

Uzupełnienia ¹⁾.

1. **Badania J. Zawidzkiego nad nowym przekształceniem równań w kinetyce chemicznej.** W rozległych swych badaniach nad systematyką reakcyj autokatalitycznych użył J. Zawidzki równań przekształconych, w których stężenia bezwzględne substratów reakcji $(a - x)$ lub produktów reakcji x zastąpił przez stężenia ułamkowe $(1 - x')$ oraz x' , gdzie:

$$x' = \frac{x}{a}.$$

W wyniku takiego przekształcenia równania kinetyczne:

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

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

przybrały postać następującą:

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

oraz

$$\frac{dx'}{dt} = k'(1 - x')^{n \pm m} x'^{\pm p}. \quad (2)$$

Stałe k' posiadają oczywiście inne wartości liczbowe, mianowicie:

$$k' = ka^{n-1}$$

¹⁾ Pierwszy rozdział uzupełnień jest krótkim streszczeniem prac, które się pojawiły w druku już po śmierci J. Zawidzkiego.

lub też

$$k' = ka^{n \pm m \pm p - 1}.$$

Stężenia ułamkowe stosowane były również przez innych autorów, jednakże żaden z nich nie wyciągnął tych konsekwencji, co Zawidzki. Wykazał on bowiem, że równania o stężeniach zredukowanych po ich scałkowaniu:

$$ta^q = \frac{1}{k} f(x') \quad (3)$$

nadają się szczególnie do wykrywania rzędu reakcyj oraz poznania postaci równania kinetycznego, które najlepiej odpowiada przebiegowi badanej przemiany chemicznej w czasie. Zawidzki stwierdził istotnie, że dla jednakowych wartości x' , np.:

$$x' = \beta = \text{const.}$$

dla różnych stężeń początkowych a_1, a_2, a_3, \dots będziemy mieli zachowany stały stosunek:

$$t_1 a_1^q = t_2 a_2^q = t_3 a_3^q = \text{const.}$$

gdy

$$x' = \beta = \text{const.},$$

Obszerne prace J. Zawidzkiego wykazały wielką przydatność równań przekształconych (1) i (2) oraz (3). Niezależnie jednak od tego w r. 1916 J. Zawidzki podjął próbę dalszego przekształcenia osi współrzędnych i zastosował t. zw. czasy zredukowane. W tym celu obrał on za jednostkę czas $t_{1/2}$ potrzebny do tego, aby połowa substratów reakcji uległa przemianie. Wówczas dowolny inny odcinek czasu t przedstawiony będzie w tem nowem przekształceniu jako stosunek:

$$\tau = \frac{t}{t_{1/2}}.$$

Podobne przekształcenie upraszcza jeszcze bardziej równania kinetyczne, mianowicie, mając po scałkowaniu dwa wyrażenia (porów. równ. 3):

$$t = \frac{1}{ka^q} f(x')$$

oraz

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka^q} f(0.5),$$

otrzymujemy:

$$\tau = \frac{f(x')}{f(0.5)}$$

lub też:

$$\tau = cf(x'),$$

gdzie c jest wartością liczbową, którą znajdziemy, podstawiając do wyrazu $f(x')$ wartość 0.5 na miejsce x' .

W zacytowanej pracy J. Zawidzki przytoczył tablicę wartości czasów τ , w których tworzą się określone ilości x' produktów reakcji w przypadku, gdy przebieg przemiany zachodzi według trzech równań najprostszych:

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

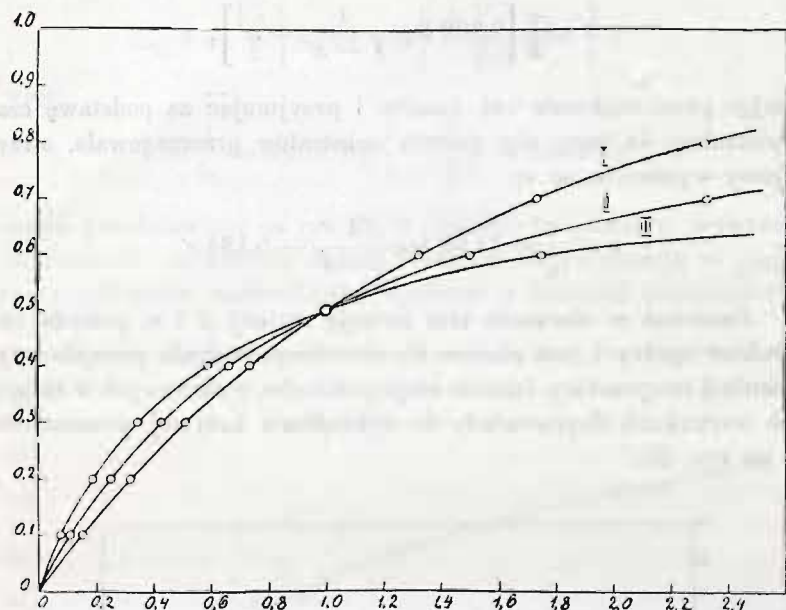
$$\frac{dx'}{dt} = k'(1 - x')^2,$$

$$\frac{dx'}{dt} = k(1 - x')^3$$

Tablica 58.

| x' | τ_1 | τ_2 | τ_3 |
|------|----------|----------|----------|
| 0.1 | 0.1521 | 0.1111 | 0.0782 |
| 0.2 | 0.3219 | 0.2499 | 0.1875 |
| 0.3 | 0.5146 | 0.4285 | 0.3469 |
| 0.4 | 0.7367 | 0.6665 | 0.5927 |
| 0.5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 0.6 | 1.322 | 1.500 | 1.75 |
| 0.7 | 1.737 | 2.333 | 3.37 |
| 0.8 | 2.323 | 4.00 | 8.00 |
| 0.9 | 3.321 | 9.00 | 33.00 |

Autor podał również krzywe (rys. 27), odniesione do osi odpowiednio przekształconych. Jednakże w wyniku ogólnym autor zaostrzył ówczesne swe wywody w uwagę następującą: „Krzywe, wyrażające przebieg reakcji, odniesione do osi zredukowanych, przecinają się we wspólnym punkcie ($x = 0.5$ i $\tau = 1$), i dlatego różnią się między sobą znacznie mniej, aniżeli krzywe, odniesione do osi czasu niezredukowanego. Wobec tego wprowadzenie do kinetyki



Rys. 27.

chemicznej „zredukowanych czasów“ nie przedstawia metodycznie żadnych korzyści¹⁾.

Jednakże opracowując teoretycznie wyniki badań własnych, wykonanych wspólnie z p. W. Wyczałkowską²⁾ i J. G. Zawidzkim³⁾, autor wrócił ponownie do koncepcji „zredukowanych czasów“. Mianowicie, badania nad hydrolizą kwasu bromobursztynowego doprowadziły J. Zawidzkiego i W. Wyczałkowską do stwierdzenia, że reakcja ta zachodzi według równania kinetycznego:

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

Po scałkowaniu i wprowadzeniu stężeń ułamkowych $x' = \frac{x}{a}$, otrzymuje się równanie:

¹⁾ J. Zawidzki. Bull. intern. de l'Acad. Polonaise A. **1916**, 357.

²⁾ J. Zawidzki i W. Wyczałkowska. Bull. int. d. l'Acad. Pol. **1928**, 293.

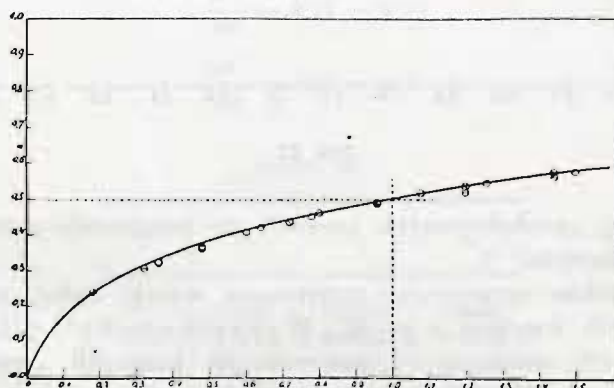
³⁾ J. Zawidzki i J. G. Zawidzki. Z. physik. Chem. **137**, 72, (1928).

$$t = \frac{a}{k} \left[2,302 \log \frac{1}{1-x'} - x' \right],$$

stosując przekształcenie osi czasów i przyjmując za podstawę czas $t_{1/2}$ potrzebny do tego, aby połowa substratów przereagowała, otrzymujemy wyrażenie na τ :

$$\tau = \frac{t}{t_{1/2}} = 11,93 \log \frac{1}{1-x'} - 5,184 x'.$$

Ponieważ w równaniu tem znikają wyrazy k i a , posiada ono charakter ogólny i jest słuszne dla dowolnego stężenia początkowego i dowolnej temperatury. Istotnie serie pomiarów, wykonanych w zmienionych warunkach doprowadziły do wykreślenia krzywej, przedstawionej na rys. 28.



