

Б. В. Тронов и А. А. Луканин

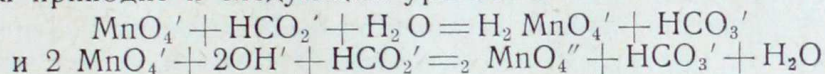
**Влияние нейтральных солей  
на скорость окисления органических  
соединений перманганатом**

ТОМСК  
1929

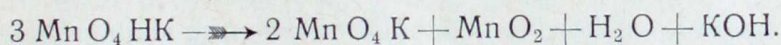
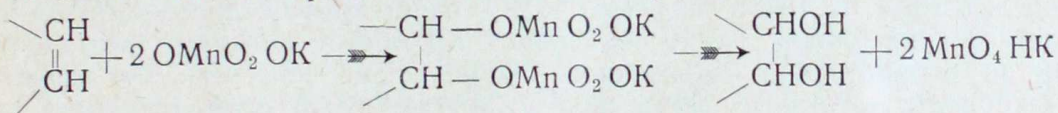
## Влияние нейтральных солей на скорость окисления органических соединений перманганатом.

При выяснении механизма окислительно-восстановительных процессов необходимо рассмотреть один вопрос, связанный с теорией электролитической диссоциации.

Когда мы имеем какую-нибудь систему окислитель + восстановитель, то очень часто один из компонентов этой системы, а иногда и оба в большей или меньшей степени диссоциированы на ионы. Особенно это бывает в водном растворе, т. е. как раз в тех условиях, в каких обыкновенно производятся такие реакции. В учебниках аналитической химии, а также в научных работах по этому вопросу обыкновенно принимается, что реакции окисления-восстановления происходят между ионами. Так Голлута в ряде ценных работ<sup>1)</sup> по изучению процесса раскисления  $\text{KMnO}_4$  солями муравьиной кислоты в различных условиях приходит к следующим уравнениям:



т. е. из всех, участвующих в этой реакции, тел только воду он пишет в виде нейтральных молекул.  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HCOONa}$ , щелочь фигурируют здесь в виде ионов. Другие химики, напротив, изучая действие того же окислителя, пользуются уравнениями, содержащими только нейтральные молекулы. например, в статье С. С. Наметкина<sup>2)</sup> мы встречаем такое толкование процесса окисления непредельных соединений:



В общем физико-химики как будто считают, что окислители и восстановители могут реагировать только в виде ионов, органики, наоборот, вовсе не принимают во внимание диссоциацию.

Фактически, например, в растворе  $\text{KMnO}_4$ , существуют нейтральные молекулы соли и ионы  $\text{K}^{\cdot}$  и  $\text{MnO}_4'$ .<sup>3)</sup> Ионы  $\text{K}^{\cdot}$  при окислении перманганатом какого либо вещества не изменяются; ионы  $\text{MnO}_4'$  и молекулы  $\text{KMnO}_4$  исчезают, превращаясь в другие соединения, и что подвергается изменению в первую очередь,—это требует особого исследования.

<sup>1)</sup> J. Holluta. Zeit. f. phys. Chemie **106**, 276-294 (1923 г.); **106**, 324-340 **113** 464-482 (1924 г.) и др.

<sup>2)</sup> Journ. f. pract Chem **108**, 46-51; ЖР. Х. О. **55**, 70-74

<sup>3)</sup> В последнее время много сторонников приобрела теория полной диссоциации сильных электролитов, высказанной впервые Бьеррумом в 1906 г. с последующей математической формулировкой Гоша (Gosch. Journ. Chem. Soc **113**, 449, 627, 707, 790. (1918) **117**, 823, 1390. (1920); Zeit. phys. Chem. **98**, 211 (1921) а также раньше Кьелли и Zeit. phys Chem. **77**, и др.

Однако с другой стороны появляются работы, в которых определенно указывается, что иногда в реакциях участвуют нейтральные молекулы. Так например, Eva Ramstedt (Chem. Zbl **1915**. III, 12) нашла, что кислоты ускоряют этерификацию не только своим водородным ионом, но и целой молекулой.

