

C

Nr 10685

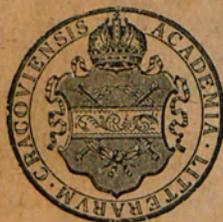
Polytechnika Warszawska

BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
DES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES. SÉRIE A: SCIENCES MATHÉMATIQUES
AVRIL—JUN 1917

ÜBER DEN MOLEKULAR-KINETISCHEN
MECHANISMUS KATALYTISCHER REAKTIONEN

VON

J. ZAWIDZKI



CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1917

C
N^o 10685.
Politechnika Warszawska

MIE DES SCIENCES DE CRACOVIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1873 PAR
S. M. L'EMPEREUR FRANÇOIS JOSEPH I.

PROTECTEUR DE L'ACADÉMIE:

S. A. I. ET R. CHARLES ÉTIENNE, ARCHIDUC D'AUTRICHE.

VICE-PROTECTEUR:

Vacat.

PRÉSIDENT: S. E. M. LE COMTE STANISLAS TARNOWSKI.

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL: M. BOLESLAS ULANOWSKI.

EXTRAIT DES STATUTS DE L'ACADÉMIE

(§ 2). L'Académie est placée sous l'auguste patronage de Sa Majesté Impériale Royale Apostolique. Le Protecteur et le Vice-Protecteur sont nommés par S. M. l'Empereur.

(§ 4). L'Académie est divisée en trois classes:

- a) Classe de Philologie,
- b) Classe d'Histoire et de Philosophie,
- c) Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles.

(§ 12). La langue officielle de l'Académie est la langue polonaise.

Depuis 1885, l'Académie publie le «Bulletin International» qui paraît tous les mois, sauf en août et septembre. Le Bulletin publié par les Classes de Philologie, d'Histoire et de Philosophie réunies, est consacré aux travaux de ces Classes. Le Bulletin publié par la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles paraît en deux séries. La première est consacrée aux travaux sur les Mathématiques, l'Astronomie, la Physique, la Chimie, la Minéralogie, la Géologie etc. La seconde série contient les travaux qui se rapportent aux Sciences Biologiques.

Publié par l'Académie
sous la direction de M. Vladislas Kulczyński,
Secrétaire de la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles.

6 października 1917.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków, 1917. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem Józefa Filipowskiego.

EXTRAIT DU BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES. SÉRIE 4: SCIENCES MATHÉMATIQUES
AVRIL—JUIN 1917

ÜBER DEN MOLEKULAR-KINETISCHEN
MECHANISMUS KATALYTISCHER REAKTIONEN

VON

J. ZAWIDZKI¹



CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1917

**BIBLIOTEKA
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ**
Warszawa, Pl. Jedności Robotniczej 1

~~C. 10685~~



nr. 708

Przekazane z druków zbędnych
Biblioteki

Państwowego Muzeum Zoologicznego

BG04A/004-03

~~264 1059 542~~

BIBLIOTEKA
MUSEUM
KRAKÓW

O mechanizmie drobinowo-kinetycznym reakcji katalitycznych. — Über den molekular-kinetischen Mechanismus katalytischer Reaktionen.

Mémoire

de M. **JAN ZAWIDZKI**,

présenté, dans la séance du 2 Avril 1917, par M. M. Smoluchowski m. c.

In meiner Abhandlung u. d. T. „Systematik und Kinetik autokatalytischer Reaktionen“¹⁾ habe ich gelegentlich auch die Frage nach dem molekular-kinetischen Mechanismus der katalytischen Reaktionen kurz erwähnt, ohne jedoch näher auf dieselbe einzugehen. Da aber eine eindeutige Erklärung der Wirkungsweise der Katalysatoren im Sinne des Massenwirkungsgesetzes bis jetzt noch fehlt, so schien es mir nicht überflüssig zu sein, derselben eine spezielle Betrachtung zu widmen.

Bekanntlich hat Wilhelm Ostwald bereits im Jahre 1885 die „katalytischen Wirkungen“ rein phänomenologisch als Beschleunigungen freiwillig verlaufender chemischer Prozesse aufgefaßt. Aus dieser Definition ergibt sich sofort auch die mathematische Formulierung jener Wirkungen.

