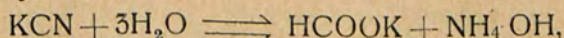


Jan Zawidzki i Tadeusz Witkowski.

O szybkości zmydlania cjanków potasowców w wodnych roztworach.

Sur la vitesse de saponification des cyanures des métaux alcalins
dans solutions aqueuses.

W roku 1913 ogłosił J. Zawidzki wraz z T. Mieczysławskim¹⁾ badania nad szybkością zmydlania cjanku potasowego w wodnych roztworach, które wykazały, że pomieniona reakcja, wyrażająca się równaniem stechiometrycznym:



rzebiega w czasie w myśl równania różniczkowego:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x), \dots \dots \dots (1)$$

w którym a — oznacza stężenie początkowe cjanku, $a-x$ — stężenie po upływie czasu — t , a k — stały współczynnik liczbowy.

Równanie to po zcałkowaniu i uwzględnieniu warunku, że dla $t=0$ również i $x=0$, przyjmuje postać następującą:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)} = \frac{2,302}{t} \log \frac{a}{(a-x)}, \dots \dots \dots (2)$$

nadającą się do sprawdzenia doświadczalnego.

Badania Zawidzkiego i Mieczysławskiego wykazały również, że proces zmydlania cjanku potasu przebiega w tempie dość szybkim dopiero w temperaturze około 100 stopni, mianowicie w temp. 100° stała szybkości $k=0,00135$. Tymczasem z ustnych informacji, łaskawie nam udzielonych przez prof. Ignacego Mościckiego, a opierających się na praktyce technologicznej zdobytej w fabryce „Azot” w Borach, wynikało, że cjanek wapniowy rozkłada się bardzo szybko już w temperaturach leżących poniżej 100 stopni. Fakt ten wskazywałby na to, że natura kationu związanego z anjonem cjanowodorowym wywiera znaczny wpływ na szybkość hydrolizy pomienionych soli. Celem sprawdzenia tego przypuszczenia zamierzaliśmy wykonać szereg pomiarów systematycznych

¹⁾ J. Zawidzki i T. Mieczysławski, Kosmos 1913, 38, 1366—1375.

nad szybkością zmydlania różnych cjanków potasowców, zarówno jak i cjanków wapniowców. Niestety, przy cjankach wapniowców napotkaliśmy na tego rodzaju trudności eksperymentalne przy otrzymywaniu tych soli w stanie czystym, że na razie musieliśmy się ograniczyć do samych tylko cjanków potasowców.

Metoda badania: Badania nad szybkością zmydlania cjanków potasowców wykonaliśmy zapomocą tej samej metody, którą stosowali Zawidzki i Mieczysławski. Mianowicie roztworami cjanków potasowców oznaczonego stężenia molarnego napełniano naczynia reakcyjne ze szkła jenajskiego, opisane w pracy Zawidzkiego i Zaykowskiego¹⁾. Naczynia te wstawiano do termostatu konstrukcji Zawidzkiego²⁾, wypelnionego olejem parafinowym i zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne wprawiane w ruch motorkiem Heinrichiego, nadto zawierającego termoregulator ksylolowy Ostwaldą, pozwalający utrzymywać temperaturę termostatu na stałym poziomie z dokładnością do $\pm 0,1^\circ$. Następnie w oznaczonych odstępach czasu wypuszczano z naczynia reakcyjnego niewielkie ilości badanego roztworu (kilka cm.³) do probówek, które natychmiast zanurzano do mieszaniny wody z lodem, a to celem zahamowania procesu zmydlania. Z probówek tych brano następnie po 1 cm³ roztworu do analizy i oznaczano zawartość nierozłożonego cjanku znaną metodą Liebiga-Deniges'a³⁾, t.j. mianowaniem zapomocą roztworu azotanu srebrowego w obecności nadmiaru amonjaku oraz dodatku jodku potasu, jako indykatora.

