

# Dolecki, Marcin

---

## Badania Ludwika Brunera (1871-1913) z zakresu kinetyki chemicznej

---

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 52/2, 103-135

---

2007

Artykuł umieszczony jest w kolekcji cyfrowej Bazhum, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych tworzonej przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego.

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie ze środków specjalnych MNiSW dzięki Wydziałowi Historycznemu Uniwersytetu Warszawskiego.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



*Marcin Dolecki*

Instytut Historii Nauki PAN  
Warszawa

## **BADANIA LUDWIKA BRUNERA (1871–1913) Z ZAKRESU KINETYKI CHEMICZNEJ**

Ludwik Bruner był jednym z bardziej znaczących fizykochemików działających na ziemiach polskich na przełomie XIX i XX w.<sup>1</sup>

Urodził się w 1871 r. w Warszawie. Studiował początkowo na Wydziale Przyrodniczym UW, następnie zaś na Uniwersytecie w Dorpacie u Gustava Tammanna, gdzie w 1893 r. uzyskał stopień kandydata chemii. W latach 1894–1895 był asystentem u Bronisława Pawlewskiego w Szkole Politechnicznej we Lwowie. Doktoryzował się w 1898 r. w Krakowie na podstawie pracy dotyczącej badań rozpuszczalności jodu w jodku potasu oraz w mieszanych rozpuszczalnikach organicznych; habilitował się dwukrotnie: w 1902 r. we Lwowie, a następnie w 1904 r. w Krakowie na podstawie dzieła *Pojęcia i teorie chemii*. Od 1895 r. aż do śmierci w 1913 r. był związany z Uniwersytetem Jagiellońskim; w latach 1895–1910 był asystentem w Zakładzie Chemii Organicznej UJ u Juliana Schramma. W 1907 r. otrzymał tytuł profesora nadzwyczajnego. W 1911 r. zorganizował Zakład Chemii Fizycznej (III Zakład Chemiczny UJ) będący pierwszą wyodrębnioną placówką chemii fizycznej na ziemiach polskich. Jego owocną pracę badawczą przerwała nagle śmierć w 1913 r.

Głównym obszarem zainteresowań badawczych Ludwika Brunera była kinetyka chemiczna. Do tej pory ukazało się kilka publikacji przedstawiających najważniejsze osiągnięcia naukowe tego badacza<sup>2</sup>.

Kinetyczne prace Brunera tematycznie dzielą się na 2 główne grupy:

- kinetyka, fotokinetyka i kataliza w układach jednorodnych: kinetyka reakcji bromu ze związkami organicznymi, głównie aromatycznymi, zjawisko katalizy w reakcjach bromowania, kinetyka estryfikacji; prace nad wpływem światła na przebieg i szybkość reakcji chemicznych;
- kinetyka w układach niejednorodnych: badania nad szybkością rozpuszczania ciał stałych.

## STAN WIEDZY O SZYBKOŚCI PROCESÓW CHEMICZNYCH NA PRZEŁOMIE XIX I XX W.

Systematyczne badania szybkości procesów chemicznych były prowadzone od połowy XIX w.<sup>3</sup>, jednakże dla rozwoju kinetyki przełomowa okazała się dopiero praca Jacoba H. van't Hoffa: *Etudes de Dynamique Chimique* (1884)<sup>4</sup>. Van't Hoff podzielił reakcje na jedno-, dwu-, trzy- oraz wielocząsteczkowe, w zależności od ilości cząsteczek biorących udział w procesie przemiany chemicznej.

Szybkość reakcji jednocząsteczkowej została przez niego określona następującym równaniem:

$$(1) \quad -dC / dt = k C$$

$C$  – stężenie substratu<sup>5</sup>;  $t$  – czas trwania reakcji;  $k$  – stała szybkości reakcji; znak „-” oznacza, iż stężenie substratu zmniejsza się w trakcie reakcji.

Dla reakcji dwucząsteczkowej:

$$(2) \quad -dC_1 / dt = k_1 C_1 C_2$$

oraz:

$$(3) \quad -dC_2 / dt = k_2 C_1 C_2$$

$C_1, C_2$  – stężenia reagentów;  $k_1, k_2$  – stałe szybkości reakcji.

W przypadku reakcji dwucząsteczkowej, gdy jeden z reagentów zostanie użyty w znacznym nadmiarze, van't Hoff stosował przybliżenie, iż jego stężenie nie zmienia się w trakcie reakcji. Jeżeli np.  $C_1$  jest znacznie większe niż  $C_2$ , to  $C_1$  może być potraktowane jako stała, zatem wzór (3) przyjmuje postać:

$$(4) \quad -dC_2 / dt = k' C_2$$

gdzie nowa stała szybkości reakcji  $k'$  jest określona poprzez zależność:

$$(5) \quad k' = k_2 C_1.$$

Oznacza to, iż szybkość reakcji dwucząsteczkowej, przy znacznym nadmiarze jednego z reagentów, można opisać za pomocą równania charakterystycznego dla reakcji jednocząsteczkowej.

Jeżeli w reakcji dwucząsteczkowej:  $C_1 = C_2 = C$ , to:  $dC_1 / dt = dC_2 / dt$ , zatem:  $k_1 = k_2 = k$ . W takim przypadku zależności (2) oraz (3) przyjmują wspólną postać:

$$(6) \quad -dC / dt = k C_2.$$

Ogólnie, dla reakcji  $n$  – cząsteczkowej (gdy stężenia wszystkich substratów są równe i wynoszą  $C$ ) uczony holenderski podawał zależność:

$$(7) \quad -dC / dt = k C^n.$$

Najważniejszy wniosek z pracy van't Hoffa był taki, iż matematyczna postać doświadczalnie wyznaczanej (na podstawie pomiarów zmian stężeń reagentów w czasie) równania różniczkowego opisującego szybkość reakcji, czyli tzw. równania kinetycznego pozwala poznać liczbę cząsteczek biorących udział w reakcji, czyli tzw. *cząsteczkowość* reakcji<sup>6</sup>. Van't Hoff podawał, iż najczęściej reakcje chemiczne przebiegają w sposób jedno- lub dwucząsteczkowy, zaś reakcje trójcząsteczkowe zdarzają się rzadko<sup>7</sup>; holenderski uczony reakcje wyższych rzędów rozważał wyłącznie teoretycznie. Reakcje, których przebieg nie jest zakłócony takimi czynnikami, jak np. wpływem środowiska, niejednorodnością układu, czy wpływem ścianek naczynia, van't Hoff nazwał normalnymi, gdyż uważał, że ich przebieg można opisać za pomocą ogólnego równania (7).

Pod koniec XIX w. przyjęło się w chemii nazywać stopień równania różniczkowego, opisującego szybkość reakcji chemicznej, *rzędem reakcji*<sup>8</sup>. Ówczesnie używane było również inne, równoważne wyjaśnienie tego terminu: rzędem danej reakcji określano sumę potęg, do których są podniesione stężenia substratów występujące w równaniu kinetycznym, opisującym szybkość reakcji. W ten ostatni sposób rząd reakcji określał m. in. Bruner<sup>9</sup>. I tak, równania (1) i (4) to równania dla reakcji pierwszego rzędu, równania (2), (3) oraz (6) to równania szybkości reakcji drugiego rzędu, natomiast równanie (7) opisuje szybkość reakcji  $n$  – tego rzędu.

Twierdzenie van't Hoffa o związku między postacią równania kinetycznego (ściślej: rzędowością reakcji), a ilością cząsteczek biorących w niej udział nie zostało początkowo przyjęte przez większość chemików, a chemiczny sens doświadczalnie wyznaczanej rzędowości reakcji, pozostawał dyskusyjny pod koniec XIX w.<sup>10</sup>. Przeciwnie niż van't Hoff, Wilhelm Ostwald uważał, że o rzędzie reakcji decyduje nie liczba reagujących cząsteczek, lecz liczba niezależnych substancji w niej uczestniczących<sup>11</sup>. Ostatecznie na początku XX w. zwyciężyła koncepcja van't Hoffa<sup>12</sup>. Pod wpływem teorii dysocjacji Arrheniusa, głoszącej istnienie jonów w roztworach elektrolitów (ogłoszonej w 1887 r.)<sup>13</sup>, pojęcie cząsteczkowości reakcji zostało rozszerzone i oznaczało nie tylko liczbę cząsteczek, lecz także liczbę atomów oraz jonów biorących udział w reakcji<sup>14</sup>.

Podobnie jak van't Hoff, wielu innych chemików, np. „ojciec” chemii fizycznej, Wilhelm Ostwald<sup>15</sup>, a także Bruner, przyznawało kinetyce szczególnie istotną rolę w chemii, gdyż uważali oni, że badania szybkości procesów chemicznych mogą doprowadzić do poznania mechanizmów reakcji. Bruner pisał w 1901 r.: „wzór reakcji jest niejako streszczeniem bilansu chemicznego, który jeśli nawet wykazuje dokładnie, co zniknęło i co powstało [...] to w każdym razie



nic nie mówi o drodze, którą przemiana się odbywała. [...] badania cynetyki [kinetyki] chemicznej pozwalają wnosić, że w znacznej większości przypadków badanych przebieg reakcji jest zupełnie odmienny od tego, który zwykle wzorem się wyraża. W tym względzie cynetyka chemiczna jest nieocenioną dźwignią nauki, gdyż jedynie za pomocą doświadczeń cynetycznych można wnikać głębiej w mechanizm reakcji chemicznych”<sup>16</sup>.

O przyczynach obserwowanej rozbieżności pomiędzy formalnym, stechiometrycznym zapisem reakcji a rzeczywistym mechanizmem reakcji niewiele było wiadomo na początku XX w. Bruner pisał: „tłumaczenie tych przypadków obraca się wyłącznie w dziedzinie hipotez i wiele pozostawia do życzenia. Ogólnym schematem dla owych tłumaczeń jest przypuszczenie, że reakcja [sumaryczna] nie przebiega od razu, ale w poszczególnych fazach”<sup>17</sup>.

Badaniem wpływu temperatury na szybkość reakcji zajmował się w omawianym okresie m. in. szwedzki uczyony Svante Arrhenius; wniósł on poważny wkład do rozwoju tej gałęzi kinetyki. W pracy ogłoszonej w 1889 r.<sup>18</sup>. Arrhenius przyjął, iż w reakcje wchodzi nie wszystkie cząsteczki substratów, lecz jedynie tzw. „aktywne”, czyli posiadające wyższą energię aniżeli średnia w danym układzie. Wśród reagentów istnieje równowaga dynamiczna pomiędzy „aktywnymi” a „nieaktywnymi” cząsteczkami. Szwedzki uczyony nie potrafił wyjaśnić, czym różnią się cząstki „aktywne” od „nieaktywnych”<sup>19</sup>; dopiero w 1909 r. H. Goldschmidt podał, iż cząsteczki „aktywne” posiadają pewną minimalną wartość energii kinetycznej, niezbędną do zajścia reakcji<sup>20</sup>. Wartość ta została nazwana *energiją aktywacji*.

Wzór podany przez Arrheniusa, opisujący zależność stałej szybkości reakcji od temperatury, miał następującą postać:

$$(8) \quad k(t_1) = k(t_0) \exp \left[ q \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

$k(t_1)$ ,  $k(t_0)$  – stałe szybkości reakcji w temperaturach:  $t_1$  i  $t_0$  (wyrażonych w °C,  $T_1$ ,  $T_0$  – te same temperatury, wyrażone w absolutnej skali temperatur K);  $q$  – energia przemiany „nieaktywnej” formy cząsteczek w „aktywną”<sup>21</sup>.

Na początku XX w. badania nad naturą zjawisk katalitycznych nie były zbyt zaawansowane. Sam termin *kataliza* (gr. καταλύω – niszczyć) został wprowadzony w 1836 r. przez Jönsa Jacoba Berzeliusa, jednakże różne pozornie zjawiska, określone przez szwedzkiego uczonego tym mianem były znane znacznie wcześniej<sup>22</sup>. Znaczącą rolę w rozwoju teorii katalizy odegrały poglądy Ostwalda. Pod jego wpływem od 1894 r. przyjęło się w chemii uznawać za katalizatory substancje, które przyspieszają lub opóźniają szybkość reakcji chemicznych. Według terminologii Ostwalda, katalizatory dodatnie przyspieszają reakcję, a ujemne – spowalniają<sup>23</sup>. Wcześniej rozpowszechniona była w chemii hipoteza, iż katalizatory wywołują reakcje<sup>24</sup>. Ostwald wprowadził do chemii także pojęcie autokatalizy, na określenie procesów, w których katalizatorem jest

substrat lub produkt reakcji<sup>25</sup>. W omawianym okresie, spośród wielu teorii katalizy, znaczną popularnością cieszyła się dawna, sformułowana na początku XIX w. przez Nicolasa Clement-Desormesa, według której działanie katalizatorów polega na tym, iż biorą one udział w reakcjach pośrednich, natomiast ich całkowita ilość po zakończeniu procesu nie ulega zmianie<sup>26</sup>. Na początku XX w. w dziedzinie badań nad katalizą było tyle niejasności, że Bruner w 1901 r. przyznał, iż „nie posiadamy do tej pory rzeczywistej teorii zjawisk katalitycznych”<sup>27</sup>.

## BADANIA NAD KINETYKĄ UKŁADÓW JEDNORODNYCH

Wczesne kinetyczne prace Brunera, dotyczące głównie badań nad mechanizmem bromowania benzenu (benzolu – wg Brunera), a także estryfikacją, ukazywały się w latach 1899–1902. W tym okresie był on asystentem w pracowni chemii organicznej UJ u Juliana Schramma. Schramm prowadził badania z zakresu bromowania związków aromatycznych, jednakże prace te miały wyłącznie charakter jakościowy<sup>28</sup>. Badania z zakresu kinetyki organicznej były ówczesnie bardzo potrzebne, gdyż na początku XX w. w chemii organicznej istniało niewiele uogólnień dotyczących mechanizmów reakcji<sup>29</sup>. Bruner stwierdzał, iż „[...] brak jest prac [fizykochemicznych] nad najważniejszymi i najprostszymi reakcjami organicznymi, np. nad działaniem chlorowców, nad nitrowaniem itd.”<sup>30</sup>.

Bruner, podobnie jak van't Hoff, przyjmował, że cząsteczkowość reakcji (rozumianą jako liczbę reagujących cząsteczek, a także atomów oraz jonów), a w konsekwencji równanie reakcji opisujące jej rzeczywisty przebieg, można wyznaczyć poprzez obliczenie rzędowości, na podstawie doświadczalnie zmierzonych zmian stężeń reagentów w czasie. Według Brunera „oznaczenie rzędu reakcyi i wyprowadzenie zgodnic z nim wzoru dla przebiegu tej reakcyi jest ostatecznym celem badania kinetyczno-chemicznego”<sup>31</sup>.