Rys. 28.

W podobny sposób przedstawione zostały wyniki badań Zawidzkiego ojca i syna.

Zbadali oni kinetyczny przebieg reakcji hydrolizy kwasu α -bromo propionowego, stwierdzając, że przebieg ten może być wyrażony najlepiej równaniem:

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

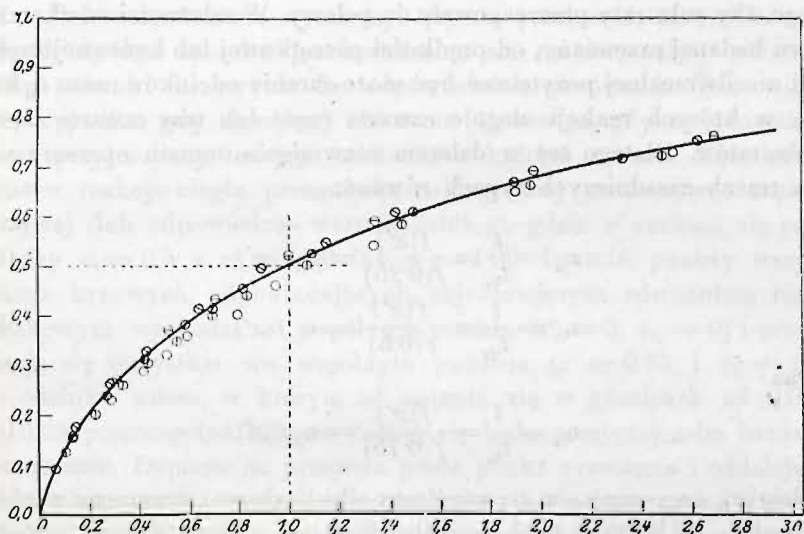
Po scałkowaniu i wprowadzeniu stężeń ułamkowych otrzymuje się równanie:

$$t = \frac{\sqrt{a}}{k} \left\{ 2,302 \log \frac{1 + \sqrt{x'}}{1 - \sqrt{x'}} 2 \sqrt{x'} \right\}$$

a więc:

$$\tau = \frac{t}{t_{1/2}} = 6,634 \log \frac{1 + \sqrt{x'}}{1 - \sqrt{x'}} - 5,764 \sqrt{x'}$$

Krzywa przedstawiona na rys. 29, wykazuje, że pomiary, wykonane w warunkach zmiennych stężeń i temperatur wykazują w pierwszym przybliżeniu zadawalającą zgodność z liczbami teoretycznymi.



Rys. 29.

Obydwa zacytowane przykłady stosowania równań o przekształconych osiach stężeń i czasów ukazały się drukiem po śmierci J. Zawidzkiego. Redagowanie tych części obliczeń wykonane było przez J. Zawidzkiego bez udziału jego współpracowników, nikt więc ze współpracujących, ani też nikt z bliskich kolegów, z którymi prof. Zawidzki często dzielił się wrażeniami z dokonanych prac lub obliczeń, nie wiedział do chwili ukazania się obu prac o dokonanym powrocie do metody redukowania osi czasów i posilkowania się nią celem stwierdzenia słuszności użytego równania kinetycznego. Staranne poszukiwania notatek nie wykryły istnienia szkicu pracy o charakterze ogólniejszym, w którymby

rozwinięta została konsekwentnie w zastosowaniu do badań kinetycznych metoda jednoczesnego redukowania osi stężeń i czasów.

Mimo to wydaje się niemal niewątpliwe, że J. Zawidzki poddał rewizji pogląd wypowiedziany w r. 1916 i przestał oceniać ujemnie znaczenie równań kinetycznych o przekształconej osi czasów.

Rozdziały dalsze mają na celu wykończenie tego, co zainicjował J. Zawidzki, a czego śmierć nie dała mu doprowadzić do końca.

2. Dalsze rozwinięcie przekształconych równań J. Zawidzkiego ¹⁾. Dla celów praktycznych niezawsze jest wskazane przyjmować za jednostkę w przekształceniu osi czasów czas potrzebny do tego, aby substraty przereagowały do połowy. W zależności od charakteru badanej przemiany, od prędkości początkowej lub końcowej reakcji nieodwracalnej pożyteczne być może obranie odcinków czasu $t_{1/4}$ lub $t_{3/4}$, w których reakcji ulegnie czwarta część lub trzy czwarte ilości substratów. Dlatego też w dalszym rozwinięciu tematu oprzemy się na trzech zasadniczych typach równań:

$$\tau_{1/4} = \frac{t}{t_{1/4}} = \frac{f(x')}{f(0.25)} = c_{1/4} f(x'), \quad (4)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{t}{t_{1/2}} = \frac{f(x')}{f(0.5)} = c_{1/2} f(x') \quad (5)$$

oraz

$$\tau_{3/4} = \frac{t}{t_{3/4}} = \frac{f(x')}{f(0.75)} = c_{3/4} f(x'). \quad (6)$$

gdzie $c_{1/4}$, $c_{1/2}$ oraz $c_{3/4}$ są to współczynniki liczbowe, otrzymane w obliczeniach, w których w wyrażeniu $f(x')$ na x' podstawione zostały wartości 0.25, 0.5 lub 0.75. We wszystkich przypadkach c równa się odwrotności otrzymanej wartości, a więc np.: $c_{1/2} = \frac{1}{f(0.5)}$.

Ponieważ w równaniach zredukowanych (4), (5) i (6) znikają zupełnie wszystkie wartości, charakteryzujące indywidualnie poszczególne przemiany chemiczne danego typu, a więc wartości stałych prędkości k i stężeń początkowych a , zatem, znając postać równania kinetycznego i nadając mu po scałkowaniu postać (4), (5) lub (6), wykreślamy zasadnicze trzy krzywe, odpowiadające tym trzem równaniom, względnie układamy trzy tablice, w których podane są war-

¹⁾ Po śmierci autora W. Świętosławski i J. G. Zawidzki opracowali w bardziej ogólnej formie metodę stosowania w kinetyce chemicznej ułamkowych stężeń i czasów (Roczn. Chem. 9, 246, (1929).

tości τ i x' . Krzywe te lub tablice służyć będą następnie za podstawę do porównywania z nimi przebiegu krzywych lub charakteru zmienności τ i x' , oznaczonych bezpośrednio z doświadczenia. Serje zaś doświadczeń powinny być wykonane w różnych temperaturach i z różnymi stężeniami początkowymi. Wynik porównań naszych zależy będzie od następujących kilku warunków: 1) od dokładności, z jaką doświadczalnie poznane będą czasy, w których reakcji ulegnie $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ lub $\frac{3}{4}$ ilości użytych substratów; 2) od miejsca na krzywej, w którym porównywać będziemy wyniki doświadczeń z krzywą teoretyczną.

Proste rozważanie wystarczy, aby się przekonać, że w zależności od użytego sposobu przekształcenia osi czasów, należy obierać różne odcinki krzywych do odpowiednich porównań. Tak więc w przypadku, gdy stosujemy równanie (4), a więc, gdy za jednostkę czasu przyjmujemy ten jego odcinek, w którym czwarta część substratów reakcji uległa przemianom, najdogodniej porównywać części krzywej (lub odpowiednie wartości tablicy), gdzie x' zmienia się pomiędzy $x' = 0.5$ a $x' = 0.90$ lub $x' = 1.00$. Istotnie, punkty wszystkich krzywych, odpowiadających najróżniejszym równaniom różniczkowym wychodzą ze wspólnego punktu ($x' = 0$, $\tau_{1/4} = 0$) i przecinają się wszystkie we wspólnym punkcie ($x' = 0.25$ i $\tau_{1/4} = 1$), na odcinku zatem, w którym x' zmienia się w granicach od 0.00 do 0.25 poszczególne krzywe różnić się będą pomiędzy sobą bardzo nieznacznie. Dopiero po przejściu przez punkt przecięcia i oddalając się od niego zauważymy znaczne rozechodzenie się krzywych i w tym obrębie właśnie należy porównywać kształt krzywej teoretycznej z kształtem krzywej doświadczalnej.