Betrachtet man nämlich einen beliebigen, freiwillig verlaufenden chemischen Prozeß, dessen Wesen die stöchiometrische Gleichung



angibt, und bezeichnet man mit a und b die Anfangskonzentrationen von A und B , mit $(a - x)$, $(b - x)$ die Konzentrationen dieser Reaktionskomponenten in dem Zeitmomente t , schließlich mit x die jeweilige Konzentration des gebildeten Reaktionsproduktes AB , so

¹⁾ J. Zawidzki, Bull. de l'Académie des Sciences de Cracovie (A), 1916, 457.

läßt sich die Geschwindigkeit eines solchen Vorganges bekanntlich durch die Differentialgleichung

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) (b - x)$$

ausdrücken.

Man nehme weiter an, daß durch die Gegenwart eines dritten Stoffes *C*, des sogen. „Katalysators“, dessen Konzentration *c* sein mag, der zeitliche Verlauf dieses Prozesses stark beschleunigt wird. Entsprechend der Ostwald'schen Definition der Katalysatoren als einfacher (positiver oder negativer) Reaktionsbeschleuniger, wird die Geschwindigkeitsgleichung obiger, katalytisch beschleunigter Reaktion die Gestalt

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

annehmen.

Diese Geschwindigkeitsgleichung kann nun folgendermaßen geschrieben werden:

$$(3) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) (b - x) + k_2 c^m (a - x) (b - x),$$

und aus dieser ihrer Gestalt folgt ohne weiteres, daß in Gegenwart eines Katalysators nicht ein einziger, sondern zwei verschiedene chemische Vorgänge gleichzeitig stattfinden, nämlich der ursprüngliche freiwillige, aber langsame, und der schnelle, über den Katalysator verlaufende.

Man gelangt also auf diese Weise unmittelbar zu derselben Auffassung katalytischer Vorgänge, die Abel¹⁾ in seinem zusammenfassenden Vortrage über die Katalyse als das Endergebnis neuerer experimenteller Untersuchungen dieser Erscheinungen aufgestellt hat. Er kam nämlich zu dem Schlusse, daß „die homogene Katalyse durch zwischen unkatalytische Reaktion parallel geschaltete, über den sogenannten Katalysator verlaufende Reaktionsfolgen, über Zwischenreaktionen, zustande kommt“.

Demnach schafft der Katalysator einen „neuen Reaktionsweg“.

Wie nun aber dieser neue Reaktionsweg beschaffen ist und wie sich sein molekular-kinetischer Mechanismus gestaltet, darüber ge-

¹⁾ E. Ael Zeitschr. f. Elektrochemie, 19, 933 (1913).

ben weder Abel, noch die von ihm zitierten Forscher der katalytischen Reaktionen eine bestimmte Antwort.

Unserer Meinung nach läßt sich für die einfachsten Fälle der positiven Katalyse eine Lösung dieser Frage auf Grund folgender Überlegungen erzielen. Man betrachte den neuen katalytischen Reaktionsweg, dessen Geschwindigkeit durch die Differentialgleichung

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

ausgedrückt wird, für sich allein, und nehme zunächst an, daß die vom Katalysator ausgeübte Beschleunigung dessen Konzentration c direkt proportional sei. Dementsprechend würde für den zeitlichen Verlauf dieses katalytischen Reaktionsweges die Geschwindigkeitsgleichung

$$(5) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 c (a - x) (b - x)$$

gelten.

Nun nehmen wir an, daß die beschleunigende Wirkung des Katalysators dadurch zustande kommt, daß derselbe in umkehrbarer Weise mit einem der Reaktionssubstrate, z. B. mit A , eine Additionsverbindung



eingeht und daß dieses „Zwischenprodukt“ AC mit der zweiten Reaktionskomponente sich schnell nach der Gleichung



umsetzt.

Von den drei Einzelprozessen soll der erste (I) freiwillige, laut Definition, unmeßbar langsam, dagegen der zweite (II) Gleichgewichtsprozeß unmeßbar schnell verlaufen. Unter diesen Voraussetzungen würde die Bildungsgeschwindigkeit der Verbindung AB nur durch den dritten Vorgang (III) bestimmt, und sie würde es allein sein, die man messend verfolgen kann.

Die Geschwindigkeit dieses dritten Prozesses (III) läßt sich symbolisch durch die Gleichung

$$(6) \quad \frac{d[AB]}{dt} = k [AC] [B]$$

ausdrücken.