Metoda, którą zwykle stosował Bruner w celu wyznaczenia stałej szybkości reakcji ( $k$ ) oraz rzędowości reakcji, polegała na próbnym podstawianiu danych doświadczalnych do dwóch wzorów: dla reakcji pierwszego rzędu oraz dla reakcji drugiego rzędu, a następnie sprawdzeniu, dla którego z wzorów wartość  $k$  jest stała lub zbliżona do stałej (uwzględniając błędy eksperymentalne, dochodzące nawet do 6%)<sup>32</sup>. Niezmienność  $k$  oznaczała, że zastosowany został właściwy wzór. Z wyznaczonej rzędowości reakcji wnioskował o jej cząsteczkowości (uwzględniając takie czynniki, jak np. nadmiar jednego z reagentów lub reakcje towarzyszące głównej reakcji).

Wzory zwykle używane przez Brunera miały następującą postać: dla reakcji pierwszego rzędu:

$$(9) \quad k_1 = (1/t) \ln ((a / (a - x)))$$

dla reakcji drugiego rzędu (jeżeli stężenia obu substratów są równe):

$$(10) \quad k_2 = (1/t) x / (a - x)$$

$k_1$ ,  $k_2$  – stałe szybkości reakcji;  $t$  – czas;  $a$  – początkowa masa (ilość wg Brunera) wybranego substratu (w przypadku reakcji bromowania – masa  $\text{Br}_2$ );  $x$  – masa przereagowanego substratu po czasie  $t$ ;  $(a - x)$  – masa pozostałego, tj. nieprzereagowanego substratu po czasie  $t$ <sup>33</sup>.

Bruner korzystał ze wzoru (10) chcąc uniknąć żmudnych rachunków. Sprawdził bowiem, że błąd rachunkowy wynikający z założenia równości stężeń substratów pozostawał w granicach jego błędów eksperymentalnych nawet wtedy, gdy stężenia te w rzeczywistości nie były sobie równe<sup>34</sup>.

Pierwszą pracą Brunera dotyczącą kinetyki układów jednorodnych, wykonaną wspólnie ze Stanisławem Tołłoczka, było badanie szybkości reakcji estryfikacji<sup>35</sup>; autorzy ci zbadali szybkość tworzenia się estrów z chlorku benzoilu i alkoholi alifatycznych<sup>36</sup>. Reakcje estryfikacji były przedmiotem zainteresowania wielu chemików; już wcześniej zbadane zostało tworzenie estrów z kwasów i alkoholi<sup>37</sup> oraz z alkoholi i bezwodnika kwasu octowego<sup>38</sup>.

Bruner i Tołłoczko prowadzili estryfikację w warunkach znacznego nadmiaru alkoholi. Badacze ci przyznali, iż mieli problemy, podobnie jak ich poprzednicy badający szybkość estryfikacji, z określeniem rzędu reakcji<sup>39</sup>; reakcja ta bowiem, wbrew przewidywaniom teoretycznym (znacznym nadmiar jednego z reagentów) nie przebiegała według wzoru jednocząsteczkowego, trudno ją było również zaklasyfikować do reakcji przebiegających według wzoru dwucząsteczkowego. Bruner i Tołłoczko przyjęli zatem, iż tworzeniu się estru towarzyszą bliżej nieokreślone reakcje uboczne. Stwierdzili ponadto, iż wzrostowi długości łańcucha węglowego w badanych alkoholach towarzyszy znaczny spadek szybkości reakcji.

Bruner postanowił zająć się systematycznymi badaniami szybkości reakcji bromowania związków aromatycznych, ze względu na szczególną ważność tych reakcji w preparatyce organicznej<sup>40</sup>. Prowadzone przez wiele lat prace z tego zakresu zaliczają się do jednego z głównych nurtów jego badań chemicznych, stanowiły one także punkt wyjścia dla jego późniejszych prac – fotochemicznych oraz elektrochemicznych.

Pierwszy tekst, traktujący o wynikach badań nad szybkością bromowania wyszedł spod pióra Brunera w 1900 r. i dotyczył bromowania benzenu<sup>41</sup>. Autor zbadał zachodzenie reakcji zarówno bez katalizatora, jak i wobec zastosowanego w tej roli  $\text{J}_2$ .

Stosowana metoda eksperymentalna była następująca. Szklane, cienkie kuleczki z odważonym  $\text{Br}_2$  były umieszczane w probówkach zawierających benzen oraz ewentualnie katalizator, następnie próbówki zatapiano. Używany był nadmiar odczynników organicznych w stosunku do  $\text{Br}_2$  (zazwyczaj 1 cząsteczka  $\text{Br}_2$  na 3 cząsteczki benzenu), bowiem w przypadku użycia ilości stechiometrycznych

szybkość reakcji zmieniała się gwałtownie, przez co nie było możliwe wyznaczenie stałej szybkości reakcji oraz rzędu reakcji. Układ był termostatowany w temperaturze 25°C, a czas był mierzony od momentu zbitcia kulki we wnętrzu próbki. Postęp reakcji był kontrolowany przez okresowe pobieranie próbek mieszaniny reakcyjnej i określanie masy przereagowanego Br<sub>2</sub> (mieszanina reakcyjna była wprowadzana do roztworu KJ; obecny w niej Br<sub>2</sub> wydzielał równoważną ilość J<sub>2</sub>, który był traktowany nadmiarem mianowanego Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a następnie odwrotnie miareczkowany za pomocą mianowanego roztworu J<sub>2</sub>)<sup>42</sup>. Przedstawiona metoda była stosowana (z modyfikacjami) również w późniejszych badaniach reakcji bromowania innych związków organicznych.

Bruner udowodnił m. in. niesłuszność rozpowszechnionego ówczesznie przekonania, iż reakcja ustaje po przereagowaniu połowy<sup>43</sup> lub około 70%<sup>44</sup> użytego benzenu. Stwierdził również, iż bromowanie benzenu przebiega według wzoru dwucząsteczkowego, z czego wywnioskował, iż jedna cząsteczka Br<sub>2</sub> reaguje z jedną cząsteczką benzenu, a nadmiar benzenu zachowuje się wyłącznie jak rozpuszczalnik. W badanych granicach stężeń reagentów ustalił, że szybkość reakcji rośnie proporcjonalnie do kwadratu stężenia katalizatora<sup>45</sup>.

W obszernym artykule z 1901 r.<sup>46</sup>, Bruner przedstawił wyniki prac nad szybkością bromowania następujących związków: benzenu, bromobenzenu, fenolu, aniliny oraz orto- i para- bromofenoli. Krakowski uczoney badał m. in.: wpływ stężenia Br<sub>2</sub> oraz katalizatorów na szybkość reakcji, wpływ podstawników w pierścieniu na szybkość bromowania, właściwości katalityczne (dzielność katalityczną) wybranych przenośników bromu: FeBr<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, SbBr<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub>, J<sub>2</sub>, metalicznego Cr, a także H<sub>2</sub>O oraz wyznaczał tzw. stosunkową szybkość bromowania tych związków aromatycznych, których bromowanie przebiega tak szybko, iż określa się je jako „natychmiastowe” (m. in.: fenol, o – i p – bromofenole, anilina)<sup>47</sup>.

W artykule tym, Bruner zaznaczył, iż „nie rozróżniano [...] dotąd z dostateczną ścisłością między różnymi rodzajami katalizy, która do jednej przyczyny zawsze sprowadzić się nie da”<sup>48</sup>. Zaproponował własny podział zjawisk katalitycznych na 3 rodzaje: 1) właściwe działanie katalityczne (*Katalyse im engeren Sinne*), obejmujące zjawiska w układach jednorodnych, np. inwersja sacharozy pod wpływem kwasów; 2) działanie katalityczne przez zetknięcie (*eigentliche Kontaktwirkungen*), do którego zaliczył głównie działanie kontaktowe metali (w postaci stałej lub koloidalnej), np. wpływ Pt oraz Pd na reakcję syntezy H<sub>2</sub>O oraz na otrzymywanie SO<sub>3</sub> z SO<sub>2</sub>, a także wpływ ścianek naczynia na przebieg reakcji gazowych; 3) kataliza przez reakcje pośredniczące, np. utlenianie H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> w obecności dwuwartościowych jonów żelaza, a także badane katalityczne działanie J<sub>2</sub> w reakcjach bromowania.

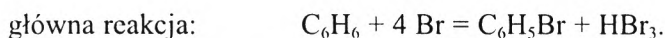
Według Brunera kryterium przyporządkowania konkretnego zjawiska do jednego z trzech wymienionych typów katalizy była matematyczna postać zależności pomiędzy stężeniem katalizatora a szybkością reakcji. I tak, w pierwszym

przypadku obserwuje się proporcjonalność szybkości reakcji do stężenia katalizatora, w drugim zależności te są opisywane np. wzorami potęgowymi<sup>49</sup>, dodatkowo często są one komplikowane wpływem powierzchni kontaktu, w trzecim zaś nie można w ogóle stwierdzić prostej zależności pomiędzy stężeniem katalizatora a szybkością reakcji.

Bruner przyznawał znaczną wartość badaniom katalitycznego bromowania związków aromatycznych (w obecności  $J_2$ ) dla rozwoju ogólnej teorii katalizy. Uważał, iż „w przypadku jodu [...] przedstawia się bardzo ponętna możliwość doświadczalnego i ścisłego stwierdzenia jednej z bardzo rozpowszechnionych teorii katalizy [teorii reakcji pośredniczących]”<sup>50</sup>.

Najważniejsze wnioski z omawianej pracy były następujące: 1) potwierdzone zostało istnienie zależności pomiędzy szybkością reakcji a stopniem dysocjacji elektrolitycznej (fakt ten pozostawał w zgodzie z popularną na przełomie XIX i XX w. teorią, głoszącą, iż wszystkie reakcje chemiczne są jonowe, a różnice w szybkości różnych reakcji są spowodowane jedynie różnicami w szybkości powstawania jonów – teorię tę również Bruner uznawał za bardzo prawdopodobną)<sup>51</sup>; 2) stwierdzenie, iż reakcja bromowania benzenu i bromobenzenu przebiega według wzoru dwucząsteczkowego (nawet przy rozcieńczeniu bromu rzędu 1 cząsteczka  $Br_2$  na 25 cząsteczek związku aromatycznego), z czego wynioskowane zostało, iż jedna cząsteczka wymienionych związków organicznych reaguje z jedną cząsteczką  $Br_2$ ; 3) ustalenie skali mocy katalitycznej (dla benzenu i bromobenzenu) w reakcjach bromowania – najlepszymi katalizatorami okazały się sole glinu i talu<sup>52</sup>; 4) wykazanie, iż szybkość bromowania fenolu wzrasta bardziej wraz ze wzrostem temperatury niż szybkość bromowania benzenu; 5) stwierdzenie, iż oba bromofenole wolniej ulegają bromowaniu niż fenol, natomiast anilina szybciej niż fenol; 6) propozycja klasyfikacji zjawisk katalitycznych i zaliczenie katalitycznego działania przenośników  $Br_2$  do trzeciego z podanych typów katalizy.

W roku 1902 Bruner ogłosił wyniki dalszych badań nad katalitycznym wpływem  $J_2$  na bromowanie benzenu<sup>53</sup>. Katalityczne działanie  $J_2$  tłumaczył powstawaniem  $BrJ$  (bromku jodu), który ulega dosyć łatwo dysocjacji (łatwiej niż  $Br_2$ ) z utworzeniem wolnych, aktywnych chemicznie atomów  $Br$ . Po zastosowaniu metody wyznaczania rzędu reakcji<sup>54</sup>, opisanej przez Arthura Noyesa oraz Ostwalda<sup>55</sup>, Bruner podał, iż (przy nadmiarze benzenu) rząd tej reakcji wynosił 4. Twierdził, że w układzie zachodziły następujące reakcje<sup>56</sup>:





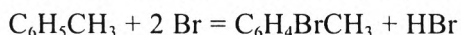
Kolejną grupę prac dotyczących kinetyki bromowania alkilowych pochodnych benzenu, Bruner ogłaszał w latach 1907–1913, zazwyczaj razem ze swoimi asystentami oraz współpracownikami.

W roku 1907 ukazała się praca Brunera i Janiny Dłuskiej<sup>57</sup>, dotycząca badań bromowania toluenu (toluolu – wg Brunera) w różnych rozpuszczalnikach organicznych (m. in. w kwasie octowym, alkoholu amylowym, nitrobenzenie oraz czterochlorku węgla). Wyniki tych badań Bruner omówił także w referacie wygłoszonym podczas X Zjazdu Lekarzy i Przyrodników we Lwowie w 1907 r.<sup>58</sup>

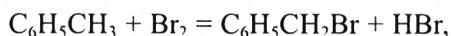
Celem eksperymentów było określenie związku pomiędzy warunkami przebiegu reakcji bromowania toluenu a powstawaniem izomerów<sup>59</sup>. W układzie przebiegają procesy: bromowania w rdzeniu aromatycznym oraz bromowania w łańcuchu bocznym<sup>60</sup>. Ówczesnie wiadomo było jedynie, iż podstawieniu w łańcuchu bocznym toluenu sprzyja podwyższenie temperatury oraz obecność światła<sup>61</sup>.

Metoda prowadzenia eksperymentów była podobna do zastosowanej w przypadku bromowania benzenu: kulki z  $\text{Br}_2$  były umieszczane w rurkach z toluenem oraz wybranym rozpuszczalnikiem, w niektórych eksperymentach także z  $\text{J}_2$  jako katalizatorem, a następnie zatapiane. Ponieważ bromowanie toluenu zachodzi znacznie szybciej aniżeli bromowanie benzenu, proces ten można było prowadzić w znacznym zakresie stężeń  $\text{Br}_2$ . Zastosowane stężenia wynosiły od 1 cząsteczki  $\text{Br}_2$  na 5 cząsteczek toluenu do jednej cząsteczki  $\text{Br}_2$  na 100 cząsteczek toluenu. Bruner uważał, że dla rozcieńczonych roztworów lepiej są spełniane równania kinetyczne (pierwszego rzędu lub drugiego rzędu)<sup>62</sup>. Udział produktów podstawienia bocznego był określany za pomocą reakcji produktów bromowania z  $\text{AgNO}_3$  (produkty bromowania toluenu w łańcuchu bocznym reagują z solami srebra), a ilość powstałego  $\text{AgBr}$  była określana albo grawimetrycznie albo poprzez miareczkowanie  $\text{KSCN}$  (metoda Volharda)<sup>63</sup>. Względny udział izomerów o – i p – w produktach podstawienia był wyznaczany łącznie<sup>64</sup>.