To samo powiedzieć trzeba o przekształceniach, w których za podstawę użyty został odcinek czasu $\tau_{1/4} = 1$. W tym przypadku nie należy porównywać ze sobą części krzywych, w których x' różni się mało od zera lub od 0.5, przeciwnie należy obrać te ich części, w których wartość x' różni się nieznacznie od $x' = 0.25$, lub inne, w których x' leży poza wartością 0.5, a więc najlepiej obszar stężeń ułamkowych w granicach 0.75 do 1.00. Wreszcie, przyjmując za jednostkę czas $t_{1/4}$, najlepiej jest porównywać wyniki doświadczeń z krzywymi teoretycznymi w granicach stężeń zbliżonych do połowy wartości $x' = 0.75$, a więc np. w granicach $x' = 0.30$ do $x' = 0.40$.

Poza tem oczywiście porównanie wyników, otrzymanych w serji doświadczeń, w których zarówno stężenia początkowe a jak

i temperatury zmieniane były w możliwie szerokich granicach, doprowadzić powinno do wykreślenia jednej wspólnej krzywej przebiegu, odpowiadającej jednemu z typów równań (4), (5) lub (6).

Nie potrzebujemy chyba dodawać, że takie postawienie sprawy upraszcza niesłuchanie metodykę badań, sprowadza bowiem zagadnienie do dwóch następujących czynności.

W ogólnem równaniu różniczkowem:

$$\frac{dx}{dt} = k(1 - x)^{\pm n} x^{\pm p} \quad (7)$$

naależy wstawić różne wartości na n i p oraz po scałkowaniu otrzymanych równań doprowadzić je do postaci równań (4), (5) i (6), a następnie trzeba bądźto wykreślić krzywe (τ, x') dla różnych n i p oraz trzech wartości $\tau(\tau_{1/4}, \tau_{1/2}, \tau_{3/4})$, bądź też ułożyć odpowiednie tablice, zawierające kolumny wartości τ i x' . Materiał ten służyć będzie raz na zawsze za podstawę teoretyczną do dalszych badań doświadczalnych.

W dalszej części pracy naszej podajemy kilkanaście takich obliczeń. Posługiwaliśmy się przytem równaniami kinetycznymi, zaczerpniętymi z prac J. Zawidzkiego; wybraliśmy kilka prostszych z nich, dla których przeważnie znaleziono przykłady w kinetycznych badaniach doświadczalnych.

3. Równania różniczkowe kinetyki klasycznej. W kinetyce klasycznej, a więc w przypadkach, w których przebieg reakcji znajduje lub może znaleźć uzasadnienie teoretyczne w kinetycznej teorii materji, spotykamy się jedynie z równaniami typu ogólnego:

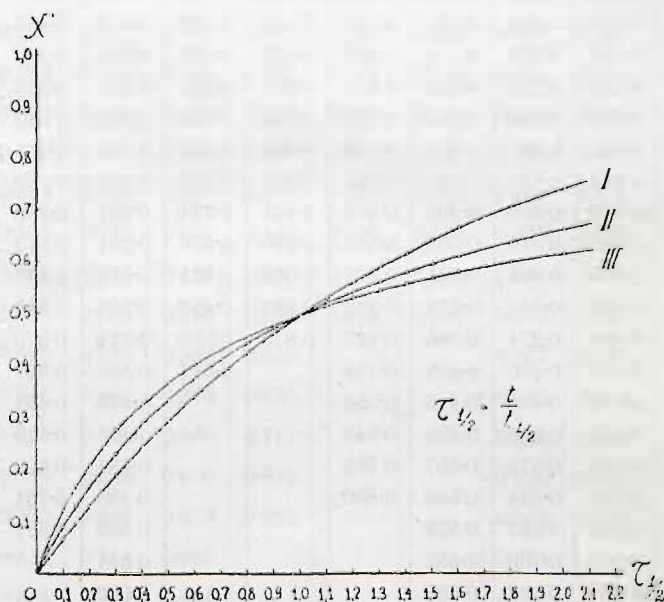
$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n.$$

Przytaczamy niżej obliczenia dla trzech wartości wykładnika potęgi $n = 1$; $n = 2$; $n = 3$.

| Równanie różniczkowe | Równanie po scałkowaniu | Równania zredukowane po wprowadzeniu $x' = \frac{x}{a}$ |
|------------------------------|--|---|
| 1 $\frac{dx}{dt} = k(a - x)$ | $k = \frac{1}{t} \cdot 2.302 \log \frac{a}{a - x}$ | $\left\{ \begin{array}{l} \tau_{1/4} = 8.007 \log \frac{1}{1 - x'} \\ \tau_{1/2} = 3.322 \log \frac{1}{1 - x'} \\ \tau_{3/4} = 1.661 \log \frac{1}{1 - x'} \end{array} \right.$ |

| Równanie różniczkowe | Równanie po scałkowaniu | Równania zredukowane po wprowadzeniu $x' = \frac{x}{a}$ |
|--------------------------------|---|--|
| II $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$ | $k = \frac{1}{ta} \cdot \frac{x}{a-x}$ | $\begin{cases} \tau_{1/4} = 3 \frac{x'}{1-x'} \\ \tau_{1/2} = \frac{x'}{1-x'} \\ \tau_{3/4} = \frac{0.3333 x'}{1-x'} \end{cases}$ |
| III $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$ | $k = \frac{1}{2ta^2} \cdot \frac{x(2a-x)}{(a-x)^2}$ | $\begin{cases} \tau_{1/4} = \frac{1.286 x' (2-x')}{(1-x')^2} \\ \tau_{1/2} = \frac{0.3333 x' (2-x')}{(1-x')^2} \\ \tau_{3/4} = \frac{0.06668 x' (2-x')}{(1-x')^2} \end{cases}$ |

Na podstawie tych równań obliczone zostały wartości x' , odpowiadające różnym τ (kol. I, II, III tablic 59, 60, 61) oraz wykreślono odpowiednie krzywe (rys. 30 i 31).



Rys. 30.

Tablica 59.

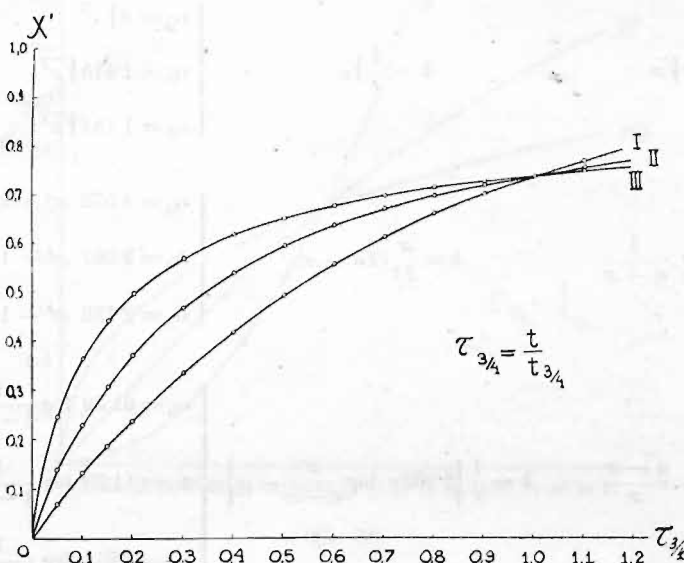
| $\frac{t}{t_0} = \frac{t}{t_0}$ | $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ | $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$ | $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$ | $\frac{dx}{dt} = k\sqrt{a-x}$ | $\frac{dx}{dt} = k\sqrt{x}$ | $\frac{dx}{dt} = k\frac{1}{a-x}$ | $\frac{dx}{dt} = k\frac{a-x}{x}$ | $\frac{dx}{dt} = k\frac{1}{\sqrt{x}}$ | $\frac{dx}{dt} = k\sqrt{x(a-x)}$ |
|---------------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| t/t_0 | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX |
| 0.05 | 0.019 | 0.017 | 0.020 | 0.013 | 0.001 | 0.010 | 0.058 | 0.032 | 0.0014 |
| 0.10 | 0.032 | 0.033 | 0.037 | 0.026 | 0.004 | 0.021 | 0.083 | 0.054 | 0.004 |
| 0.15 | 0.044 | 0.050 | 0.054 | 0.039 | 0.007 | 0.033 | 0.101 | 0.072 | 0.008 |
| 0.20 | 0.057 | 0.063 | 0.070 | 0.052 | 0.012 | 0.044 | 0.116 | 0.086 | 0.013 |
| 0.30 | 0.084 | 0.092 | 0.100 | 0.078 | 0.025 | 0.068 | 0.142 | 0.112 | 0.027 |
| 0.40 | 0.109 | 0.118 | 0.128 | 0.104 | 0.041 | 0.092 | 0.163 | 0.136 | 0.046 |
| 0.50 | 0.134 | 0.142 | 0.152 | 0.129 | 0.063 | 0.116 | 0.182 | 0.157 | 0.071 |
| 0.60 | 0.158 | 0.166 | 0.174 | 0.153 | 0.090 | 0.141 | 0.198 | 0.178 | 0.102 |
| 0.70 | 0.183 | 0.189 | 0.195 | 0.178 | 0.122 | 0.166 | 0.213 | 0.197 | 0.135 |
| 0.80 | 0.206 | 0.209 | 0.214 | 0.203 | 0.160 | 0.193 | 0.226 | 0.215 | 0.171 |
| 0.90 | 0.229 | 0.230 | 0.232 | 0.226 | 0.203 | 0.221 | 0.239 | 0.233 | 0.210 |
| 1.00 | 0.250 | 0.250 | 0.250 | 0.250 | 0.250 | 0.250 | 0.250 | 0.250 | 0.250 |
| 1.10 | 0.271 | 0.266 | 0.266 | 0.273 | 0.303 | 0.280 | 0.261 | 0.267 | 0.296 |
| 1.20 | 0.292 | 0.284 | 0.281 | 0.296 | 0.361 | 0.311 | 0.272 | 0.282 | 0.336 |
| 1.30 | 0.312 | 0.302 | 0.295 | 0.318 | 0.422 | 0.344 | 0.281 | 0.298 | 0.377 |
| 1.40 | 0.332 | 0.318 | 0.308 | 0.340 | 0.490 | 0.376 | 0.291 | 0.313 | 0.418 |
| 1.50 | 0.350 | 0.334 | 0.321 | 0.361 | 0.562 | 0.413 | 0.299 | 0.327 | 0.460 |
| 1.60 | 0.370 | 0.348 | 0.333 | 0.382 | 0.639 | 0.452 | 0.308 | 0.342 | 0.498 |
| 1.80 | 0.405 | 0.374 | 0.355 | 0.423 | 0.810 | 0.539 | 0.324 | 0.370 | 0.574 |
| 2.00 | 0.438 | 0.400 | 0.375 | 0.464 | | 0.647 | 0.339 | 0.397 | 0.639 |
| 2.50 | 0.513 | 0.454 | 0.416 | 0.558 | | | 0.373 | 0.461 | 0.774 |
| 3.00 | 0.578 | 0.500 | 0.452 | 0.642 | | | 0.403 | 0.519 | 0.862 |
| 4.00 | 0.683 | 0.572 | 0.507 | 0.785 | | | 0.454 | 0.629 | |
| 5.00 | 0.762 | 0.624 | 0.548 | 0.890 | | | 0.495 | 0.731 | |
| 6.00 | 0.822 | 0.667 | 0.579 | | | | 0.529 | 0.827 | |
| 7.00 | 0.866 | 0.700 | 0.607 | | | | 0.561 | | |
| 8.00 | 0.899 | 0.727 | 0.629 | | | | 0.589 | | |
| 9.00 | | 0.750 | 0.646 | | | | 0.615 | | |
| 10.00 | | 0.777 | | | | | 0.638 | | |
| 12.00 | | 0.800 | | | | | | | |

