

Дещо про теоретичне і методичне значінє сочинника температури скоростий процесів для хемічної кінетики.

НАПИСАВ

Др. Юл'ян Гірняк.

Перед двома роками оголосив я в збірці кінетичних розвідок п. з. „Beiträge zur chemischen Kinetik. I.“, виданих Товариством ім. Шевченка у Львові, начерк поглядів, що впливають з експериментального матеріялу, зібраного мною в дослідях над сочинником температури скоростий хемічних реакцій. В сім місці не можу, поки що, розвивати *in extenso* всіх думок там порушених, вже хочби з сеї причини, що й в згаданій публікації приходило ся мені з трудом упорядкувати річ в яку таку схему. Деяких, навіть дуже скомплікованих квестий, вспів я діткнути ся ледви кількома словами, тому вілька важних, на мій погляд, моментів уважав я за відповідне висказати бодай в чисто афористичній формі (стор. 77, 88, 91, згаданої праці). Мушу також піднести, що деякі справи, там трактовані, вважаю тепер за передвчасно висунені так з огляду на методу представлення, як і з огляду на сучасну „констелляцію“ ріжнородних поглядів, що вибивають ся в літературі, а що найважнійше — з огляду на призьбраний, багатий експериментальний матеріял визначних дослідників, на яким можна відразу оперти ся і деякі думки розвивати конкретно саме в ледви порушених, або й зовсім тоді поминених фрагментах.

В сім розуміню можна би зарезервувати на пізнійшу пору увагу на значінє більшої або меншої симетрії реагуючих молекулів (стор. 79 до 84). Тесаме сказав би я про думки, кинені на сторонах 85—86. За те цілий натиск випадало би покласти передовсім на сї моменти,

що ведуть до висунення стверджень правильностей на перше місце цілої хемічної кінетики. Отсю нотку присвячу сій справі, щоби при тім ще й висказати, як і о скільки могли би сягнути консеквенції згаданих думок в систему молекулярної хемії не лише в кінетичній, але й в її статичній області, коли би найголовніші зариси згаданих поглядів вдержали ся в будучности.

Річ однак в тім, щоби, після мого погляду, узгляднювати не так саму скорість хемічного процесу, як радше сочинник температури сеї скорості, увільняючи ся в експериментальних дослідах, о скільки лише можна, від всяких каталітичних впливів на самий процес (з виїмком перемін, в яких їх каталітичний перебіг є генетичною суттю цілого механізму реакції, себто, коли першою фазою перемін є перехонова злука каталізатора з реагуючим молекулом).

Таке узгляднене сочинника температури можна би оперти і на кількох слідуєчих теоретичних аргументах.

Основною думкою всіх розумовань, опертих на другім законі термодинаміки, є в сути річі ідея ізотермічної рівноваги. Однак з умов одної єдиної температури не можна би а priori нічого вивести про якийнебудь материяльний уклад. Вистане вказати вже на славний цикл Карнота. А відтак всі методичні виводи, основані на другім роді неможливості *perpetuum mobile*, виходять, що найменше з двох температур, та комбінують характеристичну функцію $f(T, p, v)$ тіла в „макро-фізичнім“, розуміню в рівновагою енергії, зведеної до зера в замкненім циклі. Ціла отся аксіоматична термодинаміка, трактована чи то при помочи глибокої математичної аналізи, чи без неї, не посунула би нас багато вперед поза те, що заміщує рівняне Clapeyron'a. Цілий поступ і безперечний здобуток нових областей материяльної фізики і хемії — се лише примінене гіпотези Авогадра до висше начеркненої ідеї. Чим однак не могла би ще бути ціла ся сміла гіпотеза так в своїм заложеню як і в своїй доказовій аргументації — як не унаглядненим образом однакової вартості сочинника температури одної (чи радше двох) фізикальної прикмети всіх досконалих газів? В яких саме обсягах вартостий p і v тратить свою силу (в значіню нійм. *Giltigkeit*) характеристичне рівняне досконалих газів і розширене рівняне van der Waals'a, як — не там, де сочинники температури $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v$, $\left(\frac{dv}{dt}\right)_p$ стають нерівнозвучні (*nicht übereinstimmend*) для поодиноких субстанцій?