Cjanek potasu. Celem sprawdzenia dokładności naszych pomiarów wykonaliśmy naprzód kilka serji pomiarów z roztworami cjanku potasu, otrzymanego od Kahlbauera i oczyszczonego przez kilkakrotne rozpuszczanie go w małej ilości wody i wytrącanie dodatkiem alkoholu etylowego. Z pomiarów tych przytaczamy w tabl. 1 tylko jedną serję wykonaną z 0,5 — molarnym roztworem KCN w temp. 100,4°.

Zawidzki i Mieczysławski otrzymali jako przeciętne wartości współczynnika szybkości zmydlania KCN następujące dane:

w temperaturze:	100°	110°	120°
K. 10 ⁵ :	135	305	629

z których to danych otrzymujemy na współczynnik termiczny stałej szybkości następujące wartości:

$$\alpha_1 = \frac{k_{110}}{k_{100}} = 2,26, \quad \alpha_2 = \frac{k_{120}}{k_{110}} = 2,06.$$

¹⁾ J. Zawidzki i J. Zajkowski, Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie (A) 1916 79.

²⁾ J. Zawidzki, Österr. Chem. Ztg. 1914, 17, 197.

³⁾ Patrz: Al. Claassen, Theorie und Praxis der Massanalyse Leipzig 1912, 653

T a b l i c a 1.

0,5 mol KCN		
T = 100,4°		
a = 9,92 cm ³ . AgNO ₃ .		
tmin.	a - x	k · 10 ⁵
60	9,13	136
120	8,33	145
180	7,44	136
240	7,05	142
345	6,20	136
405	5,70	136
465	5,22	138
		138

Z pomocą $\alpha_1 = 2.26$ obrachowuje się dla temp. 100,4° na k wartość 0,00159, identyczną z otrzymaną przez nas wartością 0.00138.

Cjanek sodu. Użyty do doświadczeń NaCN otrzymano syntetycznie, działaniem gazowego HCN na roztwór sodu w bezwodnym alkoholu etylowym. Z roztworami cjanu sodowego wykonano 14 serji pomiarów w trzech różnych temperaturach. Załączone tablice 2 do 15 podają wyniki tych pomiarów:

T a b l i c a 2.

1,0 mol NaCN		
T = 100,4°		
a = 10,4 cm ³ AgNO ₃		
tmin.	a - x	k · 10 ⁵
65	9,55	(151)
120	8,80	158
180	8,05	142
240	7,35	145
310	6,70	142
360	6,25	142
450	5,50	142
		141

T a b l i c a 3.

1,0 mol NaCN		
T = 100,4°		
a = 10,18 cm ³ AgNO ₃		
tmin.	a - x	k · 10 ⁵
60	9,30	(150)
130	8,40	147
180	7,85	144
240	7,20	144
300	6,65	142
360	6,15	140
420	5,60	142
		145

Tablica 4.

0,5 mol NaCN		T = 100,4°
a = 14,9 cm ³ AgNO ₃		
tmin.	a - x	k · 10 ⁵
60	13,70	137
120	12,43	150
180	11,57	149
240	10,40	145
320	9,30	147
380	8,50	147
440	7,74	148
500	7,18	146
		146

Tablica 5.

0,5 mol NaCN		T = 100,4°
a = 10,2 cm ³ AgNO ₃		
tmin.	a - x	k · 10 ⁵
60	9,48	(126)
120	8,60	144
180	7,87	144
240	7,17	147
330	6,15	153
390	5,80	144
450	5,35	139
500	4,90	147
		145

Tablica 6.

1,0 mol NaCN		T = 110,5°
a = 17,2 cm ³ AgNO ₃		
tmin.	a - x	k · 10 ⁵
60	14,30	321
120	11,75	318
180	9,65	324
240	7,95	322
300	6,55	322
360	5,45	319
420	4,45	321
480	3,70	321
		321

Tablica 7.

