РАБОТЫ Н. А. ШИЛОВА ПО ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

*К. В. АСТАХОВ**

В истории развития всякой науки бывают такие моменты, когда появляются новые экспериментальные факты или идеи, которые если и не меняют характер развития всей науки в целом, то дают импульс к созданию новых направлений. Так было с работами Николая Александровича Шилова по химической кинетике в начале нашего столетия. Эти работы оказали огромное влияние на развитие современных представлений о механизме протекания химических реакций. В сущности, для реакций, протекающих в растворах, эти работы впервые со всей остротой поставили вопрос о необходимости детального изучения всех промежуточных процессов, при помощи которых из данных исходных веществ получаются данные продукты реакции.

К моменту начала исследований Н. А. было известно несколько примеров так называемой «химической индукции» или «индуктивных реакций»; «индуктивными» именовались такие химические процессы, у которых скорость вначале была незначительной, затем она возрастала, достигала наибольшей величины и потом уже падала до нуля. Этот термин «химическая индукция», введенный в науку Бунзеном и Роско в середине прошлого столетия, у ряда авторов того времени имел иное содержание.

Кесслер (в своих работах) индуктивными реакциями называл две реакции, характеризующиеся тем, что одна из этих реакций не протекает в данных условиях, или ее скорость незначительна, а другая реакция протекает с большой скоростью, причем при осуществлении обеих реакций в одной и той же среде быстро протекающая реакция как бы увлекает медленно текущую, сообщая ей ускорение. Например, разбавленный водный раствор винной кислоты не реагирует с хромовой кислотой при малой ее концентрации; в то же время реакция окисления винной кислоты хромовой быстро протекает в присутствии мышьяковистой кислоты. Окисление последней хромовой кислотой, могущее осуществляться самопроизвольно с большой скоростью, увлекает в реакцию окисления и винную кислоту. Ряд примеров индуктивных реакций в этом смысле установил Шейнбейн при изучении им химических процессов с активным кислородом. К индуктивным реакциям можно было отнести с известным основанием некоторые примеры окисления органических веществ в связи с высказываниями Иериссена, Баха, Энглера и др. об образовании органических соединений.

Первоначальные исследования Н. А., выполненные под непосредственным руководством Лютера в лаборатории Оствальда в Лейпциге, и последующие его самостоятельные работы внесли полную ясность в вопрос об индуктивных реакциях. Прежде всего Н. А. ввел рациональную терминологию, заменив не вполне удачный термин «индуктивные реакции» термином «сопряженные реакции», для обозначения такой системы, по крайней мере двух протекающих в одной среде реакций, из которых одна зависит в своем течении от другой. Термином же «химическая индукция» Н. А. предложил называть такое явление, когда

* См. сноску на стр. 233.

произвольная первичная реакция обусловливает или ускоряет своим течением непроизвольный вторичный процесс.

I. A + B первичная реакция
II. A + C вторичная реакция

Течение вторичной реакции A + C обязано протеканию первичного процесса A + B. Вещество, участвующее как в первичной, так и во вторичной реакции, Н. А. предложил называть актором. То вещество, которое входит только в первичную реакцию и которое своим взаимодействием с актором вызывает вторичный процесс, согласно с Кесслером, Н. А. назвал индуктором. Для вещества, участвующего лишь во вторичном процессе, т. е. воспринимающего эффект первичной реакции, Н. А. использовал название акцептор.

Введенная терминология и четкость формулирования сущности сопряженных реакций внесли ясность в обширный круг вопросов химической кинетики и стали общим достоянием физической химии. Прежде всего Н. А. разграничил явления гомогенного катализа и собственно сопряженных реакций, показав, что последние, в отличие от каталитических, протекают с потреблением индуктора и что они переходят в каталитические лишь при условии, когда индуктор по мере протекания процесса восстанавливается в первоначальном виде. Индуктор действует на вторичную реакцию по мере собственного взаимодействия с актором, и потому определенное количество индуктора может вовлечь в реакцию определенное количество акцептора. В связи с этим Н. А. ввел понятие «фактор индукции», как отношение количества акцептора и индуктора, вступивших в химические реакции.

Естественно, что численное значение фактора индукции является характерным для данных сопряженных реакций и дает основания для тех или иных суждений о сущности «сопряжения» реакций.