Абстрагуючи від непроглядного комплексу модерних молекулярних понять в цілій області фізикальної хемії, комплексу спочиваючого на гіпотезі Авогадра і безнастанних змаганнях van der Waals'a та цілої його школи, заакцентуємо лише факт, що ціла чисельна скаля абсолютної температури оперла ся о гіпотетичне зеро, висекстрапольоване з ідентичної вартості сочинника температури $\left(\frac{dv}{dt}\right)_p$

досконалих газів. Коли дальше перенесемо ся в область термічного супокою молекулярних системів ($T=0$) і поглянемо на форму нової гіпотези Nernst'a:

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T=0} = \left(\frac{dU}{dT}\right)_{T=0} = 0$$

зараз замітимо, що ся гіпотеза є пробою висказання чогось конкретного про два дуже важні сочинники температури материяльних системів.

Досвід і ствердять, о скільки ся гіпотеза окаже ся плідною в численних консеквенціях і відкритях, на які того рода тверджене повинно би напроваджувати. Поки що однак теорем Nernst'a заміщує лише чисто фізикальний зміст¹⁾ і не обіймає ніякого висказу про молекулярний механізм матерії. О скільки „хемічні сталі“ з него випроваджені приймуть в дійности усталені чисельні вартості, треба буде їх конечно механістично в'інтерпретувати.

Наконець думаю, що злишно було би задержувати ся на універсальнім значіню функції $p=f(Q, T)$ для якоїнебудь субстанції в цілій материяльній фізиці, фізикальній хемії, а навіть електрохемії. Вистане може загально натякнути, що до сеї функції збігає всяка так чисто термодинамічна, як і чисто кінетична теорія, що до неї стремлять не лише ширше заковні ідеї небуденних дослідників обох типів, але що в сій функції перехрещують ся дійсно всякі звязи тепла і руху, вся дослідна емпірія і здорова механістична абстракція. Позволю собі висказати тут мій здогад, що кожний член сеї функції (будьто поодиноким, будьто у відповідній частинній суммації) є — що так висловлю — „дволичний“, т. зн. дасть ся раз термодинамічно, раз механічно в'інтерпретувати. В статичній динаміці матерії можна обі інтерпретації зовсім довільно і без шкоди, т. зн. без наражування ся на суперечности, примінювати. Свідчать про се численні теоретичні проби Boltzmann'a, Voigt'a, G. Jäger'a і ин. при випроваджуваню функції $p=f(Q, T)$ для насичених пар, в якій тепло парованя дало ся зидентифікувати з молекулярною працею, при чім стала інтеграції дала ся звязати

¹⁾ Гл. Ph. Kohnstamm und Dr. L. S. Ornstein. Proc. of the section of sciences, v. XIV. 2a part. 1912. Amsterdam.

безпосередно з ріжницею міжмолекулярних, вільних просторів раз в газів, другий раз в плиннім стані скупності. Можна би припустити¹⁾, що „хімічні сталі“ в рівнянню зближенім або й ідентичнім до рівнянь Nernst'a дадуть ся вивести з того рода простірних вартостей, та що вони геометрично на них опруть ся. „Усталене“ їх піде найправдоподібнійше по лінії узгляднення таких реляцій, особливо, коли загальна асоціаційна теорія газів і плинних тіл прибере конкретну форму.

Не входячи даліше в того рода рефлексії, піднесім один момент, що домінує, як очевидний аксіомат теоретичної думки в найголовніших питаннях про явища матерії. Ціла кінетика природи се лише рух молекулів та атомів (і електронів). Се, що ми називаємо температурою, се представляє лише інтензивність і зглядну кількість того руху, себ то напружене, що його мірямо емпіричним термометром. Коли ми прикладемо якенебудь функційне понятє або просто навіть першу ліпшу прикмету матерії здовж температури, маємо тоді безперечно до діла з найповажнішою справою в матеріальній фізиці або хемії. Тому все те, що ми називаємо сочинником температури, дотикає непроглядного комплексу функційних звязей всіх матеріальних явищ. Навіть чиста термодинаміка не обійшла ся і не обійде ся без свого, собі питомого, „сочинника“. Вона однак ніколи не досягне механізму справ, рівнян $p = f(Q, T)$ дотикає ся лише з зовнішньої, граничної сторони, і що найвище констатує, як ся функція є нечувано „вразлива“ на зміну температури. Взагалі отже треба піднести, що чим більшу вартість ма-

тиме функція $\frac{dD}{dT}$, в якій D означає якунебудь більше або менше скомпліковану дефініцію, виведену з прикмет матерії, тим ся функція глибше сягає в молекулярну суть механізму материяльного являща, тим ближше підходить вона до області чистої кінетики, і тим заравом більше віддаляє вона нас від царини чистої термодинаміки, яка приймає тут поступово роллю емпірії, передаючи теоретичний провід так в самій ідеї, як і методи чистої кінетиці.

