x'}{2x'}$$

suma bowiem względnych stężeń obydwu jonów kwasu bromowodorowego, wywierających działanie hamujące na przebieg badanego procesu, wynosi $2x'$ a nie x' .

Z innych procesów chemicznych, przebiegających w czasie według równania szybkości (50), zasługują na większą uwagę procesy peptonizacji substancyj białkowych, stosujące się do t. zw. reguły Schütz'a.

W r. 1885 stwierdził Emil Schütz¹⁾, że przebieg peptonizacji albuminu jaj pod wpływem pepsyny okazuje szczególną prawidłowość, a mianowicie, że ilości białka strawione w tym samym czasie przez różne ilości pepsyny są proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego ze stężenia pepsyny, ilości zaś białka strawione przez tę samą ilość pepsyny są proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego z czasu, w ciągu którego działał ów enzym.

Jeśli przeto oznaczyć przez x ilość białka speptonizowaną w ciągu czasu t , przez p zaś stężenie enzymu, to t. zw. reguła Schütz'a wyrazi się matematycznie równaniem

$$x = k\sqrt{tp},$$

a dla stałej ilości enzymu równaniem

$$x = k_1\sqrt{t}.$$

Zgodność tej reguły z danymi doświadczalnymi została stwierdzona przez wielu badaczy dla całego szeregu procesów proteolitycznych. Jednakże dopiero Arrhenius²⁾ podał teoretyczne uzasadnienie tej reguły, z punktu widzenia kinetyki chemicznej, a mianowicie według reguły Schütz'a mamy:

$$x = k_1\sqrt{t}$$

czyli

$$x^2 = kt.$$

Różniczkując to ostatnie wyrażenie, otrzymamy równanie

$$(A) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{2} \cdot \frac{1}{x},$$

orzekające, że szybkość rozszczepiania białka jest odwrotnie propor-

¹⁾ E. Schütz, Z. physiol. Chem. **9**, 577 (1885).

²⁾ Sv. Arrhenius, Über d. Schützsche Regel, Medd. Vetenskapsakad. Nobelinst. **1**, Nr 9 (1908); Immunochemie, Leipzig 1907, str. 41.

cyjonalna do ilości białka już rozszczępionego. To znaczy, że produkty rozkładu proteolitycznego wywierają działanie hamujące na dalszy jego przebieg, najprawdopodobniej w ten sposób, iż powstające skutkiem hydrolizy peptony i albumozy wiążą chemicznie pepsynę.

Według praw kinetyki chemicznej szybkość każdego procesu winna być proporcjonalna do stężenia substancji reagującej, w danym przeto przypadku do stężenia białka nierozłożonego ($a - x$). Szybkość peptonizacji białka pod wpływem katalitycznym enzymów proteolitycznych powinna zatem wyrażać się równaniem różniczkowym

$$(B) \quad \frac{dx}{dt} = k p \frac{(a - x)}{x}.$$

Otóż wiadomo, że reguła Schütz'a stosuje się ściśle tylko do początkowego stadjum przebiegu procesów proteolitycznych. A że procesy te przebiegają naogół bardzo powoli, więc w ich stadjum początkowym stężenie białka nierozłożonego ($a - x$) ulega tak nieznacznym zmianom, że z dostatecznem przybliżeniem można je przyjąć za wielkość stałą.

Czyniąc to założenie, możemy napisać

$$\frac{dx}{dt} = k_0 p \frac{a - x}{x} = k_{-1} p \frac{1}{x},$$

co daje po scałkowaniu

$$\frac{x^2}{2} = k_{-1} p t \quad \text{lub} \quad x = k'_{-1} \sqrt{p t},$$

czyli innemi słowy analityczny wyraz reguły Schütz'a.

Z powyższego wynika samo przez się, że Arrhenius'owskie równanie szybkości (B) winno się stosować do przebiegu tych wszystkich procesów proteolitycznych, dla których stwierdzono słuszność reguły Schütz'a. Nadto winno ono odtwarzać ilościowo nie tylko początkowe ich stadjum, lecz całkowity przebieg tych procesów.

Że tak jest istotnie, dowiódł tego Arrhenius dla całego szeregu przypadków konkretnych.

Omówione dotychczas procesy jednodrobinowe autokatalizy ujemnej przez produkt reakcji charakteryzowały się przedewszystkiem tem, że naogół przebiegały tem szybciej im mniejsze było początkowe stężenie substratu reakcji. Nadto krzywe reakcji, wyrażające się przytoczonymi równaniami szybkości, przebiegały w po-

czątkowej swej części stycznie do osi rzędnych. Ta ostatnia cecha, aczkolwiek bardzo znamienna, nie jest jednakże tak uderzająca na pierwszy rzut oka, ażeby móc na jej podstawie odróżniać pomienione procesy od zwykłych reakcyj popędowych.

Otóż w dawniejszej literaturze kinetycznej figuruje mnóstwo procesów chemicznych podawanych rzekomo za reakcje popędowe pierwszego stopnia, które w rzeczywistości niemi nie są, na co zresztą wskazuje stały spadek wartości liczbowych obliczonych współczynników szybkości. We wszystkich tych przypadkach należy z góry przewidywać występowanie hamującego działania katalitycznego ze strony jednego z produktów reakcji. Ażeby to okazać poglądowo, przeliczyłem krzywe reakcji poprzednich dwóch równań szybkości (45 i 49) dla $k_1 = 0.01$ według równania szybkości reakcji jednodrobinowej pierwszego stopnia

$$\frac{dx'}{dt} = k_1(1 - x')$$

i otrzymałem w ten sposób następujące dane na k_1 , przytoczone w tablicy 35.

Tablica 35.

x'	$\ln \frac{1}{1-x'}$	$m = 1/2$		$m = 1$	
		t	$k_1 \cdot 10^4$	t	$k_1 \cdot 10^4$
0.1	0.1052	2.24	470	0.54	1948
0.2	0.2231	6.83	327	2.30	970
0.3	0.3567	13.48	265	5.66	630
0.4	0.5106	22.92	223	11.05	462
0.5	0.6931	34.78	199	19.28	343
0.6	0.9162	51.46	186	31.60	290
0.7	1.2040	74.78	161	50.28	239
0.8	1.6100	109.90	146	80.88	199
0.9	2.3020	173.78	132	140.16	164

Jak widać z tych danych, wartości liczbowe współczynnika szybkości k stale się zmniejszają w miarę postępu danej reakcji i to w tempie tem szybszem im wyższy jest wykładnik produktu danej reakcji, wywierającego autokatalityczne działanie hamujące.

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

Pierwszy przypadek, $m = 1$. Dla $n = 2$ oraz $m = 1$, równanie szybkości autokatalizy ujemnej przez produkt reakcji będzie miało kształt

$$(54) \quad \frac{dx'}{dt} = k_1 \frac{(1 - x')^2}{x'}.$$

Całka tego równania wyraża się wzorem

$$(55) \quad k_1 = \frac{1}{t} \left[\frac{x'}{1 - x'} - \ln \frac{1}{1 - x'} \right],$$

jeśli dla $t = 0$ przyjmie $x' = 0$.

Z tego ostatniego wzoru otrzymujemy dla tego samego stopnia przemiany substratu reakcji, w roztworach o różnym jego stężeniu początkowym, następującą zależność na czas

$$(56) \quad t_1 = t_2 = t_3 = \dots \text{ const},$$

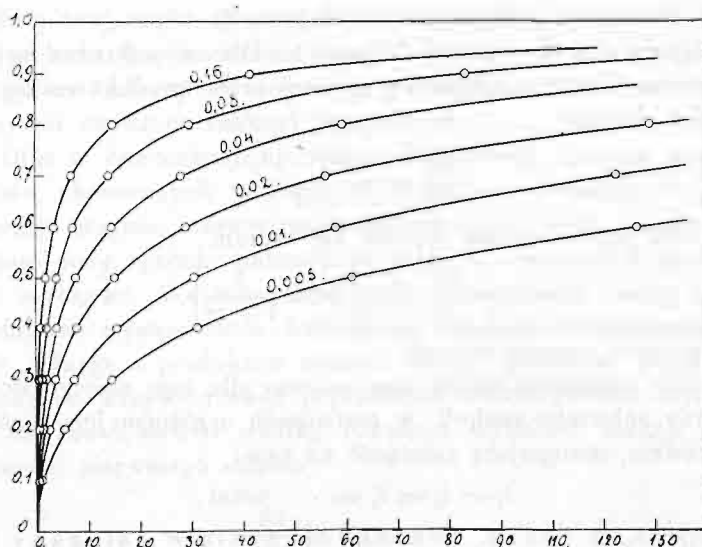
która orzeka, iż czasy, w których zostaje osiągnięty ten sam stopień przemiany substratu reakcji, są zupełnie niezależne od wielkości początkowego stężenia tego substratu.

W tablicy 36 podaję zestawienie czasów dla tych samych stopni przemiany substratu reakcji, a dla różnych wartości współczynnika szybkości k_1 , obliczonych z równania (55).

Tablica 36.

x'	$a = 1; \quad t \text{ w minutach.}$					
	$k_1 = 0.005$	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	1.14	0.57	0.28	0.14	0.07	0.03
0.2	5.38	2.69	1.34	0.67	0.39	0.19
0.3	14.36	7.18	3.59	1.79	0.90	0.45
0.4	31.22	15.61	7.80	3.90	1.95	0.97
0.5	61.38	30.69	15.34	7.67	3.88	1.94
0.6	116.76	58.38	29.19	14.59	7.30	3.65
0.7	225.80	112.90	56.45	28.22	14.11	7.05
0.8	478.00	239.00	119.50	59.75	29.87	14.94
0.9	1339.4	669.7	334.85	167.42	83.71	41.85

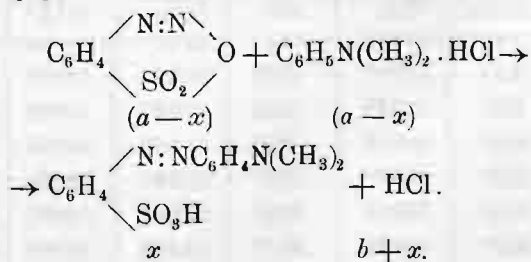
Krzywe przebiegu reakcji, wykreślone na podstawie tych danych, są przedstawione na rysunku 14.