С электронной точки зрения, процесс окисления каким-нибудь атомом (или группой атомов) другого атома (группы) заключается в том что первый отнимает у второго электроны. То вещество, которое приобретает электроны, является окислителем и при данном процессе восстанавливается; другое—восстановитель, которое окисляется. Понятно, что каждое тело может приобретать отрицательный заряд легче, когда оно нейтрально, чем тогда, когда оно уже имеет отрицательный заряд, а имея положительный заряд,—легче, чем в нейтральном состоянии. Напротив теряются электроны легче отрицательно заряженным телом, чем нейтральным или имеющим положительный заряд. Отсюда: если какой нибудь элемент (или радикал) способен существовать в виде отрицательного иона или нейтрального атома (молекулы или радикала, составляющего часть молекулы), то он должен легче приобретать электроны (окисляя другие вещества) в нейтральном состоянии, чем в виде иона.

Опыт показывает, что, например, группа  $\text{NO}_3$ , находясь только в виде отрицательных ионов, т. е. в растворе какой-нибудь соли щелочного металла ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ) обладает крайне слабыми окислительными свойствами. Окислительный характер усиливается, если с  $\text{NO}_3$  соединен слабый металл (медь, железо, свинец) или водород, так как тогда диссоциация слабее и в растворе находится больше нейтральных молекул. Концентрированная азотная кислота состоит почти целиком из нейтральных молекул и окисляет очень энергично. <sup>1)</sup> Еще энергичнее действует азотный ангидрид, вовсе не диссоциирующий. Азотистая кислота, имея меньше кислорода, является, однако, более сильным окислителем, чем азотная,—вероятно именно вследствие своей слабой кислотности; также окисел  $\text{NO}_2$ . Совершенно то же повторяется в ряду кислородных соединений хлора.  $\text{HClO}$  очень слабая кислота; ее соли даже со щелочными металлами мало распадаются на ионы и являются окислителями.  $\text{KClO}_3$  и особенно  $\text{KClO}_4$  очень хорошо диссоциируют и растворы их очень плохо окисляют. Хромовый ангидрид, входя в состав отрицательно заряженного иона  $\text{CrO}_4^{--}$  или  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ , теряет способность отнимать электроны у других тел, и если, например, к раствору хромовокислого или двуххромовокислого калия прилить спирта, то не произойдет никакой реакции. Если прибавить спирта к мало диссоциированному раствору  $\text{CrO}_3$  в воде (особенно в присутствии серной кислоты, подавляющей диссоциацию слабых кислот), спирт довольно быстро окисляется, а с твердым хромовым ангидридом он даже воспламеняется..

У окислов и кислот серы мы имеем следующее. Группа  $\text{SO}_3$  может существовать или как нейтральная молекула серного ангидрида или в виде отрицательного иона  $\text{SO}_3^{--}$  (анион сернистокислых солей, например,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Отрицательно заряженная группа  $\text{SO}_3^{--}$  должна легко терять электроны, т. е. окисляться. И действительно, соли сернистой кислоты, а именно средние соли, дающие ион  $\text{SO}_3^{--}$ , находят применение в качестве восстановителей, например, при фотографическом проявлении. Свободная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_3$  мало диссоциирует и труднее окисляется. Нейтральная же молекула  $\text{SO}_3$  является даже окислителем. Серная кислота, которая может быть только окислителем, является таковым, напротив, лишь в чистом виде, но никак не в сляках.

<sup>1)</sup> По этому крепкая и разведенная азотная кислота в электрохимическом ряду стоят в разных местах (их окислительные потенциалы различны) См. П. М. Силин. Известия Томского Технологического Института, т. 44 (1923 г.)

К этому же относится несколько более сложный пример из органической химии. Карбонильная группа  $C=O$ , входя в состав нейтральных молекул альдегидов и кетонов, легко восстанавливается (например, водородом в момент выделения). Эта же группа в кислотах, образующих отрицательный ион (например, анион уксусной кислоты

$CH_3-\overset{\text{O}}{\parallel}C=O^-$ ), восстанавливается чрезвычайно трудно. Также (и вероятно, еще труднее) в солях этих кислот с сильными металлами. Однако если заменить водород карбоксила углеводородным радикалом, не отщепляемым в виде иона, то получившийся сложный эфир восстанавливается подобно кетонам и другим карбонильным соединениям.

Ион железа представляет пример положительного иона, который легко меняет свой заряд в ту или другую сторону и, следовательно, может служить и окислителем и восстановителем. В солях с сильными кислотами, как  $FeCl_2$ , двухвалентное железо окисляется довольно трудно, т. е. ион  $Fe^{2+}$ , имеющий уже два положительных заряда, трудно теряет еще электроны. Чем слабее соединенная с железом кислота, т. е. чем больше недиссоциированных молекул, тем легче происходит окисление (например,  $FeCO_2$ ). Наконец, гидрат закиси железа  $Fe(OH)_2$  на воздухе очень быстро превращается в  $Fe(OH)_3$ .  $FeSO_4$  в присутствии свободной серной кислоты устойчив, но в нейтральном растворе наступает небольшой гидролиз и образовавшийся гидрат сразу окисляется. Поэтому раствор железного купороса на воздухе со временем буреет и становится мутным. В качестве же окислителя употребляются соли трехвалентного железа с сильными кислотами, как  $FeCl_3$ .