Отсих вілька думок кидаю тут лише афористично, будучи тепер занятим сими питаннями. В короткім часі, надію ся, висловлю ся про се обширніше і в більше конкретній формі. Роблю се тому, щоби зазначити, що новий теорем Nernst'a вимагає як раз найбільше з того становиска докладнішого висвітлення т. зн. в молекулярній області чистої хемії, а не із становиска „макрофізичних“ зв'язей поодиноких станів скупності.

¹⁾ Саме бажая сю річ ближше розслідити кількома пробними рахунками.

Стерична динаміка концентрує ся до нижнього дня виключно на дискусію самої швидкості хімічного процесу, отже явища на скрізь ізотермічного. На основі кількох повисших натяків уважаю сеї напрям за зовсім схилений з теоретичного становиска, бо так не поступає навіть термодинамічна статика. Ся річ кдає ся тим більше в очи, що сочинник температури швидкості хімічного процесу належить до найвисших, які лише знає стисла природнича наука. Що він є так високий, є зовсім зрозуміле, коли зважимо, як далеко сягає того рода явище в атомістичну дрібноту своєї механічної генези. Зінтерпретувати чисельну вартість цього сочинника — се на мій погляд — найвдачнійша перспектива сьогочасної епохи, майже найдальша ціль всякої матеріяльної кінетики.

Коли я відважуюся висказати отсих кілька думок, то роблю це не для висунення якогось суб'єктивного погляду, який не мав би значіння, але з огляду на методичні труднощі, з якими бореся і довго ще імовірно буде боротися математична аналіза кінетичної теорії, схоплена нині під видом скомплікованих, „найправдоподібніших“ констеляцій всіляких молекулярних роїв матерії. Я в переконаний, що аналітичний рахунок дістане колись знамените „оперте“ в чисельній вартості кожного, доцільно вибраного, „стеричного“ експерименту, однак під умовою, що таких „даних“ набираєся більше, що з них виробитьсся який такий „систем“.

До такого погляду осмислює мене констатоване одної, про око може зовсім незначної і випадкової появи, що дає ся замітити на сочиннику температури шкору кількох (зовсім різних типів) амінових перемін.

Маємо до діла з трома парами хем. реакцій, а то:

- 1.¹⁾ а) піридина + $C_2 H_5 J$
 б) колїдина + $C_2 H_5 J$
 2.²⁾ а) парарозанїліна + $Na OH$
 б) кристалвіолет + $Na OH$
 3.³⁾ а) б-хлїорбутильамін $\longrightarrow$ пирролїдиновий
 хлїорогидрат
 б) гидрохлїорбутальїлметилькарбінамін $\longrightarrow$
 $\longrightarrow \alpha\alpha$, — двометильопирролїдиновий
 хлїорогидрат.

В отсіх трох парах хемічних перемін находят ся в непосреднім сусідстві атому N в випадках 1 а), 2 а), 3 а) два атоми H , нато-

¹⁾ I. Hirniak Beiträge zur chem. Kinetik. I. 1911. S. 67.

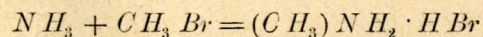
²⁾ Hantzsch u. W. I. Müller. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 43, 2609—13.

³⁾ H. Freundlich u. A. Krestovnikoff. Zeitschr. f. phys. Chemie 76, 94
H. Freundlich u. Marion B. Richards. „ „ „ „ 79, 695.

мість в випадках 1 б), 2 б), 3 б) оба місця атомів H є заступлені групами CH_3 . У всіх трох парах реакцій проявляє ся в однаковій змислі стеричний вплив CH_3 обменішем сочинника скорости переміни і підвищенем вартости сочинника температури сеї скорости. Тим самим був би сповнений загальний постулат стеричної кінетики на сих процесах і т. нзв. правило антибазні між обома згаданими хемічними характеристиками. З того погляду всі три пари перемін є інтересні і пригожі для сих постулатів, (нині вони не рідко ще заводять), з другої однак сторони нікому не може сьогодні прийти навіть на думку шукати якихнебудь правильностей в обменішваню скорости перемін при зіставленях 1 а) — 1 б), 2 а) — 2 б), 3 а) — 3 б), бо тут маємо до діла з перемінами, які належать до зовсім різних типів і відбувають ся в зовсім різних уеліях. Тим однак інтереснішим повинен бути факт, що в сочинниках температури находимо майже ідентичні чисельні різниці, а то:

в) 1 б) і 1 а)	0.74
„ 2 б) і 2 а)	0.77
„ 3 б) і 3 а)	0.80

В моїй згаданій публікації я займав становиско, що стерична кінетика мусить оперти ся на сочиннику температури, а не на сочиннику скорости із богато інших, так теоретичних як і методичних причин. Саме ці мотиви повинні скріпити переконанє, що наведені тут цифри не мають випадкового значіння. Під хвилю я занятий зібранєм ще дальших двох-трох пар-амінових перемін, в яких будуть впроваджені по дві метилеві групи (CH_3) в стеричну гру, однак на основі того, що тут констатую, я очікую з гори різниць, що будуть хитати ся коло 0.77. Коли се ствердить ся, що є зовсім імовірне, можна буде висказати в загальнішій формі погляд, що сочинник температури скоростий хемічних процесів стане першим методичним етапом квантитативної стеричної динаміки. Вже тепер пр. я відважу ся пояснити, чому с. т. (сочинник температури) переміни, обробленої Н. Меншуткином¹⁾, а то:



видав так малу вартість (1.32 між 50° — $100^\circ C$). На стор. 62. моєї публікації є поданий с. т. для двометильо-пара-толюїдині: 2.24. Стеричне значінє мають для с. т. лише оба метилі, злучені з атомом N . (Гл. подібні обставини І. с. при коллідині).

Гіпотетично можна заложити, що для монометильоанілінін випадє с. т. менший о 0.35, для аніліні (або пара-толюїдині) менший

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Ch. 17, 193, 1895.

о дальшу вартість 0.35, або разом о 0.70, т. зн. він повинен би мати вартість 1.54. Коли тепер відтягнемо від сего числа дальших 2 до 3 десятих, припадаючі на стеричний вплив бензильової групи C_6H_5 , дістанемо дійсно незвичайно малий с. т. (дуже незначно вищий від 1) для амоняку, згідно з тим, що експериментально ствердив І. с. Н. Меншуткин.

Хоч як ще далекі від стислості є того рода оцінки, не можна би їм однак відказувати всякої вартости. Я зазначу лише, що на основі стеричних чисел для C_6H_5 (від 0.3 до 0.5) і для CH_3 (кругло 0.35) можна гіпотетично комбінувати, які вартости с. т. припадуть на неодні ще хемічні процеси, що належать до різних типів.

В змислі повисших висновків насувала би ся для сьогочасної хемічної кінетики дуже важна задача, усталити стеричні числа для різних груп, більших від CH_3 . Вони не конче і не все мають випасти вищі від 0.35. Залежить се від способу, як вони геометрично розгалужують ся від хемічного центру. Етиль (C_2H_5) виявив в моїм досліді такий вплив, що так скорість процесу, як і її с. т. випали менші (в порівнаню з відповідними вартостями при метилі CH_3). На сїм випадку бачимо, що хоч скорість процесу обменішує ся (немов під впливом геометрично більшого етилю), то однак вартість с. т., також менша була би виразом чогось противного і то аж до того степеня, що тут звихає ся релятивна антибазня між с. т. а с. р. (скоростію реакції).

Сочинник температури мусить очевидно бути менше вразливий на фізикальні впливи того рода, як асоціація молекулів, степенє їх взаїмного, а свобідного сконфігурування в данім обемі, ротаційна рухливість і інші ще моменти так важні і рішаючі при вартости с. р. Нема сумніву, що ціла їх низка становить отсе все, що ми могли би собі представити і унаглядити під видом „фізичних“ каталізаторів. Сочинник температури має однак сю методичну висість над с. р., що він є менше від них залежний, вже із свого понятя і дефініції, а по друге тому, що йому припадає ширший екстраполяційний обсяг реального проявленя ся і вдержаня ся в виді стеричних правильностей в тих пересічних умовах температури, з якими ми маємо до діла. Проф. J. v. Braun зволив звернути мені увагу на се, що часто появляє ся менший стеричний опір при етилевих громадах, ніж при метилових. Ся річ гармонізувала би з моїми повисшими спостереженнями саме тоді, як опремо ся на змислі того, що висказує с. т. (анормальний з огляду на релятивну антибазню). Були би дуже інтересні досліди над с. т. тих реакцій, які мав на

думці проф. Braun, о скільки іменно в них аномальна релятивна антибазия (в зіставленнях „метилевих“ і „стилевих“) мала би місце. О скільки мої погляди є вірні, там антибазия випала би зовсім нормально, під усливем, що всі експериментальні умови для порівняння були би задержані.