1,0 mol NaCN		T = 110,5°
a = 15,0 cm ³ AgNO ₃		
tmin.	a - x	k · 10 ⁵
60	12,65	(228)
120	10,25	319
180	8,40	322
270	6,25	324
330	5,20	321
390	4,25	324
		322

Tablica 8.

0,5 mol NaCN		T = 110,5°
a = 10,9 cm ³ AgNO ₃		
tmin.	a - x	k · 10 ⁵
120	7,42	319
180	6,05	325
240	5,00	325
360	3,37	326
420	2,77	325
480	2,38	318
540	1,95	319
		322

Tablica 9.

0,5 mol NaCN		T = 110,5°
a = 14,2 cm ³ AgNO ₃		
tmin.	a - x	k · 10 ⁵
60	11,85	300
120	9,75	313
180	7,90	325
240	6,45	328
300	5,25	330
360	4,40	325
420	3,60	326
		324

Tablica 10.

0,25 mol NaCN T = 110,5° a = 10,85 cm ³ Ag NO ₃		
tmin.	a - x	k. 10 ⁵
60	8,95	319
120	7,40	319
180	6,05	324
240	5,00	323
300	4,15	320
360	3,40	322
420	2,90	314
		320

Tablica 11.

0,25 mol NaCN T = 110,5° a = 11,30 Ag NO ₃		
tmin.	a - x	k. 10 ⁵
130	7,51	314
180	6,25	328
240	5,15	326
330	3,90	322
360	3,50	326
420	2,95	320
495	2,30	322
		322

Tablica 12.

1,0 mol NaCN T = 120,6° a = 9,85 cm ³ Ag NO ₃		
tmin.	a - x	k. 10 ⁵
60	6,55	682
90	5,33	682
120	4,40	674
155	3,44	679
185	2,89	664
215	2,35	668
245	1,95	663
		673

Tablica 13.

1,0 mol NaCN T = 120,6° a = 9,85 cm ³ Ag NO ₃		
tmin.	a - x	k. 10 ⁵
35	7,45	688
65	6,44	656
95	5,20	674
125	4,30	664
155	3,51	667
185	2,90	662
215	2,38	658
		667

W rezultacie otrzymano:

	dla a = 1,0	0,5	0,25	
w temp. 100,4° ...	k.10 ⁵ = 142	145,5	—	średnia 144
„ „ 110,5° ...	k.10 ⁵ = 321	323	321	„ 322
„ „ 120,6° ...	k.10 ⁵ = 670	701	—	„ 685

Z tych danych obliczają się według Van't Hoff'a¹⁾ następujące wartości liczbowe współczynnika termicznego α stałej szybkości: w granicach temp. od 100,4° do 110,5°, $\alpha = 2,22$, zaś w granicach temp. od 100,4° do 120,6°, $\alpha = 2,17$

¹⁾ J. H. Van't Hoff Vorlesungen üb. theoret. u. physikal. Chemie. 2. Aufl. Braunschweig 1901, 1, 224.

Tablica 14.

0,5 mol NaCN		T = 120,6°
a = 10,2 cm ³ Ag NO ₃		
t _{min.}	a - x	k · 10 ⁵
60	6,75	691
120	4,40	681
180	2,85	710
210	2,35	700
240	1,92	697
270	1,52	698
300	1,30	687
		695

Tablica 15.