Относительно  $KMnO_4$  теоретически надо было считать, что группа  $MnO_4$  также должна быть более сильным окислителем в нейтральной молекуле, а не в виде отрицательного иона. Для проверки этого предположения мы поставили ряд опытов, имевших целью проследить, как изменяется окислительная способность перманганата при одной и той же общей его концентрации, но при различной степени диссоциации. Изменение относительного количества ионов и нейтральных молекул достигалось прибавлением нейтральных солей имеющих общий ион с  $KMnO_4$ . Кроме того для сравнения брались нейтральные соли и без общего с  $KMnO_4$  иона. Пока исследованы:  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $KClO_4$ ,  $K_2SO_4$  и  $Na_2CO_3$ .

В качестве восстановителя был взят этиловый спирт. Реакция велась в щелочном растворе, так как здесь легко осуществляется первая стадия раскисления марганца семивалентного до шестивалентного.

Для более подробного выяснения хода процесса опыты проделаны также при различных концентрациях перманганата (от 0,0001 до 0,0004 мол, на литр), и едкого калия (от 0,009 м. до 0,0045 м.). Спирта брали большой избыток (0,35 м. на литр), нейтральных солей до 0,3 м.

Большая часть измерений сделана при температурах от  $16,8^\circ$  до  $18^\circ$ , некоторые при  $26,8^\circ$  для вывода температурного коэффициента. Пробы растворов через определенные промежутки времени оттитровывались (по прибавлению  $HCl$ ,  $KJ$  и крахмала)  $Na_2S_2O_3$ .

Результаты опытов приведены в таблицах №№ 1-4, где указаны концентрации, температуры, промежутки времени (в минутах), по истечении которых брались пробы, количество оставшегося активного кислорода (а-х), выраженное в см.<sup>3</sup> раствора 0,005 м.  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ .

В сводных таблицах №№ 5-8 проведено сравнение скоростей реакции при различных условиях. Так как константы „К“, вычисленные

по уравнению мономолекулярной реакции, не сохраняют постоянства, то пришлось отдельно вычислять ускорение реакции для той или иной фазы ее. Взяты отношения величин „К“ при прибавлении нейтральных солей и без соли для одинакового процента прореагировавшего окислителя.

Реакция в этих таблицах прослежена только до 20% прореагировавшего окислителя, что соответствует превращению марганца из 7-валентного в 6-валентный (условно, так как шести валентный марганец без сомнения за этот промежуток времени частично раскислялся дальше, правда в меньшей степени, нежели его образовывалось, что доказывается (количественно не было определено) достаточно чистым зеленым цветом раствора и соответствующим видом спектра поглощения).

ТАБЛ. № 1. Концентрация: 0,0002 моля  $\text{KMnO}_4$ ; 0,003 м.  $\text{KOH}$ ; 0,35 м.  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $\text{OH}^-$ .