Формулируя понятие о сопряженных реакциях в самой общей форме, как взаимное влияние двух реакций, протекающих в одной среде, Н. А. удалось каталитические реакции, с одной стороны, и случаи самоиндукции — с другой, включить в общую схему сопряженных реакций, разделив последние на три группы в зависимости от того, как меняется концентрация индуктора с течением времени:

I. Концентрация индуктора убывает; фактор индукции для пары сопряженных реакций имеет определенную величину.

II. Концентрация индуктора неизменна; фактор индукции равен бесконечности — каталитические реакции.

III. Концентрация индуктора возрастает; случаи самоиндукции.

Соответственно этим трем установленным им группам все исследования сопряженных реакций, проведенные Н. А. Шиловым, можно разбить на три части: 1) работы, посвященные изучению собственно сопряженных реакций; 2) работы, посвященные изучению гомогенного катализа; 3) работы, посвященные изучению явления химической самоиндукции.

Многие примеры химической индукции, описанные в литературе, Н. А. разобрал с точки зрения развитых им представлений о сопряженных реакциях. Среди них реакция окисления окисной медью винной кислоты в присутствии свободных галоидов (Милон), реакция окисления крахмала хромовой кислотой, когда индуктором являются закисные соединения железа или меди (Бонн), реакция окисления иодоводорода хромовой кислотой в присутствии солей двухвалентного железа и др. Помимо указанных, Н. А. сам установил много примеров сопряжения реакций и их экспериментально изучил. Окисление соединениями двухвалентной меди оксикислот (яблочной, лимонной, миндальной, молочной) в присутствии хлорноватистой, бромноватистой кислот, перекиси

водорода, озона; окисление оксикислот хромовой или марганцевой кислотами при наличии соединений трехвалентных мышьяка или сурьмы; окисление иодоводорода или двухвалентного марганца хромовой кислотой в присутствии винной кислоты и много других аналогичных примеров составили предмет детальных исследований Н. А.

Установив общие понятия и терминологию для сопряженных реакций, Н. А. ставит кардинальный для всей химической кинетики вопрос о причине «сопряжения» реакций, о роли индуктора, т. е. ставит перед собой задачу выяснения механизма сопряженных реакций. В таком виде вопрос был не нов для физико-химиков, занимавшихся химической кинетикой; однако форма последовательного хода изучения реакций на базе специальных обширных экспериментов, тщательность анализа полученных результатов, использование общих соображений энергетического характера явились тем существенно новым фактором изучения химической индукции, который приводил Н. А. часто к однозначному ответу на поставленный вопрос и не позволял делать никаких заключений спекулятивного характера.

Для всех изученных совместно с Р. Лютером сопряженных реакций Н. А. удалось доказать, что сопряжение реакций обязано образованию промежуточного соединения. В зависимости от природы этого соединения они наметили следующие типы сопряженных реакций.

I. Промежуточное соединение представляет собой нестойкую степень окисления:

А. Индуктора

$$\underset{\text{окислитель}}{\text{актор}} + \underset{\text{индуктор}}{Fe^{II}} \rightarrow Fe^{V} + \text{актор (восстановлен)}$$

$$Fe^{V} + \underset{\text{восстановитель}}{\text{акцептор}} \rightarrow Fe^{III} + \text{акцептор (окислен)}$$

В. Актора

$$\underset{\text{актор}}{HBrO_3} + \underset{\text{восстановитель}}{\text{индуктор}} \rightarrow HBrO_2 + \text{индуктор (окислен)}$$

$$HBrO_2 + \underset{\text{восстановитель}}{\text{акцептор}} \rightarrow HBr + \text{акцептор (окислен)}$$

II. Промежуточное соединение представляет собой комплексное соединение:

$$\underset{\text{индуктор}}{As_2O_3} + \underset{\text{акцептор}}{C_4H_6O_6} \rightarrow \underset{\text{комплекс}}{[n\,As_2O_3\,m\,C_4H_6O_6]}$$

$$\underset{\text{комплекс}}{[n\,As_2O_3\,m\,C_4H_6O_6]} + \underset{\text{окислитель}}{\text{актор}} \rightarrow As_2O_5 + R-COOH + \text{актор (восстановлен)}$$

В. Индуктора с актором

$$\underset{\text{актор}}{NH_3} + \underset{\text{индуктор}}{HClO} \rightarrow [NH_3HClO]$$

$$[NH_3HClO] + \underset{\text{окислитель}}{\text{акцептор}} \rightarrow HNO_2 + HCl + \text{акцептор (восстановлен)}$$

Сопряженная реакция вызывается удалением одного из продуктов взаимодействия благодаря образованию комплекса.

Подобное деление сопряженных реакций позволило Н. А. в дальнейшем ближе подойти к пониманию сущности «сопряжения» реакций и применить развитые представления к рассмотрению многих других примеров химической индукции.