0,5 mol NaCN		T = 120,6°
a = 10,28 cm ³ Ag NO ₃		
t _{min.}	a - x	k · 10 ⁵
60	6,75	704
90	5,45	705
120	4,40	706
150	3,40	719
210	2,32	709
240	1,90	704
270	1,55	702
		707

Cjanek litu, Roztwory cjanku litowego przygotowywano metodą pośrednią, mianowicie na drodze podwójnej wymiany pomiędzy roztworem siarczanu litu i roztworem cjanku baru: $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{CN})_2 = 2\text{LiCN} + [\text{BaSO}_4]$. Po odsączeniu wydzielonego siarczanu baru rozcieńczano roztwór cjanku litu do żądanego stężenia i napełniano nim naczynia reakcyjne. Z cjankiem litu wykonano tylko 3 serie pomiarów z roztworami 0,5-molarnymi, bowiem roztwory bardziej stężone szybko brunatnieją, co uniemożliwia dokładne ich miareczkowanie. Również i sam proces hydrolyzy zdaje się przebiegać w tych roztworach według innego prawa, bowiem stałe szybkości, obrachowane według równania (2), stale się zmniejszają, jak to widać z danych tablicy 16.

Tablica 16.

1,0 mol Li CN		T = 110,5°
a = 12,40 cm ³ Ag NO ₃		
t _{min.}	a - x	k · 10 ⁵
30	9,68	825
60	8,65	600
90	7,65	536
120	6,93	490
150	6,15	469
180	5,50	452
230	5,00	436

Tablica 17.

0,5 mol Li CN		T = 110,5°
a = 13,65 cm ³ Ag NO ₃		
t _{min.}	a - x	k · 10 ⁵
110	9,20	359
140	8,25	360
170	7,30	368
200	6,55	367
230	5,85	369
260	5,22	369
290	4,70	368
		365

T a b l i c a 18.

0,5 mol Li CN T = 100,4° a = 8,88 cm ³ Ag NO ₃		
t _{min.}	a - x	k · 10 ⁵
60	7,98	178
90	7,65	166
130	7,18	163
200	6,30	172
230	5,80	185
260	5,62	176
290	5,32	177
		173

T a b l i c a 19.

0,5 mol Li CN T = 120,6° a = 8,35 cm ³ Ag NO ₃		
t _{min.}	a - x	k · 10 ⁵
90	4,20	765
120	3,20	800
150	2,55	790
180	2,00	795
215	1,50	815
245	1,20	785
275	0,95	790
		791

Z danych powyższych obliczają się następujące wartości współczynnika termicznego stałej szybkości: w granicach temp. od 100,4° do 110,5°, $\alpha = 1,80$, zaś w granicach temp. od 100,4° do 120,6°, $\alpha = 2,12$.

Cjanek rubidu. Roztwory cjanu rubidu użyte do doświadczeń przygotowywano, podobnie jak roztwory cjanu litu, drogą podwójnej wymiany pomiędzy roztworami siarczanu rubidu i cjanu baru. Z temi roztworami wykonano 7 serii doświadczeń, których wyniki podają tablice 20 do 26-ej.

Z otrzymanych wartości na stałą szybkości obrachowują się następujące wartości współczynnika termicznego α , mianowicie: w granicach temp. od 100,4° do 110,5° $\alpha = 2,28$, zaś w granicach temp. od 100,4° do 120,6°, $\alpha = 2,22$.

T a b l i c a 20.

0,5 mol RbCN T = 100,4° a = 11,1 cm ³ Ag NO ₃		
t _{min.}	a - x	k · 10 ⁵
30	10,70	122
60	10,30	124
90	9,95	122
120	9,50	130
185	8,85	122
245	8,25	121
		123

T a b l i c a 21.

0,5 mol RbCN T = 120,6° a = 10,15 cm ³ Ag NO ₃		
t _{min.}	a - x	k · 10 ⁵
65	6,75	629
95	5,60	628
125	4,60	632
160	3,70	631
190	3,10	625
220	2,21	628
		628

Tablica 22.

0,5 mol RbCN		T = 110,5°
a = 14,45 cm ³ Ag NO ₃		
t _{min.}	a - x	k · 10 ⁵
60	12,20	284
120	10,25	286
180	8,65	286
240	7,25	287
300	6,10	287
360	5,10	289
		286

Tablica 23.