Rys. 14.

Konkretnych przykładów reakcyj dwudrobinowych, przebiegających według powyższego równania szybkości, moglibyśmy wskazać cały szereg. Ograniczymy się jednak do omówienia tylko jednej reakcji, której mechanizm drobinowy został całkowicie wyświetlony. Jest nią proces powstawania barwników aminoazowych z soli dwuazonowych oraz soli amin trzeciorzędowych, zbadany kinetycznie przez H. Goldschmidta¹⁾ i jego współpracowników.

W przypadku powstawania oranżu metylowego, proces ten wyraża się następującym równaniem stechiometrycznym:



Z natury rzeczy reakcja ta przedstawia się jako dwudrobinowa, zatem szybkość jej, wyrażająca się równaniem

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

¹⁾ H. Goldschmidt i A. Merz, Ber. **30**, 670 (1897).

winna wzrastać wraz ze wzrostem stężenia zarówno kwasu dwuazobenzenosulfonowego, jak i chlorowodorku dwumetyloaniliny, natomiast dodatek nadmiaru kwasu solnego nie powinien wywierać na nią widocznego wpływu.

Otóż wbrew tym przewidywaniom dodatek HCl wywierał działanie silnie hamujące, a szybkość danego procesu wyrażała się równaniem

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

w przypadku zaś nadmiaru HCl, równaniem analogicznym

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

jak to widać z danych liczbowych przytoczonych w tabelcy 37.

Tabelca 37.

 $a = 0.02; b = 0$ $a = 0.02; b = 0.02$

t min.	$\% N_2$	$a-x$	$k_1 \cdot 10^4$	t min.	$\% N_2$	$a-x$	$k_1 \cdot 10^4$
20	10.78	0.0142	34	45	12.62	0.0167	49
35	9.48	0.0126	38	90	9.61	0.0126	47
60	7.37	0.0097	57	240	7.92	0.0104	50
120	6.20	0.0081	47	300	7.10	0.0093	51
210	5.24	0.0069	40	480	5.40	0.0071	54
330	4.35	0.0057	38	1440	3.00	0.0039	46
			42				50

Co się tyczy samych tych równań szybkości, to Goldschmidt i Merz czynią o nich następujące znamienne uwagi:

„Jeszcze inna szczególna właściwość wynika z rozważania równania szybkości (I). Czas, w którym pewien określony procent aminoozwiązku ulega przemianie, jest niezależny od stężenia chlorowodorku dwumetyloaniliny oraz od stężenia kwasu dwuazowego. Jeśli mianowicie obliczymy czas potrzebny dla połowy przemiany, to otrzymamy dla niego wyrażenie

$$t_{0.5} = \frac{0.308}{k_1},$$

zupełnie niezależne od początkowego stężenia a substratu reakcji. Zatem czas potrzebny dla utworzenia pewnego procentu

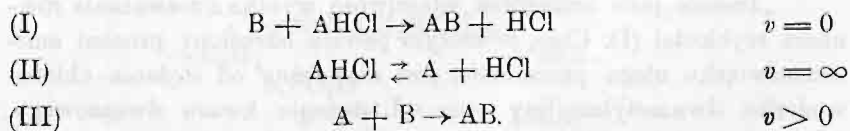
aminoazozwiązku jest zależny jedynie tylko od natury substancyj reagujących, nie zaś od ich stężenia. Jeśli pracować z nadmiarem kwasu solnego (b), to to samo zjawisko wystąpi przy zachowaniu stałego stosunku $\frac{b}{a}$, jak to wynika z równania

$$t_{0.5} = \frac{1}{k_1} \left[\frac{a+b}{a} - 0.692 \right].$$

„Również i te wnioski, wyprowadzające się z powyższego równania szybkości, zostały całkowicie stwierdzone wynikami naszych pomiarów. Z teoretycznego punktu widzenia jest ciekawe, że niezależność czasu przemiany od stężenia, uważana za cechę charakterystyczną reakcyj jedno-drobinowych, może występować również w reakcjach przebiegających pomiędzy kilkoma substancjami“.

W ten sposób autorowie stwierdzili po raz pierwszy doświadczalnie, że stopień równań szybkości procesów chemicznych, nie jest jednoznacznie wyznaczony przez charakter „drobinowy“ tychże procesów.

Lecz wróćmy do sprawy mechanizmu drobinowo-kinetycznego procesu powstawania oranżu metylowego z dwuazokwasu i chlorowodoru aminy trzeciorzędowej. W tym względzie Goldschmidt i Merz stwierdzili, że rozpatrywana reakcja przebiega z uchwytą szybkością tylko pomiędzy hydrolitycznie odszczepianą wolną dwumetyloaniliną a kwasem dwuazobenzenosulfonowym. Jeśli przeto oznaczyć symbolicznie chlorowodorek dwumetyloaniliny przez AHCl, kwas dwuazobenzenosulfonowy przez B, oranż zaś metylowy przez AB, to w danym przypadku będziemy mieli do czynienia z następującymi trzema procesami:



Szybkość pierwszego, bezpośredniego procesu, przyjmujemy jako znikomo małą. Szybkość odwracalnego procesu hydrolizy chlorowodoru dwumetyloaniliny, dla którego mamy

$$\frac{[\text{A}][\text{HCl}]}{[\text{AHCl}]} = K_1,$$

przyjmujemy praktycznie za nieskończenie wielką, szybkość zaś powstawania barwnika z dwuazokwasu i hydrolitycznie odszczepianej wolnej zasady za jedynie uchwytłą.

Ta ostatnia szybkość wyrazi się równaniem:

$$\frac{d[AB]}{dt} = k[A][B],$$

a po uwzględnieniu odpowiedniej wartości na $[A]$, równaniem następującem

$$\frac{d[AB]}{dt} = k \cdot K_1 \cdot \frac{[AHCl][B]}{[HCl]},$$

czyli ostatecznie równaniem

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

Zatem w danym przypadku występuje jako stan równowagi przejściowej, powodującej pomieniony mechanizm autokatalizy, zjawisko hydrolizy soli słabych zasad.

Drugi przypadek. $m=2$. Dla $m=2$, równanie szybkości przyjmuje postać

$$(57) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a} \frac{(1-x')^2}{x'},$$

a jego całka będzie miała kształt

$$(58) \quad \frac{k_0}{a} = \frac{1}{t} \left\{ \frac{x'(2-x')}{(1-x')} - 2 \ln \frac{1}{1-x'} \right\},$$

jeśli dla $t=0$, założyć również $x'=0$.

Z tego ostatniego równania wyprowadza się następująca zależność pomiędzy t i a

$$(59) \quad \frac{t_1}{a_1} = \frac{t_2}{a_2} = \frac{t_3}{a_3} \dots = \text{const.},$$

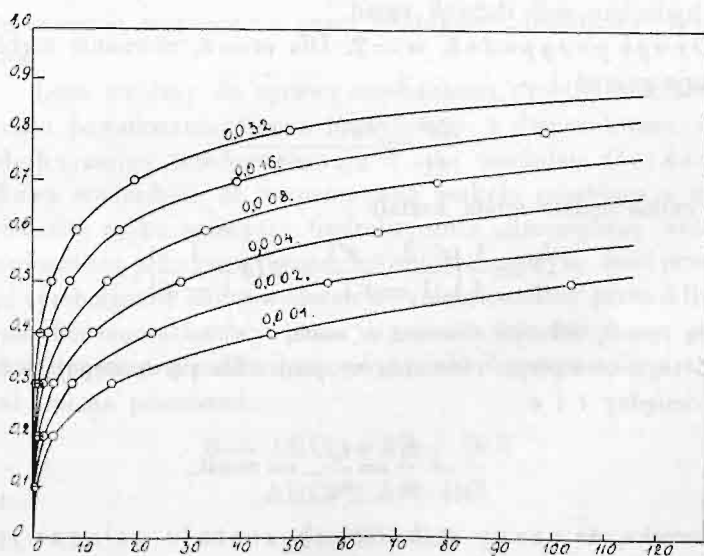
która orzeka, że czasy w których zostaje osiągnany ten sam stopień przemiany substratu reakcji, są wprost proporcjonalne do początkowego stężenia tego substratu.

Załączona tablica 38 podaje obliczone z równania (58) czasy tych samych stopni przemiany dla różnych wartości współczynnika szybkości.

Tablica 38.

α'	$\alpha = 1; t \text{ w minutach.}$					
	$k_0 = 0.001$	0.002	0.004	0.008	0.016	0.032
0.1	0.40	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01
0.2	3.80	1.90	0.95	0.47	0.24	0.12
0.3	15.10	7.55	3.77	1.89	0.94	0.47
0.4	45.80	22.90	11.45	5.72	2.86	1.43
0.5	113.8	56.90	28.45	14.22	7.11	3.55
0.6	266.6	133.3	66.65	33.32	16.66	8.33
0.7	625.0	312.5	156.2	78.12	39.06	19.53
0.8	1580	790.0	395.0	197.5	98.75	49.37
0.9	5296	2648	1324	662.0	331.0	165.5

Wykreślone na podstawie tych danych krzywe reakcji, przedstawiono na rysunku 15.