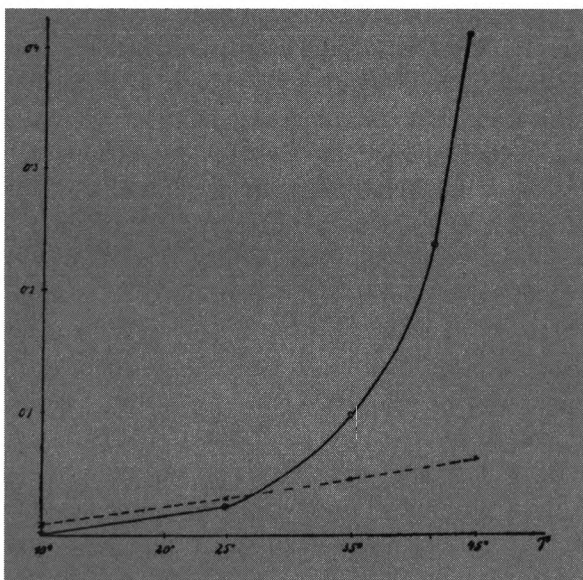
Najważniejsze rezultaty przeprowadzonych eksperymentów były następujące: 1) przebieg reakcji rdzeniowej i bocznej okazał się niezależny; 2), przy znacznym rozcieńczeniu  $\text{Br}_2$  (ok. 30 cząsteczek toluenu na jedną cząsteczkę  $\text{Br}_2$  i większym), reakcje bromowania toluenu, łącznie rozpatrywane jako proces bromowania toluenu (ich sumaryczna szybkość była mierzona ubytkiem masy  $\text{Br}_2$  w czasie), przebiegały według wzoru opisującego reakcję jednocząsteczkową, gdyż można było przyjąć, że ich szybkość zależała wyłącznie od stężenia  $\text{Br}_2$ ; 3) postawiona została następująca hipoteza, wyjaśniająca kinetykę reakcji w rozcieńczonym roztworze: reakcja substytucji w rdzeniu aromatycznym przebiega z udziałem atomów lub jonów bromu (teksty Brunera wskazują, iż skłaniał się on raczej ku tezie o udziale jonów bromu w tej reakcji)<sup>65</sup>:



a reakcja w łańcuchu bocznym z udziałem cząsteczek  $\text{Br}_2$ :



przy czym rozpuszczalniki jonizujące (np. nitrobenzen czy kwas octowy) zwiększają względny udział produktów podstawienia rdzeniowego, natomiast rozpuszczalniki asocjujące (np. benzen,  $\text{CCl}_4$ ) – udział produktów podstawienia bocznego; 4) współczynnik temperaturowy (określający wpływ temperatury na stałą szybkości reakcji, ściślej – stosunek stałych szybkości reakcji: w dowolnej wybranej temperaturze oraz w temperaturze o  $10^\circ\text{C}$  od niej niższej) dla reakcji rdzeniowej był niewielki, w granicach: 1,3–1,5, natomiast dla reakcji bocznej był wysoki – powyżej 4; 5) szybkość reakcji bromowania katalizowanej  $\text{J}_2$  była proporcjonalna do kwadratu stężenia  $\text{BrJ}$ .



Ryc. 1. Wykres Brunera i Dłuskiej przedstawiający zmianę stałych szybkości reakcji bromowania toluenu w rdzeniu aromatycznym oraz w łańcuchu bocznym w zależności od temperatury. Linia przerywana przedstawia temperaturową zależność stałej szybkości reakcji rdzeniowej, natomiast linia ciągła – stałej szybkości reakcji w łańcuchu bocznym<sup>66</sup>.

Pomiary współczynników temperaturowych dla tych reakcji, wykonane przez Brunera i Dłuską, zostały wykorzystane kilka lat później przez Maxa Bodensteina przy próbie odpowiedzi na pytanie, czy do zajścia reakcji bromowania toluenu wymagane jest, aby obydwa substraty były „aktywne” (w sensie Arrheniusa), czy też wystarczy, aby wyłącznie  $\text{Br}_2$  był aktywny<sup>67</sup>.

Badania nad reakcją bromowania toluenu zaczęli również prowadzić prawie równocześnie z Brunerem i Dłuską: A. F. van der Laan<sup>68</sup> oraz nieco później A. F. Holleman ze współpracownikami<sup>69</sup>; ten ostatni podważył słuszność tezy wygłoszonej przez Brunera oraz Dłuską, iż z pierścieniem aromatycznym toluenu reagują atomy czy też jony bromu a z łańcuchem bocznym cząsteczki bromu. W odpowiedzi, Bruner uznał za główny błąd metodyczny badań zarówno van



der Laana, jak i Hollemana brak kinetycznych pomiarów reakcji bromowania, który miał sprawić, że ich wyniki badań nie dostarczały informacji dotyczących przebiegu procesów bromowania (np. wydajności powstawania izomerów zostały wyznaczone dopiero po zakończeniu reakcji)<sup>70</sup>.

Bruner, wspólnie z Juliuszem Vorbrodtem, prowadził dalsze, ilościowe eksperymenty nad porównaniem wpływu różnych popularnych w preparatyce organicznej rozpuszczalników, m. in.  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , na powstawanie izomerów podczas bromowania toluenu, etylobenzenu i ksylenów; badania te, ogłoszone drukiem w 1909 r.<sup>71</sup>, ponownie potwierdziły słuszność zaobserwowanej wcześniej przez Brunera i Dłuską zależności pomiędzy zdolnościami jonizującymi rozpuszczalnika a substytucją w rdzeniu aromatycznym; stwierdzone zostało ponadto, iż szybkość reakcji bromowania w łańcuchu bocznym wzrasta wraz z długością łańcucha.

Bruner, wspólnie ze współpracownikami Stefanem Czarneckim oraz Zygmuntem Łachocińskim, podjął się dokładniejszego zbadania wpływu światła na bromowanie pochodnych benzenu. W miarę postępu tych badań, coraz bardziej zaczęły go interesować zagadnienia fotokinetyki, czyli szybkości reakcji fotochemicznych<sup>72</sup>.

Fotochemia w jego czasach była najslabiej rozwiniętym działem chemii fizycznej<sup>73</sup>; stan ten był spowodowany znacznymi trudnościami eksperymentalnymi, m. in. reakcjami wtórnymi czy absorpcją światła przez układ. W kwestii szybkości reakcji fotochemicznych wiadomo było na początku XX w., iż reakcje te przy dostatecznej ilości reagentów przebiegają według równania 0 rzędu, natomiast przy niewielkim stężeniu reagentów – według równania 1 rzędu<sup>74</sup>.

W eksperymentach, przeprowadzonych razem z Czarneckim, Bruner badał przebieg reakcji bromowania toluenu, ksylenów (o-, p-, i m-), etylobenzenu, izopropylobenzenu oraz 1-metylo-4-izopropylobenzenu (cymolu) w łańcuchach bocznych w obecności światła oraz hamujący wpływ  $\text{O}_2$  (nawet w śladowych ilościach) na fotochemiczne bromowanie wymienionych związków<sup>75</sup>. Jako rozpuszczalniki były używane m. in.:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ , benzen oraz nitrobenzen. Wpływ  $\text{O}_2$  na spowolnienie innej reakcji przebiegającej w obecności światła, pomiędzy  $\text{Cl}_2$  i  $\text{H}_2$  zauważyli już w połowie XIX w. Robert Bunsen i Henry Engeld Roscoe<sup>76</sup>, jednakże w czasach Brunera nie istniała powszechnie później przyjmowana teoria, wyjaśniająca wpływ  $\text{O}_2$  na szybkość reakcji fotochemicznych<sup>77</sup>.

Jako źródło światła Bruner i Czarnecki zastosowali tzw. lampę Nernsta<sup>78</sup> oraz łukową lampę rtęciową. Usunięcie  $\text{O}_2$  okazało się praktycznie niewykonalne. Pomimo tego, iż toluen był poddawany gotowaniu, a przez układ reakcyjny podczas 2–3 h przepuszczany  $\text{CO}_2$ , to badaczom nie udało się całkowicie wyceliminować obecności  $\text{O}_2$ . Wpływ  $\text{O}_2$  został zneutralizowany dopiero przez dodanie do substratów niewielkich ilości  $\text{J}_2$ .

Jako najważniejsze rezultaty badań, Bruner i Czarnecki podali, iż: 1) szybkość reakcji bromowania badanych związków aromatycznych była niezależna od stężenia  $\text{Br}_2$ ; 2) szybkość reakcji fotobromowania zmniejszała się wraz ze wzrostem stężenia  $\text{J}_2$  w układzie; 3) współczynnik temperaturowy fotobromowania toluenu, wynoszący około 1,85 w zakresie temperatur  $1^\circ\text{C}$ – $33^\circ\text{C}$ , był znacząco wyższy niż dla większości znanych ówczesnie reakcji fotochemicznych, jednakże niższy niż w przypadku reakcji podstawienia toluenu w pierścieniu bocznym, zachodzącej w ciemności (gdzie wynosił ok. 4); 4) w rozpuszczalnikach dysocjujących reakcje przebiegały wolniej aniżeli w asocjujących, przy czym przy rosnącej intensywności światła, wpływ rozpuszczalnika na przebieg reakcji zmniejszał się; 5) badane reagenty zostały uporządkowane względem rosnącej czułości na wpływ światła w następującej kolejności: toluen, m-ksylen, o-ksylen, p-ksylen, ctylobenzen, izopropylobenzen, 1-metylo-4-izopropylobenzen; 6) nie stwierdzono specyficznego wpływu światła o różnych długościach fali na szybkość bromowania badanych związków.

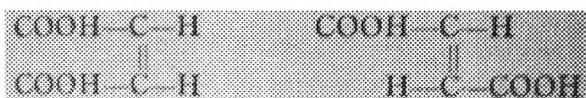
Badania Brunera i Czarneckiego zostały kilka lat później wysoko ocenione przez Maxa Bodensteina, który uważał, że mogą one rzucić nowe światło na teorię szybkości reakcji chemicznych<sup>79</sup>. Jan Kozak w 1920 r. określił pracę Brunera i Czarneckiego jako „najbardziej wyczerpujące studium bromowania”<sup>80</sup> toluenu, jakie zostało przeprowadzone, jednakże uznał, że wniosek Brunera i Czarneckiego o braku wpływu długości fali użytego promieniowania na szybkość reakcji był nie tylko nieuprawniony, lecz również fałszywy. Badania Kozaka nad fotobromowaniem toluenu dowodziły, że światło niebieskie zwiększa szybkość reakcji bromowania bardziej niż pozostałe rodzaje światła.

Bruner, razem z Łachocińskim, zajęli się dokładniejszym zbadaniem zjawiska zaobserwowanego podczas bromowania toluenu w obecności światła i nazwanego przez nich fotochemicznym działaniem następczym (*photochemische Nachwirkung*). Na początku reakcji bromowania poddawali oni stężony roztwór  $\text{Br}_2$  w toluenie silnemu naświetlaniu w celu usunięcia szkodliwego działania  $\text{O}_2$ . Zauważyli, iż w tak przygotowanym roztworze, nawet przechowywanym w zupełnej ciemności, dochodziło później do szybkiego bromowania toluenu, wyłącznie w łańcuchu bocznym. Chociaż efekt następczego działania naświetlania został już wcześniej zauważony w innych układach<sup>81</sup>, jednakże nie był wcześniej przedmiotem szczegółowych badań, i był znacznie słabszy od tego, który został zaobserwowany przez polskich badaczy. Dwa artykuły Brunera i Łachocińskiego poświęcone temu efektowi ukazały się w 1910 r.<sup>82</sup>

Najważniejsze wstępne obserwacje Brunera i Łachocińskiego dotyczące działania następczego były następujące<sup>83</sup>: 1) oddzielne naświetlenie  $\text{Br}_2$  i toluenu nie powoduje wystąpienia tego efektu; 2) intensywność wystąpienia działania następczego jest proporcjonalna do intensywności światła padającego na układ; 3) przepuszczanie powietrza przez układ nie osłabia tego zjawiska, dopiero ok. dwugodzinne ogrzewanie układu do  $100^\circ\text{C}$  usuwa efekt.

Wyniki dalszych eksperymentów Brunera i Łachocińskiego wskazywały na autokatalityczny mechanizm działania następczego<sup>84</sup>; występowanie tego efektu zostało wyjaśnione działaniem powstającego tlenku bromu (o nieokreślonej bliżej stechiometrii). Podobne działanie jak  $O_2$  wykazywał również  $O_3$  (ozon).

Po zbadaniu kinetyki reakcji bromowania benzenu i jego pochodnych, Bruner zwrócił się ku badaniom szybkości innych reakcji organicznych. Wspólnie z Mieczysławem Królikowskim wykonał badania nad fotochemiczną przemianą kwasu maleinowego na fumarowy w obecności niewielkiej ilości  $Br_2$  oraz nad kinetyką addycji  $Br_2$  do tych kwasów<sup>85</sup>. Wzory strukturalne kwasu maleinowego i fumarowego są następujące<sup>86</sup>:



Ryc. 2. Wzór po prawej stronie przedstawia kwas fumarowy, a wzór po lewej stronie – kwas maleinowy.

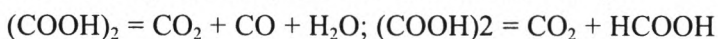
Szybkość reakcji izomeryzacji była zagadnieniem ówczynie mało zbadanym, a większość teorii było opartych na spekulacjach<sup>87</sup>.

Układ reakcyjny był wystawiony na światło słoneczne. Oba kwasy charakteryzowały się nieco innymi wartościami rozpuszczalności w  $H_2O$  oraz przewodnictwa elektrycznego, dzięki czemu Bruner i Królikowski mogli je odróżnić w produktach reakcji.

Badacze ci stwierdzili, iż przy odpowiedniej proporcji  $Br_2$  i kwasu maleinowego, reakcja przemiany przebiega praktycznie do końca, a jej przebieg jest zależny od rodzaju i natężenia światła oraz od stężenia substratów – na początku reakcji szybkość przemiany kwasu maleinowego była proporcjonalna do stężenia  $Br_2$ . Sam mechanizm wpływu obecności  $Br_2$  na tę przemianę nie został przez nich wyjaśniony. Wyznaczyli oni ponadto, iż reakcje addycji  $Br_2$  do obu kwasów zachodzą według wzorów dla procesów dwucząsteczkowych, a ich szybkości znacznie zmniejszają się w obecności jonów wodorowych. Reakcja przyłączenia  $Br_2$  do kwasu maleinowego przebiegała około 15 razy szybciej niż do kwasu fumarowego.