Концентр. нейтр. соли	0		0,03 м. $\text{KCl}$		0,054 м. $\text{KCl}$		0,108 м. $\text{KCl}$		0,20 м. $\text{KCl}$		0,30 м. $\text{KCl}$		0,05 м. $\text{NaCl}$	
	18,0°		18,0°		18,0°		18,0°		18,7°		18,5°		18,5°	
	а-х	К	а-х	К	а-х	К	а-х	К	а-х	К	а-х	К	а-х	К
0	9,92	—	9,89	—	9,92	—	9,80	—	9,91	—	9,88	—	9,04	—
1	9,60	0,055280	9,20	0,12350	9,01	0,16600	9,03	0,14040	8,69	0,22950	8,70	0,22190	9,37	0,11803
2	9,43	0,042985	9,10	0,07149	8,92	0,09202	8,74	0,09941	8,59	0,12545	8,40	0,14360	9,02	0,09285
3	9,37	0,025690	9,05	0,05092	8,61	0,08219	8,42	0,08918	8,49	0,09091	8,22	0,10950	8,76	0,07970
4	9,33	0,026130	8,80	0,05078	—	—	8,35	0,07081	8,25	0,08179	7,96	0,09783	8,60	0,06836
5	9,12	0,028884	—	—	8,22	0,06731	8,12	0,06731	7,92	0,08144	7,80	0,08640	8,48	0,06000
8	8,84	0,025042	8,42	0,04483	8,03	0,04778	7,93	0,04786	7,37	0,06960	7,20	0,07518	8,05	0,05917
10	8,65	0,024013	8,26	0,03289	7,76	0,04511	7,83	0,04107	7,06	0,06521	7,00	0,06650	7,75	0,04788
13	8,61	0,019130	—	—	—	—	—	—	6,91	0,05398	6,90	0,05372	7,60	0,03999
15	8,51	0,018034	7,92	0,02692	7,45	0,03684	7,13	0,04036	6,65	0,05293	6,69	0,05148	7,35	0,03948
20	8,20	0,017064	7,59	0,02455	7,39	0,02769	6,68	0,03782	6,40	0,04458	6,45	0,04318	6,85	0,03775
25	—	—	—	—	6,70	0,03117	6,43 <sup>1)</sup>	0,03275	6,00	0,04283	6,03	0,04191	6,61	0,03374
30	7,65	0,015941	7,15	0,02067	6,35	0,03055	6,36	0,02932	5,89	0,03754	5,80	0,03883	6,49	0,02970
60	—	—	6,55	0,01381	—	—	5,93	0,01789	4,98	0,02940	5,04	0,02824	5,37	0,02492
95	5,60	0,014362	—	—	4,85	0,02012	—	—	4,46	0,02608	—	—	—	—

<sup>1)</sup> при 26 минут.

ТАБЛИЦА № 1. (продолжение)

Концентр. нейтр. соли	0,11 м. NaCl		0,03 м. KNO <sub>3</sub>		0,05 м. KNO <sub>3</sub>		0,09 м. NaNO <sub>3</sub>		0,18 м. NaNO <sub>3</sub>		0,03 м. KClO <sub>4</sub>		0,10 м. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
	19°		18,5°		18°		19°		19°		17,5°		20°	
	а-х	К	а-х	К	а-х	К	а-х	К	а-х	К	а-х	К	а-х	К
0	10,03	—	10,04	—	9,84	—	9,57	—	9,60	—	8,45	—	9,62	—
1	9,04	0,17970	9,50	0,09401	8,99	0,15560	8,60	0,13696	8,70	0,16990	7,90	0,11506	9,34	0,04977
2	8,90	0,10380	9,21	0,07419	8,88	0,08880	8,38	0,09210	8,40	0,11680	7,65	0,08586	9,27	0,031292
3	8,68	0,08466	9,11	0,05595	8,64	0,07581	8,25	0,07101	8,28	0,08677	—	—	9,08	0,032759
4	8,60	0,06782	8,78	0,05872	8,40	0,06996	8,11	0,06135	8,20	0,06963	7,58	0,04707	9,03	0,026970
5	8,30	0,06777	8,60	0,05344	8,24	0,06328	7,72	0,06819	7,95	0,06751	7,21	0,05610	8,97	0,023906
8	7,87	0,05556	8,47	0,03778	7,71	0,05599	7,42	0,05265	7,40	0,06016	6,80	0,04921	8,70	0,021685
10	7,61	0,05143	7,95	0,04265	7,57	0,04858	7,30	0,04552	7,14	0,05571	—	—	8,41	0,023537
13	7,37	0,04487	—	—	7,25	0,04447	—	—	6,85	0,04993	—	—	8,29	0,020157
15	6,93	0,04824	7,38	0,03888	6,75	0,04946	6,90	0,03852	6,46	0,05253	6,46	0,03323	8,12	0,020072
20	6,48	0,04455	6,75	0,03955	6,60	0,03984	6,56	0,03476	6,36	0,04134	6,10	0,03114	7,80	0,018948
25	6,36	0,03772	6,65	0,03313	6,30	0,03666	6,34	0,03117	6,21	0,03553	5,83	0,02918	7,61	0,017130
30	5,83	0,08988	6,46	0,03011	6,18	0,03229	6,21	0,02774	5,89	0,03525	5,37	0,03117	7,07	0,019443
45	5,31	0,03407	5,86	0,02635	5,55	0,02887	5,58	0,02539	5,35	0,02976	5,24	0,02228	6,34	0,018676
60	—	—	5,20	0,02716	5,00	0,02862	5,08	0,02597	4,94	0,02760	4,78	0,02145	5,04	0,026312

ТАБЛИЦА № 2. Концентрация: 0,0002 м. КМп О<sub>4</sub>; 0,045 м. КОН; 0,35 м. СН<sub>3</sub> СН<sub>2</sub> ОН.