Tablica 60.

| $\frac{t}{t_{1/2}} = \frac{t}{t_{1/2}}$ | $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ | $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$ | $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$ | $\frac{dx}{dt} = k\sqrt{a-x}$ | $\frac{dx}{dt} = k\sqrt{x}$ | $\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{1}{a-x}$ | $\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{a-x}{x}$ | $\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{1}{\sqrt{x}}$ | $\frac{dx}{dt} = k\sqrt{x(a-x)}$ |
|---|--------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---|---|--|----------------------------------|
| $t/t_{1/2}$ | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX |
| 0.05 | 0.032 | 0.050 | 0.068 | 0.029 | 0.0037 | 0.019 | 0.133 | 0.068 | 0.004 |
| 0.10 | 0.065 | 0.089 | 0.122 | 0.057 | 0.0086 | 0.038 | 0.186 | 0.110 | 0.010 |
| 0.15 | 0.096 | 0.130 | 0.170 | 0.085 | 0.015 | 0.058 | 0.224 | 0.142 | 0.018 |
| 0.20 | 0.129 | 0.166 | 0.208 | 0.113 | 0.023 | 0.078 | 0.253 | 0.170 | 0.030 |
| 0.30 | 0.188 | 0.230 | 0.276 | 0.167 | 0.045 | 0.119 | 0.303 | 0.223 | 0.068 |
| 0.40 | 0.243 | 0.287 | 0.325 | 0.220 | 0.079 | 0.161 | 0.344 | 0.271 | 0.113 |
| 0.50 | 0.292 | 0.332 | 0.366 | 0.272 | 0.126 | 0.209 | 0.378 | 0.316 | 0.171 |
| 0.60 | 0.340 | 0.375 | 0.402 | 0.320 | 0.180 | 0.259 | 0.407 | 0.356 | 0.234 |
| 0.70 | 0.384 | 0.412 | 0.432 | 0.368 | 0.246 | 0.310 | 0.434 | 0.394 | 0.302 |
| 0.80 | 0.426 | 0.445 | 0.457 | 0.414 | 0.320 | 0.366 | 0.458 | 0.432 | 0.367 |
| 0.90 | 0.464 | 0.474 | 0.479 | 0.457 | 0.405 | 0.427 | 0.480 | 0.466 | 0.434 |
| 1.0 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| 1.10 | 0.533 | 0.524 | 0.517 | 0.540 | 0.606 | 0.581 | 0.518 | 0.533 | 0.560 |
| 1.20 | 0.564 | 0.545 | 0.533 | 0.580 | 0.719 | 0.684 | 0.535 | 0.564 | 0.615 |
| 1.30 | 0.593 | 0.565 | 0.548 | 0.616 | 0.845 | 0.837 | 0.552 | 0.596 | 0.666 |
| 1.40 | 0.620 | 0.583 | 0.562 | 0.652 | | | 0.567 | 0.626 | 0.712 |
| 1.50 | 0.646 | 0.600 | 0.574 | 0.685 | | | 0.582 | 0.656 | 0.753 |
| 1.60 | 0.670 | 0.615 | 0.585 | 0.717 | | | 0.595 | 0.684 | 0.788 |
| 1.80 | 0.713 | 0.644 | 0.605 | 0.777 | | | 0.620 | 0.741 | 0.846 |
| 2.00 | 0.750 | 0.668 | 0.622 | 0.829 | | | 0.642 | 0.794 | 0.890 |
| 2.50 | 0.824 | 0.714 | 0.657 | | | | 0.691 | | |
| 3.00 | 0.876 | 0.750 | 0.684 | | | | 0.729 | | |
| 4.00 | | 0.800 | 0.730 | | | | 0.791 | | |
| 5.00 | | 0.836 | 0.766 | | | | 0.836 | | |

Tablica 61.

| $\tau_{3/4} = \frac{t}{t_{3/4}}$ $\tau_{3/4}$ | $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ x' I | $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$ x' II | $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$ x' III | $\frac{dx}{dt} = k\sqrt{a-x}$ x' IV | $\frac{dx}{dt} = k\sqrt{x}$ x' V | $\frac{dx}{dt} = k\frac{1}{a-x}$ x' VI | $\frac{dx}{dt} = k\frac{a-x}{x}$ x' VII | $\frac{dx}{dt} = k\frac{1}{\sqrt{x}}$ x' VIII | $\frac{dx}{dt} = k\sqrt{x(a-x)}$ x' IX |
|--|---------------------------------------|--|---|---|--|--|---|---|--|
| 0.05 | 0.069 | 0.139 | 0.247 | 0.049 | 0.005 | 0.024 | 0.234 | 0.105 | 0.008 |
| 0.10 | 0.132 | 0.230 | 0.365 | 0.097 | 0.012 | 0.048 | 0.317 | 0.162 | 0.0185 |
| 0.15 | 0.188 | 0.309 | 0.443 | 0.144 | 0.022 | 0.072 | 0.377 | 0.214 | 0.035 |
| 0.20 | 0.240 | 0.373 | 0.500 | 0.190 | 0.033 | 0.098 | 0.421 | 0.258 | 0.066 |
| 0.30 | 0.340 | 0.471 | 0.572 | 0.278 | 0.066 | 0.152 | 0.498 | 0.336 | 0.140 |
| 0.40 | 0.424 | 0.545 | 0.622 | 0.360 | 0.120 | 0.208 | 0.554 | 0.408 | 0.234 |
| 0.50 | 0.500 | 0.600 | 0.656 | 0.437 | 0.188 | 0.270 | 0.601 | 0.473 | 0.334 |
| 0.60 | 0.564 | 0.643 | 0.682 | 0.510 | 0.271 | 0.339 | 0.641 | 0.534 | 0.436 |
| 0.70 | 0.620 | 0.679 | 0.705 | 0.578 | 0.366 | 0.411 | 0.674 | 0.591 | 0.530 |
| 0.80 | 0.670 | 0.706 | 0.724 | 0.641 | 0.483 | 0.500 | 0.703 | 0.648 | 0.611 |
| 0.90 | 0.713 | 0.731 | 0.738 | 0.697 | 0.607 | 0.605 | 0.728 | 0.699 | 0.690 |
| 1.0 | 0.750 | 0.750 | 0.750 | 0.750 | 0.750 | 0.750 | 0.750 | 0.750 | 0.750 |
| 1.10 | 0.782 | 0.768 | 0.761 | 0.798 | | | 0.770 | 0.799 | 0.803 |
| 1.20 | 0.810 | 0.782 | 0.770 | 0.841 | | | 0.788 | 0.848 | 0.845 |
| 1.30 | 0.834 | 0.795 | 0.779 | 0.877 | | | 0.805 | 0.893 | 0.878 |
| 1.40 | 0.855 | 0.808 | 0.786 | | | | 0.820 | | |
| 1.50 | 0.875 | 0.818 | 0.793 | | | | 0.833 | | |
| 1.60 | 0.891 | 0.828 | 0.800 | | | | 0.845 | | |
| 1.80 | | 0.844 | 0.810 | | | | 0.866 | | |
| 2.00 | | 0.857 | 0.820 | | | | 0.885 | | |
| 2.50 | | 0.882 | 0.839 | | | | | | |
| 3.00 | | 0.900 | 0.853 | | | | | | |



