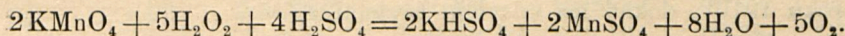


Jan Zawidzki.

O równaniu szybkości reakcji pomiędzy dwutlenkiem wodoru a nadmanganianem potasu.

Sur une formule de la vitesse de réaction entre de l'eau oxygénée et du permanganate de potassium.

Pomiędzy dwutlenkiem wodoru a nadmanganianem potasu przebiega w kwaśnych roztworach reakcja, której istota wyraża się równaniem stechiometrycznym:



Na reakcji tej polega miareczkowe ¹⁾, względnie gazometryczne, oznaczanie ilości dwutlenku wodoru.

W temperaturach nieco niższych od pokojowej tempo tej reakcji jest na tyle powolne, że przebieg jej w czasie daje się dogodnie śledzić. Otóż tego rodzaju pomiary szybkości wykonali swego czasu A. Baeyer i V. Villiger ²⁾, a to celem sprawdzenia przypuszczenia M. Berthelota ³⁾ o tworzeniu się w tych warunkach hypotetycznego nadtlenku wodoru wzoru H_2O_3 . Mianowicie przeprowadzili oni dwie serje pomiarów nad szybkością rozkładu dwutlenku wodoru w temperaturze -16° oraz w $+15^\circ$, śledząc przebieg tego procesu z pomiarów wzrastającej objętości wydzielającego się tlenu. Wyniki tych pomiarów podali autorowie w stanie surowym, nie kuszając się o wykrycie prawa ilościowego, rządzącego przebiegiem w czasie badanego przez nich procesu.

¹⁾ P. Thénard, C. r. d. l'Acad. des Sciences. 1873. 76, 1023.

²⁾ A. Baeyer, V. Villiger, Ber. Dtsch. Chem. Gesell. 1900. 33, 2488.

³⁾ M. Berthelot, Ann. Chim. et. Phys. (5), 21, 176.

Poddając dane pomiarowe Baeyera i Villigera analizie matematycznej, udało mi się stwierdzić, że szybkość reakcji przebiegającej pomiędzy dwutlenkiem wodoru i nadmanganianem potasowym wyraża się równaniem różniczkowym:

$$(1) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{K_2}{\sqrt{a}} \cdot \frac{(1-x')}{\sqrt{x'}}$$

które po zcałkowaniu przyjmuje postać

$$(2) \quad K' = \frac{k_2}{\sqrt{a}} = \frac{1}{t} \left\{ 2,302 \log \frac{1 + \sqrt{x'}}{1 - \sqrt{x'}} - 2\sqrt{x'} \right\};$$

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

W równaniu tem oznaczają; a — początkowe stężenie substratu reakcyi, $(1-x')$ — względne stężenie substratu reakcyi po upływie czasu t , x' — względne stężenie produktu reakcyi (tlenu gazowego) po upływie czasu t , wreszcie k_2 — stały współczynnik szybkości reakcyi.

Wprowadzenie oraz uzasadnienie tego równania szybkości podałem w pracy o systematyce i kinetyce reakcyi autokatalitycznych, przedstawionej Akademji Umiejętności w Krakowie w czerwcu roku 1916¹⁾, dokąd też odsyłam czytelnika.

Tutaj przytaczam tylko ostateczne wyniki przerachowania danych pomiarowych Baeyera i Villigera według równania szybkości (2).

Jak widać z poniższych danych, równanie szybkości (2) odzwierciedla bardzo dobrze przebieg w czasie danego procesu aż do chwili gdy 86,80% dwutlenku wodoru uległo przemianie. Poczynając od tego momentu, wartości liczbowe współczynnika szybkości stale wzrastają aż do końca reakcyi. Również i krzywa reakcyi wykazuje od tego punktu widoczne zboczenie od swego prawidłowego przebiegu.

Okoliczność powyższa nasuwa nam mimowoli przypuszczenie że poczynając od 12-tej minuty, gdy przyrost objętości wydzielającego się tlenu spadł poniżej 1 cm³ na minutę, autorowie dokonywali dalszych odczytań co 2 minuty, lecz następnie zapomnieli fakt ten uwidocznic w swych zapiskach. Jeśli wprowadzić tę przypuszczalną poprawkę do ich danych, to otrzymamy na $\frac{k_2}{\sqrt{a}}$ w dalszym

¹⁾ Jan Zawidzki, Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, (A), 1916, 381.

ciągu wartości stałe, identyczne z poprzednimi, jak to widać z następującego zestawienia:

t	12	14	16	18	20	22	24
$\frac{k_2}{\sqrt{a}}$	0.125	0.121	0.123	0.119	0.117	0.120	0.117.