Концентр. соли	0		0,03 м. КСl		0,03 м. КСl		0,03 м. К <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	16,8°		16,8°		26,8°		16,8°	
	а-х	К	а-х	К	а-х	К	а-х	К
0	8,47	—	8,50	—	8,47	—	8,43	—
30''	—	—	—	—	—	—	7,84	0,24795
1	8,04	0,08844	8,00	0,10318	7,47	0,21921	7,76	0,14205
2	7,89	0,06062	7,74	0,080497	—	—	7,70	0,07789
3	7,71	0,05402	7,60	0,064720	—	—	7,64	0,05658
4	7,65	0,04401	7,46	0,057010	—	—	7,52	0,04956
5	7,45	0,04482	7,38	0,049594	6,98	0,07943	7,47	0,04208
8	7,05	0,03810	7,24	0,03547	—	—	7,21	0,03449
10	6,89	0,03725	7,11	0,031821	6,35	0,05401	7,01	0,03294
15	—	—	6,56	0,03091	5,90	0,04703	6,97	0,02269
20	6,82	0,01964	6,05	0,032733	5,77	0,03791	6,78	0,01973
25	6,53	0,01924	5,90	0,028518	5,41	0,03689	6,22	0,02296
30	—	—	5,69	0,026766	5,25	0,03349	6,02	0,02156
45	6,48	0,01105	5,44	0,020362	4,60	0,03138	5,50	0,01923
60	5,79	0,01250	4,80	0,021546	4,10	0,03280	5,38	0,01539
90	4,65	0,01549	4,30	0,019278	3,70	0,03107	5,23	0,01112

ТАБЛИЦА № 3. Концентрация: 0,0001 м. КМп О<sub>4</sub>; 0,30 м. СН<sub>3</sub> СН<sub>2</sub> ОН. Температура 17°—18°

Концентр. щелочи	0 045 м. КОН		0 06 м. КОН		0 06 м. КОН		0 09 м. КОН		0 13 м. КОН	
	а-х	К	а-х	К	а-х	К	а-х	К	а-х	К
Концентр. соли	0		0		0 135 м. КСl		0		0	
Время в минутах	а-х	К	а-х	К	а-х	К	а-х	К	а-х	К
0	4,88	—	4,85	—	4,85	—	4,88	—	4,88	—
5''	—	—	—	—	—	—	4,58	1,1334	—	—
10''	—	—	—	—	—	—	4,53	0,74848	—	—
15''	—	—	4,49	0,52784	—	—	4,50	0,55575	—	—
30''	—	—	4,40	0,33601	—	—	4,46	0,33600	—	—
45''	—	—	—	—	—	—	4,46	—	—	—
1	4,54	0,133370	4,35	0,18854	3,97	0,360170	4,33	0,207940	4,25	0,19674
2	4,40	0,089470	—	—	3,80	0,22383	4,29	0,112440	4,10	0,15480
3	4,36	0,065121	4,24	0,078424	3,68	0,17145	4,18	0,091020	3,98	0,12234
4	4,28	0,057293	4,15	0,068802	3,47	0,16075	4,01	0,08808	—	—
5	4,26	0,047561	4,00	0,069099	3,30	0,15216	3,97	0,074395	3 80	0,09198
6	4,12	0,050056	3,90	0,065878	—	—	3,88	0,069592	—	—
8	4,00	00,44650	3,80	0,055956	—	—	—	—	—	—
10	—	—	3,64	0,053761	3,10	0,09198	3,68	0,052697	3,50	0,06369
11	—	—	3,50	0,041572	—	—	3,62	0,051116	—	—
15	3,92	0,026469	—	—	—	—	3,34	—	3,35	0,4924



ТАБЛИЦА № 4. Концентрация 0,0004 м.  $\text{KMnO}_4$ ; 0,35 м.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