Про око, скомпліковані дещо відношення, дали би ся легко проглянути на графічнім рисунку. Сорядна x нехай означає температуру, y шкорість реакції. Порівнювати з собою ізотермічні точки $y_a, y_b, y_c \dots$ і т. д., значить наражувати ся на витягане консеквенцій, які о кількадесят або лише о кільканийцять степенів вище (або низше), залежно від положення точки пересічя кількох функцій $y = f_a(x), y = f_b(x), y = f_c(x)$ і т. д., можуть давати зовсім противні висліди. Натомість ріжничкові квоти $\frac{dy_a}{dx}, \frac{dy_b}{dx}, \frac{dy_c}{dx}$ і т. д. викажуть в тих самих усливах, в своїх обсягах вартостей, далеко простійший, і квалітативно одноцільніший образ стеричних відношень. Поодинокі стеричні громади ($C_1H_3, C_2H_5, \dots, C_nH_{2n+1}$, і ин.) треба би тимсамим характеризувати відповідаючими їм квотами $\frac{dy}{dx}$, т. е. сочинниками температури. Практично тому, що в ріжничковій формі підлягали би вони теоремови додавання (Гл. перехід: піридина, α -піколїна, колїдина). Теоретично тому, що в ріжничковій формі представляють вози відвернений образ релятивних правдоподібностей або шанс поодиноких хемічних перемін (Гл. I. с. стор. 93). З такої теоретичної точки погляду стають нам зрозумілі незвичайно інтересні висліди праць проф. A. Skrabal'a, в яких він порівнює сочинники температури з кальоричними ефектами реакцій¹⁾ і з повним успіхом інтерполює одні вартости при помочи других.

Отсе мое розуміння ролі кальоричного ефекту не колїдує з висказом на стор. 91 моєї згаданої праці. Однак сам ефект треба ще близше механістично з'інтерпретувати, що однак вимагає більше місця і що задумую висвітлити в найближшій окремій публікації. Проти мого згаданого висказу застеріг ся до певної міри Н. v. Halban (листовно). Однак його мотиви йдуть в иншій напрямі, а експериментальна праця, котру він відтак оголосив, не противорічить моїм выводам, що пізнійше близше розгляну.

В звязи з повисшими поглядами стояло би також питане, що відносить ся до ряду тавтомерних реакцій. Питане се має свою питоменну характеристику. До тепер не мало воно ніякого практичного значіння, замітна однак річ, що і для теоретичного по-

¹⁾ Гл. Monatshefte für Chemie pp. 1911 і 1912.

гляду представляє ся воно, здає ся мені, навіть загально кінетиків зовсім рівнодушне. Не є виключене, що такий стан справи спричинив по часті висказ W. Ostwald'a, який опреділив се питане в слідуючий спосіб:

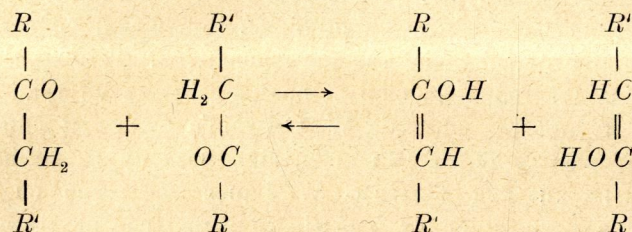
„Незалежно від того, чи тавтомерна реакція є intra- чи inter-молекулярна (вийде на те саме: моно- чи полі-молекулярна), всі феноменні наслідки лишуть ся в першій і другій випадку все одні і ті самі“.

Супроти того, для практика се питане стало би безпредметове, для теоретика неможливе до принципіального рішеня, бо годі найти експериментальну критерією для його порішеня. Тимсамим питане се являє ся до сьогодні на скрізь ірраціональним чи трансцендентальним. Популярність поглядів W. Ostwald'a була так широка, що деякі з них розходили ся далеко навіть поза круги хеміків. Пр. славний американський філософ W. James послужив ся н одним місци випадками тавтомерних перемін (в сїм власне освітленю, поданім W. Ostwald'ом) як одним з типових аргументів в своїм прагматичнім розумованю на обставину, що в природі стрічають ся ріжні механізми появ, які в феноменних наслідках лишають ся однакові.