Весьма большой интерес с этой точки зрения вызывают к себе исследования Н. А. в области гомогенных каталитических процессов. Ему удалось в общем виде показать, что они входят в общую схему сопряженных реакций, отличаясь, однако, от типичных примеров сопряжен-

ных процессов тем, что индуктор восстанавливается в первоначальном виде, а не тратится по мере протекания реакции. Тот факт, что каталитические процессы укладываются в рамки представлений о «сопряжении» реакций, Н. А. рассматривал как переход от индукции к катализу. Изучение этого факта Н. А. провел экспериментально путем детального наблюдения за ходом реакции окисления персульфатом калия тиосульфата натрия в присутствии индуктора — соли двухвалентного железа. Прежде всего им было подтверждено каталитическое действие соли окиси железа на реакцию окисления тиосульфата. Сопоставлением результатов специально проведенных опытов Н. А. удалось показать для реакции между $K_2S_2O_8$ и $Na_2S_2O_3$ резкое изменение скорости реакции при замене окисного железа закисным при прочих равных условиях. В присутствии солей закиси железа, в отличие от действия солей окиси, уже не имеет места пропорциональность между скоростью процесса и концентрацией соли железа и независимость скорости реакции от концентрации тиосульфата. Используя остроумный способ элиминирования каталитического действия соли трехвалентного железа, образующегося из солей закисного железа, путем связывания ионов трехвалентного железа в прочный комплекс со фторидами щелочных металлов, Н. А. показал наличие сопряженного окисления тиосульфата и закисного железа.

Подобные эксперименты сделали весьма убедительной схему «сопряжения», предполагающую окисление соли железа в пероксид F^V и образование комплексного соединения тиосульфата и соли железа.

Помимо этого Н. А. построил весьма вероятную схему каталитического действия солей трехвалентного железа:

$$Fe^{\cdots} + n\,S_2O_3'' \rightarrow [Fe^{\cdots}\,n\,S_2O_3'']$$

$$[Fe^{\cdots}\,n\,S_2O_3''] + K_2S_2O_8 \rightarrow [Fe^{V}\,n\,S_2O_3''] + K_2SO_4 \rightarrow Fe^{\cdots} + S_4O_6'' + K_2SO_4$$

В этой схеме, как и некоторых аналогичных схемах сопряженного окисления, Н. А. сделано смелое допущение о более легко протекающем процессе окисления, если окисляющийся агент является ядром комплексного соединения. Этот факт, с одной стороны, находит себе объяснение в том, что присоединяющиеся к ядру адденды взрыхляют его электронную оболочку, а с другой — в том, что те же адденды несколько стабилизируют промежуточное соединение пероксидного характера, увеличивая его продолжительность жизни и тем самым делая его способным быть передатчиком окислительного потенциала актора. Подобные примеры не единичны и весьма часто встречаются в различных областях химической практики.

При изучении сопряжений реакций окисления закисного железа и тиосульфата Н. А. экспериментально установил замечательный факт исключительно сильного каталитического действия солей окиси меди. Так, например, им показано, что наличие $5 \cdot 10^{-9}$ г/см^3 ионов меди ($Cu^{\cdot\cdot}$) еще заметно сказывается на усилении каталитического действия соли окиси железа при окислении персульфатом тиосульфата. Такое действие солей окиси меди Н. А. видел в том, что ускоряется процесс образования двухвалентного железа из Fe^V:

$$Fe^{\cdots} + K_2S_2O_8 \rightarrow Fe^{V} + K_2SO_4$$

$$Fe^{V} + Na_2S_2O_3 + [Cu^{\cdot\cdot}] \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + Na_2S_4O_6 + [Cu^{\cdot\cdot}]$$

Тем самым лишний раз подтверждалось представление о сопряженном характере реакции окисления персульфатом тиосульфата в присутствии солей железа.

Аналогичный результат был установлен Н. А. при изучении каталитического действия солей железа на реакцию окисления иодоворода персульфатом калия.

Особое внимание следует уделить работам Н. А. по изучению явления самоиндукции, т. е. таких сопряженных реакций, при которых концентрация индуктора возрастает во время процесса.

Явление самоиндукции возможно вообще лишь тогда, когда индуктором является конечный продукт, получающийся из актора, и который, вступая во взаимодействие с актором, образует промежуточное активное вещество. Такого рода механизм реакции возможен в тех случаях, в которых промежуточным звеном сопряженных реакций является средняя степень окисления актора. Типичным признаком самоиндукции служит явление начального ускорения реакции, т. е. когда скорость ее имеет наибольшую величину не в начале процесса, а спустя некоторое время. Однако этот признак свойственен и автокаталитическим процессам; поэтому в своих работах Н. А. проводит разграничение между ними и самоиндуктивными процессами, относя к первым те, у которых ускоряющее реакцию вещество влияет на величину константы скорости, не изменяя при этом химизма процесса. В самоиндуктивных реакциях ускоряющее вещество вступает в химическое взаимодействие и тем самым обусловливает возникновение промежуточных реакций и промежуточных соединений.