Концентр. щелочи	0:045 м. КОН												0:06 м. КОН			
	0		0:05 КСl		0:10 м. КСl		0:20 м. КСl		0		0,05 КСl					
	а-х	К	а-х	К	а-х	К	а-х	К	а-х	К	а-х	К				
0	19,40	—	19,59	—	19,58	—	19,57	—	19,30	—	19,60	—				
1	18,17	0,111800	17,67	0,178460	16,84	0,26535	15,82	0,384870	17,59	0,159800	17,17	0,2315				
2	17,52	0,08807	17,20	0,11373	16,30	0,163669	15,74	0,19747	17,17	0,10165	15,88	0,18586				
3	17,41	0,046077	17,12	0,07868	15,82	0,12858	14,99	0,16486	17,01	0,07346	15,70	0,13434				
4	17,27	0,050534	16,66	0,07172	15,46	0,10791	14,45	0,14325	16,39	0,072368	14,93	0,12653				
5	16,65	0,058520	15,81	0,07765	15,04	0,097691	14,04	0,12739	16,03	0,066376	—	—				
6	—	—	15,29	0,07595	14,77	0,08777	13,21	0,13008	15,86	0,058959	13,40	0,12480				
8	16,40	0,055963	15,05	0,06106	14,20	0,076545	13,22	0,09732	15,17	0,05514	12,90	0,10544				
10	15,72	0,038010	14,66	0,05589	13,80	0,067725	12,62	0,089661	14,51	0,053391	12,27	0,09765				
13	15,60	0,030406	14,38	0,04487	13,10	0,059406	12,32	0,073947	13,96	0,049811	—	—				
15	15,14	0,030381	13,49	0,04882	12,86	0,056571	11,72	0,073552	13,56	0,045644	11,14	0,08473				
20	14,49	0,027398	13,35	0,03787	12,29	0,048446	11,10	0,070459	12,69	0,041339	10,90	0,067326				
25	13,96	0,02520	13,09	0,03298	11,46	0,046992	10,60	0,057776	12,32	0,036935	10,45	0,060226				
30	13,74	0,022205	12,41	0,03148	11,40	0,039717	10,34	0,051432	11,60	0,036454	9,98	0,056807				
45	12,45	0,020204	11,79	0,023698	10,64	0,031793	10,17	0,045848	10,83	0,02922	9,20	0,047947				
60	11,35	0,019608	11,35	0,02014	9,87	0,029197	9,29	0,034750	10,12	0,026235	9,22	—				

ТАБЛИЦА (сводная) № 5. Концентрация 0,0002 м.  $KMnO_4$ ; 0,027 м.  $KOH$ .

Т-ра Концентр. соли % %	18°0'		18°		18°7'		18°5'		18°			
	0·03 м. $KCl$		0·054 м. $KCl$		0·20 м. $KCl$		0·30 м. $KCl$		0·03 м. $KNO_3$			
	К	Ускор.	К	Ускор.	К	Ускор.	К	Ускор.	К	Ускор.		
95%	0,055280	3,5	—	—	—	—	—	—	—	—	0,09401	1,70
93%	0,026130	4,7	0,16600	6,35	—	—	—	—	—	—	0,08410	3,2
90%	0,028884	1,8	0,09202	3,24	0,14040	4,90	0,22950	7,94	—	—	0,05595	1,9
88%	0,024013	2,1	0,08219	3,42	0,09600	4,00	0,12545	5,22	0,22190	9,24	0,05872	2,44
82%	0,017064	1,75	0,06731	3,94	0,06731	3,94	0,08179	4,8	0,10366	6,08	0,04667	2,73
80%	0,016503	1,64	0,04778	2,90	0,04786	2,90	0,08144	4,94	0,09683	5,92	0,04265	2,60

	18°		18°5'		19°0'		19°0'		19°0'		19° 20'	
	0·03 м. $KClO_4$		0·05 м. $NaCl$		0·110 м. $NaCl$		0·09 м. $NaNO_3$		0·185 м. $NaNO_3$		0·10 м. $Na_2CO_3$	
	К	Ускор.	К	Ускор.	К	Ускор.	К	Услор.	К	Ускор.	К	Ускор.
95%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,032759	0,59
93%	—	0,11506	4,4	4,52	—	—	—	—	—	—	0,023906	0,91
90%	0,08880	0,08586	2,98	3,22	0,17970	6,22	0,13696	4,74	0,16990	5,88	0,021685	0,75
88%	0,07581	0,04706	1,96	3,33	0,10380	4,32	0,09210	3,83	0,1168	4,86	0,023537	0,98
82%	0,05507	—	—	3,20	0,05922	3,50	0,07417	4,35	0,07651	3,95*	0,019322	1,13
80%	0,05533	0,049214	3,0	3,04	—	—	0,06819	4,13	0,06672	4,05	0,017130	1,04

ТАБЛИЦА (сводная) № 6. Концентрация 0,0001 м. КМп O<sub>4</sub>; 0,045 м. КОН; 0,35 м. CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>ОН.