Що правда, поки що лише в формі теоретичного здогаду, можна би тепер не так розуміти механізм і феноменність тавтомерних перемін, як се тут зіставлено. На основі моїх поглядів дала би ся предвидіти дуже проста метода експериментального порішеня, як властиво стоїть справа з моно- чи полі-молекулярністю тавтомерних реакцій в поодиноких випадках. Чисельна вартість сочинника температури має зовсім инше жерело, коли ходить раз про дійсно intra молекулярні, другий раз про вище молекулярні процеси. В випадках, що належать до першого типу, жерелом є пересічний статистичний момент атомових осциляцій в нутрі молекулярної структури, представлений на внї в виді мексуелівського розкладу, момент, незвичайно вразливий на зміни температури (що стоїть в знаменнику експоненціальної функції). Можна би собі представити, що маючи до порівняння кілька випадків тавтомерії, однак таких, що вони належали би до того самого хемічного типу, а ріжнили би ся лише кількома нейтральними громадами в сусідстві осцилюючого атому — що момент сеї осциляції не багато змінить ся в переході від одного випадку до другого. Якнебудь могли би тут увійти в гру впливи сусідних громад, на перший погляд тяжкі до схоплення, то однак проблем був би сам про себе зовсім конкретний, хоч субтельний, а справа „власних осциляцій“ атомів чи відокремлених громад

є нині в інших областях фізичальної хемії достаточна розвинена. Заложім (що найперше методично назуває ся), що дають ся подумати численні випадки, в котрих сей вплив не входив би в гру. Тоді однак вартість сочинника температури не змінила би ся від одного до другого порівняного випадку, як що реакція буде дійсно, в цілім слово значіною мономолекулярна.

Ціла справа змінила би ся, коли би ми мали до діла з міжмолекулярною тавтомерією. Нарисуймо найпростіший тип перемін:



В зіставленю кількох випадків того самого типу можна собі подумати громади R і R' так поступенно вибрані, що їх стеричний вплив мусів би бути щораз виший з огляду на їх положенє супроти хемічного центру H , O , або OH і H_2 . Коли би однак в такім зіставленю оказав ся сочинник температури поступенно ріжний, в однозначнім змислі, в гармонії з правилом антибазії, тоді можна би з відповідною обережністю проголосити процес як дійсно бімолекулярний.

Тавтомерним перемінам треба би присвятити увагу ще з иншого становиска. Треба іменно за Н. v. Halban'ом сконстатувати, що вони одинокі не підходять під схему розумовань van't Hoff'a, в його загальнім розгляді вартости сочинника температури скоростий хемічних реакцій (Vorlesungen I.). Ся обставина є також не мало-важна, коли зважимо, що стремління модерних теорій про хемічну рівновагу, а навіть кінетику (гл. ціла теорія М. Trautz'a) основу-ють ся виключно на термодинамічних розумованях.

У відповідних місцях моєї згаданої праці я вказував на ко-нечне узгляднене чисто кінетичних і стеричних представлень, що правда, поки що лише для хемічної кінетики, а не для рівноваги. Однак і ся послідна область є безпосередно звязана з кінетикою. Дорога до сего не була би сьогодні непроглядна, тим більше, що хемічна статика повинна би й методично впливати з кінетики, а не противно. Відкладаючи сю річ до пізнішого розглядення, звер-

нім ся до кінетики тавтомерних перемін і даймо тут місце кільком влучним висказам Н. v. Halban'ови (l. c. стор. 173):

„...Die Frage, wann die Arrheniussche und wann die Berthelot-sche Formel voraussichtlich gelten wird, ist nie diskutiert worden. Berücksichtigt man, dass von zwei Gegenreaktionen, welche zu einem Gleichgewicht führen, die endotherme das grössere A haben muss, weil die Differenz der beiden A — Werte der Wärmetönung der Reaktion proportional ist, so kommt man zu dem Schluss, dass endo-therme Reaktionen eher der Arrheniusschen Formel folgen werden, als exotherme, da ein etwa vorhandenes kleines B in der oben zitier-ten van't Hoff'schen Gleichung neben einem grossen $\frac{A}{T^2}$ eher zu ver-

nachlässigen sein wird als neben dem kleinern der exothermen Reak-tion. Die Frage nach dem Einfluss der Temperatur auf umkehrbare Reaktionen^{*)} ist aber noch wenig untersucht. van't Hoff (Vorlesungen I, 230) weist darauf hin, dass man B als den Ausdruck des rein ki-netischen Temperatureinflusses ansehen könne, während das Glied $\frac{A}{T^2}$ mit der Gleichgewichtsverschiebung zusammenhängt.