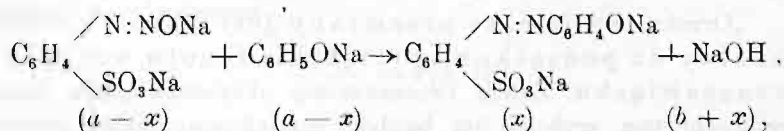


Rys. 15.

Piękną ilustrację tego typu równań szybkości dostarczają nam badania Goldschmidt'a¹⁾ i jego współpracowników nad szybko-

¹⁾ H. Goldschmidt i A. Merz, Ber. **30**, 670 (1897); H. Goldschmidt i S. Keppeler, Ber. **33**, 893 (1900).

ścią powstawania oksyazozwiązków działaniem alkalicznych roztworów dwuazozwiązków na alkaliczne roztwory fenoli. Reakcja ta przebiega z uchwytą szybkością tylko pomiędzy wolnymi fenolami i wolnymi dwuazozwiązkami hydrolytycznie odszczepianymi z ich soli. W przypadku kwasu *p*-dwaazobenzenosulfonowego i fenolanu sodu chemizm jej wyraża się równaniem stechiometrycznym:



szybkość zaś przebiegu odpowiada równaniom

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \frac{(a-x)^2}{x^2},$$

względnie

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \frac{(a-x)^2}{(b+x)^2},$$

których słuszność została stwierdzona pomiarami autorów, jak to wynika z następujących danych liczbowych, przytoczonych w tabl. 39.

Tablica 39.

$a = 0.04; \quad b = 0$			$a = 0.0564; \quad b = 0$			$a = 0.0282; \quad b = 0.0564$		
$t \text{ min}$	$a-x$	$k_0 \cdot 10^4$	$t \text{ min}$	$a-x$	$k_0 \cdot 10^4$	$t \text{ min}$	$a-x$	$k_0 \cdot 10^4$
3	0.0136	(51)	3	0.0238	(43)	5	0.0201	108
6	0.0089	84	6	0.0163	(66)	10	0.0168	96
10	0.0068	89	10	0.0122	103	20	0.0124	100
15	0.0049	102	15	0.0090	92	40	0.0082	108
30	0.0028	119	30	0.0054	107	65	0.0060	108
		99			100	95	0.0044	113
								105

„Że równania te — mówią autorowie — odpowiadają w ogólnych zarysach rzeczywistości, wynika już ze zgodności wartości otrzymanych na k_0 dla różnych wartości na a i b . Równania te wyrażają nadto w sposób odpowiadający rzeczywistości hamujący wpływ nadmiaru zasady (b). Również wyrażają one we właściwy sposób

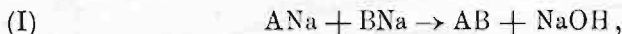
wpływ początkowego stężenia na szybkość. Dla aminoazozwiązków stwierdziliśmy niezależność czasu przemiany od początkowego stężenia a substratu reakcji, dla oksyazozwiązków zaś stosunki te przedstawiają się nieco inaczej, jak to wynika z następującego równania na czas połowy przemiany:

$$t_{0.5} = \frac{0.115}{k_0} a.$$

„Orzeka ono, iż czas przemiany jest wprost proporcjonalny do początkowego stężenia fenolu, względnie dwuazozwiązku. Zatem tworzenie się oksyazozwiązków będzie przebiegało tem szybciej, im bardziej rozcieńczony będzie roztwór fenolu oraz dwuazopółłączenia. Doświadczenia potwierdziły w zupełności słuszność tych wniosków, wynikających z równania szybkości, a postulujących stosunki wprost przeciwne tym, jakie obserwujemy dla zwykłych reakcyj dwudrobinowych“.

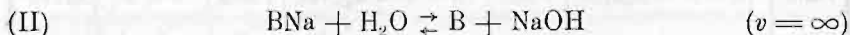
Mechanizm drobinowo-kinetyczny tej reakcji przedstawia się według badań Goldschmidta w sposób następujący.

Reakcja bezpośrednia, zachodząca pomiędzy solą kwasu dwuazobenzenosulfonowego a fenolanem sodowym i wyrażająca się równaniem symbolicznem



przebiega w rzeczywistości nadzwyczaj powoli ($v = 0$).

Fenolan sodowy ulega jednak w wodnych roztworach procesowi hydrolizy, wyrażającemu się równaniem symbolicznem



i prowadzącemu do stanu równowagi, warunkowanej stosunkiem stężeń

$$\frac{[B][NaOH]}{[BNa]} = K_1.$$

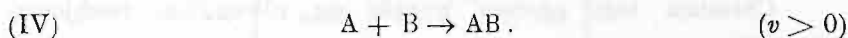
W analogiczny sposób ulega hydrolizie również i sól kwasu dwuazobenzenosulfonowego, dla której mamy przeto następujące stosunki



$$\frac{[A][NaOH]}{[ANa]} = K_2.$$

Wreszcie wyswobodzony skutkiem hydrolizy wolny fenol oraz

wolny kwas dwuazobenzenosulfonowy reagują szybko ze sobą, tworząc ostatecznie oksyazozwiązek



Wobec tego, że pierwszy z pomienionych procesów przebiega bardzo powoli, dwa zaś następne prawie że momentalnie, przeto obserwowana eksperymentalnie szybkość powstawania oksyazozwiązku wyrazi się równaniem:

$$\frac{d[AB]}{dt} = k[A][B].$$

Wstawiając zaś do tego równania wyrażenia na $[A]$ i $[B]$, otrzymane z równań (II) i (III), będziemy mieli

$$\frac{d[AB]}{dt} = k K_1 K_2 \frac{[ANa][BNa]}{[NaOH]^2},$$

czyli innymi słowy pierwotne nasze równanie szybkości

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \frac{(a-x)^2}{x^2}.$$

6. Reakcje autokatalityczne typu trzeciego. Ogólne równanie szybkości procesów autokatalizy dodatniej, powodowanej przez substrat reakcji posiada postać następującą

$$(60) \quad \frac{dx'}{dt} = k a^{p+n-1} (1-x')^p (1-x')^n,$$

czyli

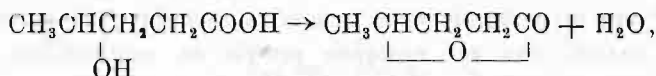
$$\frac{dx'}{dt} = k a^{p+n-1} (1-x')^{p+n}.$$

Pod względem formalnym jest ono przeto identyczne z równaniem szybkości zwykłych reakcyj popędowych rzędu $p+n$ -tego. Przyspieszające działanie autokatalityczne substratu reakcji zaznacza się przeto tylko zwiększeniem stopnia samorzutnej reakcji o p . Zatem tego rodzaju reakcje autokatalityczne przebiegają według równań szybkości, wykazujących naogół stopień wyższy od tego, jakiby wynikał z mechanizmu reakcji nie katalizowanej.

Pierwszy konkretny przykład takiego zwiększenia rzędu równań szybkości samorzutnych procesów chemicznych zaobserwował

P. Henry¹⁾ w przypadku przemiany kwasu γ -oksywalerjanowego na lakton.

Chemizm tego procesu wyraża się równaniem stechiometrycznym



stąd należałoby oczekiwać, że jego przebieg w czasie będzie odpowiadał równaniu szybkości rzędu pierwszego

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

Tymczasem wyniki pomiarów Henry'ego okazały, że szybkość pomienionej przemiany jest proporcjonalna nie tylko do stężenia kwasu γ -oksywalerjanowego ($a - x$), ale nadto do stężenia odszczepianych od tego kwasu wolnych jonów wodorowych. Oznaczając stopień dysocjacji elektrolitycznej kwasu walerjanowego przez α , otrzymamy na stężenie jonów wodorowych wyrażenie

$$\alpha(a - x),$$

a stąd na równanie szybkości

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

Jeśli znana jest stała dysocjacji tego kwasu K , to z jej pomocą daje się obliczyć α dla każdego stężenia kwasu, a tem samem i współczynnik szybkości k_2 dla danej przemiany.

Henry wykonał te mozolne obliczenia i w rezultacie otrzymał na k_2 wartości dostatecznie stałe, jak to widać z następujących danych liczbowych, zestawionych w tabeli 40.

Henry sprawdził nadto jeszcze niektóre dalsze konsekwencje, wpływające z powyższego równania szybkości, a dotyczące wpływu dodatku obcych kwasów o tejże samej stałej dysocjacji elektrolitycznej, zarówno jak i dodatku obojętnych soli kwasu γ -oksywalerjanowego na szybkość pomienionej przemiany i znalazł wpływy te zgodne z wymaganiem teorii.

Badania Henry'ego posiadają o tyle zasadnicze znaczenie, iż one to spowodowały Ostwald'a do wprowadzenia pojęcia autokatalizy do kinetyki chemicznej.

¹⁾ P. Henry, Z. physik. Chem. **10**, 96 (1892).

Tablica 40.

$$a = 37.35.$$

<i>t min.</i>	<i>a — x</i>	<i>k₂ · 10⁵</i>
490	31.03	718
1160	24.71	751
1520	22.16	700
1938	19.58	712
2560	16.67	702
3360	13.81	695
4110	11.83	685
4700	10.78	707
5520	9.39	698
		707

Prawie równocześnie z Henry'm dowiódł Collan¹⁾, że w analogicznej przemianie kwasu *o*-oksymetylobenzoowego na ftalid, biorą czynny udział tylko niezdysoცjowane cząsteczki tego kwasu, cząsteczki zaś zdysoცjowane przyspieszają ten proces odszczepiania wody w sposób autokatalityczny. Wobec tego szybkość pomienionej przemiany dała się wyrazić równaniem

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

w którym (*a — x*) oznaczało stężenie kwasu, *a* zaś jego stopień dysoცjacji.