Wspólnie z Kozakiem, Bruner badał fotochemiczny rozkład kwasu szczawowego w obecności azotanu uranylu –  $UO_2(NO_3)_2$  jako fotokatalizatora oraz fotokinetykę reakcji addycji  $Br_2$  do 1,2-dichloroetenu (dwuchlorku acetyleny).

Wyniki pierwszej z wymienionych wyżej prac zostały opublikowane w 1911 r.<sup>88</sup>. Autorzy podali, że kwas szczawowy pod wpływem światła i soli uranylowych ulega rozpadowi, opisywanemu przez dwie niezależne reakcje:



Doświadczenia były prowadzone na świetle słonecznym. Względny udział produktów obu reakcji był wyznaczany przez określenie masy powstającego kwasu mrówkowego (do produktów reakcji dodawano  $\text{HgCl}_2$ , który był redukowany do  $\text{HgCl}$  przez powstający kwas mrówkowy, następnie  $\text{HgCl}$  był suszony i ważony).

Bruner i Kozak stwierdzili, że stopień rozkładu kwasu szczawiowego do kwasu mrówkowego był w przybliżeniu stały (niezależnie od czasu trwania reakcji i stężenia fotokatalizatora) i wynosił około 27% początkowej liczby moli kwasu szczawiowego. Najważniejsze rezultaty badań szybkości rozkładu kwasu szczawiowego: 1) zmierzona szybkość rozkładu była w znacznych granicach stężeń niezależna od stężenia kwasu szczawiowego; 2) wraz ze wzrostem stężenia fotokatalizatora szybkość rozkładu zwiększała się asymptotycznie do pewnej granicy; 3) dla temperatur w zakresie od  $18^\circ\text{C}$  do  $80^\circ\text{C}$ , szybkość rozkładu była niezależna od temperatury; 4) szybkość rozkładu była wprost proporcjonalna do natężenia padającego światła.

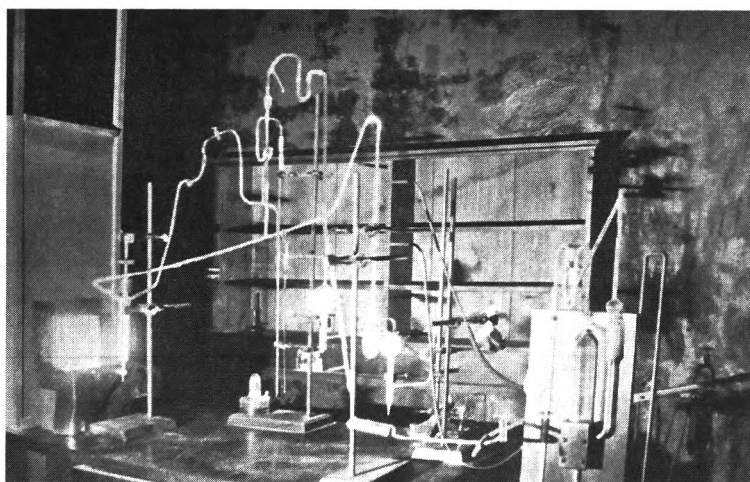
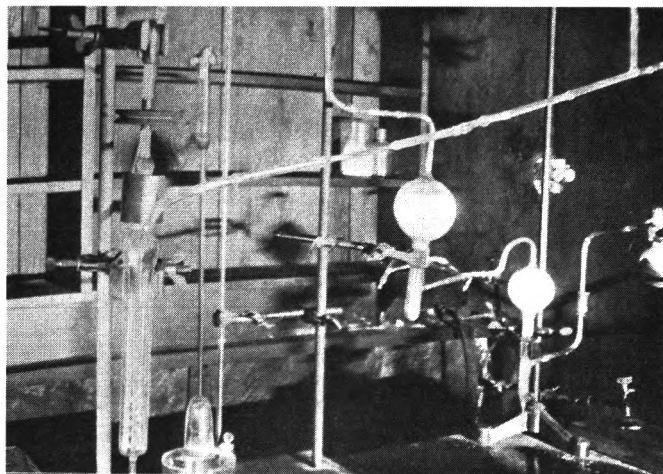
Ostatnie kinetyczne eksperymenty Brunera dotyczyły badań addycji  $\text{Br}_2$  do związków nienasyconych. Działanie katalizatorów w reakcjach przyłączenia było ówczśnie znacznie słabiej poznane niż w przypadku reakcji substytucji, głównie z tego względu, iż reakcje addycji do wiązań podwójnych są stosunkowo szybkie, zatem użycie katalizatorów zazwyczaj było zbędne<sup>89</sup>.

Dwa artykuły dotyczące tych badań, zostały przygotowane do druku przez współpracowników Brunera i ukazały się już po śmierci krakowskiego profesora. W pierwszym, wydanym w 1914 r. przez Jakuba Fischlera<sup>90</sup>, omówione zostały wyniki badań nad katalizą addycji  $\text{Br}_2$  oraz  $\text{Cl}_2$  do kwasu cynamonowego. Jako rozpuszczalników użyto  $\text{CCl}_4$  oraz nitrobenzenu.

Najważniejsze wnioski z pracy, wykonanej wspólnie z Fischlerem: 1) generalnie, przenośniki  $\text{Br}_2$  oraz  $\text{Cl}_2$  (np.  $\text{J}_2$  czy  $\text{SbBr}_3$ ), które są skutecznymi katalizatorami w badanych wcześniej reakcjach substytucji, wywierały również działanie katalityczne w przypadku reakcji addycji; 2) szybkość reakcji addycji była proporcjonalna do stężenia katalizatora, a nie do kwadratu stężenia katalizatora, jak było obserwowane przy reakcjach substytucji. Działanie katalityczne przenośników halogenów jest przy tym związane z danym rozpuszczalnikiem – np. używając jako rozpuszczalnika  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SbBr}_3$  znacznie przyspiesza reakcję addycji  $\text{Br}_2$ , ta sama sól jest natomiast nieaktywna w nitrobenzenie.

Druka pośmiertnie wydana praca Brunera, dotycząca addycji  $\text{Br}_2$  do związków nienasyconych i wykonana wspólnie z Kozakiem, ukazała się w 1915 r.<sup>91</sup>. Poświęcona była badaniu fotokinetyki reakcji addycji  $\text{Br}_2$  do izomeru trans 1,2-dichloroetenu (dwuchloroku acetyleny). Bruner i Kozak postanowili zbadać wpływ  $\text{O}_2$  na przebieg addycji  $\text{Br}_2$  do wiązań podwójnych w obecności światła słonecznego. Pracę tę należy uznać za uzupełnienie i rozszerzenie badań nad wpływem obecności  $\text{O}_2$  na przebieg reakcji fotochemicznych. Jako rozpuszczalniki zostały zastosowane  $\text{CCl}_4$  oraz nitrobenzen.

Zgodnie z przewidywaniem autorów, hamujący wpływ  $O_2$  również w tym przypadku okazał się znaczący (silniejszy, gdy użyto  $CCl_4$ , słabszy, gdy użyto nitrometanu); dodatek  $J_2$  nie neutralizował działania  $O_2$  i nie stabilizował reakcji. W strumieniu  $CO_2$  reakcja przebiegała ośmiokrotnie szybciej niż w strumieniu powietrza. Eksperymenty Brunera i Kozaka potwierdziły, iż  $O_2$  spowalnia nie tylko fotochemiczne reakcje substytucji  $Br_2$ , lecz także addycji do wiązań podwójnych.



Ryc. 3 i 4. Zdjęcia aparatury Brunera i Kozaka do badań nad addycją  $Br_2$  do 1,2-dichloroetenu<sup>92</sup>.

Bruner skłaniał się ku tezie, iż nie istnieje ogólna zależność pomiędzy długością użytej fali a szybkością reakcji fotochemicznej, a przynajmniej, iż nie została ona dostatecznie dowiedziona<sup>93</sup>; takie stanowisko doprowadziło do dosyć ostrej dyskusji polskiego uczonego z J. Płotnikowem na łamach „Zeitschrift für Elektrochemie” w 1913 r.



Dyskusję rozpoczął Bruner, podając m. in. w wątpliwość czystość reagentów wykorzystywanych w eksperymentach Płotnikowa<sup>94</sup> oraz dokładność jego pomiarów. W odpowiedzi Płotnikow zarzucił Brunerowi m. in. nieznamość kilku ważnych prac fotochemicznych oraz manipulację wynikami różnych badaczy w celu udowodnienia własnej tezy, która, jego zdaniem, brzmiała, że szybkość reakcji fotochemicznych *musi być* niezależna od długości zaabsorbowanej fali<sup>95</sup>; swoją notatkę zakończył stwierdzeniem: „pan Bruner znajdzie w najbliższej przyszłości wyczerpujące krytyczne rozpatrzenie swoich prac w moim nowym, wielkim podręczniku fotochemii”<sup>96</sup>. Ponieważ zarzuty stawiane Brunerowi – przynajmniej częściowo – były bezzasadne, a ton wypowiedzi Płotnikowa ostry, polski uczoney napisał podobną w słowach odpowiedź: „za tę jego wyrażoną troskę wielce dziękuję i chciałbym taki sam krytyczny przegląd prac pana Płotnikowa móc również jemu użyzyć”<sup>97</sup>.

## BADANIA NAD KINETYKĄ UKŁADÓW NIEJEDNORODNYCH

Do końca XIX w. zainteresowanie chemików badaniami szybkości rozpuszczania było znikome. Wyniki pierwszej pracy eksperymentalnej w tym zakresie, wykonanej przez J. Stefana<sup>98</sup>, zostały opublikowane dopiero w 1889 r. Niedługo później ukazała się praca De Heena<sup>99</sup>. Obaj badacze potraktowali problem dosyć pobieżnie – określali ubytek masy brył soli kamiennej (Stefan) czy KCl oraz KJ (De Heen), zanurzanych na pewien okres do H<sub>2</sub>O, przez co nie uwzględnili konwekcyjnego ruchu cieczy, a jedynie dyfuzję substancji rozpuszczanej w głąb roztworu. Niemniej, Stefan oszacował wartość współczynnika dyfuzji NaCl w H<sub>2</sub>O, a De Heen odkrył podstawową dla opisu kinetyki rozpuszczania zależność pomiędzy szybkością rozpuszczania a różnicą stężeń: stężenia roztworu nasyconego i aktualnego stężenia roztworu.

W 1897 r. ukazała się praca A. Noyesa i Willisa Whitneya<sup>100</sup>. Jako pierwsi zastosowali oni metodę obracania badanych ciał (walców wykonanych z PbCl<sub>2</sub> oraz kwasu benzoowego) w naczyniach z rozpuszczalnikiem, dzięki czemu uwzględniona została zarówno dyfuzja substancji rozpuszczanej, jak i ruch konwekcyjny cieczy. Noyes i Whitney stwierdzili, iż zasadniczą rolę w procesach rozpuszczania odgrywa dyfuzja, ponieważ to ona limituje szybkość rozpuszczania. Ciało stałe jest zawsze w równowadze z niezwykle cienką warstwą otaczającego go roztworu nasyconego, z którego substancja rozpuszczana dyfunduje do pozostałej objętości roztworu. Jednorodność stężenia w głąbi roztworu można osiągnąć przez ciągłe mieszanie roztworu podczas rozpuszczania. Noyes i Whitney odkryli również (niezależnie od De Heena)<sup>101</sup> i ujęli w formę równania różniczkowego zależność pomiędzy szybkością rozpuszczania a różnicą stężeń:

$$(11) \quad dC / dt = a (C_0 - C)$$

$C$  – aktualne stężenie roztworu (w chwili  $t$ );  $C_0$  – stężenie roztworu nasyconego (w danej temperaturze);  $a$  – stała szybkości rozpuszczania.

Głównym celem prac podjętych przez Brunera i Tołłoczkę było zbadanie słuszności wzoru Noyesa-Whitneya; ponadto chcieli oni zbadać, jaki istnieje związek pomiędzy stałą szybkości rozpuszczania a współczynnikiem dyfuzji. Bruner i Tołłoczko ogłaszali wczesne wyniki prac nad szybkością rozpuszczania ciał stałych w 1900 r.<sup>102</sup> oraz w 1901 r.<sup>103</sup>. Zaznaczyć należy, iż Bruner zaliczał procesy rozpuszczania do zjawisk chemicznych<sup>104</sup>. Stanowisko takie nie było powszechne wśród chemików na początku XX w, chociaż niektórzy uczeni uważali, że nie istnieje wyraźna granica pomiędzy mieszaniną a związkiem chemicznym. Walther Nernst twierdził np., że istnieją zjawiska pośrednie, jak rozpuszczanie soli w  $H_2O$ <sup>105</sup>.

Bruner i Tołłoczko badali szybkość rozpuszczania substancji niezbyt dobrze rozpuszczalnych w  $H_2O$ , aby uniknąć większych zmian powierzchni ciał rozpuszczanych w czasie trwania eksperymentów. Do badań wybrali kwas benzoesowy, fenylooctowy, fenylopropionowy, acetanilid oraz dwie odmiany gipsu: krystaliczny (tzw. marienglas) i ziarnisty (alabaster). Ciała rozpuszczane, uformowane w prostokątne płytki, były obracane z szybkością od 300 do 600 obrotów na minutę w naczyniach z  $H_2O$ .

Wyniki ich eksperymentów potwierdziły słuszność wzoru Noyesa-Whitneya w zastosowaniu do kinetyki rozpuszczania. Bruner i Tołłoczko stwierdzili ponadto, że szybkość rozpuszczania jest proporcjonalna do szybkości obrotów substancji rozpuszczanej oraz wyrazili przypuszczenie, iż istnieje jej maksymalna, graniczna wartość – niezależna od warunków doświadczenia. Podali także, że szybkość rozpuszczania rośnie znacznie wraz z temperaturą, nie zależy natomiast od objętości roztworu (uważali, iż pozorna zależność szybkości rozpuszczania od objętości roztworu wynikała z faktu, iż przy jednakowej szybkości obrotowej mieszała, szybkość ruchu cieczy maleje wraz ze wzrostem jej masy, która jest proporcjonalna do objętości). Wykazali także, że szybkość rozpuszczania zależna jest od rodzaju powierzchni (wyznaczona szybkość rozpuszczania alabastru była prawie dwa razy większa niż gipsu krystalicznego).

Po ogłoszeniu badań Brunera i Tołłoczki ukazało się kilka prac poświęconych zagadnieniu szybkości rozpuszczania ciał stałych w cieczach, m. in. autorstwa: George'a A. Huletta<sup>106</sup>, K. Druckera<sup>107</sup>, G. Wulffa<sup>108</sup> oraz Ericha Brunnera<sup>109</sup>.