Es könnte dies so geschehen, dass für die exotherme Reaktion $A = 0$ ist. Diese würde also der Formel von Berthelot folgen. Es lässt sich aber leicht zeigen, dass dann entweder die exotherme Reaktion eine abnorm kleine Temperaturabhängigkeit haben muss, oder die endotherme Gegenreaktion weder der Arrheniusschen, noch der Ber-thelot'schen Formel innerhalb der Versuchsfehler folgen kann, sondern nur der vollständigen Formel von van't Hoff. Man erhält nämlich aus der van't Hoff'schen Formel

$$\log \frac{K_{T+10}}{K_T} = \frac{10 A}{T(T+10)} + 10 B;$$

wäre nun für die exotherme Reaktion

$$A = 0, \text{ also } \log \frac{K_{T+10}}{K_T} = 10 B.$$

Nehmen wir $T(T+10) = 10^5$, d. h. also t zwischen 40 und 50°, dann erhält man für die endotherme Reaktion

$$\log \frac{K_{T+10}}{K_T} = \frac{A}{10^4} + 10 B.$$

Damit das mit der Arrheniusschen Formel innerhalb der Versuchs-fehler zusammenfällt, muss $10^5 B$ neben A zu vernachlässigen sein. Die grössten bekannten Werte von A liegen aber unter 8.000, B müsste also neben 0.08 zu vernachlässigen sein. Für $K_{T+10}/K_T = 3$ ergibt sich aber bereits $B = 0.03$.

Die grosse Zahl von Reaktionen, welche der Arrheniusschen Formel folgen, deren Gegenreaktionen also nicht der Berthelotschen Formel folgen können, macht es also unwahrscheinlich, das letztere häufig gilt, und weist darauf hin, dass B meist sehr klein ist.

Gegen die Verteilung der beiden Temperatureinflüsse, des gleichgewichtsverschiebenden und des kinetischen, auf die beiden Konstanten der van't Hoff'schen Formel lassen sich indessen schwerwiegende Bedenken geltend machen. Es müsste nach dieser Ausschauung ein wesentlicher Unterschied in den Temperaturabhängigkeit zwischen solchen Reaktionen, welche mit beträchtlicher Wärmetönung verlaufen¹⁾ (в замітці¹⁾: van't Hoff, Vorlesungen I, S. 228: „...und dass demnach das Temperaturgesetz sich voraussichtlich bei Reaktionen, die nicht von Wärmetönung begleitet sind, am einfachsten herausstellen wird, die gegenseitige Verwandlung optischer Isomeren, . . . wäre in dieser Beziehung ein Idealfall.“), und solchen bestehen, bei welchen dies nicht der Fall ist. Die Erfahrung zeigt jedoch das Gegenteil. Dimroth hat gezeigt, dass das Gleichgewicht der von ihm untersuchten tautomeren Verbindungen praktisch unabhängig von der Temperatur ist und doch folgen diese Reaktionen der Arrheniusschen Formel, und die Konstante A ist sehr gross. Die Konstante B , welche nach der oben erwähnten Anschauung den kinetischen Einfluss der Temperatur wiedergeben soll, ist also hier zu vernachlässigen, die Temperaturabhängigkeit selbst aber sehr gross, und da das Gleichgewicht von der Temperatur nicht beeinflusst wird, kann diese Temperaturabhängigkeit nur kinetischer Natur sein“.

Передовсім мушу тут піднести, що Н. v. Halban пораз перший і дуже влучно схарактеризував суперечність, яка скривала ся досі в поглядах на сю річ, сконструованих не меншим між дослідниками, як сам van't Hoff. Після мене, суперечність дає ся однак ухилити, при помочи дуже простої інтерпретації, поки що, на пів теоретичної, на пів емпіричної.

Теоретичну вартість має перший член рівняня:

$$\log k = -\frac{A}{T} + B T + C$$

Форма сего члена $(-\frac{A}{T})$ впливає з теоретичних заложень Н. Goldschmidt'a¹⁾ і F. Krüger'a²⁾, оснований на фундаментальних рівнянях Boltzmann'a, Maxwell'a и ин., відносно розкладу скоростей молекулів і атомів в газах.

¹⁾ Inaugural-Dissertation (Breslau) 1907.