Obliczone zapomocą tego równania współczynniki szybkości *k₂* okazały się istotnie stałe. Nadto słuszność pomienionego równania stwierdził autor jeszcze w ten sposób, że oznaczył współczynniki szybkości *k₂* w obecności innych kwasów o tym samym stopniu dysoცjacji co kwas *o*-oksymetylobenzoowy i znalazł je zgodne z uprzednio otrzymanymi.

Pomijając szereg innych konkretnych przykładów autokatalizy dodatniej wywieranej przez substrat reakcji, wspomnę jeszcze o jednym specjalnym przypadku tego rodzaju samoprzyspieszenia, skon-

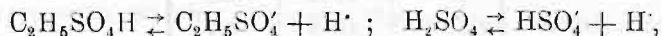
¹⁾ U. Collan, Z. physik. Chem., 10, 130 (1892).

statowanym przez Kremann'a¹⁾ dla przebiegu hydrolitycznego rozkładu kwasu etylosiarkowego w roztworach wodnych.

Proces ten wyrażający się równaniem stechiometrycznem



jest autokatalitycznie przyspieszany przez jony wodorowe. Że jednak $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{H}$ jest prawie w tymże samym stopniu elektrolitycznie zdysocjowany na jony H^+ co i powstający z niego H_2SO_4 , przeto skutkiem pomienionego procesu hydrolizy sumaryczne stężenie jonów wodorowych nie ulega żadnej zmianie. W rozcieńczonych roztworach wodnych oba te kwasy można przyjąć praktycznie za całkowicie zdysocjowane na jony wodorowe według równań



wobec czego odnośne równanie szybkości przyjmuje postać następującą

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

po wprowadzeniu zaś stężeń względnych

$$\frac{dx'}{dt} = k_1 a (1 - x'),$$

którego całka ma kształt

$$k_1 = \frac{1}{at} \cdot \ln \frac{1}{1 - x'}.$$

Z ostatniego równania wynika zależność dla tych samych stopni przemiany reakcji $t_1 a_1 = t_2 a_2 = t_3 a_3 = \dots \text{const.}$

Zatem reakcja pseudo-jednodrobinowa rzędu 1-go, w rzeczywistości okazuje cechy charakterystyczne reakcji rzędu 2-go.

Jeśli do pomienionych roztworów kwasu etylosiarkowego dodać innych kwasów, wykazujących ten sam stopień dysocjacji co kwas $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{H}$, jak np. kwasu HCl , to dla tego przypadku powyższe równanie całkowite będzie brzmiało

$$k_1 = \frac{1}{(a + b)t} \ln \frac{a}{a - x}.$$

Kremann wykonał w dwóch różnych temperaturach 8 seryj pomiarów szybkości hydrolizy $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{H}$, dla różnych początkowych

¹⁾ R. Kremann, Monatsh. 31, 256 (1910).

stężeń tego kwasu (*a*), zarówno jak i w obecności dodatku wolnego HCl (*b*) i we wszystkich tych serjach otrzymał na współczynnik szybkości k_1 te same wartości, jak to widać z następującego ich zestawienia.

Temp. 66°						Temp. 55°		
<i>a</i>	0.176	0.35	0.70	0.35	0.35	0.35	0.70	0.35
<i>b</i>	—	—	—	0.50	1.00	—	—	1.00
<i>k</i> ₁ · 10 ⁸	270	240	240	250	270	50	49	51

Powyższe przykłady wystarczą w zupełności do wykazania realności przypadków samoprzyspieszenia katalitycznego powodowanego substratem reakcji, zwłaszcza jeżeli uwzględnić okoliczność, że wykrycie i skonstatowanie tego rodzaju przyspieszeń bynajmniej nie jest tak łatwe, jakby się to na pozór wydawać mogło.

7. Reakcje autokatalizy typu czwartego. Szybkość procesów, w których występuje autokataliza ujemna powodowana substratem reakcyj, wyraża się ogólnym równaniem różniczkowym

$$(61) \quad \frac{dx'}{dt} = k a^{n-p-1} (1 - x')^{n-p},$$

przypominającym kształtem swym ogólne równanie szybkości zwykłych reakcyj popędowych. Można by przeto sądzić na pierwszy rzut oka, że podobnie jak poprzedni, tak samo i ten typ autokatalizy nie przedstawia nic nowego pod względem czysto kinetycznym, albowiem zwalniające działanie substratu reakcji powinny tylko obniżać rząd pierwotnego samorzutnego procesu chemicznego. W rzeczywistości tak nie jest. Zależnie bowiem od tego, czy $n - p \geq 0$ otrzymuje się całkiem różne typy równań szybkości

$$a) \quad n - p > 0 \quad \text{czyli} \quad n > p.$$

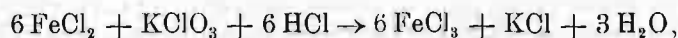
Dla $n - p > 0$, czyli dla $n - p = +q$, otrzymuje się na szybkość ogólne równanie różniczkowe

$$(62) \quad \frac{dx'}{dt} = k a^{q-1} (1 - x')^q,$$

formalnie identyczne z równaniem szybkości prostych reakcyj popędowych. Różni się ono jednak od nich zasadniczo pod tym względem, że jego rząd jest naogół niższy od tego, jakiego wymaga me-

chanizm reakcji nie katalizowanej. Mamy przeto w tym przypadku do czynienia ze zjawiskiem obniżenia rzędu reakcji samorzutnych, zjawiskiem spotykanem bardzo często w kinetyce chemicznej.

Przykładów takiego upraszczania przebiegu procesów chemicznych moglibyśmy przytoczyć całe mnóstwo. Jednym z najjaskrawszych, zarazem najdawniej znanych, jest wspomniany już proces utleniania soli żelazawych chloranami potasowców w obecności wolnych kwasów, proces wyrażający się równaniem stechiometrycznym



względnie równaniem



Kinetykę tego procesu studjował pierwszy J. J. Hood, a następnie nieco dokładniej A. A. Noyes wraz z R. S. Wason'em. Według badań tych ostatnich chemików, szybkość powyższego procesu, która w myśl równania stechiometrycznego winna się była wyrażać równaniem różniczkowym rzędu 13-go, odpowiadała w rzeczywistości równaniu rzędu 3-go.

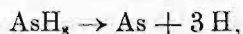
Van't Hoff pierwszy próbował wytłumaczyć przyczynę tego często obserwowanego upraszczania przebiegu procesów chemicznych, zakłócającego harmonijność budowy kinetyki chemicznej. W swych „Etudes de dynamique chimique“ wychodził on jak wiadomo z założenia, że rząd równań szybkości jest warunkowany wyłącznie tylko liczbą drobin substancyj reagujących, które biorą bezpośredni udział w danym procesie chemicznym. Jednakże, zdaniem jego, równania stechiometryczne niezawsze pozwalają jednoznacznie wyznaczyć ową liczbę drobin czynnych, określających mechanizm drobinowy danej reakcji, w rzeczywistości bowiem postulują one tylko stosunki ilościowe, zachodzące pomiędzy produktami wyjściowymi a produktami końcowymi, nie zdając sprawy z drogi, na której owe produkty końcowe zostają osiągnane. Tymczasem owa droga może w rzeczywistości przebiegać przez cały szereg produktów pośrednich, może się przeto składać z szeregu następujących po sobie procesów cząstkowych. Jeśli pierwszy z tych procesów cząstkowych będzie przebiegał z szybkością uchwytą, pozostałe zaś w tempie niezmiernie szybkim, wówczas tylko ten pierwszy proces cząstkowy

da się obserwować doświadczalnie i tylko on jeden będzie decydował o rzędzie danego równania szybkości.

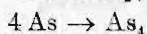
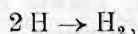
Jako charakterystyczny przykład takiego stopniowego przebiegu reakcyj przytacza van't Hoff badany przez niego proces samorzutnego rozkładu arsenowodoru, wyrażający się równaniem stechiometrycznym



Szybkość tego procesu, która powinna wyrażać się równaniem różniczkowym stopnia 4-tego, w rzeczywistości odpowiadała równaniu stopnia 1-go. Wynika stąd, że doświadczalnie śledzono tylko szybkość przebiegu pierwszej reakcji cząstkowej, wyrażającej się równaniem



podczas gdy reakcje następne

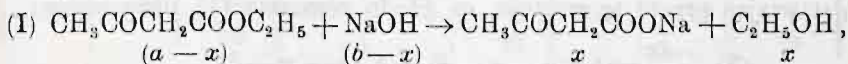


przebiegały prawie momentalnie.

W wielu przypadkach ta teoria stopniowego przebiegu procesów chemicznych została eksperymentalnie należycie uzasadniona. W innych natomiast, do których nie daje się ona bezpośrednio zastosować, możnaby szukać wytłumaczenia w występowaniu autokatalizy ujemnej, powodowanej jednym z substratów reakcji. Słuszność tego ostatniego tłumaczenia, zwłaszcza w zastosowaniu do reakcyj wielodrobinowych, dałaby się z łatwością sprawdzić eksperymentalnie przez odpowiednie pokierowanie pomiarów kinetycznych.

Pięknym przykładem obniżenia stopnia reakcji może służyć proces zmydlania estru acetoctowego w rozcieńczonych wodnych roztworach, którego kinetykę zbadali H. Goldschmidt i L. Oslan¹⁾.

Proces ten, którego chemizm wyraża się równaniem stechiometrycznym



powinienby przebiegać w czasie według równania szybkości reakcyj dwudrobinowych

¹⁾ H. Goldschmidt i L. Oslan, Ber. 32, 3390 (1900).