0,5 mol RbCN		T = 110,5°
a = 14,25 cm ³ Ag NO ₃		
t _{min.}	a - x	k · 10 ⁵
120	10,10	287
180	8,50	287
240	7,20	285
300	6,05	286
330	5,50	288
360	5,10	286
390	4,70	285
		286

Tablica 24.

0,25 mol RbCN		T = 110,5°
a = 10,9 cm ³ Ag NO ₃		
t _{min.}	a - x	k · 10 ⁵
30	10,00	287
60	9,15	292
90	8,40	290
150	7,10	286
180	6,50	288
210	5,95	289
270	4,98	290
300	4,60	288
		288

Tablica 25.

0,25 mol RbCN		T = 110,5°
a = 10,6 cm ³ Ag NO ₃		
t _{min.}	a - x	k · 10 ⁵
30	9,75	279
60	8,90	290
90	8,20	285
120	7,50	288
180	6,30	289
210	5,80	287
240	5,30	289
300	4,45	289
		287

Tablica 26.

0,125 mol Rb CN		T = 110,5°
a = 7,0 cm ³ Ag NO ₃		
t _{min.}	a - x	k · 10 ⁵
30	6,43	284
60	5,90	285
90	5,40	288
120	4,95	289
150	4,50	294
180	4,20	284
240	3,50	289
		287

Cjanek cezu. Roztwory cjanu cezu przygotowano, podobnie jak poprzednich cjanów, na drodze podwójnej wymiany pomiędzy siarczanem cezu a cjanikiem baru. Wykonano z nimi 9 serji pomiarów, których wyniki zawarto w tablicach od 27 do 35.

Tablica 27.

0,5 mol CsCN T = 100,4 ^o		
a = 8,72 cm ³ AgNO ₃		
t _{min.}	a - x	k. 10 ⁵
30	8,50	(085)
60	8,15	117
90	7,80	124
120	7,50	125
185	6,90 ¹	126
230	6,55	124
260	6,26	127
		125

Tablica 28.

0,5 mol CsCN T = 100,4 ^o		
a = 8,25 cm ³ AgNO ₃		
t _{min.}	a - x	k. 10 ⁵
50	7,75	125
80	7,44	129
110	7,17	128
140	6,90	128
170	6,65	127
200	6,40	127
230	6,15	128
		127

Tablica 29.

1,0 mol CsCN T = 110,5 ^o		
a = 13,4 cm ³ AgNO ₃		
t _{min.}	a - x	k. 10 ⁵
30	12,45	246
60	11,53	251
90	10,65	255
120	9,80	260
150	9,07	260
200	8,00	258
230	7,35	260
260	6,81	261
290	6,31	260
320	5,81	259
		258

Tablica 30.

1,0 mol CsCN T = 110,5 ^o		
a = 11,15 cm ³ AgNO ₃		
t _{min.}	a - x	k. 10 ⁵
50	9,75	(268)
85	8,91	264
115	8,30	257
145	7,64	258
175	7,09	258
205	6,55	260
235	6,06	260
265	5,60	260
		259

Tablica 31.

0,5 mol CsCN T = 110,5 ^o		
a = 13,11 cm ³ AgNO ₃		
t _{min.}	a - x	k. 10 ⁵
30	12,12	265
90	10,35	263
120	9,50	268
150	8,85	262
180	8,00	258
210	7,50	266
240	6,90	268
		264

Tablica 32.

0,5 mol CsCN T = 110,5 ^o		
a = 8,64 cm ³ AgNO ₃		
t _{min.}	a - x	k. 10 ⁵
30	8,00	256
60	7,40	259
90	6,80	266
120	6,30	264
150	5,80	266
180	5,40	261
		262

Tablica 33.

0,25 mol CsCN		T = 110,5°
a = 9,01 cm ³ AgNO ₃		
t _{min.}	a - x	k · 10 ⁵
30	8,34	258
60	7,69	264
90	7,00	265
120	6,45	261
150	5,95	265
180	5,55	268
210	5,15	266
240	4,77	265
		263

Tablica 34.