Tablica 1.
temp — 16°

t w min.	cm ³ O ₂	x'	$1 + \sqrt{x'}$	$1 - \sqrt{x'}$	$\frac{k_2}{\sqrt{a}}$
1	21.5	0.2808	1.5299	0.4701	0.120
2	32.0	0.4180	1.6466	0.3534	0.122
3	38.5	0.5030	1.7092	0.2908	0.117
4	44.0	0.5749	1.7582	0.2418	0.117
5	48.5	0.6336	1.7960	0.2040	0.117
6	53.0	0.6924	1.8320	0.1680	0.121
7	56.0	0.7316	1.8553	0.1447	0.120
8	58.5	0.7643	1.8742	0.1258	0.119
9	60.0	0.7839	1.8853	0.1147	0.114
10	62.5	0.8166	1.9036	0.0964	0.118
11	64.5	0.8428	1.9181	0.0819	0.120
12	66.5	0.8688	1.9330	0.0670	0.125
13	68.5	0.8950	1.9461	0.0539	0.130
14	70.5	0.9210	1.9596	0.0404	0.140
15	71.5	0.9342	1.9665	0.0335	0.142
16	72.5	0.9471	1.9729	0.0271	0.146
17	73.5	0.9603	1.9800	0.0200	0.155
18	74.0	0.9668	1.9833	0.0167	0.156
∞	76.54	1.0	—	—	0.119

Stałość wartości liczbowych na $\frac{k_2}{\sqrt{a}}$ otrzymanych z pomiarów wykonanych w temperaturze 15° pozostawia trochę do życzenia. Jeśli wszakże zważyć, że w tych warunkach badana reakcja przebiegła bardzo szybko, wobec czego błędy popełniane przy odczytywaniu objętości wydzielającego się tlenu były znaczne i mogły wynosić co najmniej 25% przyrostu minutowego, to zgodność obrachowanych wartości liczbowych współczynnika szybkości można uważać za zadowalniającą.

Jako średnie wartości współczynnika szybkości dla obu temperatur otrzymano:

$$k'_{-100} = 0,119 \text{ oraz } k'_{+150} = 0,379$$

Z tych danych oblicza się według wzorów Van't Hoffa¹⁾ współczynnik termiczny stałej szybkości

$$\frac{k'_{t+100}}{k'_t} = 1,452,$$

czyli mniejszy od 2, jednakże znacznie większy od współczynnika termicznego stałej szybkości procesów dyfuzyjnych.

Tablica 2.
temp + 15°

t w min.	cm ³ O ₂	x'	$1 + \sqrt{x'}$	$1 - \sqrt{x'}$	$\frac{k_2}{\sqrt{a}}$
1	42.0	0.5585	1.7473	0.2527	0.438
2	55.0	0.7314	1.8551	0.1449	0.419
3	61.5	0.8179	1.9042	0.0958	0.394
4	66.5	0.8843	1.9404	0.0596	0.400
5	68.5	0.9109	1.9543	0.0457	0.369
6	71.0	0.9443	1.9718	0.0282	0.384
7	72.5	0.9640	1.9817	0.0183	0.389
8	73.0	0.9707	1.9854	0.0146	0.368
9	73.5	0.9774	1.9886	0.0114	0.354
∞	75.20	1.0	—	—	0.379

Wyniki, do których doprowadziła nas analiza fragmentarycznych pomiarów Baeyera i Villigera są pod wieloma względami ciekawe i zachęcające do podjęcia bardziej wyczerpującego zbadania rozpatrywanej reakcji pod względem kinetycznym. Z reakcji, których przebieg w czasie wyraża się równaniem różniczkowym

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

zbadano dotychczas nieco dokładniej tylko proces utleniania dwutlenku siarki tlenem w obecności platyny jako substancji konta-

¹⁾ I. H. Van't Hoff, Vorlesungen über theoretische u. physikalische Chemie. Braunschweig 1898, Bd. 1, 124.

ktowej.¹⁾ Natomiast z reakcji przebiegających w roztworach nie znam ani jednej, której szybkość wyrażałaby się pomienionem równaniem różniczkowem. A że procesy przebiegające w roztworach przedstawiają na ogół wdzięczniejsze medja dla badań kinetycznych niż reakcje gazowe, pozwalając badania te przeprowadzać w sposób bardziej wyczerpujący, przeto reakcja zachodząca w wodnych roztworach pomiędzy dwutlenkiem wodoru a nadmanganianem potasowym przedstawia na razie najodpowiedniejszy obiekt do dokładniejszego zapoznania się z charakterystycznymi właściwościami procesów, których szybkość wyraża się powyższem równaniem różniczkowem.

Dalej, ze stosowności równania szybkości (1) do omawianej reakcji wynikałoby, że jeden z produktów tej reakcji, najprawdopodobniej $MnSO_4$, wywiera na jej przebieg hamujący wpływ autokatalityczny. Dotychczas przyjmuje się ogólnie, że dodatek $MnSO_4$ do roztworów $KMnO_4$, przyspiesza w sposób katalityczny utleniające działanie tej soli. Doświadczalne rozstrzygnięcie tej, prawdopodobnie tylko pozornej sprzeczności, mogłoby rzucić nowe światło na mechanizm drobinowo-kinetyczny przebiegu procesów utleniania powodowanych nadmanganianem potasowym.

Resume.

Verfasser berechnet aus den Messungen von A. Baeyer und V. Villiger über den Verlauf der Reaktion zwischen H_2O_2 und $KMnO_4$, dass das Zeitgesetz dieses Vorganges durch die Differentialgleichung

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

ausgedrückt wird.

Für den Geschwindigkeitskoeffizienten $k' = \frac{k_2}{\sqrt{a}}$ wurden bei -16° — und $+15^\circ$ folgende Zahlenwerte: $k'_{-16} = 0,119$ und $k'_{+15} = 0,379$ erhalten, aus denen sich der Temproturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstante τ zu 1,452 ergibt.

Warszawa, Politechnika, Zakład chemji nieorganicznej.

¹⁾ M. Bodenstein u. C. G. Fink, Zeitschr. f. physikal. Chemie 1907. 60, 46.