G. A. Hulett, wyrażając się z uznaniem o wynikach pierwszej pracy Brunera i Tołłoczki, podkreślił jednocześnie znaczenie pominiętego przez tych polskich uczonych (pośredniego) wpływu napięcia powierzchniowego cieczy na granicy z ciałem stałym na szybkość rozpuszczania się tego ciała. Drucker dowodził istnienia zależności pomiędzy szybkością rozpuszczania a objętością użytego roztworu, której zaprzeczali Bruner i Tołłoczko. Eksperymenty Druckera

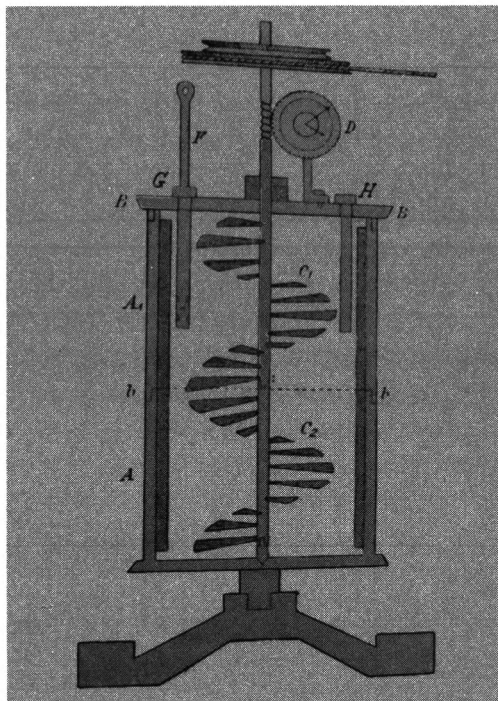


dowodły, iż wielkość:  $dC/dt$  jest odwrotnie proporcjonalna do objętości roztworu. Wulff twierdził, że różne płaszczyzny krystalograficzne tego samego ciała wzrastają w przesyconych roztworach z odmienną szybkością, jednakże rozpuszczają się z jednakową szybkością. Tłumaczył to faktem, że na powierzchni ciała rozpuszczanego bardzo szybko powstają tzw. figury nadgryzania (ubytki w powierzchni ciała stałego), które powodują zanik specyficznych cech różnych powierzchni krystalograficznych danego ciała. Eksperymentalnym zbadaniem tego zagadnienia Bruner i Tołłoczko zajęli się kilka lat później. Badania Brunnera, ogłoszone w 1903 r., miały na celu potwierdzenie teorii Waltera Nernsta, dotyczącej szybkości procesów w układach niejednorodnych. Teoria Nernsta, rozwijana od 1900 r.<sup>110</sup>, została oficjalnie ogłoszona przez jej autora w 1904 r.<sup>111</sup>, jednakże wcześniej przedstawił ją w swojej pracy E. Brunner.

Nernst rozszerzył koncepcję Noyesa-Whitneya, głoszącą, że na styku faz: ciało stałe – roztwór istnieje równowaga, na wszystkie układy niejednorodne, przyjmując, iż w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni zetknięcia dwóch faz równowaga chemiczna ustala się praktycznie natychmiastowo, a najwolniejszym etapem procesów w takich układach jest dyfuzja substancji (z głębi roztworu lub w głąb roztworu – w zależności od zjawiska). Uznał także, iż szybkość procesów w układach niejednorodnych jest odwrotnie proporcjonalna do grubości tzw. *warstwy dyfuzyjnej*. Warstwa dyfuzyjna jest to objętość roztworu, w której stężenie jest inne aniżeli stężenie w głębi. W odniesieniu do zjawisk rozpuszczania, warstwa dyfuzyjna jest to objętość roztworu wokół ciała stałego, w którym następuje spadek stężenia od stężenia nasycenia do stężenia aktualnego. Jeżeli układ nie jest zakłócany np. poprzez mieszanie, to warstwa dyfuzyjna obejmuje całą objętość roztworu. W przypadku zaś, gdy roztwór jest poddawany mieszaniu, wyrównywanie stężeń w głębi następuje na skutek konwekcji, a warstwa dyfuzyjna istnieje tylko w bezpośrednim sąsiedztwie ciała stałego.

E. Brunner pozytywnie odniósł się do wyników badań polskich uczonych. Pisał, iż Bruner i Tołłoczko dostarczyli dodatkowych argumentów za przyjęciem, iż szybkość rozpuszczania jest procesem uwarunkowanym głównie szybkością dyfuzji, gdyż wykazali, że stałe szybkości rozpuszczania nie zależą od rzeczywistych, mikroskopowych rozmiarów powierzchni (która byłaby bardzo trudna do zmierzenia, a ponadto zmienia się w trakcie eksperymentów), lecz od jej geometrycznych, bezpośrednio mierzalnych wymiarów<sup>112</sup>. Brunner na podstawie swoich badań próbował dowodzić, że szybkość rozpuszczania nie jest proporcjonalna do szybkości obrotów mieszadła – jak twierdzili polscy uczeni – lecz do  $2/3$  potęgi z szybkości obrotów mieszadła.

Bruner i Tołłoczko prowadzili dalsze badania nad szybkością rozpuszczania ciał stałych (tych samych, co wcześniej), udoskonalając przy tym układ eksperymentalny, m. in. przez zwiększenie szybkości obrotów substancji rozpuszczanych do około 2000/min.



Ryc. 5. Rysunek podstawowego aparatu, stosowanego przez Brunera i Tołłoczkę do pomiarów szybkości rozpuszczania<sup>113</sup>. A, A1 – walcowate naczynia mosiężne połączone śrubami w punktach b; B – pokrywa; C – mieszało śrubowe (w niektórych eksperymentach zastępowane walcem mosiężnym); G, H – rurki służące do umieszczenia termometru F; D – licznik obrotów mieszała.

Kolejne wyniki prac Brunera i Tołłoczki były publikowane w roku 1903<sup>114</sup>. Polscy uczeni przyznali rację Druckerowi, iż wielkość  $dC / dt$  oraz współczynnik  $a$  (we wzorze Noyesa-Whitneya) zależne są od objętości rozpuszczalnika i uznali, że aby uniezależnić szybkość rozpuszczania od objętości rozpuszczalnika, należy ją określić w nieco inny sposób, aniżeli za pomocą wyrażenia  $dC / dt$ .

Podany przez polskich uczonych w 1903 r. wzór opisujący proces rozpuszczania odpowiadał wzorowi Noyesa-Whitneya, chociaż został w nieco odmienny sposób zapisany:

$$(12) \quad dx / dt = A F (C_0 - C)$$

$dx$  – ubytek masy rozpuszczanego ciała w czasie  $dt$ ;  $A$  – stała szybkości rozpuszczania;  $F$  – powierzchnia rozpuszczanych płytek;  $C_0$  – stężenie roztworu nasyconego  $C$  – aktualne stężenie roztworu (w chwili  $t$ ).

Relacja pomiędzy współczynnikiem  $A$  we wzorze Brunera i Tołłoczki (12) oraz  $a$  we wzorze Noyesa-Whitneya (11) była następująca:

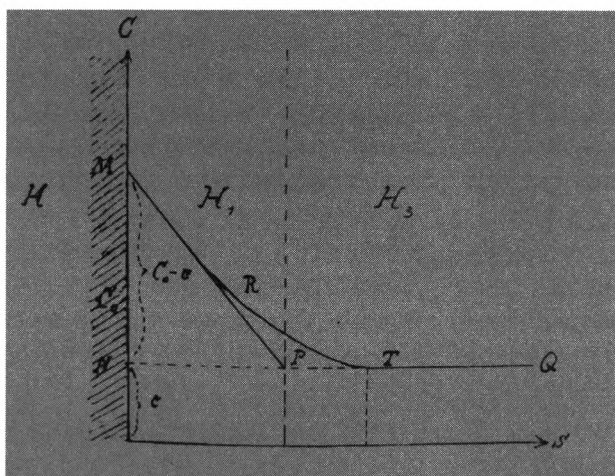
$$(13) \quad a = A F / V$$

$V$  – objętość roztworu.

Bruner i Tołłoczko podali definicję szybkości rozpuszczania. Szybkość rozpuszczania została sprecyzowana jako „ilość [masa] ciała rozpuszczone w jednostce czasu (1h) z jednostki powierzchni (1 cm<sup>2</sup>) przez strumień czystego rozpuszczalnika ( $C = 0$ ), spłukującego tę powierzchnię z dowolną, lecz stałą prędkością”<sup>115</sup>.

Po wstawieniu:  $F = 1$  oraz  $C = 0$ , do wzoru (12) polscy badacze przedstawili następującą zależność, opisującą szybkość rozpuszczania (odpowiadającą podanej wyżej definicji):

$$(14) \quad \Delta x = A C_0 dt.$$



Ryc. 6. Model warstwy dyfuzyjnej przedstawiony przez Brunera i Tołłoczkę w 1903 r.<sup>116</sup>

Linia ciągła MRTQ przedstawia spadek stężenia roztworu od powierzchni ciała rozpuszczonego.  $H$  – płyta ciała stałego;  $H_1$  – warstwa dyfuzyjna;  $H_2$  – przestrzeń konwekcyjna;  $C_0$  – stężenie nasycenia;  $c = Q$  – aktualne stężenie roztworu. Warstwa dyfuzyjna jest „rozmyta” na brzegu, toteż rzeczywisty spadek stężenia nie następuje według odcinka  $MP$  lecz według krzywej  $MRT$ ; obszar pomiędzy  $R$  i  $T$  odpowiada „przejściowej” warstwie roztworu, w której o szybkości rozpuszczania decyduje zarówno dyfuzja jak i konwekcja. Stężenie w głębi roztworu jest jednakowe na skutek intensywnego mieszania.

Stwierdzając, iż rozpuszczanie ciał stałych jest uwarunkowane głównie szybkością dyfuzji substancji od granicy ciała stałego (zgodnie z koncepcją Noyesa-Whitneya, a także Nernsta, która im była znana z rozprawy Brunnera), Bruner i Tołłoczko badali zależność pomiędzy stałą szybkości rozpuszczania a stałą dyfuzji i podali następującą relację pomiędzy nimi<sup>117</sup>:

$$(15) \quad A = k / s$$

$k$  – stała dyfuzji;  $s$  – droga dyfuzji substancji w głąb roztworu, czyli grubość warstwy dyfuzyjnej.

Po uwzględnieniu zależności (15) wzór (12) został przedstawiony w postaci:

$$(16) \quad dx / dt = k F (C_0 - C) / s.$$

Ze wzoru (16) wynika, że szybkość procesu przechodzenia substancji stałej do roztworu jest odwrotnie proporcjonalna do grubości warstwy dyfuzyjnej. Wniosek ten pozostawał w zgodzie z teorią Nernsta. Polscy uczeni podali, iż w stałych warunkach prowadzenia reakcji (jednakowa grubość warstwy dyfuzyjnej) można wyznaczyć współczynniki dyfuzji. Metoda ta napotkała jednakże na trudności eksperymentalne, wiążące się m. in. z wpływem postaci powierzchni ciała stałego na szybkość rozpuszczania<sup>118</sup>.

Podsumowując, w badaniach z 1903 r. Bruner i Tołłoczko stwierdzili: 1) obowiązywanie zależności Noyesa-Whitneya dla stężeń dochodzących do 95% stężeń nasycenia; 2) niezależność współczynników szybkości rozpuszczania  $A$  od objętości roztworu (odwrotną proporcjonalność współczynników  $A$  Noyesa-Whitneya do objętości roztworu) oraz niezależność szybkości rozpuszczania, określonej wzorem (14) od objętości roztworu; 3) wpływ rodzaju powierzchni na szybkość rozpuszczania (na przykładzie odmian gipsu); 4) oszacowali zakres grubości warstwy dyfuzyjnej: od kilku  $\mu\text{m}$  do stu kilkudziesięciu  $\mu\text{m}$  (w zależności od rodzaju konwekcji w cieczy).

Bruner i Tołłoczko przeprowadzili także eksperymenty nad szybkością rozpuszczania się arseniku  $\text{As}_2\text{O}_3$  w  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>119</sup>. Szybkość rozpuszczania się tego związku była badana wcześniej przez K. Druckera<sup>120</sup>, który stwierdził, że nie jest ona opisywana zależnością Noyesa-Whitneya, lecz jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego ze stężenia jonów  $\text{H}^+$  oraz  $\text{OH}^-$ . Mechanizm działania  $\text{H}_2\text{O}$  na  $\text{As}_2\text{O}_3$  był również badany przez Jana Zawidzkiego<sup>121</sup>. Bruner i Tołłoczko podali, iż działanie  $\text{H}_2\text{O}$  na  $\text{As}_2\text{O}_3$  polega na wytwarzaniu kwasu jednoprotownego o wzorze  $\text{HAsO}_2$  lub  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  i stwierdzili, że szybkość „rozpuszczania”  $\text{As}_2\text{O}_3$  jest stała w czasie, ponieważ nie zależy od szybkości dyfuzji, lecz od szybkości hydratacji (uwodnienia), zatem nie może być opisana wzorem Noyesa-Whitneya.

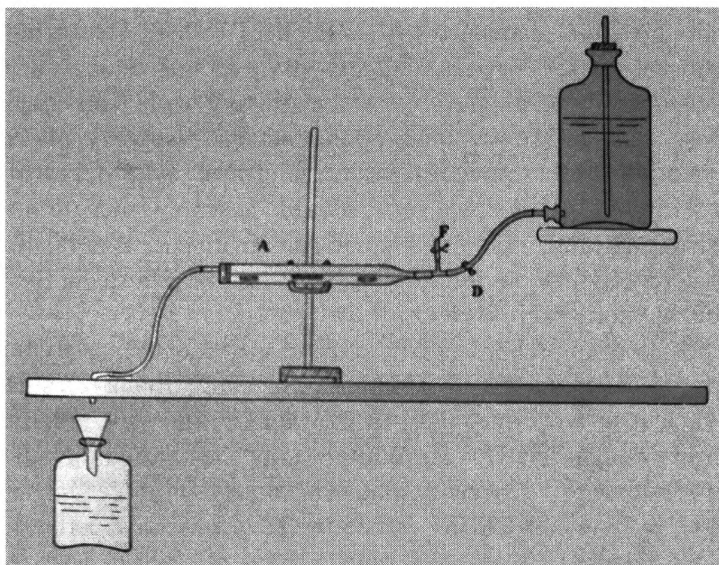
W latach 1905 i 1907 ukazały się kolejne wyniki badań Brunera i Tołłoczki, tym razem dotyczące pomiarów szybkości rozpuszczania substancji lepiej rozpuszczalnych<sup>122</sup>. Głównym celem badań Brunera i Tołłoczki było podważenie tezy przez J. Schürra, który uważał, że prawo Noyesa-Whitneya jest wyłącznie prawem granicznym, gdyż obowiązuje dosyć dobrze jedynie dla niskich stężeń<sup>123</sup>. Schürr zaproponował również alternatywną formułę opisującą szybkość rozpuszczania:

$$(17) \quad dx / dt = K \ln (C_0 / C)$$

$dx$  – masa substancji ulegającej rozpuszczeniu w czasie  $dt$ ;  $K$  – stała szybkości rozpuszczania;  $C_0$  – stężenie roztworu nasyconego;  $C$  – stężenie roztworu w chwili  $t$ .