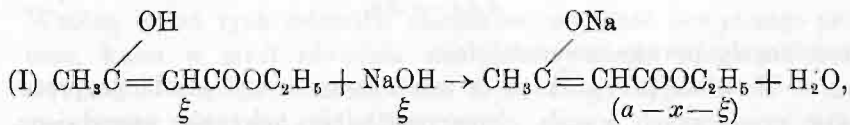
$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x) (b - x),$$

gdy tymczasem w rzeczywistości przebiega on w myśl równania szybkości reakcyj jednodrobinowych

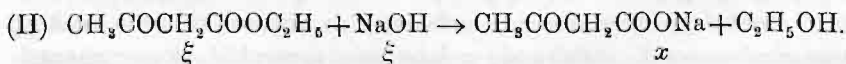
$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)$$

i to niezależnie od tego, czy obie substancje reagujące będą wzięte w ilościach równoważnych, czy też będziemy mieli nadmiar bądź estru, bądź też zasady.

Goldschmidt i Oslan wykazali doświadczalnie, że to dziwne zachowanie się estru acetoctowego jest warunkowane jego charakterem wybitnie kwasowym. Mianowicie ester ten przedstawia, na zasadzie przewodnictwa elektrolitycznego jego wodnych roztworów, kwas mniej więcej tej mocy, co fenol. To też z chwilą dodania do jego roztworu NaOH, prawie cała ilość tej zasady zostaje momentalnie związana na sól estrową



wobec czego proces zmydłania przebiega tylko pomiędzy wolnym estrem i wolnym NaOH, powstałymi skutkiem częściowego hydrolytycznego rozkładu pomienionej soli estrowej



Szybkość zatem tego ostatniego procesu wyrazi się równaniem różniczkowym

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = k\xi^2,$$

z równania zaś (I) wynika zależność

$$(2) \quad \xi^2 = \varrho(a - x - \xi),$$

wstawiając przeto tę wartość na ξ^2 do równania (1), otrzymamy

$$(3) \quad \frac{dx}{dt} = k\varrho(a - x - \xi) = k_1(a - x - \xi).$$

A że ξ jest wielkością bardzo małą w porównaniu do $(a - x)$, przeto w przybliżeniu możemy przyjąć

$$(4) \quad (a - x - \xi) = (a - x),$$

wobec czego otrzymujemy na równanie szybkości ostatecznie wyrażenie

$$(5) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x).$$

Do tego samego wyniku dojdziemy, biorąc NaOH w nadmiarze, czyli zakładając stężenie wolnego NaOH $= b + \xi$. W tym przypadku bowiem równowaga hydrolityczna wyrazi się równaniem

$$(6) \quad \xi(b + \xi) = \varrho_1(a - x - \xi),$$

szybkość zaś reakcji równaniem

$$(7) \quad \frac{dx}{dt} = k\xi(b + \xi),$$

skąd ostatecznie

$$(8) \quad \frac{dx}{dt} = k_1(a - x - \xi) = k'_1(a - x).$$

Przytoczone w tablicy 41 dane liczbowe stwierdzają całkowicie słuszność tych założeń.

Tablica 41.

ester $a = 0.25$ NaOH $b = 0.25$			$a = 0.0625$ $b = 0.25$			$a = 0.125$ $b = 0.0625$		
t_{min}	$a - x$ w cm^3	$k \cdot 10^4$	t_{min}	$a - x$ w cm^3	$k \cdot 10^4$	t_{min}	$a - x$ w cm^3	$k \cdot 10^4$
0	25	—	0	12.5	—	0	12.5	—
12	19.81	84	11	10.32	76	10	10.54	74
26	15.43	80	20	8.56	82	20	8.47	85
46	10.70	80	35	6.19	87	35	8.56	80
70	7.18	77	55	4.13	87	50	5.10	78
85	5.51	77	85	2.42	84	75	3.08	81
112	3.84	73	120	1.36	80	150	0.97	74
		78			82			79

Widzimy przeto z powyższego, że założenie o występowaniu stanu równowagi pośredniej (hydrolitycznej) tłumaczy i w tym przypadku mechanizm drobinowo-kinetyczny autokatalizy ujemnej, powodowanej substratem reakcji.

W pewnych razach nawet dla $n > p$ otrzymujemy całkiem nowe typy równań szybkości. Ma to miejsce wówczas, gdy p przedstawia liczbę nie całkowitą lecz ułamkową, np. $1/3$, $1/2$, $2/3$ i t. d.

Tak np. dla reakcyj jednodrobinowych, a właściwie pseudo-jednodrobinowych ($n = 1$), dla których $p = -1/2$, otrzymamy na szybkość równanie różniczkowe

$$(63) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot \frac{(1-x')}{(1-x')^{1/2}}$$

czyli

$$(63a) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \sqrt{1-x'},$$

którego całka wyraża się równaniem

$$(64) \quad k_{1/2} = \frac{2\sqrt{a}}{t}(1 - \sqrt{1-x'}),$$

jeśli dla $t = 0$, przyjąć $x' = 0$.

Z równania tego wyprowadza się następująca zależność funkcjonalna czasu przemiany od stężenia początkowego substratu reakcji

$$(65) \quad \frac{t_1}{\sqrt{a_1}} = \frac{t_2}{\sqrt{a_2}} = \frac{t_3}{\sqrt{a_3}} = \dots \text{const.},$$

która orzeka, iż czasy w których zostaje osiągnany ten sam stopień przemiany substratu reakcji są wprost proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego z początkowego stężenia tego substratu.

W tablicy 42 przytoczono czasy reakcji obliczone z równania (64) dla sześciu różnych wartości liczbowych współczynnika szybkości $k_{1/2}$, rysunek zaś 16 ilustruje przebieg odpowiednich krzywych reakcji. W ostatniej kolumnie tablicy 42 podano obliczenia jednej krzywej reakcji (dla $k_{1/2} = 0.04$) według równania reakcyj jednodrobinowych.

Z równania całkowego (64) wynika bezpośrednio, że reakcje tego typu, w przeciwstawieniu do wszystkich dotychczas traktowanych, przebiegają do końca w czasie skończonym.

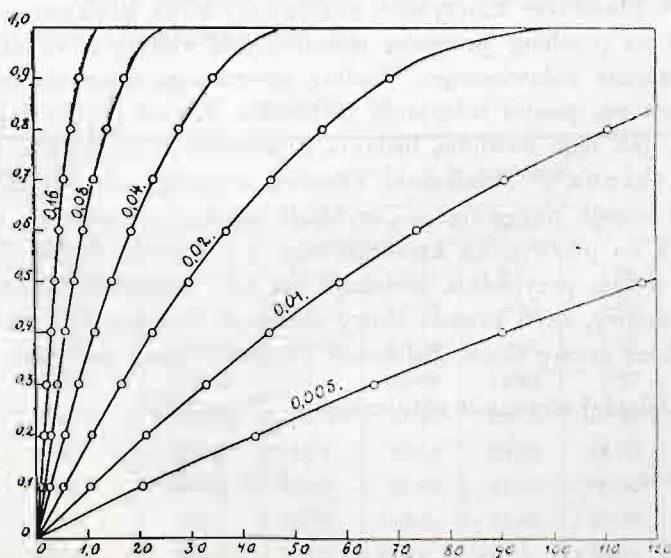
Jeśli bowiem w równaniu tem założyć $x' = 1$, to otrzymamy na czas całkowitej przemiany wyrażenie

$$(66) \quad t = \frac{2\sqrt{a}}{k_{1/2}}$$

Tablica 42.

x'	$a = 1; t \text{ w minutach}$						$k_{1/2} = 0.04$
	$k_{1/2} = 0.005$	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16	$k_1 \cdot 10^4$
0.1	20.56	10.28	5.14	2.57	1.28	0.64	409
0.2	42.20	21.10	10.55	5.27	2.64	1.32	423
0.3	65.36	32.68	16.34	8.17	4.08	2.04	437
0.4	90.12	45.06	22.53	11.26	5.63	2.82	453
0.5	117.16	58.58	29.29	14.64	7.32	3.66	473
0.6	147.04	73.52	36.76	18.38	9.19	4.59	498
0.7	180.96	90.48	45.24	22.62	11.31	5.65	532
0.8	221.12	110.56	55.28	27.64	13.82	6.91	582
0.9	273.52	136.76	68.38	34.19	17.09	8.55	673
1.0	400.0	200.0	100.0	50.0	25.0	12.50	—

orzekające, iż czasy całkowitej przemiany są wprost proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego z początkowego stężenia substratu reakcji, a odwrotnie proporcjonalne do wartości liczbowej współczynnika szybkości.



Rys. 16.

Stąd wyprowadza się druga właściwość tych procesów, mianowicie, że przebiegają one tem szybciej, im mniejsze jest początkowe stężenie substratu reakcji.

Dalej okazuje się z załączonego rysunku 16, że przedstawione na niem krzywe reakcji przebiegają w początkowej swej części prawie że prostoliniowo (od $x' = 0$ do $x' = 0.3$). Pochodzi to stąd, że szybkość procesów wyrażających się równaniem $\frac{dx'}{dt} = M\sqrt{1-x'}$ maleje początkowo w tempie bardzo powolnem, jak tego dowodzą następujące dane liczbowe

x'	$= 0.01$	0.02	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
$\sqrt{1-x'}$	$= 0.995$	0.990	0.975	0.949	0.921	0.894	0.866

Poza tem reakcje te przebiegają naogół znacznie szybciej od zwykłych reakcyj popędowych rzędu pierwszego. Jeśli przeto przeliczyć przebieg tych reakcyj według równania szybkości stopnia pierwszego, to otrzymamy na współczynnik szybkości szereg liczb stale wzrastających. Skonstatowawszy w konkretnym przypadku fakt tego rodzaju, można z góry przypuszczać, że mamy do czynienia z autokatalizą ujemną, powodowaną przez substrat reakcji.