Вместе с тем, как указал Н. А., весьма затруднительно провести с практической точки зрения строгое разграничение самоиндуктивных и автокаталитических процессов.

Поставив перед собой цель выяснения природы явления самоиндукции, Н. А. экспериментально изучил реакцию взаимодействия марганцевой и щавелевой кислот, являющуюся ярким примером подобного рода явления. Самоиндуктивный характер этой реакции был установлен Гаркуром и Эссеном, которыми была предложена схема процесса окисления щавелевой кислоты, включающая предположение об образовании соединения лишь четырехвалентного марганца в качестве промежуточного соединения. Несмотря на то, что эта схема в свое время получила общее признание и была использована Вант-Гоффом при обсуждении им кинетики этого процесса, все же правильность этой схемы Н. А. была подвергнута сомнению. В результате тщательно поставленных экспериментов и применения остроумных методов обнаружения соединений трехвалетного марганца Н. А. удалось показать недостаточность схемы реакции, предложенной Гаркуром и Эссеном, и обосновать другую схему, предполагающую образование в качестве промежуточного соединения трехвалентного марганца, т. е.

$$Mn^{VII} + H_2C_2O_4 \rightarrow Mn^{III} + CO_2 + H_2O$$
$$Mn^{III} + H_2C_2O_4 \rightarrow Mn^{II} + CO_2 + H_2O$$

Помимо этого весьма существенной представляется роль щавелевой кислоты не только как восстановителя, но и вещества, дающего комплексы с соединениями низких ступеней окисления марганца.

Таким образом, Н. А. приходит к тому, чтобы принять следующие схемы реакции окисления щавелевой кислоты марганцевой кислотой.

I. Избыток щавелевой кислоты

$$2[Mn^{II} \cdot n\,H_2C_2O_4] + 2Mn^{VII} + H_2C_2O_4 \rightarrow 4[Mn^{IV} \cdot n\,H_2C_2O_4] + 2CO_2 + H_2O$$
медленная реакция

$$[Mn^{IV} \cdot n\,H_2C_2O_4] + H_2C_2O_4 \rightarrow [Mn^{II} \cdot n\,H_2C_2O_4] + 2CO_2 + H_2O$$
быстрая реакция

При наличии слабой кислотности среды (например, в присутствии уксусной кислоты).

$$4[Mn^{III} \cdot n H_2C_2O_4] + 2Mn^{VII} + H_2C_2O_4 \rightarrow 6[Mn^{IV} \cdot n H_2C_2O_4] + 2CO_2 + H_2O$$
медленная реакция

$$2[Mn^{IV} \cdot n H_2C_2O_4] + H_2C_2O_4 \rightarrow 2[Mn^{III} \cdot n H_2C_2O_4] + 2CO_2 + H_2O$$
быстрая реакция

II. Избыток низших степеней окисления марганца

$$\left.\begin{aligned} 3Mn^{II} + 2Mn^{VII} &\rightarrow 5Mn^{IV} \\ 3Mn^{III} + Mn^{VII} &\rightarrow 4Mn^{IV} \\ 2Mn^{IV} + H_2C_2O_4 &\rightarrow 2Mn^{III} + 2CO_2 + H_2O \end{aligned}\right\} \text{быстрые реакции}$$

$$2Mn^{III} + H_2C_2O_4 \rightarrow 2Mn^{II} + 2CO_2 + H_2O \text{ медленная реакция}$$

По сравнению с работой Гаркура и Эссена работа Н. А. выгодно отличается более тщательным изучением природы промежуточного соединения. Приведенные схемы окисления в настоящее время являются общепризнанными и вошли в руководства по катализу и в курсы аналитической химии.

Аналогичное исследование самоиндукции было проведено Н. А. на примере окисления мышьяковистой кислоты бромноватой кислотой.

Заканчивая изложение своих представлений о природе сопряженных реакций в своей магистерской диссертации, Н. А. весьма удачно охарактеризовал учение о скоростях химических реакций, говоря, что «эмпирические уравнения процессов стоят приблизительно в таком же отношении к истинному течению реакций, как эмпирические формулы органических соединений к их конституционным формулам».