Da aber für die „intermediäre Gleichgewichtsreaktion“ (II) die Beziehung

$$(7) \quad \frac{[AC]}{[A][C]} = \varrho_1$$

gilt, woraus

$$(8) \quad [AC] = \varrho_1 [A][C]$$

folgt, so nimmt Gleichung (6) die Gestalt

$$(9) \quad \frac{d[AB]}{dt} = k\varrho_1 [C][A][B]$$

an. Werden in dieser Gleichung die allgemeinen Symbole durch die Konzentrationen der betreffenden Reaktionskomponenten, nämlich durch x , c , $(a - x)$ und $(b - x)$ ersetzt, so folgt

$$(10) \quad \frac{dx}{dt} = k\varrho_1 \cdot c (a - x) (b - x),$$

also eine mit (5) identische Geschwindigkeitsgleichung, falls

$$(11) \quad k_2 = k\varrho_1$$

gesetzt wird.

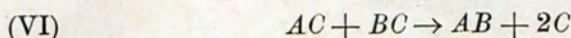
A. A. Noyes¹⁾ hat zuerst experimentell nachgewiesen, daß bei manchen polymolekularen Reaktionen die vom Katalysator ausgeübte Beschleunigung nicht der ersten, sondern der zweiten Potenz seiner Konzentration proportional ist. Auch diese Tatsache läßt sich durch obige Annahme der „intermediären Gleichgewichte“ deuten, nur muß für diesen besonderen Fall angenommen werden, daß der Katalysator C mit beiden Reaktionssubstraten intermediäre Gleichgewichtsverbindungen eingeht. Man hat also folgende Gleichgewichtsprozesse



zu berücksichtigen; ferner ist zu beachten, daß der durch den Ka-

¹⁾ A. A. Noyes, Zeitschr. f. physikal. Chemie, **19**, 599 (1896).

talysator neugeschaffene Reaktionsweg durch die stöchiometrische Gleichung



ausgedrückt wird.

Falls die beiden intermediären Gleichgewichte (IV) und (V) sich unendlich schnell einstellen, so wird die Geschwindigkeit des letzten Vorganges (VI) allein durch die Gleichung

$$(12) \quad \frac{d[AB]}{dt} = k [AC] [BC]$$

bestimmt.

Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß

$$(13) \quad [AC] = \varrho_1 [A] [C]$$

und

$$(14) \quad [BC] = \varrho_2 [B] [C]$$

ist, nimmt Gleichung (12) die Gestalt

$$(15) \quad \frac{d[AB]}{dt} = k \varrho_1 \varrho_2 \cdot [C]^2 [A] [B]$$

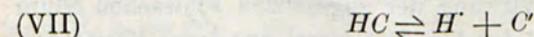
an.

Nach Ersatz der allgemeinen Symbole durch die Konzentrationen der betreffenden Reaktionskomponenten erhält man schließlich

$$(16) \quad \frac{dx}{dt} = (k \varrho_1 \varrho_2) \cdot c^2 (a - x) (b - x),$$

welche Gleichung ausdrückt, daß die beschleunigende Wirkung des Katalysators dem Quadrate der jeweiligen Konzentration desselben proportional ist.

Weiter betrachte man noch den besonderen Fall, daß der Katalysator ein schwacher Elektrolyt, z. B. eine schwache Säure *HC* ist. Für das Dissoziationsgleichgewicht desselben gelten bekanntlich die Beziehungen



und

$$(17) \quad \frac{[H^+][C^-]}{[HC]} = \varrho_1,$$

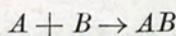
oder

$$(18) \quad \frac{y^2}{(c-y)} = \varrho_1,$$

und falls die betreffende Säure sehr schwach ist,

$$(19) \quad y = \varrho_1 \sqrt{c}.$$

Nun nehme man an, daß die H-Ionen dieser schwachen Säure mit einem der Substrate der Reaktion



eine intermediäre Gleichgewichtsverbindung, z. B.

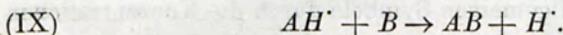


eingehen, für welche die Beziehung

$$(20) \quad \frac{[AH^+]}{[A] \cdot [H^+]} = \varrho_2$$

gilt.