Т-ра Концентр. соли	16,8°		26,8°		16,8°		26,8°		16,8°		26,8°	
	0		0		0,03 м. КCl		0,03 м. KCl		0,03 м. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		0,03 м. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	К	Т-рный коэфф	К	Т-рный коэфф	К	Т-рный коэфф	К	Т-рный коэфф	К	Т-рный коэфф	К	Т-рный коэфф
95%	0,08844	—	0,10318	1,16	—	—	—	—	—	—	—	—
93%	0,06062	—	0,09000	1,48	—	—	—	—	—	—	—	—
91%	—	—	0,08049	—	—	—	0,077896	> 1	—	—	—	—
90%	0,05402	0,17137	0,07180	1,33	—	—	0,05458	~ 1	—	—	—	—
89%	—	0,10351	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
88%	0,04482	0,07307	0,05701	1,28	0,219210	3,84	0,942077	~ 1	0,74	0,21637	5,01	2,96
85%	—	—	0,03547	—	—	—	0,034488	—	0,90	0,13316	4,00	—
82%	0,03810	0,053618	0,03182	—	0,079431	2 18	0,022696	0,59	0,71	0,087884	4,60	1,64
80%	0,01964	0,04946	—	—	—	—	—	—	—	0,082476	—	1,69

ТАБЛИЦА (сводная) № 7. Концентрация 0,0001 м.  $\text{KMnO}_4$ ; 0,3 м.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

Концентр. щелочи Концентр. соли	0,040 м. КОН		0,06 м. КОН		0,06 м. КОН		0,09 м. КОН		0,13 м. КОН	
	0		0		0,135 м. Ка		0		0	
	К	Ускор. от щелочи	К	Ускор. от щелочи	К	Ускор. от соли	К	Ускор. от щелочи	К	Ускор. от щелочи
93%	0,123370	4,3	—	—	0,748470	—	6,07	—	—	—
90%	0,065121	2,9	—	—	0,336000	—	5,16	—	—	—
88%	0,057293	1,4	—	—	0,112440	—	1,98	0,19336	3,37	—
82%	0,044655	1,55	0,36017	5,2	0,08808	4,43	1,97	0,12234	2,96	—
80%	0,026469	2,5	0,065878	4,43	0,069592	—	2,63	—	—	—

ТАБЛИЦА (сводная) № 8. Концентрация: 0,0004 м.  $\text{KMnO}_4$ ; 0,3 м.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

Т-ра Концентр. щелочи Концентр. соли	0,045 м. КОН										0,06 м. КОН			
	0		0,05 м. KCl		0,10 м. KCl		0,20 м. KCl		0		0,05 м. KCl		0,05 м. KCl	
	К	Ускор. от $\text{KMnO}_4$	К	Ускор. от соли	К	Ускор. от соли	К	Ускор. от соли	К	Ускор. от $\text{KMnO}_4$	Ускор. щелочи	К	Ускор. от $\text{KMnO}_4$	Ускор. от соли
90%	0,088117	1,35	0,17846	2,20	—	—	—	—	0,13573	0,72	1,65	—	—	—
88%	0,058520	1,2	0,11373	2,00	0,26535	4,7	—	—	0,07346	0,93	1,26	0,2315	3,15	—
82%	—	—	0,07765	2,1	0,16367	4,3	0,38487	—	0,058959	0,85	—	0,18586	3,15	—
80%	0,030406	1,1	0,07765	2,5	0,12858	4,2	0,19747	8,74	0,05514	0,84	1,81	0,13434	2,53	—

## ВЫВОДЫ.

Из приведенного в этой работе ряда опытов с солями одновалентных катионов  $K^+$  и  $Na^+$  пока можно сделать следующие выводы, относящиеся по преимуществу к первой стадии раскисления перманганата, т. е. к переходу из  $Mn^{VII}$  в  $Mn^{VI}$ .

1. Все взятые нами нейтральные соли минеральных кислот действительно ускоряют реакцию  $KMnO_4$  с  $C_2H_5OH$  в присутствии едкого кали. Увеличение скорости реакции почти (несколько меньше) пропорционально концентрациям прибавляемой соли.

2. Природа катиона нейтральной соли ( $K^+$  или  $Na^+$ ) заметного влияния на скорость не оказывает.