Bruner i Tołłoczko chcieli także zbadać czy różne pod względem krystalograficznym powierzchnie tego samego ciała, czyli powierzchnie o różnych kształtach geometrycznych, rozpuszczają się z jednakową prędkością.

Polscy uczeni wybrali do badań sól kamienną, m. in. z tego względu, że jej rozpuszczalność w  $H_2O$  zmienia się bardzo nieznacznie z temperaturą. Z soli kamiennej wycinali kryształy o różnych kształtach ścianek, szlifowali je i przepuszczali strumień  $H_2O$  nad tymi kryształami, umocowanymi nieruchomo w ten sposób, że tylko jedna powierzchnia była wystawiona na działanie rozpuszczalnika (ryc. 7).



Ryc. 7. Układ eksperymentalny Brunera i Tołłoczki do badań szybkości rozpuszczania soli kuchennej<sup>124</sup>. Z górnego naczynia przez rurkę A sphywała woda. W środku tej rurki znajdował się półokrągły drewniany walec (zajmował on połowę objętości rurki). W środku walca znajdowało się wydrążenie, w którym znajdował się kryształ soli kamiennej, przytwierdzony za pomocą parafiny w taki sposób, iż tylko jedna z jego ścian była poddawana działaniu  $H_2O$ . F, D – ściskacze.

Rezultaty ich eksperymentów dowiodły niesłuszności koncepcji Schürra i ponownie potwierdziły obowiązywanie prawa Noyesa-Whitneya (pewne odchylenia od prawa Noyesa-Whitneya zaobserwowali jedynie w roztworach o stężeniach bardzo bliskich nasyceniu – rzędu 14 / 16 stężenia nasycenia). Bruner i Tołłoczko stwierdzili również, zgodnie z teorią Nernsta, że szybkość rozpuszczania różnych powierzchni krystalograficznych wyciętych z  $NaCl$  jest jednako-  
wa i wyrazili przypuszczenie, iż wniosek ten można uogólnić także na procesy rozpuszczania innych substancji.



Badania nad szybkością procesów w układach niejednorodnych Bruner prowadził również z Marią Dadlezówną. Eksperymenty Brunera i Dadlezówny dowiodły, iż szybkość rozpuszczania soli srebra w wodnych roztworach KCN i amoniaku odbywa się również według wzoru Noyesa-Whitneya<sup>125</sup>.

Bruner wraz z Dadlezówną badał również związek pomiędzy szybkością rozpuszczania a tarcieciem wewnętrznym rozpuszczalnika. Badając rozpuszczalność kwasu benzoesowego w benzenie i nitrobenzenie, wykazali, iż stałe szybkości rozpuszczania są odwrotnie proporcjonalne do lepkości rozpuszczalników. Badania Brunera i Dadlezówny nie zostały ogłoszone drukiem.

### ZNACZENIE KINETYCZNYCH PRAC LUDWIKA BRUNERA

Z kinetycznych prac Brunera można wyciągnąć ogólny wniosek, że jego rezultaty badawcze dotyczące mechanizmów reakcji sprowadzały się głównie do postulowania liczby ciał chemicznych (cząsteczek, atomów lub jonów), które biorą w nich udział<sup>126</sup>. W swoich publikacjach dotyczących kinetyki, Bruner wiernie trzymał się wniosków wyciągniętych z przeprowadzanych eksperymentów i nie próbował wyjaśniać mechanizmów reakcji poprzez odwoływanie się do budowy reagujących atomów oraz cząsteczek. Takie postępowanie jest zrozumiałe, gdyż w okresie, w którym działał Bruner, na temat budowy atomów więcej było domysłów niż uzasadnionych na drodze eksperymentalnej twierdzeń<sup>127</sup>.

Badania Brunera z zakresu kinetyki wybranych reakcji organicznych stanowiły bardzo cenny wkład empiryczny zarówno do rozwoju chemii organicznej, jak i dla chemii fizycznej. Szczególnie ważne są wyniki jego wieloletnich eksperymentów nad reakcjami substytucji  $\text{Br}_2$  do ciał aromatycznych, uwzględniające rozmaite warunki przebiegu tych procesów (wpływ temperatury, rozpuszczalników, katalizatorów, obecności  $\text{O}_2$  oraz światła). Były to jedne z pierwszych tak rozległych badań wybranego typu reakcji organicznych za pomocą metod fizykochemicznych. Teza Brunera, głosząca, że podstawienie  $\text{Br}_2$  w pierścieniu aromatycznym jest reakcją jonową, jest zgodna ze współcześnie przyjmowanym mechanizmem substytucji elektrofilowej<sup>128</sup>, opisującym te reakcje. Późniejsze prace innych badaczy wykazały, że reakcje substytucji alkanów oraz związków zawierających w cząsteczkach fragmenty alkilowe halogenami są bardziej złożone, aniżeli twierdził Bruner i opisywane są tzw. mechanizmem łańcuchowym<sup>129</sup>; obecnie przyjmuje się w chemii organicznej, iż w reakcjach bromowania łańcuchów bocznych, np. toluenu, nie biorą udziału cząsteczki halogenów – jak uważał krakowski uczoney – lecz wolne atomy, tzw. rodniki.

Znaczący jest również dorobek naukowy Brunera z zakresu fotochemii, zwłaszcza w badaniach nad wpływem obecności  $\text{O}_2$  na szybkość reakcji fotochemicznych. Chociaż późniejsze badania kinetyki reakcji fotochemicznych wykazały, wbrew zdaniu Brunera, istnienie zależności pomiędzy szybkością reakcji

fotocchemicznej a długością użytej fali świetlnej, jednakże fakt ten nie zaprzecza ogólnej wartości jego prac fotocchemicznych.

Istotne jest znaczenie prac Brunera i Tołłoczki dla znajomości kinetyki procesów rozpuszczania. Były to jedne z pierwszych systematycznych badań w tym kierunku, wywołały dyskusję wśród fizykochemików oraz pobudziły innych uczonych do dalszych badań w tym zakresie. Potwierdzona przez Brunera i Tołłoczkę w wielokrotnie przeprowadzanych eksperymentach zależność szybkości rozpuszczania od różnicy stężeń pomiędzy stężeniem roztworu nasyconego a stężeniem aktualnym substancji rozpuszczanej jest uznawana również obecnie (w przypadku, gdy szybkość procesów rozpuszczania jest limitowana szybkością dyfuzji).

### Przypisy

<sup>1</sup> Stefan Zamecki zaliczył Brunera do 20 wybitnych polskich uczonych, uznanych za fizykochemików, którzy urodzili się w XIX w. Por. S. Z a m e c k i : *Wkład Wojciecha Świętosławskiego (1881–1968) do chemii fizycznej*. Warszawa 1981, s. 14.

<sup>2</sup> Najważniejsze wyniki badań Brunera zostały opisane m. in. w: A. G a ł e c k i : *Ludwik Bruner jako uczoney i badacz. Wspomnienie pośmiertne*. „Kosmos”, 1914, t. 39, s. 362–398; J. S t r o Ń s k i : *Pierwszy zakład chemii fizycznej w Polsce*. „Studia i Materiały z Dziejów Nauki Polskiej”, Warszawa 1964, seria C, z. 9, s. 107–131. O rezultatach badań Brunera wspominali także m. in.: J. Z a w a d z k i : *Ś. p. prof. Ludwik Bruner*. „Chemik Polski” 1914, t. 14, s. 9–13; Z. W o j t a s z e k : *Ludwik Bruner. Kierownik pierwszego zakładu chemii fizycznej w Polsce, szermierz chemii fizycznej w Polsce (1911–1913)*. [w:] *Studia z Dziejów Katedr Wydziału Matematyki, Fizyki, Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Uniwersytet Jagielloński. Wydawnictwa jubileuszowe*. 1964, t. XV, red. S. G o ł ą b, s. 203–211; J. Z a w i d z k i : *Kinetyka chemiczna. Wydanie pośmiertne*. Red. W. Ś w i ę t o s ł a w s k i. Warszawa 1931, s. 207 i 224.

<sup>3</sup> Zob. J. Z a w i d z k i : *Kinetyka...*, dz. cyt., s. 1–18; Ю. И. С о л о в ь е в : *Очерки по истории физической химии*. Москва 1964, s. 285–317; В. И. К о н д р а т ь е в : *Очерки истории развития кинетики химических реакций*. „Вопросы истории естествознания и техники”, 1956, t. 2, s. 9–49. Jedne z pierwszych eksperymentów nad szybkością procesów niejednorodnych przeprowadził Józef Jerzy Boguski. Polski uczoney badał szybkość reakcji marmuru z HCl. J. J. B o g u s k i : *Ueber die Geschwindigkeit der chemischen Vorgänge*. „Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft”, 1876, t. 9, s. 1646–1651.

<sup>4</sup> Praca została wydana w Amsterdamie. W tłumaczeniu niemieckim: *Studien zur chemischen Dynamik*. Amsterdam, Leipzig 1896; w niniejszej pracy przypisy są odniesione do tekstu niemieckiego.

<sup>5</sup> Określone jako „Molekulargewicht [...] in Kilogrammen pro Kubikmeter” [masa cząsteczkowa (...) w kilogramach na metr sześcienny. Autor stosuje własny, przekład cytowanych tekstów niemieckich]. Tamże, s. 14.



<sup>6</sup> Tamże, s. 102. Zob. t e n ż e: *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie*. Heft 1: *Die Chemische Dynamik*. Braunschweig 1898, s. 193.

<sup>7</sup> J. H. v a n ` t H o f f: *Studien...*, dz. cyt., s. 20–21.

<sup>8</sup> A. N o y e s: *Beitrag zur Kenntniss der Gesetze der Geschwindigkeit von polymolekularen Reaktionen*. „Zeitschrift für physikalische Chemie“, 1895, t. 18, s. 118; przypis dolny: „die Ausdrücke erste, zweite, dritte Ordnung bedeuten [...] der Grad der Differentialgleichung, welche den thatsächlichen Verlauf des Vorgangs unter verschiedenen Massenverhältnissen am besten darstellt.“ [Wyrażenia: pierwszy, drugi, trzeci rząd oznaczają (...) stopień równania różniczkowego, które najlepiej przedstawia rzeczywisty przebieg procesu przy różnych stosunkach mas.]

<sup>9</sup> L. B r u n e r: *O mechanizmie reakcyj*. „Chemik Polski”, 1901, t. 2, s. 601. Podał on, iż dla reakcji, której szybkość można opisać równaniem:

$$dx / dt = K \alpha_1^{m_1} \alpha_2^{m_2} \alpha_3^{m_3} \dots$$

[...] Rzędem reakcji nazywamy sumę potęg  $m_1 + m_2 + m_3 \dots$ ”,  $x$  – „stopień przemiany” (wyrażenie:  $dx / dt$  odpowiada zmianie stężeń produktów po czasie  $t$ , stąd brak znaku „-” w powyższym równaniu),  $K$  – stała szybkości reakcji,  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots$  – stężenia („ilość moli, cząsteczek gramowych w litrze”) substratów reakcji.

<sup>10</sup> J. Z a w i d z k i: *Kinetyka...*, dz. cyt., s. 12.

<sup>11</sup> Zob. A. N o y e s: *Beitrag...*, dz. cyt., s. 118; J. Z a w i d z k i, dz. cyt., s. 12.

<sup>12</sup> J. Z a w i d z k i: *Kinetyka...*, dz. cyt., s. 12.

<sup>13</sup> J. R. P a r t i n g t o n: *A History of Chemistry*. London 1964, t. 4, s. 678.

<sup>14</sup> Zob. W. N e r n s t: *Theoretische Chemie*. Stuttgart 1900, s. 514.

<sup>15</sup> Podane za: B. A. К р и ц м а н : *Развитие кинетики органических реакций*. Москва 1970, s. 5.

<sup>16</sup> L. B r u n e r: *O mechanizmie...*, dz. cyt., s. 602. Bruner posługiwał się zarówno terminem cynetyka, jak i kinetyka.

<sup>17</sup> Tamże, s. 604.

<sup>18</sup> S. A r r h e n i u s: *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren*. „Zeitschrift für physikalische Chemie”, 1889, t. 4, s. 226–248.

<sup>19</sup> Por: M. B o d e n s t e i n: *Eine Theorie der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten*. „Zeitschrift für physikalische Chemie“, 1913, t. 85, s. 378–379.

<sup>20</sup> H. G o l d s c h m i d t: „Physikalische Zeitschrift”, t. 10, 1909, s. 206. Podane za: M. B o d e n s t e i n: *Eine Theorie...*, dz. cyt., s. 379.

<sup>21</sup> S. A r r h e n i u s: *Über die Reaktionsgeschwindigkeit...*, dz. cyt., s. 234.

<sup>22</sup> J. J. B e r z e l i u s: „Jahres-Bericht über d. Fortschritte physikal. Wissenschaften”, 1836, t. 15, s. 238–245. Podane za: J. Z a w i d z k i: *Kinetyka...*, dz. cyt., s. 13.

<sup>23</sup> W. O s t w a l d: *Grundriss der allgemeinen Chemie*. Lipsk 1899, wyd. 3, s. 515 i n.

<sup>24</sup> Tamże. Ostwald twierdził również, iż każda reakcja może być katalizowana oraz, że każde ciało (w odpowiednich warunkach) może wykazywać działanie katalityczne. Zob.: J. G o l d b e r g: *Kataliza i jej zastosowanie w technice*. „Chemik Polski”, 1902, t. 2, s. 851.

<sup>25</sup> W. O s t w a l d, „Ber. D. k. sächs. Gesell. D. Wiss.”, 1890, s. 190. Podane za: J. Z a w i d z k i: *Kinetyka...*, dz. cyt., s. 15.

<sup>26</sup> W. O s t w a l d: *O katalizie*. „Chemik Polski”, 1910, t. 10, , s. 237. Ostwald powołuje się na następujący tekst: N. C l e m e n t - D e s o r m e s: „Annales de Chimie et de Physique”, 1806, lix 329.