Если иметь в виду тот период, когда писались эти слова — 1904 г., т. е. когда над физико-химиками тяготело формальное учение о порядке реакции, и последний отождествлялся с молекулярностью реакции, то эти слова открывали физико-химикам новые перспективы научного исследования вопросов химической кинетики. «Явления химической индукции,— писал Н. А.,— представляют не что иное, как вовлечение в реакцию тех промежуточных продуктов, которые по своей неустойчивости или малой концентрации в большинстве случаев не могут быть выделены в свободном состоянии. Заставляя эти продукты входить во взаимодействие с посторонними веществами, мы получаем представление об их составе и свойствах, и об истинном ходе химической реакции».

Помимо всего сказанного здесь хочется отметить, что в своих исследованиях сопряженных реакций, и, в частности, явления самоиндукции Н. А. весьма близко подошел к тем представлениям, которые позднее развили Боденштейн (1913), Христиансен (1928) и Семенов в виде учения о цепных реакциях. Н. А. Шилов дал общую схему течения некоторых реакций, которая в более поздние времена была положена в основу учения о цепном механизме. Правда, эти представления Н. А. выдвинул для реакций, протекающих в растворах, а не для газовых смесей, для которых цепной механизм течения многих реакций имеет особенное значение. Он никогда не заявлял о своем приоритете в этом вопросе, но ради справедливости, его следует считать наряду с другими исследователями одним из основателей учения о цепных реакциях. Для подтверждения сказанного достаточно привести схему Н. А. Шилова, предложенную им для выяснения явления самоиндукции, являющуюся типичной для некоторых современных схем цепных реакций. В этой схеме A и B обозначают исходные, а $A'B'$ — конечные продукты, в то время как A'' обозначает промежуточное вещество:

$$A + B = A' + B'$$
$$A + A' = A''$$
$$A'' + B = A' + B'$$

Более того, предложенная Н. А. схема реакции между перманганатом и щавелевой кислотой по сути своей передает цепной характер этой реакции. Если же внимательно проследить его исследования самоиндуктивных реакций, то легко обнаружить наличие математических формул, введенных им для скорости реакции окисления:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)x \quad \text{и} \quad \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b+x),$$

где a и b означают первоначальные концентрации веществ, а x — количество одного из них, превращенное в конечный продукт за время t. Эти формулы находят широкое применение при исследовании цепных механизмов многих реакций.

Таким образом, исследованные Н. А. явления самоиндукции вызывают к себе интерес не только частного характера, но они имеют большое принципиальное значение.

Установление наличия промежуточных соединений, обусловливающих течение сопряженных реакций, сыграло немалую роль для развития учения о механизме и порядке реакции. Можно сказать, что так широко развернувшееся учение о цепных реакциях до некоторой степени обязано идеям, заложенным в представлении о «сопряжении» реакций.

Помимо принципиального значения в общетеоретической трактовке кинетики химических реакций, учение о сопряженных реакциях, например, позволило разобраться в сущности явления сохраняемости проявляющего фотографического раствора в присутствии сульфита; явление самоиндукции, рассмотренное Н. А. с позиций учения о сопряженных реакциях, позволило ему во всей полноте разобраться в сложном ходе реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия, что дало основание для более тонкого понимания процессов метода перманганатометрии в объемном анализе. Многие случаи гомогенного катализа нашли отчетливое истолкование в свете идеи о «сопряжении» реакций.

В этих исследованиях Н. А. Шилов проявил блестящий талант искусного экспериментатора и тонкого наблюдателя, умеющего у многих разрозненных фактов найти общее и тем самым связать их в одну стройную систему.

Представляется здесь уместным отметить ту особенность Н. А., что, являясь сам творцом ряда новых представлений о сокровенных тайнах химического процесса, он был также прекрасным пропагандистом, не на словах, а на деле, прогрессивных течений в науке. Это легко проследить на его работах по сопряженному окислению, когда он широко использовал теорию электролитической диссоциации и теорию комплексообразования, новых в то время идей,— для объяснения сложных фактов «сопряжения» реакций. Помимо того что Н. А. смело вводил в свои работы новые представления и теории, он умел широко обобщать найденные им закономерности, представляя их в свете общих законов физической химии. Так, например, устанавливая «сопряженность» реакций окисления в виде образования нестойких степеней окисления индуктора, он обосновывал и подкреплял свои теоретические воззрения теорией Лютера об окислительных потенциалах различных степеней окисления какого-либо элемента.

Не будет преувеличением сказать, что форма и метод исследования, примененные Н. А. Шиловым, и его идея о промежуточных соединениях в сопряженных реакциях вдохнули новое содержание в кардинальный вопрос химической кинетики — в учение о механизме химических реакций.