W literaturze kinetycznej znajdujemy kilka konkretnych przykładów na przebieg procesów chemicznych według równania szybkości stopnia połowicznego. Według powyższego równania szybkości przebiega np. proces utleniania trójtlenku fosforu (P_4O_6) tlenem gazowym, jak tego dowodzą badania kinetyczne Schenck'a, Mihr'a i Banthien'a¹⁾. Pomienieni chemicy wyrażają się w tym względzie w sposób następujący: „szybkość reakcji okazała się proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z prężności tlenu; tlen reaguje i w tym przypadku, podobnie jak przy utlenianiu fosforu, jako półdrobinowy, czyli innemi słowy działanie utleniające wykonywają pojedyncze atomy tlenu. Zależność prężności tlenu od czasu odtwa-

rzało najlepiej równanie różniczkowe $\frac{dp_{O_2}}{dt} = k\sqrt{p_{O_2}}$,

względnie $k = \frac{2}{t} \cdot \sqrt{p_{O_2}}^u$.

¹⁾ R. Schenck, Mihr i Banthien. Ber. 39, 1501 (1906).

Rozpatrzmy jeden przypadek przebiegu reakcji dwudrobinowej ($n=2$), zwalnianej autokatalitycznie przez jej substrat, proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego z jego stężenia ($p=1/2$). Stosownie do tego, odpowiednie równanie szybkości przyjmie postać

$$(67) \quad \frac{dx'}{dt} = k_{3/2} \sqrt{a} (1-x')^{3/2} = k_{3/2} \sqrt{a} \sqrt{(1-x')^3}.$$

Zakładając dla $t=0$ również $x'=0$, otrzymamy na całkę tego równania wyrażenie

$$(68) \quad k_{3/2} \sqrt{a} = \frac{2}{t} \left(\frac{1 - \sqrt{1-x'}}{\sqrt{1-x'}} \right),$$

z którego wyprowadza się dla tego samego stopnia przemiany substratu reakcji następująca zależność funkcjonalna

$$(69) \quad t_1 \sqrt{a_1} = t_2 \sqrt{a_2} = t_3 \sqrt{a_3} = \text{const.},$$

orzekająca, iż czasy w których zostaje osiągnany ten sam stopień przemiany substratu reakcji są odwrotnie proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego z początkowych stężeń tego substratu.

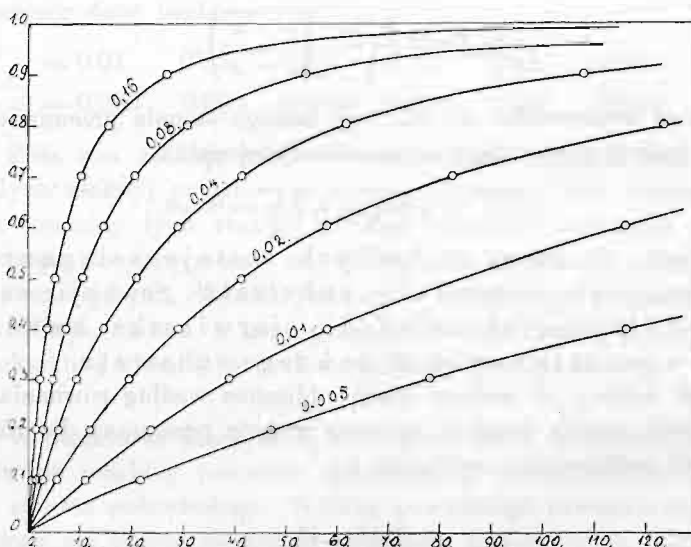
W tablicy 43 podano czasy, obliczone według równania (68) w których zostają osiągnane te same stopnie przemiany dla różnych wartości współczynnika szybkości $k_{3/2}$.

Tablica 43.

x'	$\frac{2(1-\sqrt{1-x'})}{\sqrt{1-x'}}$	$a=1; \quad t \text{ w minutach}$					
		$k_{3/2}=0.005$	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	0.1083	21.66	10.83	5.41	2.71	1.35	0.68
0.2	0.2359	47.18	23.59	11.79	5.90	2.95	1.47
0.3	0.3906	78.12	39.06	19.53	9.26	4.63	2.31
0.4	0.5817	116.34	58.17	29.08	14.54	7.27	3.63
0.5	0.8283	165.66	82.83	41.41	20.76	10.38	5.19
0.6	1.162	232.4	116.2	58.10	29.05	14.52	7.26
0.7	1.652	330.4	165.2	82.60	41.30	20.65	10.32
0.8	2.472	494.4	247.2	123.6	61.80	30.90	15.45
0.9	4.324	864.8	432.4	216.2	108.1	54.05	27.02

Na podstawie danych liczbowych tablicy 43 wykreślono krzywe przebiegu reakcji, przedstawione na rysunku 17.

Znamy kilka procesów chemicznych, których przebieg w czasie odtwarza dosyć dokładnie powyższe równanie szybkości. Z nich należy wskazać przedewszystkiem na utlenianie pary aldehydu octowego tlenem gazowym na kwas octowy, który to proces badał dokładnie Ewan i stwierdził, że szybkość jego jest proporcjonalna

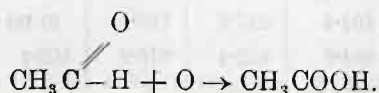


Rys. 17.

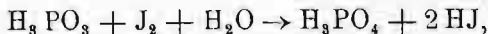
do iloczynu z prężności pary aldehydu i pierwiastka kwadratowego z prężności tlenu, wyraża się przeto równaniem

$$-\frac{dp}{dt} = k\sqrt{p_{O_2}} \cdot p_{al}.$$

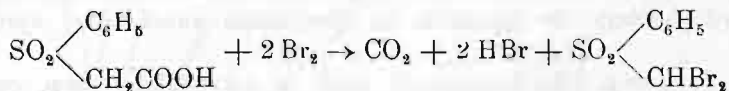
Wobec tego Ewan przyjmuje, „że reakcja ta przebiega pomiędzy drobinami aldehydu oraz pojedynczymi atomami tlenu, że przeto wyraża się równaniem“



Z innych procesów, których szybkość wyraża się powyższem równaniem różniczkowem, należy wspomnieć o procesie utleniania kwasu fosforowego jodem



badanym przez Steele'a¹⁾ oraz o reakcji, zachodzącej pomiędzy bromem a kwasem fenylsulfocetowym



badanej przez Ramberga²⁾.

Omówione ostatnio dwa typy reakcyj, których przebieg wyrażał się równaniami różniczkowemi

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

oraz

$$\frac{dx'}{dt} = k_2 \sqrt{a} \cdot \sqrt{(1-x')} \cdot (1-x'),$$

można rozpatrywać bądźto jako szczególne przypadki autokatalizy ujemnej, powodowanej substratem reakcji, bądź też jako reakcje popędowe „półdrobinowe“, względnie „półtoradrobinowe“.

Wprawdzie kinetyka klasyczna nie przewidywała tego rodzaju procesów „pół“, względnie „półtora-drobinowych“, ale też nie negowała ich możliwości. Jedyny zaś sędzia miarodajny, jakim jest doświadczenie bezpośrednie, dowodzi realności tego rodzaju procesów.

Część tych procesów, zwłaszcza procesy utleniania tlenem wolnym, przedstawiają najprawdopodobniej zwykłe reakcje popędowe, przebiegające pomiędzy tlenem atomowym a substancjami, które się z nim łączą. Do tego poglądu skłaniał się już van't Hoff, który na zasadzie dawniejszych badań Schönbein'a, zarówno jak i własnych doświadczeń nad zjawiskami t. zw. aktywowania tlenu doszedł do wniosku, iż tlen gazowy dysocjuje w bardzo nieznacznym stopniu na swe atomy



¹⁾ B. D. Steele, J. Chem. Soc. **93**, 2203 (1908).

²⁾ L. Ramberg, Z. physik. Chem. **34**, 560 (1900).

Czy w danym przypadku mamy do czynienia ze zwykłą dysocjacją na wolne atomy, tego badania van't Hoffa definitywnie nie rozstrzygnęły.

W procesach wielodrobinowych tego rodzaju, jak w przytoczonych uprzednio reakcjach utleniania kwasu fosforowego jodem, względnie w działaniu bromu na kwas fenylosulfooctowy, mamy prawdopodobnie do czynienia ze zjawiskami autokatalizy ujemnej.

b) $n = p$. Dla $n - p = 0$, czyli w przypadku $n = p$, ogólne równanie szybkości reakcji autokatalizy ujemnej, powodowanej substratem reakcji, przyjmuje postać ogólną

$$(70) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a}.$$

Całka tego równania różniczkowego wyraża się wzorem

$$(71) \quad k_0 = a \frac{x'}{t},$$

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

Dla tego samego stopnia przemiany substratu reakcji mamy przeto zależność

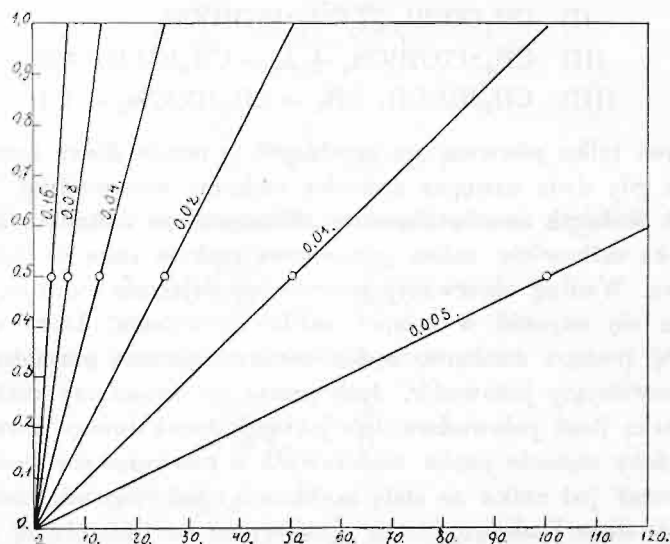
$$(72) \quad \frac{t_1}{a_1} = \frac{t_2}{a_2} = \frac{t_3}{a_3} = \dots \text{const.},$$

która orzeka, iż czasy w których zostają osiągnane te same stopnie przemiany substratu reakcji są wprost proporcjonalne do początkowego stężenia tego substratu.