0,5 mol CsCN		T = 120,6°
a = 8,22 cm ³ AgNO ₃		
t _{min.}	a - x	k · 10 ⁵
30	6,90	(585)
60	5,62	655
90	4,60	645
120	3,70	645
150	3,14	645
180	2,61	653
210	2,14	640
		640

Tablica 35.

0,5 mol CsCN		T = 120,6°
a = 8,25 cm ³ AgNO ₃		
t _{min.}	a - x	k · 10 ⁵
30	6,80	645
60	5,60	645
90	4,60	649
120	3,80	646
150	3,15	642
180	2,65	652
210	2,15	640
		642

Z tych danych otrzymują się na współczynnik termiczny stałe; szybkości następujące wartości: w granicach temp. od 100,4° do 110,5°, $\alpha = 2,07$, zaś w granicach temp. od 100,4° do 120,6°, $\alpha = 2,25$.

Zestawienie wyników. Z pomocą przytoczonych uprzednio spólczynników termicznych przeliczono otrzymane stałe szybkości dla zaokrąglonych temperatur 100°, 110° i 120° i zestawiono otrzymane w ten sposób dane w następującej tablicy:

Tablica 36.

Stałe szybkości	Li CN	Na CN	KCN	Rb CN	Cs CN
k _{100°} · 10 ⁵	169	139	135	119	121
k ₁₁₀ · 10 ⁵	352	310	305	276	251
k ₁₂₀ · 10 ⁵	756	654	629	599	611
k ₁₀₀	1	0,822	0,799	0,704	0,716
k ₁₁₀	1	0,881	0,867	0,784	0,713
k ₁₂₀	1	0,865	0,832	0,792	0,808

Z powyższego zestawienia można wyprowadzić wniosek ogólny, że w miarę wzrostu ciężaru atomowego potasowców, stałe szybkości rozkładu hydrolytycznego ich cjanków stale maleją. Od tej reguły ogólnej zdawał się wyłamywać jeden cjanek cezu. Jednakże druga część naszej tablicy, w której podano stosunki stałych szybkości poszczególnych cjanków, wskazuje że pomienione stosunki nie są ściśle stałe, jakby tego należało oczekiwać. A zatem wykonane przez nas pomiary stałych szybkości nie były zbyt dokładne, — przeciwnie były obarczone znacznymi błędami doświadczalnymi, spowodowanymi najprawdopodobniej sposobem przygotowywania badanych roztworów. — Okoliczność ta nie zmienia jednakże w niczem ogólnego wyniku naszych pomiarów (zwłaszcza najliczniejszych, a tem samem najdokładniejszych, wykonanych w temp. 110°), — mianowicie, że *szybkość zmydlania cjanków potasowców stale maleje w miarę wzrostu ciężaru atomowego katjonu.*

Otóż wiadomo skądinąd, że w miarę wzrostu ciężaru atomowego potasowców, wzrasta charakter zasadowy ich wodorotlenków, czyli innemi słowy wzrasta stopień dysocjacji elektrolitycznej tych związków w wodnych roztworach. Wprawdzie nie znamy dotychczas wielkości stałych dysocjacji elektrolitycznej wodorotlenków potasowców, jednakże stopień dysocjacji tych związków można w przybliżeniu obliczyć ze stosunku ich przewodnictwa drobinowego w danem rozcieńczeniu do przewodnictwa

w rozcieńczeniu nieskończenie wielkiem ($\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$). Przeprowadziliśmy tego rodzaju obrachunek dla roztworów 0,25 molarnych ($v=4$) wodorotlenków potasowców (najbardziej zbliżonych do badanych przez nas roztworów cjanków), posilując się danymi pomiarowemi *Calverta*¹⁾ dla μ_4 w temp. 25° oraz danymi na μ_∞ ²⁾ i otrzymaliśmy następujące wartości na α