3. Природа аниона при солях одновалентных сильных кислот также мало влияет. Соли серной кислоты ускоряют окисление, но значительно слабее. Резкое отличие наблюдаем во влиянии солей угольной кислоты. В этом случае, казалось бы нужно ожидать значительного ускорения, так как сода сама по себе, имея щелочную реакцию, должна была бы усилить действие едкого калия (его влияние большое). Опыт же дает противоположный результат: от прибавления соды, а также и поташа (опыты с  $K_2CO_3$  нами не приводятся в данной статье) реакция замедляется.

4. Изменение концентрации перманганата калия в пределах от 0,0001 м. до 0,0004 м. на л. почти не оказывает влияния на изменение скорости реакции. Влияние нейтральных солей ( $KCl$ ) при этих концентрациях  $KMnO_4$  остается почти постоянным. При значительных концентрациях  $KOH$  (0,13 м. на л.) действие соли падает.

5. Температурный коэффициент реакции (от  $16,8^\circ$  до  $26,8^\circ$ ), вычисленный для одинакового процента истраченного активного кислорода, заметно возрастает при прибавлении  $KCl$  и еще более при  $K_2SO_4$ . Отношение скоростей реакции при  $16,8^\circ$  для  $K_2SO_4$  и  $KCl$  равно 0,7; при  $26,8^\circ$ —больше 1.

В общем полученные результаты, за исключением опытов с  $Na_2CO_3$ , соответствуют высказанным в начале работы теоретическим соображениям. Насколько можно видеть из сделанных опытов, нейтральная молекула перманганата является, действительно, более сильным окислителем, чем отрицательный ион. Во сколько раз  $KMnO_4$  превосходит по своей окислительной способности ион  $MnO_4^-$ ,—мы затрудняемся сказать, так как чрезвычайно трудно оценить степень диссоциации марганцевокислого калия в присутствии довольно значительных количеств других солей и щелочи. Если принять относительную концентрацию молекул и ионов такой же, как у прибавленного  $KCl$ , то для отношения скоростей  $\frac{k_{KMnO_4}}{k_{MnO_4^-}}$  получаются числа от 28 до 33.

Несколько странным кажется на первый взгляд сравнительно малое ускорение под влиянием  $K_2SO_4$ . Эта соль действует не сильнее эквимолекулярных концентраций  $KCl$  и др., а между тем в применяемых нами достаточно разбавленных растворах ионов  $K^+$  должно быть заметно больше и, следовательно, диссоциация перманганата должна быть более подавлена. Объяснение нужно искать, вероятно, в тех соображениях, которые высказывает Христиансен,<sup>1)</sup> развивая теорию

<sup>1)</sup> Zeit. f. phys. Ch. 113, 35 (1924); 117 433 (1925); Brönstedt. Zeit. f. phys. Chemie 102, 169 (1922) и раньше.

Бьерума-Брönштедта. Он обращает внимание на электрические поля, возникающие вокруг ионов. Эти поля усложняются еще теми большими агрегатами ионов и молекул, которые образуются благодаря силам электростатического притяжения. Изучив влияние нейтральных солей на реакцию скорости окисления иодистого калия (ионов иода перекисью водорода, Христиансен нашел следующие правильности:

- 1) При постоянном катионе скорость мало изменяется от анионов.
2. При одно-одновалентных солях влияние их всегда положительно.
3. При одно-двухвалентных (бивалентный анион) можно наблюдать слабое замедление.
4. При би-моновалентных (бивалентный катион) солях—очень сильное ускорение.

При солях одновалентных катионов с одновалентными же анионами обе причины—указанная в нашей работе и приводимая Христиансеном—влияют в одном направлении. В результате наблюдается значительное ускорение.

При серноокислых солях калия и натрия уменьшение диссоциации перманганата калия ускоряет реакцию, влияние электрических полей прибавляемых ионов должно ее несколько замедлить. Так как мы брали концентрации солей значительно менее, чем Христиансен, то естественно, что первое влияние иногда преобладает и дает опять ускорение, хотя относительно меньшее. Интересно, что с повышением температуры это ускорение увеличивается. Может быть это происходит от распада тех агрегатов молекул и ионов, о которых упоминают Брönштедт и Христиансен.

Резкое отличие во влиянии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , стоящее однако в согласии с выводами Христиансена, нами будет более подробно изучено и объяснено в дальнейшем. Равным образом влияние солей двух—и трехвалентных катионов, изучение хода реакции в других условиях (напр., без щелочи) и опыты численного определения относительной окисляющей силы нейтральных молекул и ионов составят предмет последующих работ.