Równanie różniczkowe (70) zapoznaje nas z całkiem nowym typem procesów chemicznych, procesów, przebiegających od początku do końca ze stałą szybkością. Procesy te okazują przytem tę właściwość charakterystyczną, iż przebiegają naogół tem szybciej, im mniejsze jest początkowe stężenie substratu reakcji. Graficznie przebieg tych procesów wyraża się linjami prostymi, wychodzącymi z początku osi współrzędnych.

Na rysunku 18 wykreślono szereg takich prostych, dla $a = 1$ i następujących wartości liczbowych na k_0 :

$$\begin{array}{cccccc} k_0 = 0.005 & 0.01 & 0.02 & 0.04 & 0.08 & 0.16 \\ \text{mamy } t \text{ (dla } x' = 0.5) = & 100 & 50 & 25 & 12.5 & 6.25 & 3.12, \end{array}$$



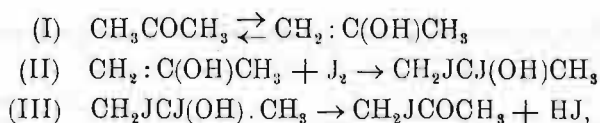
Rys. 18.

Z tego rysunku okazuje się nadto, iż pomienione procesy przebiegają do końca w czasie skończonym, a nie nieskończenie długim jak to miało miejsce dla reakcyj popędowych.

W literaturze kinetycznej spotykają się dosyć często wzmianki o procesach chemicznych przebiegających rzekomo ze stałą szybkością. Czy jednak obserwowana stałość szybkości tych procesów daje się sprowadzić do autokatalizy ujemnej, powodowanej substratem reakcji, czy też do jakichkolwiek innych przyczyn, tego narażenie rozstrzygnąć nie można, wobec fragmentaryczności odnośnych pomiarów kinetycznych. Tem niemniej wskażę na kilka reakcyj tego rodzaju, przebiegających ze stałą szybkością.

I tak według badań doświadczalnych Dawson'a¹⁾ i jego współpracowników, jod działa w sposób odwracalny na aceton oraz na inne ketony alifatyczne. Zdaniem Dawson'a chemizm tego procesu ma polegać na następującym układzie reakcyj

¹⁾ H. M. Dawson i M. S. Leslie, J. Chem. Soc. **95**, 1860 (1909); H. M. Dawson i R. Wheatley, tamże **97**, 2048 (1910); H. M. Dawson tamże **99**, 1 (1911); H. M. Dawson i N. Ark, tamże **99**, 1740 (1911); H. M. Dawson i Fr. Powis, tamże **101**, 1505 (1912).



z których tylko pierwsza ma przebiegać w tempie dosyć powolnem, podczas gdy dwie następne zachodzą rzekomo momentalnie. W roztworach wodnych oraz w obecności dostatecznego nadmiaru acetonu jod znika całkowicie, zatem pomieniona reakcja staje się jednokierunkową. Według obserwacji autorów zmniejszanie się miana jodu poczyną się naprzód w tempie bardzo powolnem, które wzrasta w miarę postępu działania, będąc autokatalitycznie przyspieszanem przez powstający jodowódor. Jeśli przeto do mieszaniny reakcyjnej dodać taką ilość jodowodoru lub jakiegokolwiek innego kwasu silnego, ażeby stężenie jonów wodorowych w roztworze pozostało stałe, to wówczas jod znika ze stałą szybkością, jak tego dowodzą następujące dane liczbowe:

Tablica 44.

Acetonu 15.5 gr na 1 litr; 0.1 n K_2SO_4

Temp. 20°

t	0	30	92	191	236	261	309
$(a-x) \cdot 10^4$	78.2	70.7	56.7	34.7	24.4	18.9	7.7
$x \cdot 10^4$	—	7.5	21.5	43.5	53.8	59.3	70.3
$k_0 \cdot 10^6$	—	25.0	23.4	22.8	22.8	22.7	22.8

Podobnie jak jod, działa w analogicznych warunkach również i brom ze stałą szybkością na aceton.

Dalej, według badań Abderhalden'a¹⁾ nad przebiegiem hydrolizy polipeptydów pod wpływem soku drożdżowego okazuje się, iż w obecności małych ilości enzymu, procesy te przebiegają ze stałą szybkością. Również ze stałą szybkością przebiegają w pewnych warunkach i inne procesy chemiczne, o których wspominać nie będę.

c) $n - p < 0$. Wreszcie dla $n - p < 0$, czyli $n < p$ lub $n - p = -q$, ogólne równanie szybkości procesów autokatalizy ujemnej, powodowanej substratem reakcji przyjmuje postać ogólną

¹⁾ E. Abderhalden i A. H. Koelker, Z. physiol. Chem. **51**, 306 (1907); E. Abderhalden i L. Michaelis, tamże **52**, 326 (1907).

$$(73) \quad \frac{dx'}{dt} = k a^{-q-1} (1 - x')^{-q}$$

czyli

$$(73a) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k}{a^{q+1}} \cdot \frac{1}{(1 - x')^q}.$$

Jak widzimy w przypadku tym początkowa szybkość reakcji

$$\left(\frac{dx'}{dt} \right)_{x'=0} = \frac{k}{a^{q+1}} = c$$

jest skończona, natomiast szybkość końcowa

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

jest nieskończenie wielka.

Z przykładów na tego rodzaju przebieg procesów chemicznych rozpatrzmy tutaj tylko jeden najprostszy, mianowicie gdy $q = 1$. W przypadku tym otrzymuje się na szybkość reakcji równanie różniczkowe

$$(74) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_{-1}}{a^2} \cdot \frac{1}{(1 - x')},$$

którego całka przyjmuje postać

$$(75) \quad k_{-1} = \frac{a^2}{t} \cdot x' (1 - 1/2 x'),$$

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

Z równania tego wyprowadza się następująca zależność funkcjonalna pomiędzy stężeniem początkowym a czasem, w którym zostaje osiągnięty ten sam stopień przemiany

$$(76) \quad \frac{t_1}{a_1^2} = \frac{t_2}{a_2^2} = \frac{t_3}{a_3^2} = \dots \text{const.},$$

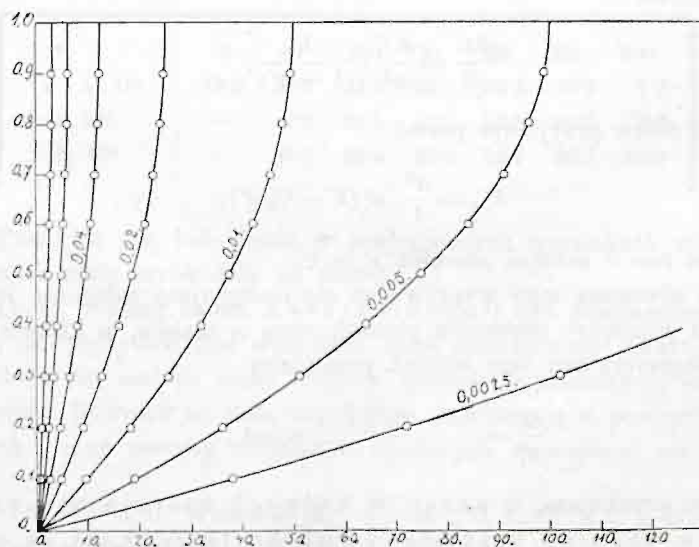
zależność orzekająca, iż czasy, w których zostaje osiągany ten sam stopień przemiany substratu reakcji, są proporcjonalne do kwadratów stężenia początkowego.

W tabelicy 45 zestawiono obliczone z równania (75) czasy dla tych samych stopni przemiany substratu reakcji, osiąganych przy różnych wartościach liczbowych współczynnika szybkości k_{-1} .

Tab. 45.

x'	$a = 1; t \text{ w minutach}$						
	$k_{-1}=0.0025$	0.005	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	38.0	19.0	9.50	4.75	2.37	1.19	0.59
0.2	72.0	36.0	18.0	9.00	4.50	2.25	1.12
0.3	102.0	51.0	25.5	12.75	6.37	3.19	1.59
0.4	128.0	64.0	32.0	16.00	8.00	4.00	2.00
0.5	150.0	75.0	37.5	18.75	9.37	4.69	2.34
0.6	168.0	84.0	42.0	21.00	10.50	5.25	2.62
0.7	182.0	91.0	45.5	22.75	11.37	5.69	2.84
0.8	192.0	96.0	48.0	24.00	12.00	6.00	3.00
0.9	198.0	99.0	49.5	24.75	12.37	6.19	3.09
1.0	200.0	100.0	50.0	25.0	12.50	6.25	3.12

Na podstawie danych, przytoczonych w tablicy 45 wykreślono krzywe reakcji przedstawione na rysunku 19.



Rys. 19.

Powyższy typ równań szybkości zasługuje z wielu względów na szczególniejszą uwagę. Jak już zaznaczono, reakcje chemiczne,

przebiegające w myśl pomienionego równania szybkości, poczynają się podobnie jak reakcje popędowe z szybkością skończoną, która to szybkość w miarę postępu procesu nie maleje, lecz stale wzrasta, aż do wartości nieskończenie wielkich. W miarę przeto znikania substratu reakcji, szybkość powodowanego niem działania wzrasta coraz bardziej. Takie zachowanie się jest napozór wprost sprzeczne z prawem działania mas, tem prawem zasadniczem, na którem opiera się cała kinetyka chemiczna.