²⁾ „Zur kinetik.. usw.“, Göttinger Nachrichten 1903.

Сі заложення се незвичайно щаслива інновація для хемічної кінетики, абстрагуючи від того, в який спосіб оба згадані автори її перевели. Сі заложення становлять, що правда, лише оден, а однак принципіально важний фрагмент, що дотикає незвичайно скомплікованого механізму хемічних перемін. Він розяснює відразу гіпотезу „активних“ молекулів Arrhenius'a, антибазису між с. т. а скоростію процесу, обмешуване с. т. враз із підвищенням температури, але, що на мій погляд є особливо важне, що дає можливість відвернути (злишну) увагу кінетиків від понятя калъоричного ефекту, вкорінену чи не за сильно в основи розуміння кінетичних явищ (без огляду на проби проф. А. Skrabal'a, що мають подекуди практичне значіне).

Коли тавтомерні реакції будемо уважати за влючно intra- або моно-молекулярні, тоді в формулі:

$$\log k = -\frac{A}{T} + B T + C$$

належить просто відвернути пояснене або інтерпретацію (подану van't Hoff'ом) членів $-\frac{A}{T}$ і $B T$. В сїм змислі, в яким я се роблю для всіх хемічних реакцій (стор. 90 л. с.), член $-\frac{A}{T}$ є чисто „кінетичний“, член $B T + C$ найправдоподібнійше чисто „стеричний“, а „термодинамічного“ просто нема тут зовсім.

О скільки тавтомерні переміни є на скрізь intra- молекулярні, ціла висока вартість їх сочинника температури має своє „кінетичне“ жерело виключно в члені $-\frac{A}{T}$, стеричні впливи членів $B T + C$ не входили би тут зовсім до гри. Тим самим формула Arrhenius'a була би вдержана, однак з тим, що в члені $-\frac{A}{T}$ треба би дошукувати ся не термодинамічних, а лише чисто кінетичних впливів. „Дволичність“ інтерпретації членів:

$$-\frac{A}{T} + B T + C$$

зводила би ся тимсамим, о скільки ходить о „чисту“ хемічну кінетику¹⁾, до того, що ціла їх інтерпретація повинна би бути чисто кінетична, а не термодинамічна. Тоді однак і ціла суперечність, про яку так влучно говорить Н. v. Halban, розв'язала би ся сама від себе.

Наконець докину ще кілька слів до обставини, що праці проф. Н. Freundlich'a (гл. вище л. с.) позв'язують мені повідати трохи

¹⁾ Гл. стор. 91 отсеї розвідки.

дальше класифікацію хемічних процесів. Оба приміри, котрі він вичерпуючо трактує:

б- хлѳорбутильамін $\longrightarrow$ пирролїдиновий хлѳорогидрат
 гидрохлѳорбуталлїльметилькарбінамін $\longrightarrow$

$\longrightarrow$ а а, — дво метильопирролїдиновий хлѳорогидрат,

становлять випадково незвичайно щасливо вибрані появи, що реакція, після дотеперішних поглядів на скрізь моно- молекулярна, може і повинна бути представлена як бімолекулярна, з огляду на два хемічні центри, що злучують ся взаїмно з собою в осередку одного і того самого молекула. Ї се дійсно незвичайно інтересні випадки, коли ходить про механїзм хемічних перемін. В них мусить іменно проявити ся стеричний вплив сусїдних громад (обох метилів). Його дослїди потверджують не лише квалїтативно, але й квантитативно се, що я знайшов дотично приросту сочинника температури в переходї від піридини до коллїдини, що також квантитативно виявило ся на працях Hantzsch'a і Müller'a (l. c.) на молекулах високо зложених, а притім процесах, що належуть до зовсїм иншого типу. В виду того я можу мою класифікацію хемічних процесів після хемічних центрів дальше розширити, і розвинути понятє перемін моно-, бі-, і полі- центральних, без огляду на се, чи реакції є, відносно до кінетичних „ріжничкових рівнань“ моно-, чи полі- молекулярні. Однак близше обговоренє отсеї, для мене незвичайно пригожої обставини, мушу зі всїми застереженнями відложити на пізнїйше, тим більше, що як раз тепер підняв я дальше обробленє сеї справи і з експериментального боку. Закінчу лише сим, що й інтерпретація т. назв. „регули Halbaņa“ стає для мене тимсамим подекуди лекшою до переведеня в деяких точках, які дотепер становили менї частинну трудність чи довільність в її поясненю.

Breslau, в падолистї 1913.