Rys. 31.

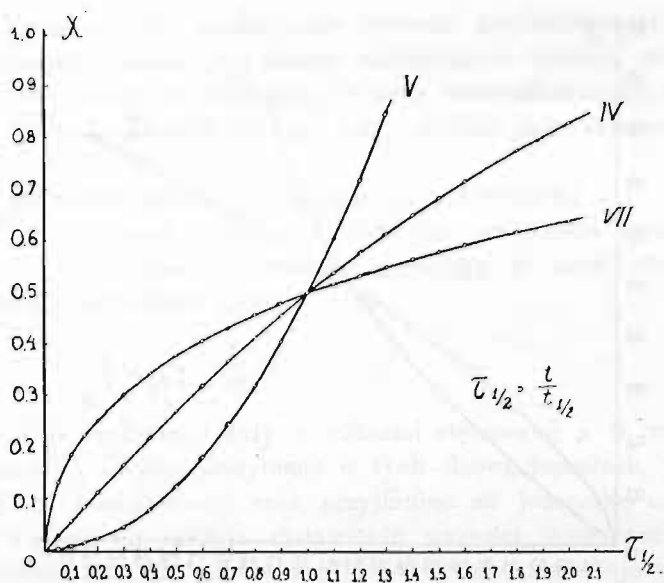
4. Równania różniczkowe o typie bardziej złożonym.

Z pośród różnego rodzaju równań kinetycznych, zatrzymaliśmy się na równaniach, według których ustalony został przebieg kinetyczny rozmaitych reakcji chemicznych, należących do typu t. zw. autokatalitycznych. Niżej przytaczamy tablicę równań przed ich scałkowaniem, po ich scałkowaniu oraz po wprowadzeniu stężeń ułamkowych i dokonaniu redukcji.

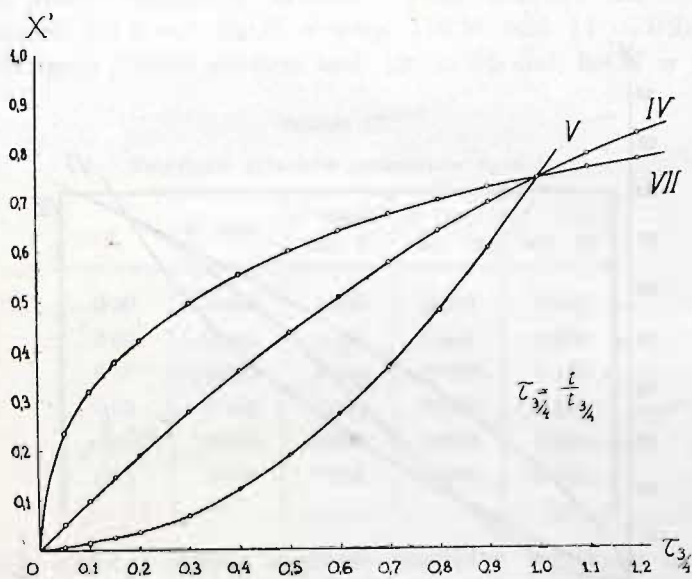
| | Równanie różniczkowe | Równanie po scałkowaniu | Równanie zredukowane |
|----|-------------------------------|---|--|
| IV | $\frac{dx}{dt} = k\sqrt{a-x}$ | $k = 2 \frac{\sqrt{a} - \sqrt{a-x}}{t}$ | $\begin{cases} \tau_{1/4} = 7.463 (1 - \sqrt{1-x'}) \\ \tau_{1/2} = 3.414 (1 - \sqrt{1-x'}) \\ \tau_{3/4} = 2 (1 - \sqrt{1-x'}) \end{cases}$ |

| | Równanie różniczkowe | Równanie po scałkowaniu | Równanie zredukowane |
|------|--|--|--|
| V | $\frac{dx}{dt} = k\sqrt{x}$ | $k = \frac{2}{t}\sqrt{x}$ | $\begin{cases} \tau_{1/4} = 2\sqrt{x'} \\ \tau_{1/2} = 1.415\sqrt{x'} \\ \tau_{3/4} = 1.154\sqrt{x'} \end{cases}$ |
| VI | $\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{1}{a-x}$ | $k = \frac{x}{2t}(2a-x)$ | $\begin{cases} \tau_{1/4} = 4.572 x' - 2.286 x'^2 \\ \tau_{1/2} = 2.667 x' - 1.3335 x'^2 \\ \tau_{3/4} = 2.133 x' - 1.0665 x'^2 \end{cases}$ |
| VII | $\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{a-x}{x}$ | $k = \frac{1}{t} \left\{ 2.302 a \log \frac{a}{a-x} - x \right\}$ | $\begin{cases} \tau_{1/4} = 61.39 \log \frac{1}{1-x'} - 26.67 x' \\ \tau_{1/2} = 11.93 \log \frac{1}{1-x'} - 5.184 x' \\ \tau_{3/4} = 3.614 \log \frac{1}{1-x'} - 1.570 x' \end{cases}$ |
| VIII | $\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{1}{\sqrt{x}}$ | $k = \frac{2}{3t}\sqrt{x^3}$ | $\begin{cases} \tau_{1/4} = 8\sqrt{x'^3} \\ \tau_{1/2} = 2.828\sqrt{x'^3} \\ \tau_{3/4} = 1.539\sqrt{x'^3} \end{cases}$ |
| IX | $\frac{dx}{dt} = k\sqrt{x(a-x)}$ | $k = \frac{1}{t\sqrt{a}} \cdot 2.302 \log \frac{\sqrt{a} + \sqrt{x}}{\sqrt{a} - \sqrt{x}}$ | $\begin{cases} \tau_{1/4} = 2.096 \log \frac{1 + \sqrt{x'}}{1 - \sqrt{x'}} \\ \tau_{1/2} = 1.306 \log \frac{1 + \sqrt{x'}}{1 - \sqrt{x'}} \\ \tau_{3/4} = 0.8744 \log \frac{1 + \sqrt{x'}}{1 - \sqrt{x'}} \end{cases}$ |

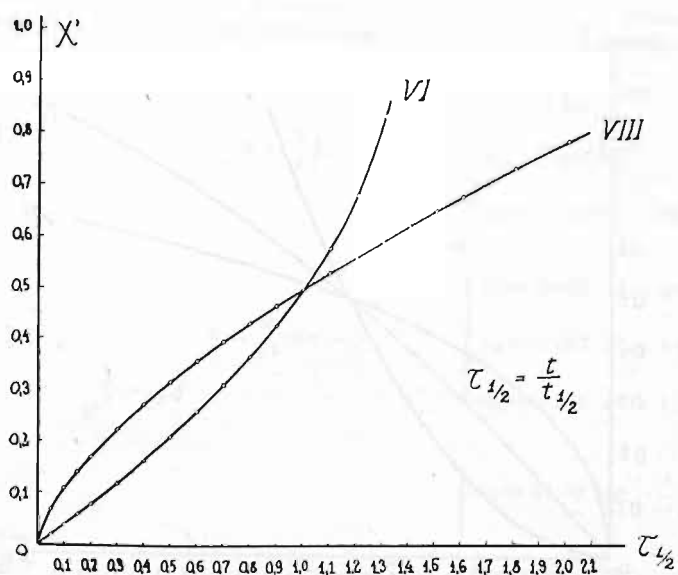
Na podstawie tych równań obliczono wartości x' , odpowiadające różnym wartościom τ (kolumny IV do IX tablic 59, 60, 61) oraz wykreślono krzywe (rys. 32, 33, 34 i 35).