A jednak tego rodzaju przebieg procesów chemicznych znany już oddawna, przyczem pierwsze jego obserwacje sięgają czasów, wyprzedzających o półtora wieku narodziny kinetyki chemicznej. Takim mianowicie jest przebieg procesu utleniania fosforu białego tlenem gazowym. Już w r. 1692 przedstawił Homberg Paryskiej Akademji Nauk rozprawę o świeceniu fosforu, w której wykazywał, że fosfor świeci znacznie silniej w powietrzu rozrzedzonym, aniżeli w powietrzu zwykłym, pod ciśnieniem atmosferycznym. Słuszność tego spostrzeżenia potwierdziły późniejsze badania Fourcroy'a, van Bemmelen'a, Davy'ego oraz wielu innych badaczy, którzy próbowali wytłumaczyć istotę tego zagadkowego zjawiska zapomocą przeróżnych, nieraz wprost dziwacznych hipotez.

Z chwilą ukształtowania się kinetyki chemicznej, jeden z głównych jej budowniczych van't Hoff¹⁾, zajął się wraz ze swymi uczniami Ikeda²⁾ i Ewanem³⁾ poznaniem praw rządzących przebiegiem w czasie procesu utleniania fosforu tlenem gazowym. Te badania doświadczalne van't Hoff'a nie doprowadziły jednak do zupełnego wyświeetlenia kinetyki tego zawilego, a tak ciekawego procesu. Również bezskutecznymi pozostały późniejsze badania eksperymentalne Centnerszwer'a⁴⁾, Russel'a⁵⁾ i Jorissen'a⁶⁾ oraz Scharff'a⁷⁾, aczkolwiek wzbogaciły one zasób danych faktycznych.

¹⁾ van't Hoff, *Etudes de Dynamique Chimique*. Amsterdam 1884, str. 63; *Studien z. Chemischen Dynamik*. Leipzig 1896, str. 87; *Z. physik. Chem.* **16**, 411 (1895).

²⁾ K. Ikeda, *Journ. of Imp. Univ. Japan* **6**, 43 (1893).

³⁾ Th. Ewan, *Phil. Mag.* **38**, 505 (1894); *Z. physik. Chem.* **16**, 314 (1895).

⁴⁾ M. Centnerszwer, *Z. physik. Chem.* **26**, 1 (1898); *Kosmos*, Lwów **35**, 526 (1910).

⁵⁾ E. J. Russel, *J. chem. Soc.* **83**, 1263 (1903).

⁶⁾ W. P. Jorissen i W. E. Ringer, *Chem. News* **29**, 150 (1905).

⁷⁾ E. Scharff, *Z. physik. Chem.* **62**, 179 (1908).

Za daleko musiałbym odbiec od właściwego tematu, gdybym zechciał omawiać tutaj w całej rozciągłości kinetykę procesu utleniania fosforu tlenem gazowym, ciekawych zaś odsyłam do mej pracy¹⁾. Zresztą sprawa ta nie jest jeszcze całkiem dojrzała do tego rodzaju traktowania.

Reakcja utleniania fosforu białego tlenem gazowym jest z tego względu również bardzo ciekawa, że w zależności od tego, czy tlen jest suchy, wilgotny czy też bardzo wilgotny, przebiega ona według innego równania szybkości.

Otóż Ewan badał szybkość utleniania fosforu tlenem suchym. Przeliczając te jego dane doświadczalne według naszego równania szybkości

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_{-1}}{a^2} \frac{1}{(1 - x')}$$

otrzymałem na $\left(\frac{k_{-1}}{a^2}\right)$ wartości dostatecznie stałe, jak to widać z następującego ich zestawienia w tablicy 46.

Tablica 46.

Temp. 20·87°—21·26°.

$t_{\text{min.}}$	p_{O_2}	$1 - x'$	x'	$1 - \frac{1}{2}x'$	$\left(\frac{k_{-1}}{a^2}\right) 10^5$
0	106·0	1·0	0·0	1·0	—
20	101·2	0·9545	0·0455	0·9772	222
120	70·2	0·6622	0·3378	0·8311	234
142	62·9	0·5934	0·4066	0·7967	228
161	55·1	0·5199	0·4801	0·7599	227
181·5	46·2	0·4358	0·5642	0·7179	223
192	41·1	0·3877	0·6123	0·6938	221
204	34·4	0·3245	0·6755	0·6622	219
218	20·7	0·1953	0·8047	0·5976	221
227	18·9	0·1783	0·8217	0·5891	213
236	10·0	0·0943	0·9057	0·5471	210
253·5	5·7	0·0538	0·9462	0·5269	(197)
					222

¹⁾ J. Zawidzki, Z. physik. Chem. 130, 109 (1927).

Do tego samego wyniku doprowadziło mnie również przeliczenie bardziej ścisłych danych pomiarowych Russel'a, zestawionych w tablicy 47.

Tablica 47.

Doświadczenie 1.
O₂ suchony stęż. H₂SO₄
Temperatura 18·6°

Doświadczenie 2.
O₂ suchony stęż. H₂SO₄
Temperatura 13·8°

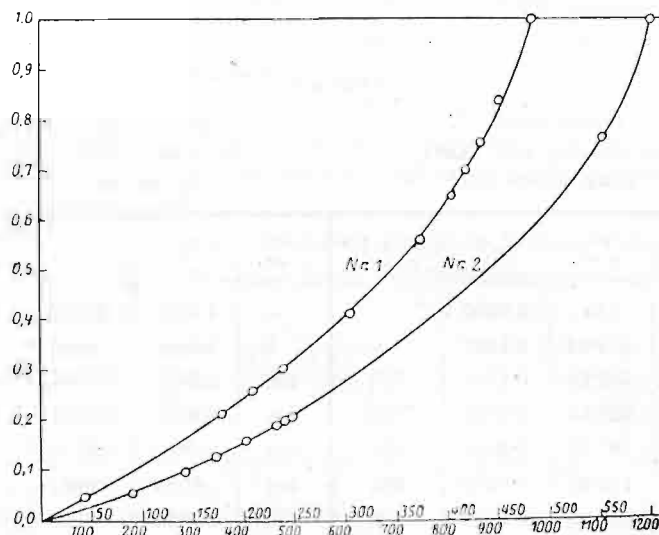
t w min.	pO_2 w mm.	x'	$\left(\frac{k_{-1}}{a^2}\right) \cdot 10^6$	t w min.	pO_2 w mm.	x'	$\left(\frac{k_{-1}}{a^2}\right) \cdot 10^7$
—	770	0·0000	—	—	770 0	0·0000	—
0	669·82	0·1302	—	0	342·54	0·5553	—
45	638·24	0·1713	776	180	323·74	0·5796	—
180	527·49	0·3150	799	285	308·94	0·5986	733
210	497·99	0·3532	805	345	298·18	0·6128	812
240	468·20	0·3920	806	405	287·55	0·6264	822
305	395·12	0·4869	808	465	277·35	0·6398	821
375	295·35	0·6188	815	480	274·14	0·6439	830
405	236·05	0·6934	818	495	272·01	0·6467	822
420	200·42	0·7398	820	1110	80·66	0·8953	889
435	163·14	0·7882	818	1200	0·00	1·0000	866
452	106·87	0·8612	816	—	—	—	824
485	0	1·0000	780	—	—	—	—
			805				

Ze względu na to, że w swych pomiarach Russel liczył czas trwania reakcji nie od jej rzeczywistego początku, a od pewnego punktu dowolnego, przeto należało okoliczność tę uwzględnić również i w równaniu całkowym (75). Przyjmując mianowicie przy całkowaniu równania różniczkowego (74) dla $t = 0$, $x' = x'_0$, otrzymamy na całkę następujące wyrażenie

$$(75a) \quad \frac{k_{-1}}{a^2} = \frac{1}{t} \left[x' \left(1 - \frac{1}{2} x' \right) - x'_0 \left(1 - \frac{1}{2} x'_0 \right) \right],$$

które to równanie zastosowaliśmy do naszych obliczeń. Jak widać z zestawienia wyników tych obliczeń, otrzymano na $\left(\frac{k_{-1}}{a^2}\right)$ wartości liczbowe dość stałe, dowodzące słuszności odpowiedniego rów-

nania szybkości. Powyższe dwie serie pomiarów (tabl. 47) Russel'a przedstawiono graficznie na rys. 20.



Rys. 20.

Na tem zakończymy omawianie reakcyj autokatalizy typu czwartego, by przejść do następnych typów bardziej złożonych.

8. Reakcje autokatalityczne typu piątego. Ogólne równanie szybkości procesów autokatalizy dodatniej, powodowanej jednocześnie przez produkt oraz substrat reakcji, ma postać

$$(77) \quad \frac{dx'}{dt} = k a^{m+r+n-1} x'^m (1 - x')^{r+n}.$$

Formalnie jest ono przeto identyczne z równaniem szybkości procesów autokatalizy dodatniej, powodowanej samym tylko produktem reakcji i jako takie nie przedstawia nic nowego pod względem kinetycznym. Tylko wykładnik, z którym występuje stężenie substratu reakcji, jest naogół większy od tego, jakiby wynikał z równań stechiometrycznych odpowiednich procesów chemicznych.

Dotychczas nie udało mi się wynaleźć w dawniejszej literaturze kinetycznej konkretnych przykładów na ten typ autokatalizy dodatniej, jednakże okoliczność ta bynajmniej nie dowodzi, aby tego rodzaju działania autokatalityczne miały być niemożliwe, względnie aby nie były dotychczas obserwowane.