	Li(OH)	Na(OH)	K(OH)	Rb(OH)	Cs(OH)
dla $t=25$ $\mu_v=4$:	189,1	207,3	229,0	240,0	242,0
„ μ_∞ :	253,3	243,3	265,9	269,0	269,1
$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$:	0,8104	0,8517	0,8612	0,8921	0,8991

Porównywając te dane na α z otrzymanymi wartościami współczynników szybkości k , widzimy na pierwszy rzut oka, że istnieje pomiędzy nimi pewna zależność funkcyjna. Próby wykrycia tej zależności doprowadziły do wyniku, że *iloczyn ze stopnia dysocjacji elektrolitycznej wodorotlenków potasowców na pierwiastek trzeciego stopnia z wartości*

1) Calvert, Zt. Phys. Chem. 1901. 38, 530.

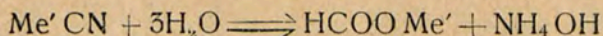
2) P. Walden. Das Leitvermögen der Lösungen, Leipzig 1924, 2. 82.

statej szybkości zmydlenia odpowiednich cjanków przedstawia w przybliżeniu wielkość stałą: $\alpha \cdot \sqrt[3]{k} = \text{const}$. Słuszność tego wywodu ilustrują dane tablicy 37.

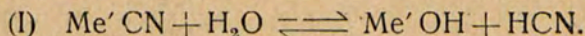
T a b l i c a 37.

	Li CN	Na CN	K CN	Rb CN	Cs CN	średnia
α Me OH	0,8104	0,8517	0,8612	0,8921	0,8991	—
$\alpha \sqrt[3]{k_{100}}$	0,0965	0,0951	0,0952	0,0946	0,0958	0,0954
$\alpha \sqrt[3]{k_{110}}$	0,123	0,126	0,125	0,125	0,122	0,124
$\alpha \sqrt[3]{k_{120}}$	0,159	0,159	0,159	0,162	0,164	0,161

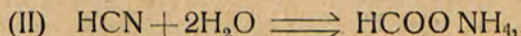
Wnioski i przypuszczenia. Na zasadzie powyższych wyników ogólnych, mianowicie że szybkość zmydlenia cjanków potasowców jest tem większą, im słabszą zasadę przedstawia wodorotlenek danego potasowca, oraz że cjanki wapniowców zmydlają się nieporównanie szybciej niż cjanki potasowców, — dochodzimy do wniosku, że szybkość zmydlenia cjanków potasowców, wyrażająca się sumarycznem równaniem stechiometrycznem:



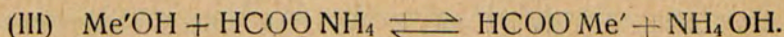
przebiega w rzeczywistości najprawdopodobniej w dwóch, względnie w trzech stadjach, mianowicie: cjank potasowca ulega w wodnym roztworze z szybkością bardzo wielką ($v = \infty$) hydrolizie w myśl równania:



Następnie woda zmydla w tempie powolnem ($v = c$) wytworzony wolny cjanowódór na mrówczan amonowy:



wreszcie powstały mrówczan amonowy reaguje momentalnie ($v = \infty$) z wolnym wodorotlenkiem potasowca, tworząc mrówczan potasowca oraz wolny wodorotlenek amonowy:



Na korzyść tego poglądu przemawiałyby fakty stwierdzone przez Zawidzkiego i Mieczyskiego w ich badaniach nad szybkością zmydlenia cjanku potasu, mianowicie że dodatek słabych kwasów (octowego, względnie mrówkowego) do roztworów KCN, — zwiększa początkową szybkość zmydlenia tego ostatniego, natomiast dodatek słabych zasad (amonjaku, względnie pirydyny) — zmniejsza ją.