<sup>27</sup> L. B r u n e r: *Studia dynamiczne nad bromowaniem ciał aromatycznych*. „Rozprawy Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Akademii Umiejętności” (w dalszej części tekstu będzie stosowany skrót: „Rozpr...”), 1901, seria 3, t. 1, dz. A, s. 74. Tekst ten ukazał się również (z pewnymi skrótami) pod tytułem *Dynamische Untersuchungen über die Bromierung aromatischer Körper* w „Bulletin Internationale l'Academie des Sciences”, (w dalszej części tekstu będzie stosowany skrót: „Bull...”), 1901, s. 22–59. Wyciąg z tej rozprawy znajduje się w: *Chemische Dynamik der Bromsubstitution*. „Zeitschrift für physikalische Chemie”, 1902, t. 41, s. 513–543.

<sup>28</sup> Zob. np. J. S t r o Ń s k i: *Pierwszy...*, dz. cyt., s. 114.

<sup>29</sup> Zob. np. Г. В. Б ы к о в: *История органической химии*. Москва 1978, s. 309 i n.

<sup>30</sup> L. B r u n e r: *Studia...*, dz. cyt., s. 40.

<sup>31</sup> L. B r u n e r: *O mechanizmie katalitycznego działania jodu na bromowanie*. *Studia dynamiczne nad bromowaniem ciał aromatycznych*. „Rozpr...”, 1902, t. 42 A, s. 90.

<sup>32</sup> Zob. np. tamże s. 44.

<sup>33</sup> Zob. np. L. B r u n e r: *Über den Mechanismus der katalytischen Jod-Wirkung bei der Bromsubstitution*. „Bull...”, 1902, s. 183.

Wzór (9) odpowiada scałkowanej postaci wzoru (1) van`t Hoffa:

$$(1\ c) \quad k = (1 / t) \ln (C_0 / C_t)$$

$k$  – stała szybkości reakcji;  $C_0$  – początkowe stężenie substratu;  $C_t$  – stężenie substratu po czasie  $t$

Wzór (10) odpowiada scałkowanej postaci wzoru (6):

$$(6\ c) \quad k = (1 / t) ((1 / C_t) - (1 / C_0))$$

Różnica pomiędzy formułami (1 c) i (6 c) van`t Hoffa [*Studien...*, dz. cyt., s. 13] oraz (9) i (10) używanymi przez Brunera polega na sposobie zapisu, oraz na tym, iż we wzorach Brunera występuje masa substratów, a we wzorach van`t Hoffa – stężenie substratów.

Aby dowieść, iż wzór (6 c) odpowiada wzorowi (10) należy dokonać kilku przekształceń (6 c). Po sprowadzeniu do wspólnego mianownika wyrażenia:  $(1 / C_t) - (1 / C_0)$  otrzymuje się:

$$(6\ c') \quad k = (1 / t) ((C_0 - C_t) / C_t C_0)$$

jeżeli stężenie przereagowanego substratu po czasie  $t$  oznaczone zostanie jako  $C_{prze}$ , ( $C_{prze} = C_0 - C_t$ ), otrzymuje się zależność analogiczną do (10), czyli do tej, z której korzystał Bruner:

$$(6\ c'') \quad k = (1 / t) C_{prze} / (C_0 (C_0 - C_{prze}))$$

Aby udowodnić, iż wzór (1 c) odpowiada wzorowi (9), należy we wzorze (1 c) dokonać podstawienia:  $C_t = C_0 - C_{prze}$ .

<sup>34</sup> Tamże.

<sup>35</sup> L. Bruner, S. Tołłoczko: *Über die Geschwindigkeit der Esterbildung aus Benzolchlorid und aliphatischen alkoholen*. „Bull...,” 1899, s. 475–487; w języku polskim praca ta ukazała się pod tytułem: *O szybkości tworzenia się estrów z chlorku benzoilowego i alkoholów tłuszczowych*. „Rozpr...,” 1901, t. 38 A, s. 216–234. Por. także: A. Gałęcki: *Ludwik Bruner...*, dz. cyt., s. 371.

<sup>36</sup> Badacze ci użyli m. in. następujących alkoholi: metylowego, etylowego, propylowego, izobutylowego, izoamylowego.

<sup>37</sup> E. Petersen: *Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Methylesterbildung*. „Zeitschrift für physikalische Chemie”, 1895, t. 16, s. 385–410.

<sup>38</sup> N. Mienszutkin: *Über die Geschwindigkeit der Esterbildung*. „Zeitschrift für physikalische Chemie”, 1887, t. 1, s. 611–630. Mienszutkin obliczał szybkości reakcji zakładając dwucząsteczkowy mechanizm procesu.

<sup>39</sup> Np.: H. Goldschmidt: *Untersuchungen über die Esterbildung*. „Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft”, 1896, t. 29, s. 2210.

<sup>40</sup> L. Bruner: *Badania dynamiczne nad reakcją bromowania*. „Kosmos” 1910, t. 35, s. 550–556.

<sup>41</sup> L. Bruner: *Beiträge zur chemischen Dynamik. Dynamische Untersuchungen über die Dynamik die Bromierung des Benzols*. „Bull...”, 1900, s. 29–37. Tekst ten został (z drobnymi poprawkami) opublikowany 2 lata później pod tytułem *Uwagi dynamiczne nad bromowaniem benzolu*. „Rozpr...”, 1902, t. 19 B, s. 162–170.

<sup>42</sup> Używając ówczesnego zapisu reakcji:  $2\text{J}^- + \text{Br}_2 = \text{J}_2 + \text{Br}^-$ ;  $\text{J}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{J}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

<sup>43</sup> Zob. F. K. Beilstein: *Handbuch der organischen Chemie*. 2, s. 57. Podane za: L. Bruner: *Uwagi...*, dz.cyt., s. 163.

<sup>44</sup> Gatterman: *Die Praxis des organischen Chemikers*. s. 209; S. Levy: *Anleitung zur Darstellung organischen Präparate*. s. 79. Podane za: L. Bruner: *Uwagi...*, dz.cyt., s. 163.

<sup>45</sup> L. Bruner: *Uwagi...*, dz. cyt., s. 170.

<sup>46</sup> L. Bruner: *Studia...*, dz. cyt., „Rozpr...”, s. 40–95.

<sup>47</sup> Eksperymenty nad szybkością reakcji natychmiastowych zostały także opisane w: L. Bruner: *Z najnowszych badań fizyczno-chemicznych*. „Chemik Polski”, 1901, t. 1, s. 561–571.

<sup>48</sup> L. Bruner: *Studia...*, dz. cyt., s. 76.

<sup>49</sup> Tamże, s. 77. Bruner podał przykładową zależność, stwierdzoną przez G. Bredig a e t a l. [„Zeitsch. phys. Chem.” t. 31, s. 313]:  $k_1/k_2 = (C_1/C_2)^b$ .  $C_1, C_2$  – stężenia katalizatora;  $k_1, k_2$  – szybkości reakcji przy stężeniach katalizatora, odpowiednio:  $C_1$  oraz  $C_2$ ;  $b$  – stała wyznaczona empirycznie.

<sup>50</sup> L. Bruner: *Studia...*, dz. cyt., s. 79.

<sup>51</sup> L. Bruner: *Z najnowszych...*, dz. cyt., s. 561–571.

<sup>52</sup> Bruner uszeregował użyte w eksperymentach katalizatory według stwierdzonych słabnących właściwości katalitycznych: 1) sole glinu; 2) sole talu; 3) sole żelaza; 4) jod; 5) sole antymonu; 6) połączenia fosforu.

<sup>53</sup> L. Bruner: *O mechanizmie...*, dz. cyt., „Rozpr...,” 1902, t. 42 A, s. 78–98; w wersji niemieckiej: *Über den Mechanismus...*, dz. cyt., „Bull...,” 1902, s. 181–200. Wyciąg z tej rozprawy znajduje się także w: *Chemische Dynamik der Bromsubstitution*, „Zeitschrift für physikalische Chemie”, 1902, t. 41, s. 513–543 oraz w: *O mechanizmie reakcji*, „Chemik Polski”, 1902, t. 2, s. 601–610, 625–629.

<sup>54</sup> Tamże, s. 93. Metoda wyznaczania rzędu reakcji, którą zazwyczaj stosował Bruner (podstawianie danych doświadczalnych do jednego z dwóch wzorów kinetycznych: dla reakcji pierwszego i drugiego rzędu), prowadziła do wniosku, że reakcja bromowania benzenu w obecności  $J_2$  przebiega w sposób dwucząsteczkowy.

<sup>55</sup> A. Noyes: *Beitrag...*, dz. cyt., s. 120; W. Ostwald: *Handbuch der allgemeinen Chemie*. 11, JJ, s. 235. Podane za: L. Bruner: *O mechanizmie...*, dz. cyt., s. 91. Bruner przedstawia tę metodę następująco: „[...] jeżeli reakcja należy do  $n$  – tego rzędu, to czasy potrzebne do wywołania tej samej procentowej zmiany w różnych koncentracjach [stężeniach] mają się odwrotnie proporcjonalnie do  $n - 1$  potęg tych koncentracji”.

<sup>56</sup> L. Bruner: *Über den Mechanismus...*, dz. cyt., „Bull...,” 1902, s. 195. Przedstawiony został oryginalny zapis reakcji. Na oznaczenie jodu Bruner używał w swoich pracach symbolu  $I$  lub  $J$  (częśćcej).

<sup>57</sup> L. Bruner, J. Dłuską: *Chemische Dynamik der Bromierung des Toluols*. „Bull...,” 1907, s. 691–730.

<sup>58</sup> Odczyt ten, pod tytułem O powstawaniu izomerów w reakcjach organicznych, został opublikowany w: „Chemik Polski” 1908, t. 8, s. 49–55.

<sup>59</sup> Bruner interesował się już wcześniej tym zagadnieniem, wyrazem tego był jeden z jego wcześniejszych artykułów: *O tworzeniu się izomerów w reakcjach organicznych*. „Chemik Polski”, 1901, t. 1, s. 249–253, w którym omówił badania Hollemana nad tworzeniem się izomerów w reakcjach nitrowania m. in. kwasu benzoowego (bądźwinowego) oraz nitrobenzenu oraz sposoby określania ilości powstałych izomerów (przy wykorzystaniu różnicy gęstości oraz temperatur topnienia poszczególnych izomerów). Zob. F. Hollemana: „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.” t. 18, 19 passim. Podane za: L. Bruner, dz. cyt.

<sup>60</sup> Otrzymuje się przy tym mieszaninę 3 produktów: bromku benzylu oraz o- i p- toluenu.

<sup>61</sup> L. Bruner: *Badania dynamiczne nad reakcją bromowania*. „Kosmos”, 1910, t. 35, s. 552.

<sup>62</sup> L. Bruner, J. Dłuską: *Chemische...*, dz. cyt., s. 697.

<sup>63</sup> Stosując ówczesny zapis reakcji:  $Ag^+ + SCN^- = AgSCN$ .

<sup>64</sup> Rozdzielanie izomerów o- i p- nie było konieczne dla zamierzonego celu badań, a ponadto ówczesnie nie było szybkiej i łatwej metody rozdziału tych izomerów. Zob. L. Bruner, J. Dłuską: *Chemische...*, dz. cyt., s. 692.

<sup>65</sup> W artykule wydanym z Dłuską znajdują się następujące słowa: „[...] die Kern-Substitution durch Brom-Atome (Jonen) kommt [...]”. Omawiając ten problem w późniejszym tekście *Badania dynamiczne...*, dz. cyt., s. 552, napisał: „[...] wolne atomy, czy raczej jony Br- [reagują] z rdzeniem aromatycznym”.

<sup>66</sup> Z pracy: L. Bruner, J. Dłuską: *Chemische...*, dz. cyt., s. 709.

<sup>67</sup> M. B o d e n s t e i n: *Eine Theorie...*, dz. cyt., s. 379. Badacz ten uznał, iż oba substraty muszą być „aktywne”.

<sup>68</sup> A. F. v a n d e r L a a n: *Recherches quantitatives de l'action du brome sur le toluene*. „Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas”, 1907, t. 26, s. 1–54. Van der Laan prowadził badania estryfikacji kwasu trójchlorooctowego etanolem. Badał m. in. wpływ temperatury na powstawanie izomerów oraz działanie  $SbBr_3$  jako przenośnika halogenu.

<sup>69</sup> A. F. H o l l e m a n, J. P o l a k, *Euves: Etudes sur la Bromuration du Toluene*, „Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas”, 1908, t. 27, s. 435–454; A. F. H o l l e m a n, J. E. v a n d e r A r e n d: *Etudes sur la formation simultanee des produits de substitution isomeres du benzene. Nitration du toluene et du p-chlorotoluene*. Tamże, 1909, t. 28, s. 408–423.

<sup>70</sup> L. B r u n e r, S. C z a r n e c k i: *Zur Kinetik der Bromierung*. „Bull...”, 1909, s. 322–333.

<sup>71</sup> L. B r u n e r, J. V o r b r o d t: *Einfluß der Losungmittel auf die Verteilung der Isomere*. „Bull...”, 1909, s. 221–238.

<sup>72</sup> Bruner wygłosił 18 lutego 1913 r. referat w Polskim Towarzystwie Przyrodników im. M. Kopernika we Lwowie na temat stanu badań fotochemicznych. Tekst ten został opublikowany w „Kosmosie”: *O chemicznym działaniu światła*. 1913, t. 38, s. 339–354.

<sup>73</sup> Tamże, s. 339–340. Por. także G. C i a m i c i a n: *Fotochemia przyszłości*. Tłum. S. S a ł a c i ń s k i, „Chemik Polski”, 1913, t. 13, s. 58–61; J. R. P a r t i n g t o n: *A History of Chemistry*, dz. cyt., s. 713–728.

<sup>74</sup> L. B r u n e r: *O chemicznym...*, dz. cyt., s. 344.

<sup>75</sup> L. B r u n e r, S. C z a r n e c k i: *Photokinetik der Bromsubstitution*. I Teil. *Der Verlauf der Lichtreaktion*. „Bull...” 1910, A, s. 516–559.

<sup>76</sup> Informacja podana za: R. L u t h e r, E. G o l d b e r g, dz. cyt.

<sup>77</sup> Np. L u t h e r i G o l d b e r g: *Beitrage zur Kinetik photochemischer Reaktionen*. I. *Die Sauerstoffhemmung der photochemischen Chlorreaktionen in ihrer Beziehung zur photochemischen Induktion, Deduktion und Aktivierung*. „Zeitschrift für physikalische Chemie” 1906, t. 56, s. 43–56.

<sup>78</sup> W lampie Nernsta źródłem światła był rozżarzony prądem pręt wykonany z mieszaniny tlenków: cyrkonu, itru oraz toru.

<sup>79</sup> M. B o d e n s t e i n: *Eine Theorie...*, dz. cyt., s. 377.

<sup>80</sup> J. K o z a k: *Fotokinetyka bromowania*. Część III. *O widmowym rozdziale prędkości bromowania toluolu*. „Rozpr...”, 1920, t. 60 A, s. 160.