Der durch die schwache Säure neugeschaffene katalytische Reaktionsweg mag lauten:



Für seine Geschwindigkeit erhält man dann die Gleichungen

$$(21) \quad \frac{d[AB]}{dt} = k [AH^+] [B] = k \varrho_1 \varrho_2 \sqrt{[HC]} \cdot [A] [B],$$

oder

$$(22) \quad \frac{d[AB]}{dt} = k' \sqrt{[HC]} \cdot [A] \cdot [B],$$

und nach Einsetzung der Bezeichnungen für die Konzentrationen der betreffenden Stoffe

$$(23) \quad \frac{dx}{dt} = k' \sqrt{c} \cdot (a-x)(b-x).$$

Die beschleunigende Wirkung der zugesetzten schwachen Säure wäre also in diesem Falle der Quadratwurzel aus deren Konzentration proportional.

Schließlich betrachte man noch den Fall einer umkehrbaren Reaktion



für welche die Beziehung

$$(24) \quad \frac{[AB]}{[A][B]} = r$$

gilt.

Die Geschwindigkeit einer solchen Reaktion wird bekanntlich durch die Differentialgleichung

$$(25) \quad \frac{d[AB]}{dt} = k_1 [A][B] - k_2 [AB]$$

oder

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

ausgedrückt, wobei

$$(27) \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_0}{(a - x_0)(b - x_0)} = r$$

ist.

Wird eine derartige Reaktion durch einen Katalysator C , dessen Konzentration c sein mag, beschleunigt, so läßt sich ihr zeitlicher Verlauf im allgemeinen durch die Differentialgleichung

$$(28) \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 + k'c)(a - x)(b - x) - (k_2 + k''c)x$$

ausdrücken. Neben der ursprünglichen, freiwillig verlaufenden Reaktion (X) findet also ein zweiter katalytischer, ebenfalls umkehrbarer Prozeß statt, dessen Geschwindigkeitsgleichung lautet

$$(29) \quad \frac{dx}{dt} = k'c(a - x)(b - x) - k''c \cdot x.$$

Da nun der Katalysator das in seiner Abwesenheit sich einstellende Gleichgewicht (27) nicht verschieben kann, so muß

$$(30) \quad \frac{k'}{k''} = \frac{x_0}{(a - x_0)(b - x_0)} = \frac{k_1}{k_2}$$

sein, d. h. es ist

$$k' = nk_1 \quad \text{und} \quad k'' = nk_2.$$



Der molekular-kinetische Mechanismus dieser katalytischen Reaktionsbahn kann folgendermaßen gedeutet werden. Man nehme an, daß der Katalysator mit einem der Reaktionssubstrate (A) eine intermediäre Gleichgewichtsverbindung eingehe und daß dieser Prozeß unmeßbar schnell stattfindet. Man hat dann folgende Beziehung:



und

$$(31) \quad \frac{[AC]}{[A][C]} = \varrho_1.$$

Der katalytische Reaktionsweg, der mit einer meßbaren Geschwindigkeit einsetzt, möge in dem Vorgange



bestehen, dessen Geschwindigkeit durch die Gleichung

$$(32) \quad \frac{d[AB]}{dt} = k'_1 [AC][B] - k'' [AB][C]$$

ausgedrückt wird. Unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsgleichung (31) nimmt (32) die Gestalt

$$(33) \quad \frac{d[AB]}{dt} = k'_1 \varrho_1 [C][A][B] - k'' [C][AB]$$

an, und nach Ersatz der allgemeinen Symbole durch die betreffenden Konzentrationen

$$(34) \quad \frac{dx}{dt} = k'_1 \varrho_1 c \cdot (a - x)(b - x) - k'' xc.$$

Für den Gleichgewichtszustand hat man dann

$$(35) \quad \frac{k'_1 \varrho_1}{k''} = \frac{k'}{k''} = \frac{x_0}{(a - x_0)(b - x_0)},$$

woraus folgt, daß der Katalysator C das bestehende Gleichgewicht tatsächlich nicht verschiebt, also

$$k' = nk_1 \quad \text{und} \quad k'' = nk_2$$

sein muß.

An der Hand dieser allgemeinen Beispiele versuchte ich zu zeigen, daß man mittelst der Annahme von „intermediären Gleich-

gewichtsverbindungen“ zwischen dem Katalysator und den Reaktionskomponenten irgend eines chemischen Prozesses den molekularkinetischen Mechanismus katalytischer Reaktionen streng im Sinne des Massenwirkungsgesetzes „erklären“ kann.