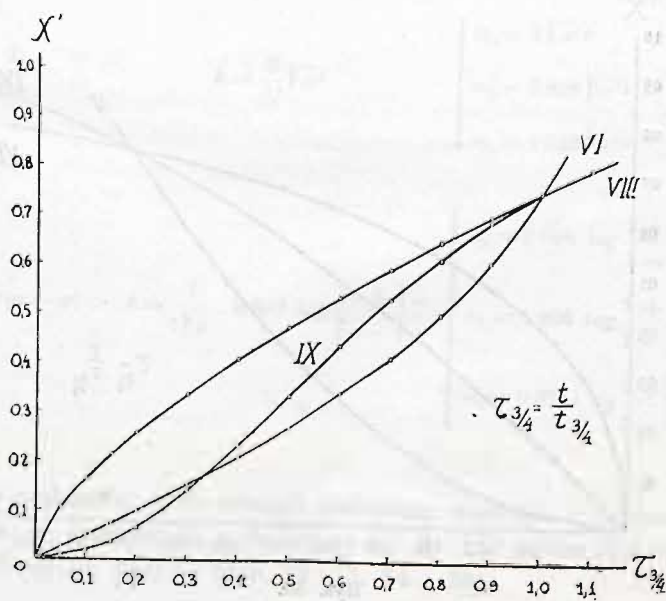
Rys. 32.



Rys. 33.



Rys. 34.



Rys. 35.

5. Zastosowanie praktyczne równań zredukowanych. Niżej przytaczamy kilka przykładów zastosowania równań zredukowanych. Przykłady te czerpiemy z prac doświadczalnych, wykonanych przez J. Zawidzkiego przy udziale jego współpracowników.

I. *Równanie pierwszego stopnia.* J. Zawidzki i T. Witkowski¹⁾ wykonali pomiary prędkości zmydiania cyjanków potasowców wykazując, że reakcja przebiega w myśl równania kinetycznego pierwszego stopnia:

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

Badania wykonane były z różnymi stężeniami i w różnych temperaturach. Liczby, otrzymane w tych doświadczeniach, przeliczyliśmy na zredukowany czas, przyjmując za jednostkę odcinek $t_{3/4} = 1$. Tablica 62 zawiera zestawienie wartości teoretycznych x' oraz znalezionych dla czasów zredukowanych τ , zmieniających się w granicach 0.30 do 0.80.

Materiał liczbowy został zaczerpnięty z tablic 6, 11 i 19 cytowanej pracy. Tablica 6 zawiera wyniki liczbowe doświadczeń wykonanych z 1.0 mol. NaCN w temp. 110.5°, tabl. 11 — 0.25 mol. NaCN w temp. 110.5°, wreszcie tabl. 19 — 0.5 mol. LiCN w temp. 120.6°.

Tablica 62.

Zmydianie cyjanków potasowców $t_{3/4} = 1$.

| τ | x' (teor.) | x' (znal.) tabl. 6 | x' (znal.) tabl. 11 | x' (znal.) tabl. 19 |
|--------|--------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0.30 | 0.340 | 0.336 | 0.333 | 0.320 |
| 0.40 | 0.424 | 0.425 | 0.431 | 0.412 |
| 0.50 | 0.500 | 0.498 | 0.507 | 0.490 |
| 0.60 | 0.564 | 0.562 | 0.568 | 0.563 |
| 0.70 | 0.620 | 0.615 | 0.620 | 0.623 |
| 0.80 | 0.670 | 0.665 | 0.670 | 0.672 |

Jak widać z tablicy zgodność pomiędzy wynikami obliczeń i wartościami oznaczonymi doświadczalnie jest bardzo dobra. Aby

¹⁾ J. Zawidzki i T. Witkowski. Roczniki Chem. 5, 515, (1925).

się przekonać, że inne równania różniczkowe dają na x' wartości znacznie odbiegające od liczb, podanych w kolumnie drugiej (x' teor.), przytaczamy wartości x' dla czasu $\tau = 0.40$, obliczone dla szeregu innych równań kinetycznych.

| Równanie kinetyczne | x' dla $\tau = 0.40$; $t_{3/4} = 1$ |
|---|--|
| II $\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2$ | 0.545 |
| III $\frac{dx}{dt} = k(a - x)^3$ | 0.622 |
| IV $\frac{dx}{dt} = k\sqrt{a - x}$ | 0.360 |
| V $\frac{dx}{dt} = k\sqrt{x}$ | 0.120 |
| VI $\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{1}{a - x}$ | 0.203 |
| VII $\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{a - x}{x}$ | 0.554 |
| VIII $\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{1}{\sqrt{x}}$ | 0.408 |
| IX $\frac{dx}{dt} = k\sqrt{x(a - x)}$ | 0.234 |

Przytoczone wartości x' różnią się znacznie od obliczonej $x' = 0.424$ dla równania pierwszego stopnia, a liczby znalezione doświadczalnie 0.425, 0.431, 0.412 (porównaj poprzednią tablicę) różnią się nieznacznie od wartości teoretycznej.

Wątpliwość może się nasuwać jedynie w stosunku do równania VIII. O ile jednak rozpatrzymy wartości liczbowe x' dla równań VIII i I wraz ze zmianą τ , to zauważymy wyraźną rozbieżność w punktach np. $\tau = 0.80$ mianowicie, $x' = 0.670$ (dla równ. 1), gdy $x' = 0.648$ dla równania VIII i t. d. Rozbieżność ta pozwala usunąć wątpliwości w wyborze równania różniczkowego, odpowiadającego przebiegom przemiany badanej.

II. *Równanie bardziej złożone.* Jako drugi przykład liczbowy podajemy w tabl. 63 obliczenia danych doświadczalnych, zaczerpniętych z pracy Zawidzkiego i Zaykowskiego¹⁾: „O zmy-

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

dlaniu metylo-siarczanu potasowego⁴. Przeliczono dane zawarte w tablicach 5-ej, (0.5 mol. CH_3KSO_4 w temp. 115°), 6-ej (1 mol. CH_3KSO_4 w temp. 115°) i 8-ej (2 mol. CH_3KSO_4 w temp. 115°) wspomnianej pracy.

Tablica 35.

Zmydlenie metylo-siarczanu potasowego.