<sup>81</sup> Np.: W. K i s t i a k o w s k y: *Versuche über die Lichtempfindigkeit des Wasserstoffsuoperoxyds in wässrigen Lösungen beim Zusatz von Blutlaugensalzen*. „Zeitschrift für physikalische Chemie” 1900, t. 35, s. 431–439. Zauważył on efekt następczego działania światła badając rozkład  $H_2O_2$  w obecności żelazo- i żelazocyjanku potasu. H. M a y e r: *Über eine elektrische Methode zur Messung der durch Belichtung in Chromatgelatineschichten verursachten Veränderungen*. Tamże, 1909, t. 66, s. 33–70.

<sup>82</sup> L. B r u n e r, Z. Ł a c h o c i ń s k i: *Über photochemische Nachwirkung*. „Bull...”, 1909, s. 265–267; *Photokinetik der Bromsubstitution*. II teil. *Der Verlauf und die Faktoren der photochemischen Nachwirkung*. „Bull...”, 1910, s. 560–593.

- <sup>83</sup> L. Bruner, Z. Łachociński: *Ueber photochemische...*, dz.cyt., 1909, s. 267.
- <sup>84</sup> L. Bruner, Z. Łachociński: *Photokinetik...*, dz.cyt., s. 592.
- <sup>85</sup> L. Bruner, M. Królikowski: *Zur Kenntnis der Photochemischen Umlagerung der Malainsaure*. „Bull...“, 1910, s. 192–208.
- <sup>86</sup> Rysunek pochodzi a pracy: E. Thorpe: *History of Chemistry*. London 1910, t. 2, s. 116.
- <sup>87</sup> L. Bruner, M. Królikowski: *Zur Kenntnis...*, dz. cyt., s. 192.
- <sup>88</sup> L. Bruner, J. Kozak: *Zur Kenntnis der Katalyse. Die Lichtreaktion in Gemischen: Uransalz + Oxalsäure*. „Zeitschrift für Elektrochemie“, 1911, t. 17, s. 355–360.
- <sup>89</sup> L. Bruner, J. Fischler: *Zur Kenntnis der Katalyse der Halogene*. Tamże, t. 20, 1914, s. 84.
- <sup>90</sup> Tamże, s. 84–88.
- <sup>91</sup> L. Bruner, J. Kozak: *Photokinetik de Bromaddition*. I Teil. *Über den negativen Einflub des Sauerstoffs auf den Verlauf der Bromaddition an Acetylendichlorid unter der Wirkung des Lichtes*. „Bull...“, 1915, dz. A, s. 211–235.
- <sup>92</sup> Zdjęcia pochodzą z pracy: L. Bruner, J. Kozak: *Photokinetik...*, dz. cyt.
- <sup>93</sup> L. Bruner: *Wellenlänge und Reaktionsgeschwindigkeit*. „Zeitschrift für Elektrochemie“, 1913, t. 19, s. 555–558; L. Bruner: *O chemicznem działaniu światła*. „Kosmos”, 1913, t. 38, s. 351.
- <sup>94</sup> Tamże, s. 556.
- <sup>95</sup> J. Plotnikow: *Über die Spektrale Verteilung der Lichempfindlichkeit bei Lichtreaktionen*. „Zeitschrift für Elektrochemie“, 1913, t. 19, s. 753–754.
- <sup>96</sup> „Eine ausführliche kritische Behandlung seiner Arbeiten wird Herr Bruner in nächster Zukunft inmeinem neuen großen Lehrbuch der Photochemie finden“. Tamże, s. 754.
- <sup>97</sup> „Indem ich ihm für die darauf verwandete Sorgfalt bestens danke, dieselbe kritische Durchmusterung auch den Arbeiten des Herrn Plotnikow angedeihen lassen zu wollen“. L. Bruner: *Nochmals zur Frage: Wellenlänge und Reaktionsgeschwindigkeit. (Antwort an Herrn J. Plotnikow)*. „Zeitschrift für Elektrochemie“, 1913, t. 19, s. 886.
- <sup>98</sup> J. Stefan, „Wiener Sitzungsberichte der k. k. Akademie“, 1889, t. 98, JJ a, s. 1418–1442. Podane za: L. Bruner: *O szybkości rozpuszczania ciał stałych*. „Rozpr...“, t. 43 A, 1903, s. 440.
- <sup>99</sup> De Heen: „Bulletin de l'Academie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique“, 1892, JJJ, ser. X, 23, s. 136. Podane za: L. Bruner: *O szybkości...*, dz. cyt., „Rozpr...“, t. 43 A, s. 442.
- <sup>100</sup> A. Noyes, W. R. Whitney, *Ueber die Auflösunggswchwindigkeit von festen Stoffen in ihren eigenen Lösungen*. „Zeitschrift für physikalische Chemie“, 1897, t. 23, s. 687–692.
- <sup>101</sup> Podane za: L. Bruner: *O szybkości...*, dz. cyt., „Rozpr...“, t. 43 A, s. 443.
- <sup>102</sup> L. Bruner, S. Tołłoczko: *Über die Auflosungsgeschwindigkeit fester Korper*. „Zeitschrift für physikalische Chemie“, 1900, t. 35, s. 283–290.
- <sup>103</sup> L. Bruner, S. Tołłoczko: *Über die Auflosungsgeschwindigkeit fester Korper*. II Mitteilung, „Zeitschrift für anorganische Chemie“, 1901, t. 28, s. 314–330.
- Wczesne badania Brunera i Tołłoczki nad szybkością rozpuszczania zostały zreferowane



przez Brunera w: *O szybkości rozpuszczania ciał stałych*. „Chemik Polski”, 1901, t. 1, s. 513-521.

<sup>104</sup> Bruner pisał m. in.: [...] wedle wszystkich naszych wyobrażeń i rozpuszczanie ciał i rozkład ich na pierwiastki są właściwymi zjawiskami chemicznymi“. *Pojęcia i teorie chemji*. Warszawa 1904, s. 130; „[...] rozpuszczalność wchodzi do szeregu równowag chemicznych”. *O szybkości...*, „Chemik Polski”, dz. cyt., s. 514.

<sup>105</sup> Np. rozpuszczanie bezwodnego, białego  $\text{CuSO}_4$ , którego wodny roztwór przybiera barwę niebieską. W. N e r n s t: *Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen*. „Zeitschrift für physikalische Chemie“, 1904, t. 47, s. 53; t e n ż e: *Theoretische...*, dz. cyt., s. 31–32.

<sup>106</sup> G. A. H u l e t t: *Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit*. „Zeitschrift für physikalische Chemie“, 1901, t. 37, s. 385–406.

<sup>107</sup> K. D r u c k e r: *Zur Geschwindigkeit und Katalyse im inhomogenen Systeme*. Tamże, 1901, t. 36, s. 693 - 709; t e n ż e: „Zeitschrift für anorganische Chemie” t. 29, 1901, s. 459. Podane za: L. B r u n e r, S. T o ł ł o c z k o: *O szybkości...*, dz. cyt., „Rozpr...”, t. 43 A.

<sup>108</sup> G. W u l f f: „Zeitschrift für Kristallographie”, t. 34, s. 449.

<sup>109</sup> E. B r u n n e r: *Inaugural-Dissertation*. Göttingen 1903. Obszerny wyciąg z tej rozprawy: E. B r u n n e r: *Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen systemen*, „Zeitschrift für physikalische Chemie“, 1904, t. 47, s. 56–102.

<sup>110</sup> W. N e r n s t: *Theoretische...*, dz.cyt., s. 539.

<sup>111</sup> W. N e r n s t: *Theorie...*, dz. cyt.

<sup>112</sup> E. B r u n n e r: *Reaktionsgeschwindigkeit...*, dz. cyt., s. 57.

<sup>113</sup> Rysunek pochodzi z pracy: L. B r u n e r, S. T o ł ł o c z k o: *O szybkości...*, dz. cyt., „Rozpr...”, t. 43 A, s. 455.

<sup>114</sup> L. B r u n e r, S. T o ł ł o c z k o: *Über die Auflosungsgeschwindigkeit fester Körper*. III Mitteilung. „Zeitschrift für anorganische Chemie”, 1903, t. 35, s. 23–40. Podsumowanie badań nad szybkością rozpuszczania: L. B r u n e r, S. T o ł ł o c z k o, *Über die Auflosungsgeschwindigkeit fester Körper*. „Bull...”, 1903, s. 555-594; *O szybkości...*, dz. cyt., „Rozpr...”, t. 43 A, s. 440 - 481.

<sup>115</sup> L. B r u n e r, S. T o ł ł o c z k o: *O szybkości...*, dz. cyt., „Rozpr...”, t. 43 A, s. 448.

<sup>116</sup> Tamże, s. 446.

<sup>117</sup> Por. W. N e r n s t: *Theorie...*, dz. cyt., s. 53.

<sup>118</sup> L. B r u n e r, S. T o ł ł o c z k o: *Über die Auflosungsgeschwindigkeit...*, dz.cyt., „Zeitschrift für anorganische Chemie”, 1901, t. 28, s. 476.

<sup>119</sup> L. B r u n e r, S. T o ł ł o c z k o: *Über die Auflosungsgeschwindigkeit...*, dz. cyt., „Bull...”, 1903, s. 590-594; *O szybkości...*, dz. cyt., „Rozpr...”, 1903, t. 43 A, s. 477- 481; L. B r u n e r, S. T o ł ł o c z k o: *Über die Löslichkeit des Arseniks und den Molekularzustand seiner Lösungen*. „Zeitschrift für anorganische Chemie”, 1903, t. 37, s. 455–458.

<sup>120</sup> K. D r u c k e r: *Über die zwei Fälle von Katalyse im inhomogenen Systeme*. „Zeitschrift für physikalische Chemie”, 1901, t. 36, s. 201 - 215; t e n ż e: *Zur Geschwindigkeit...*, dz. cyt., tamże, s. 709.



<sup>121</sup> J. Z a w i d z k i: *Zur Kenntnis der arsenigen Säure*. „Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft”, 1903, t. 36, s. 1427–1436. Zawidzki stwierdził istnienie jednego produktu reakcji  $\text{As}_2\text{O}_3$  z  $\text{H}_2\text{O}$  – amfoterycznego  $\text{As}(\text{OH})_3$ , który w dysocjacji kwasowej odszepia jeden kation wodorowy a w dysocjacji zasadowej – jeden anion wodorotlenowy.

<sup>122</sup> L. B r u n e r, S. T o ł ł o c z k o: *Sur la vitesse de dissolution des corps solides. Note preliminaire*. „Journal de Chimie Physique”, 1905, t. 3, s. 625–639; *Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper: II Abhandlung*. „Bull...”, 1907, s. 672–690; ostatnia praca ukazała się również pod tym samym tytułem (jako IV Abhandlung) w „Zeitschrift für anorganische Chemie”, 1908, t. 56, s. 58–71, a także: *O szybkości rozpuszczania się ciał stałych*. cz. II, „Rozpr...”, 1907, t. 47 A, s. 135–151. Główne wnioski z tej pracy zostały streszczone w „Chemiku Polskim” w notatce podpisanej Wł. W.: *O szybkości rozpuszczania się ciał stałych*. Przez L. B r u n e r a i S t. T o ł ł o c z k e. 1907, t. 7, s. 553–554.

<sup>123</sup> J. S c h ü r r: *Recherches sur la vitesse de dissolution des sels dans leurs solutions aqueuses*. „Journal de Chimie Physique”, 1904, t. 2, s. 245–306.

<sup>124</sup> L. B r u n e r, S. T o ł ł o c z k o: *Über die Auflösungsgeschwindigkeit...*, dz. cyt., „Bull...”, 1907, s. 674.

<sup>125</sup> A. G a ł e c k i: *Ludwik Bruner.*, dz. cyt., s. 384 oraz J. S t r o Ń s k i: *Pierwszy...*, dz. cyt., s. 119.

<sup>126</sup> Liczne eksperymenty dowiodły, że zależność pomiędzy rzędowością i cząsteczkowością reakcji jest jednostronna. Elementarna reakcja  $n$  cząsteczkowa przebiega zgodnie z równaniem  $n$  – tego rzędu, jednakże reakcja  $n$  – tego rzędu nie musi być elementarna przemianą  $n$  – cząsteczkowa, lecz może być również procesem złożonym.

<sup>127</sup> Zob. np.: C. B i a ł o b r z e s k i: *Rozwój pojęć o budowie atomu*. Warszawa 1915. W pewnej części środowiska naukowego panowało przekonanie, iż atomy są wyłącznie tworem teoretycznym, postulowanym w celu ułatwienia wyjaśniania empirycznych obserwacji. Zob. L. B r u n e r: *Najnowszy przyczynek do hipotezy atomistycznej*. „Chemik Polski”, 1902, t. 2, s. 1109; K. J a b ł c z y Ń s k i: *Próba wyzwolenia niektórych pojęć chemicznych z pod wpływu hipotezy cząsteczkowo-atomowej*. Tamże, 1903, t. 3, s. 437–440.

<sup>128</sup> Za najwolniejszy, limitujący etap tej reakcji przyjmuje się atak silnie spolaryzowanej (na skutek oddziaływania z katalizatorem) cząsteczki  $\text{Br}_2$  na chmurę elektronów  $\pi$  pochodzących od atomów C z pierścienia, co prowadzi do utworzenia kationu.

<sup>129</sup> Zob. np. Н. И. Р о д н ы й: *Возникновение теории цепных реакций [w:] Развитие представлений в области кинетики, катализа и реакционной способности*. Москва 1966, s. 38–73.

Recenzent: doc. dr hab. Halina Lichočka

*Marcin Dolecki*

SCIENTIFIC RESEARCH OF LUDWIK BRUNER (1871–1913)  
ON CHEMICAL KINETICS

In the article were discussed research works that were taken up on Polish territories by the Cracow scientist, and the first professor of Physical Chemistry - Ludwik Bruner - over kinetics of homogenous and heterogenous systems. The kinetic searches of Bruner were the crucial point in his activity. Up till now there has appeared a small number of publications presenting the most significant achievements of the scientist.

Bruner's research works over kinetics can be divided thematically into 2 main: part:

- reactions velocity, photokinetics and catalysis of homogenous systems: kinetics of substitution of bromine in aromatic compounds, and addition of bromine to non-saturated compounds, catalysis in bromination - and particularly the catalytic action of iodine, kinetics of estrification; experiments on effect of light on the process and chemical reactions velocity
- kinetics of heterogenous systems: research on the velocity of dissolution of solid bodies according to Noyes-Whitney's standard.

Bruner's research works over kinetics played a significant role in the development of the scientific research on organic reactions velocity and dissolution velocity.