Zugleich wird durch diese Annahme verständlich gemacht, weshalb der neue katalytische Reaktionsweg, obwohl er weiter ist, sich dennoch als ein schnellerer erweisen kann. Bekanntlich werden die katalytischen Reaktionsbeschleunigungen meistens durch Elektrolyte, insbesondere durch die Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen bedingt. Da sich aber die Ionengleichgewichte fast momentan einstellen und die einseitigen Ionen-Reaktionen ebenfalls momentan oder sehr schnell verlaufen, so kann der durch intermediäre Ionen-Gleichgewichte und durch Ionen-Zwischenreaktionen verlaufende katalytische Reaktionsweg ein bedeutend schnellerer sein, als der direkte — ursprüngliche Reaktionsweg.

Krakau. Erstes chemisches Institut der Universität.



nr. 708

BIBLIOTEKA
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
Warszawa, Pl. Jedności Robotniczej 1

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

SÉRIE A: SCIENCES MATHÉMATIQUES.

DERNIERS MÉMOIRES PARUS.

(Les titres des Mémoires sont donnés en abrégé).

- J. Zawidzki. Studien zur chemischen Dynamik autokatalytischer Prozesse, IV. Juill.—Oct. 1916
- H. Steinhaus. Sur certaines propriétés des séries trigonométriques les plus générales et des séries de Fourier . . . Juill.—Oct. 1916
- St. Opolski, Z. Kowalski und J. Pilewski. Über die Salze und Ester der Nitrophenyl-acetonitrile Juill.—Oct. 1916
- St. Opolski, L. Czaporowski und J. Zacharski. Über die desmotropen Formen der Bromphenyl-cyan-brenztraubensäure-ester Juill.—Oct. 1916
- S. Mazurkiewicz. Über Borel'sche Mengen Juill.—Oct. 1916
- A. Hoborski. Über eine Relation zwischen zwei Reihen und die Wertbestimmung zweier endlichen Summen . . . Juill.—Oct. 1916
- J. Kroo. Zur Theorie der Intensitätsverteilung innerhalb der Absorptionslinien Juill.—Oct. 1916
- L. Natanson. Secondary radiation from simple rotators . . Nov.—Déc. 1916
- W. Dziewulski. Über die Bestimmung der Vertices der Sternbewegungen auf Grund der „motus peculiares“ der Sterne . Nov.—Déc. 1916
- S. Loria. Über die Verflüchtigung aktiver Niederschläge . . Nov.—Déc. 1916
- A. Galecki. Viskosität von Goldhydrosolen Nov.—Déc. 1916
- S. v. Niementowski und E. Sucharda. Synthese des 1,3,10-Trioxibenzenaphthyridins usw. Nov.—Déc. 1916
- A. Rosenblatt. Sur la représentation conforme du cercle de convergence d'une série de puissances Nov.—Déc. 1916
- J. Smoleński. Über die Entstehung der heutigen Tiefen des Philippinen-Grabens Nov.—Déc. 1916
- W. Goetel. Über eine hochtatische Scholle in der subtatischen Zone des Tatragebirges Nov.—Déc. 1916
- L. Birkenmajer. Über eine bequeme Methode der Zeitbestimmung an transportablen Pendelstationen Nov.—Déc. 1916
- W. Goetel. Die rhätische Stufe und der unterste Lias der subtatischen Zone in der Tatra Nov.—Déc. 1916
- K. Żorawski. Die Einteilung der Bewegungen Janv.—Mars 1917
- A. Hoborski. Die Grundlagen der projektiven Geometrie . . Janv.—Mars 1917
- J. Nowak. Cephalopoden der mittleren Kreide Podoliens . . Janv.—Mars 1917
- J. Nowak. Aus den Untersuchungen über die polnischen Westkarpaten Janv.—Mars 1917

Avis.

Le «*Bulletin International*» de l'Académie des Sciences de Cracovie (Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles) paraît en deux séries: la première (A) est consacrée aux travaux sur les Mathématiques, l'Astronomie la Physique, la Chimie, la Minéralogie, la Géologie etc. La seconde série (B) contient les travaux qui se rapportent aux Sciences Biologiques. Les abonnements sont annuels et partent de janvier. Prix pour un an (dix numéros): Série A... 8 K; Série B... 10 K.

Les livraisons du «*Bulletin International*» se vendent aussi séparément.

Adresser les demandes à la Librairie «G. Gebethner & Cie»
Rynek Gł., Cracovie (Autriche).