$$\text{Równanie kinetyczne IX: } \frac{dx}{dt} = k\sqrt{x(a-x)}.$$

$$t_{1/4} = \frac{t}{t_{1/4}}$$

$$t_{1/2} = \frac{t}{t_{1/2}}$$

$$t_{3/4} = \frac{t}{t_{3/4}}$$

| τ | x' teor. | x' tabl. 5 | x' tabl. 6 | x' tabl. 8 | x' teor. | x' tabl. 5 | x' tabl. 6 | x' tabl. 8 | x' teor. | x' tabl. 5 | x' tabl. 6 | x' tabl. 8 |
|--------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 0.05 | 0.0014 | 0.004 | 0.002 | 0.002 | 0.004 | 0.008 | 0.004 | 0.004 | 0.008 | 0.011 | 0.007 | 0.008 |
| 0.10 | 0.004 | 0.009 | 0.005 | 0.004 | 0.010 | 0.016 | 0.011 | 0.010 | 0.0185 | 0.024 | 0.020 | 0.019 |
| 0.15 | 0.008 | 0.014 | 0.010 | 0.008 | 0.018 | 0.024 | 0.021 | 0.019 | 0.035 | 0.046 | 0.039 | 0.033 |
| 0.20 | 0.013 | 0.019 | 0.015 | 0.013 | 0.030 | 0.039 | 0.034 | 0.030 | 0.066 | 0.076 | 0.065 | 0.055 |
| 0.30 | 0.027 | 0.033 | 0.031 | 0.026 | 0.068 | 0.080 | 0.067 | 0.059 | 0.140 | 0.147 | 0.136 | 0.127 |
| 0.40 | 0.046 | 0.054 | 0.049 | 0.044 | 0.113 | 0.128 | 0.114 | 0.103 | 0.234 | 0.237 | 0.225 | 0.222 |
| 0.50 | 0.071 | 0.081 | 0.073 | 0.066 | 0.171 | 0.182 | 0.173 | 0.165 | 0.334 | 0.334 | 0.316 | 0.317 |
| 0.60 | 0.102 | 0.109 | 0.102 | 0.093 | 0.234 | 0.243 | 0.234 | 0.228 | 0.436 | 0.430 | 0.413 | 0.423 |
| 0.70 | 0.135 | 0.141 | 0.138 | 0.128 | 0.302 | 0.310 | 0.295 | 0.290 | 0.530 | 0.524 | 0.515 | 0.522 |
| 0.80 | 0.171 | 0.175 | 0.174 | 0.168 | 0.367 | 0.379 | 0.364 | 0.360 | 0.611 | 0.606 | 0.608 | 0.607 |
| 0.90 | 0.210 | 0.211 | 0.210 | 0.209 | 0.434 | 0.442 | 0.431 | 0.432 | 0.690 | 0.686 | 0.683 | 0.684 |
| 1.00 | 0.250 | 0.250 | 0.250 | 0.247 | 0.500 | 0.503 | 0.499 | 0.500 | 0.750 | 0.750 | 0.749 | 0.751 |
| 1.10 | 0.296 | 0.290 | 0.288 | 0.286 | 0.560 | 0.564 | 0.565 | 0.565 | 0.803 | 0.805 | 0.809 | 0.795 |
| 1.20 | 0.336 | 0.331 | 0.330 | 0.328 | 0.615 | 0.620 | 0.626 | 0.622 | 0.845 | | 0.855 | |
| 1.30 | 0.377 | 0.375 | 0.371 | 0.374 | 0.666 | 0.677 | 0.677 | 0.672 | | | | |
| 1.40 | 0.418 | 0.413 | 0.412 | 0.419 | 0.712 | 0.720 | 0.719 | 0.720 | | | | |
| 1.50 | 0.460 | 0.454 | 0.456 | 0.463 | 0.753 | 0.762 | 0.766 | 0.758 | | | | |
| 1.60 | 0.498 | 0.492 | 0.497 | 0.507 | 0.788 | 0.800 | 0.806 | 0.788 | | | | |
| 1.80 | 0.574 | 0.560 | 0.578 | 0.588 | 0.846 | | 0.868 | | | | | |
| 2.00 | 0.639 | 0.631 | 0.651 | 0.654 | 0.890 | | | | | | | |
| 2.50 | 0.774 | 0.772 | 0.790 | 0.783 | | | | | | | | |
| 3.00 | 0.862 | | 0.886 | | | | | | | | | |

Zgodność liczb, jak wskazuje tablica, jest zadawalająca.

6. Wskazówki praktyczne wykonania badań kinetycznych. Stosowanie równań kinetycznych zredukowanych zarówno względem stężeń, jak i względem czasu ułatwia znacznie poszukiwanie typu równania kinetycznego, któreby najlepiej odpowiadało przebiegowi reakcji badanej. Niżej podajemy odpowiednie wskazówki postępowania.

Należy przede wszystkim wykonać kilka seryj pomiarów, w których zarówno stężenia początkowe substratów reakcji, jak również temperatury należy zmieniać w możliwie szerokich granicach. Następnie trzeba graficznie oznaczyć czasy, potrzebne do tego, by $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ i $\frac{3}{4}$ substratów uległo przemianie i opierając się na tych danych należy wykreślić krzywe zmiany stężenia substratów w czasach (zredukowanych).

Jeżeli nie zachodzą komplikacje przy przejściu od jednego stężenia do drugiego, lub od jednej temperatury do drugiej, otrzymane być powinny tylko trzy krzywe (dla trzech rozwiązań $\tau_{1/4}$, $\tau_{1/2}$, $\tau_{3/4}$), na których praktycznie leżeć powinny wszystkie punkty oznaczone doświadczalnie. Mówimy leżeć powinny praktycznie, to znaczy, zauważone odchylenia poszczególnych punktów po obu stronach krzywych nie powinny przekraczać granic błędów doświadczenia.

Na podstawie uzyskanych krzywych należy sporządzić tablicę wartości x' dla poszczególnych τ i otrzymaną kolumnę liczb należy porównać z tablicami wartości teoretycznych (tablice 59, 60 i 61). Jednocześnie trzeba porównać krzywe, odpowiadające poszczególnym równaniom kinetycznym z uzyskanymi z doświadczenia. Krzywa, przypominająca najbardziej swym kształtem krzywą przez nas wykreśloną oraz dane tablicy, najlepiej odpowiadające danym, uzyskanym z doświadczenia, wskażą, które z równań kinetycznych odpowiada najlepiej przebiegowi badanej przemiany chemicznej.

Gdyby żadna z krzywych i żadna serja danych liczbowych nie odpowiadała danym naszego doświadczenia, trzeba szukać innych równań różniczkowych i wykonać dla nich te przeliczenia, które wykonaliśmy wyżej dla wybranych przez nas przykładów.

Podczas dokonywania porównań należy mieć na względzie, że nie wszystkie trzy redukcje czasów są równocenne. Przeciwnie same doświadczenia powinny ujawnić, która z wartości $t_{1/4}$, $t_{1/2}$ lub $t_{3/4}$ ozna-

czona być może w doświadczeniu z największą dokładnością. Należy się posługiwać przede wszystkim temi liczbami, które eksperymentalnie oznaczone są najdokładniej. Samo porównanie odchyleń od kierunku krzywej dla serii pomiarów przekona nas o tem, które z przekształceń osi czasów przyjęte być powinno za najbardziej dokładne i pewne.

Spis autorów.

- | | |
|--|---|
| Abderhalden 172 | Harcourt 4, 5, 6, 8, 19, 28 |
| Abel 77 | Haymann 224 |
| Acree 88 | Henry 156, 157 |
| Ark 171 | Hirsch 18 |
| Arrhenius 74, 144, 145, 200. | van't Hoff 8, 9, 10, 11, 12, 16, 17, 19, |
| | 20, 26, 45, 46, 57, 69, 98, 160, 161, |
| | 169, 170, 175 |
| Baeyer 137 | Homberg 175 |
| Banthien 166 | Hood 7, 32, 160 |
| van Bemmelen 175 | Hudson 64 |
| Berthelot 4, 14, 55 | Hurter 220 |
| Berthollet 2, 19 | |
| Berzelius 13, 14, 70, 71 | Ikedo 175 |
| Birstein 51 | |
| Bodenstein 132, 135, 136, 200 | Jorissen 175 |
| Boguski 4, 7, 220, 221 | |
| Braun 187 | Kajander 7 |
| Bredig 70, 74, 86 | Keppeler 152 |
| Bruner 16, 207, 224 | Kessler 215 |
| Brunner 200, 222 | Knoblauch 56, 57, 59, 67 |
| Bunsen 71 | Koelichen 91 |
| | Koelker 172 |
| Centnerszwer 175 | Kremann 158, 194 |
| Clement 78, 79 | Kullgren 117 |
| Cohen 17 | Kurtenacker 125 |
| Collan 157 | Küster 62, 63 |
| Crafts 132 | |
| | Lachs 207 |
| Davy 175 | Lemoine 4, 5, 8, 9, 19, 34, 117, 118, 131 |
| Dawson 171, 181, 182 | Leslie 171 |
| Desormes 78, 79 | Linhart 128, 129 |
| Donaldson 121 | Loeb 119, 120, 122 |
| | Love 17 |
| Esson 4, 5, 6, 8, 19, 28 | Luther 51, 215, 217 |
| Ewan 168, 175, 176 | |
| | Mellor 17, 18 |
| Fink 135, 136 | Menszutkin 226 |
| Fleury 7 | Merz 148, 149, 150, 152 |
| Fourcroy 175 | Meyer 225 |
| Fraenkel 75 | Michaelis 172 |
| Friedel 132 | Mihr 166 |
| Fulhame 14 | Minding 18 |
| | Müller 142, 143 |
| Goldschmidt 88, 95, 96, 148, 149, 150, | Name 224 |
| 152, 154, 161, 162, 200 | Nernst 18, 222, 223 |
| Guldberg 4, 6, 8, 9, 55, 56, 59, 67, 220 | |

- Newton 2
Noyes 12, 31, 32, 88, 160, 221, 222
Oslan 161, 162
W. Ostwald 4, 6, 12, 15, 16, 17, 47, 49,
51, 68, 71, 73, 74, 76, 77, 78, 80, 84,
94, 96, 98, 101, 102, 109, 112, 156,
202, 203, 205, 209
Wo. Ostwald 120, 122
Péan de Saint Gilles 4, 55
Playfair 71
Powis 171, 181, 182
Ramberg 169
Raymann 117
Reicher 29, 209
Reinders 95, 96
Ringer 175
Robertson 120, 121, 122
Russel 175, 177, 178, 193
Scharff 175
Schenck 166
Schönheim 14, 169, 214
Schönflies 18
Schütz 144, 145, 190
Skrabal 200, 201
van de Stadt 183
Steel 169
Stern 86
Stieglitz 88
Sulz 117
Świetosławski 234
Sziłow 215, 217
Thiel 62
Tołłoczko 16, 224
Urech 7
Villiger 137
Waage 4, 6, 8, 9, 55, 56, 59, 67, 220
Wagner 116, 117
Walton 81, 82
Warder 28, 29
Wason 32, 160
Wenzel 1, 2
Wheatley 171
Whitney 221, 222
Wilbelmy 2, 3, 4, 6, 8, 19, 23, 24
Witkowski 245
Woker 78
Wyczalkowska 142, 231
J. Zawidzki 35, 49, 79, 84, 98, 101, 102,
109, 137, 142, 176, 228, 229, 230,
231, 232, 233, 234, 236, 245, 246
J. G. Zawidzki 137, 231, 234
Zaykowski 49, 109, 246
-

Skorowidz.