Jeśli wszakże założyć słuszność powyższego poglądu na mechanizm drobinowy procesu zmydlenia cjanków potasowców, to na szybkość tego procesu otrzymalibyśmy równanie różniczkowe rzędu zerowego:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)}{x}, \dots \dots \dots (5)$$

z którego wynikałoby, że dany proces powinienby przebiegać tem szybciej, im mniejszem byłoby początkowe stężenie substratu reakcji, czyli im mniejsze byłoby początkowe stężenie odpowiedniego cjanku. Tymczasem pomiary nasze wykazały, że szybkość zmydlenia cjanków potasowców, w szczególności w roztworach rozcieńczonych, jest niezależna od początkowego ich stężenia, a zatem winna się ona wyrażać równaniem różniczkowym rzędu pierwszego, czyli stosowaniem przez nas równaniem:

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x) \dots \dots \dots (4)$$

Natomiast w roztworach bardziej stężonych (1,0—4,0 molowych) równanie to przestaje odtwarzać przebieg w czasie badanego procesu.

W rezultacie przeto badania nasze nie wyświetliły całkowicie mechanizmu drobinowo-kinetycznego procesu zmydlenia cjanków potasowców

Politechnika Warszawska.

Zakład Chemji Nieorganicznej.

R e s u m é.

Verfasser haben die Kinetik der Verseifung der Alkalicyanide in wässrigen Lösungen in dem Temperaturgebiet von 100° bis 120° studiert, und sind zu folgenden Ergebnissen gekommen:

1. das Zeitgesetz dieser Reaktion in verdünnten Lösungen (von 0,125 bis 1,0-molar) wird durch die Geschwindigkeitsgleichung monomolekularer Prozesse

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)$$

ausgedrückt

2. für die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Cyanide wurden folgende Zahlenwerte festgestellt:

	LiCN	NaCN	KCN	RbCN	CsCN
k. 10 ⁵ bei 100°	169	139	135	119	121
„ bei 110°	352	310	305	276	251
„ bei 120°	756	654	629	599	611

3. die Temperaturkoeffizienten t dieser Geschwindigkeitskonstanten erwiesen sich normal und hatten folgende Werte:

τ für	LiCN	NaCN	KCN	RbCN	CsCN
100 ^o bis 110 ^o	1,80	2,22	2,26	2,28	2,07
100 ^o „ 120 ^o	2,12	2,17	2,16	2,22	2,25

4. die Verseifungsgeschwindigkeit der einzelnen Alkalicyanide nimmt also mit dem steigenden Atomgewicht ihres Kations stetig ab.

5. Zwischen dem Dissoziationsgrad α (für 0,25 molare Lösungen) der Alkalihydroxyde und der Geschwindigkeitskonstante k der Verseifung der entsprechenden Cyanide ergab sich die Beziehung, dass das Produkt: $\alpha^3 \sqrt{k} = \text{const.}$ eine konstante Grösse darstellt wie aus folgenden Zahendaten zu ersehen ist:

	LiCN	NaCN	KCN	RbCN	CsCN
α	0,8104	0,8517	0,8612	0,8921	0,8991
$\alpha^3 \sqrt{k_{100^o}}$	0,0965	0,0951	0,0952	0,0946	0,0958
$\alpha^3 \sqrt{k_{110^o}}$	0,123	0,126	0,125	0,125	0,122
$\alpha^3 \sqrt{k_{120^o}}$	0,159	0,159	0,159	0,162	0,164

6. aus allen diesen Thatsachen würde folgen, dass dem Verseifungsprozess nicht die Alkalicyanide selber, sondern der hydrolytisch von ihnen abgespaltene freie Cyanwasserstoff unterliegt. Wäre diese Folgerung richtig, dann müsste das Zeitgesetz dieses Prozesses lauten:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{a-x}{x},$$

wäs aber nicht der Fall ist.

Warschau Polytechnikum.

Labor. f. anorgan. Chemie.