- Aceton, powstawanie z alkoholu acetono-izobutyłowego trzeciorzędowego 91, działanie na jod 171, 180
- Akceptor 216
- Aktor 215
- Aldehyd benzoesowy, kondensacja na benzoinę 86
- Aldehyd octowy, utlenianie tlenem na kwas octowy 168
- Alkohol acetono-izobutyłowy trzeciorzędowy, rozkład na aceton 91
- Aminoazobenzen. powstawanie z dwuazoaminobenzenu 95
- Arsenowodór, rozkład samorzutny 161
- Autokataliza 15, 98, prosta 101, 102, 104, złożona 101, 102, 103
- Benzoina, otrzymywanie przez kondensację aldehydu benzoesowego 86
- Birotacja cukru mlekowego 64
- Brom reakcja z kwasem fenylosulfocetowym 169, 170, przyłączanie do kwasu fumarowego 46
- Bromowodór, odszczepianie od kwasu dwubromobursztynowego 26
- Bursztynian dwuetyłowy, szybkość zmydiania 209
- Chloran potasu, reakcja z chlorkiem żelazawym i kwasem solnym 32, 160
- Chlorek cynowy, reakcja z chlorkiem żelazowym 31
- Chlorek rtęciowy, redukcja kwasem fosforowym 128
- Chlorek żelazawy, reakcja z chlorkiem potasu i kwasem solnym 32, 160
- Chlorek żelazawy, reakcja z chlorkiem cynawym 31
- Cukier gronowy, fermentacja pod wpływem drożdży 187
- Cukier mlekowy, birotacja 64
- Cukier trzcinowy, inwersja 3, 23, 117
- Cyjanki potasowców, szybkość zmydiania 245
- Dwuazoaminobenzen, przemiana w aminoazobenzen 95
- Dwutlenek siarki, utlenianie tlenem na trójtlenek 79, 135, utlenianie kwasem bromowym na trójtlenek 215
- Dwutlenek wodoru, rozkład wodnych roztworów 81, 117, 131, reakcja z nadmanganianem potasu 137
- Ester acetoctowy, zmydianie 161
- Ester dwuazoctowy, rozkład wodnych roztworów 75

- Fenolan sodu, reakcja z kwasem p-dwuazobenzenosulfonowym 153
Fosfor biały, utlenianie tlenem 175, 193
Fosforowódór, utlenianie tlenem 183
- Induktor 216
Inwersja cukru 3, 23, 117
- Jod, działanie na aceton 171, 180, utlenianie kwasu fosforowego 169, 170
Jodek etylu, szybkość przyłączania do trójetyloaminy 226
- Kataliza, zjawiska 13, siła katalityczna 14, 70
Katalizatory 15, 70, 71
Kwas azotawy, utlenianie kwasem jodowym 125
Kwas α -bromopropionowy, rozkład wodnych roztworów 137, 232
Kwas bromowy, utlenianie dwutlenku siarki 215
Kwas dwuazobenzenosulfonowy, reakcja z chlorowodorkiem dwumetyloaniliny 148, 150
Kwas p-dwuazobenzenosulfonowy, reakcja z fenolanem sodu 153
Kwas dwubromobursztynowy, odszczepianie bromowodoru 26
Kwas etylosiarkowy, rozkład hydrolityczny 158, 194
Kwas fenylosulfooctowy, reakcja z bromem 169, 170
Kwas fosforowy, utlenianie jodem 169, 170, redukcja chlorku rtęciowego 128
Kwas fumarowy, przyłączanie bromu 46
Kwas jednobromobursztynowy, rozkład wodnych roztworów 142, 231
Kwas jodowy, utlenianie kwasu azotawego 125
Kwas octowy, otrzymywanie z aldehydu octowego przez utlenienie tlenem 168, reakcja z alkoholem etylowym 57
Kwas o-oksymetylobenzoowy, przemiana w itamid 157
Kwas γ -oksywalerjanowy, przemiana w lakton 156
Kwasy siarkowo-azotowe, hydroliza wodnych roztworów 116, 132
- Marmur, szybkość rozpuszczania w kwasie solnym 220
Metylosiarczan potasu, zmydlenie 49, 109, 247
- Nadmanganian potasu, reakcja z dwutlenkiem wodoru 137
- Octan etylu, zmydlenie wodorotlenkiem sodowym 28, powstawanie z kwasu octowego i alkoholu etylowego 57
Octan metylu, wpływ kwasów na szybkość zmydlenia 73
Oranż metylowy, powstawanie z dwuazobenzenosulfonowego kwasu i chlorowodorku dwumetyloaniliny 148, 150
- Peptonizacja 144
Poliptydy, hydroliza 172
Prawo działania mas 2, 3, 19, 214
Punkt zwrotny 106
- Reakcje autokatalityczne 97, metodyka badań doświadczalnych 201, ogólna systematyka 102, podporządkowanie wpływów autokatalitycznych pod prawo



działania mas 200, rząd równań szybkości jako cecha kinetyczna 196, szybkości początkowe i końcowe 194, teoria kinetyczna działań autokatalitycznych 98, I. autokataliza dodatnia przez produkt reakcji 105, jednodrobinowe 106, dwudrobinowe 123, II. autokataliza ujemna przez produkt reakcji 132, jednodrobinowe 133, dwudrobinowe 147, III. autokataliza dodatnia przez substrat reakcji 155, IV. autokataliza ujemna przez substrat reakcji 159, V. autokataliza dodatnia przez substrat oraz produkt reakcji 178, VI. autokataliza dodatnia przez produkt oraz ujemna przez substrat reakcji 179, VII. autokataliza dodatnia przez substrat oraz ujemna przez produkt reakcji 184, VIII. autokataliza ujemna przez substrat oraz produkt reakcji 185.

Reakcje chemiczne, czas zredukowany 43, 229, drobinowość 12, dwudrobinowe 10, jednodrobinowe 9, mechanizm drobinowo-kinetyczny 33, 204, metody oznaczania rzędu równań szybkości 44, metoda całkowa dla stałej objętości układu 47, metoda całkowa Ostwald'a 47, 68, 109, 202, metoda izolacji 50, 203, metoda różnicowa van't Hoff'a 45, 69, obniżenie rzędu 45, 160, stężenia względne 34, 228, szybkość 3, 4, 5, 6, 8, 9, trójdrobinowe 10, wpływ środowiska na szybkość 226, wpływ temperatury na szybkość 39, 225, wskazówki praktyczne wykonywania badań kinetycznych 248, zwiększenie rzędu 155.

Reakcje katalityczne 70, istota działań katalitycznych 77, matematyczne sformułowanie 71, mechanizm drobinowo-kinetyczny 78, metodyka badań doświadczalnych 93, teoria katalizy przez reakcje pośrednie 79, teoria katalizy przez t. zw. stany równowagi przejściowej 79, 83

Reakcje następcze 208

Reakcje odwracalne 55, kataliza 89, podział równań szybkości 59, rzędów jednorodnych 61, rzędów niejednorodnych 67

Reakcje popędowe jednokierunkowe 19, dwudrobinowe 27, 39, jednodrobinowe 21, 37, rząd równania szybkości 20, współczynnik szybkości 21, szybkość 19, trójdrobinowe 30, 41

Reakcje sprzężone 214, akceptor 216, aktor 215, induktor 216, współczynnik indukcyjny 217

Reakcje współczesne 205

Reakcje w układach niejednorodnych 219, dyfuzyjne 220, adsorbcyjne 224

Reguła Schütz'a 144, 190

Równania zredukowane 236, 241, zastosowania praktyczne 245

Współczynnik indukcyjny 217

Stała równowagi chemicznej 56, 62

β -Sześciochloroketocyklopenten, izomeryzacja w γ -sześciochlorocyklopenten 62

Trójetylamina, szybkość przyłączania jodku etylu 226

Trójtlenek fosforu, utlenianie tlenem 166

Zasada koegzystencji 214



948