

КОЛЕБАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ШАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ

Н.А. Бахарев, Ю.Я. Бобыренко

Методом термометрии и потенциометрии изучено поведение окислительно-восстановительного потенциала в реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде. В конце процесса величина потенциала испытывает колебания. Колебаниям способствуют небольшой избыток щавелевой кислоты, невысокая кислотность среды и невысокие температуры. Солевые добавки искажают форму колебаний.

Ключевые слова: кинетика, редокс-потенциал, колебания, щавелевая кислота, перманганат калия.

Введение

Реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде широко известна [1, 2] в исследовательской и учебной практике, и, тем не менее, она время от времени оказывается в поле зрения различных исследователей. Причина тому - своеобразие свойств двух главных участников реакции - щавелевой кислоты и перманганата калия. Недаром в старых руководствах по химии в качестве синонима к словам «перманганат калия» используется такой термин, как «хамелеон». В старых руководствах по аналитической химии описан еще один любопытный, но забытый факт [2]. Свежеприготовленные растворы перманганата калия, щавелевой и серной кислот высокой степени чистоты могут не реагировать друг с другом в течение нескольких часов после смешивания. Лабораторная пыль, ворсинки бумаги служат активными инициаторами начала процесса.

Новый и более современный интерес к реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия обусловлен тем, что соединения марганца и щавелевая кислота часто оказываются участниками популярных в новейшей химии колебательных реакций [3-6]. Участие в этих реакциях щавелевой кислоты интересно, прежде всего, потому, что щавелевая кислота не способна поглощать галогенид-ионы. А их поглощение обычно рассматривается как существенный момент организации химических колебаний, где галогенид-ионы выполняют роль переключателей направлений химического процесса.

В работах [7, 8] установлен еще один интересный экспериментальный факт в этой старой и всем известной реакции. А именно, в самом конце реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде наблюдается кратковременный всплеск окислительно-восстановительного потенциала системы. Т.е., в течение почти всего процесса окисления щавелевой кислоты величина окислительно-восстановительного потенциала смеси практически не меняется, и только в самом конце окисления, когда наблюдается большой или небольшой скачок температуры, отмечающий завершение процесса, величина окислительно-восстановительного потенциала вдруг подскакивает на 15-90 мВ, а затем постепенно уменьшается. В данной работе сделана попытка исследования обнаруженного эффекта.

Методика исследования

Методика проведения опытов описана ранее [7, 8]. Реактивы имели квалификацию «ХЧ» и «ЧДА» и использовались без дополнительной очистки или перекристаллизации. Опыты проводили в стеклянном дьюаровском сосуде объемом 200 мл, снабженном стеклянной мешалкой (60 об/мин). Объем реакционной смеси составлял 100 мл. В сосуд были опущены термометр с ценой деления 0,1 градуса, платиновый электрод (платиновая пластинка размером 0,8x0,4 см) и солевой мостик хлорсеребряного электрода. Регистрацию ЭДС между платиновой пластинкой и хлорсеребряным электродом проводили каждые 15 сек с помощью рН-милливольтметра с ценой деле-

ния 5 мВ. Погрешность определения ЭДС составляла 5 мВ. Так как величина потенциала хлорсеребряного электрода постоянна, то измеряемая таким путем величина разности потенциалов отражает величину ЭДС системы платиновый-хлорсеребряный электроды, которая изменяется только в том случае, если изменяется потенциал платинового электрода. А величина потенциала платинового электрода определяется окислительно-восстановительным потенциалом реагирующей смеси. Таким образом, приводимые в экспериментальной части данные о величинах ЭДС системы отражают ход величины окислительно-восстановительного потенциала реакционной смеси. Термометр контролировал ход окисления щавелевой кислоты перманганатом калия. При этом общее изменение температуры за все время процесса не превышало 1,8 градусов и не оказывало существенного влияния на скорость реакции. Ввиду особенностей поведения растворов перманганата калия, каждая схожая серия экспериментов выполнена с использованием раствора одного и того же приготовления.

Результаты и их обсуждение

В первой серии опытов изучалось поведение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП, или точнее, величины ЭДС) при вариации концентрации перманганата калия от 0,007 М до 0,014 М и при постоянстве концентрации щавелевой кислоты. Малое содержание перманганата калия отвечает его недостатку, большое содержание - его избытку, если иметь в виду реакцию:



Из данных рис. 1 видно, что при малом содержании перманганата калия всплеск потенциала практически не заметен. В конце реакции обнаруживается глубокий спад окислительно-восстановительного потенциала. Увеличение концентрации перманганата калия существенно увеличивает всплеск ОВП, затем (при еще больших концентрациях перманганата калия) он становится менее выразительным, однако величина потенциала после всплеска и некоторого спада может снова увеличиваться.

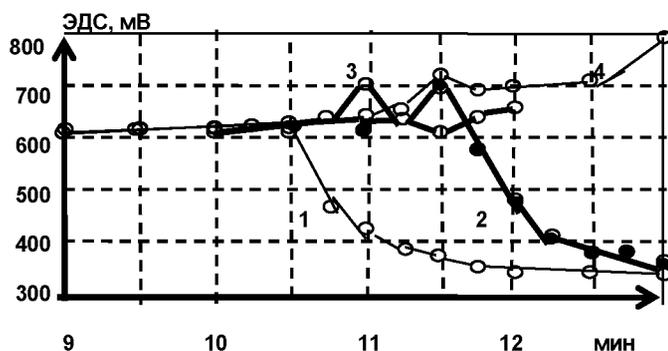


Рис. 1. Зависимость ЭДС системы от времени при концентрациях раствора перманганата калия, равных 0,007 (1), 0,0082 (2), 0,0085 (3) и 0,014 М (4). Концентрация щавелевой кислоты 0,0238 М, серной 0,25 М, температура 21 °С

Следовательно, в конце реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия можно ожидать появления хорошо проработанной синусоиды для изменения величины окислительно-восстановительного потенциала (см., например, кривую 3, рис. 1).

Анализ кривых изменения величин ЭДС при разных значениях кислотности среды показал, что понижение кислотности среды способствует более заметной проработанности нижнего фрагмента синусоиды. Поэтому в последующих опытах концентрация серной кислоты была снижена до 0,1 М. При этом изменения количественных соотношений между перманганатом калия и щавелевой кислотой проводили не вариацией количеств перманганата калия, а вариацией количеств щавелевой кислоты, что оказалось несколько удобнее в экспериментальном смысле.

Как видно, при пониженной концентрации серной кислоты (до 0,1 М) и небольшом избытке щавелевой кислоты изменение потенциала с течением времени становится более похожим на полноценную синусоиду (см. рис. 2, кривая 3), т.е. наблюдается подъем потенциала, его спад и снова подъем.

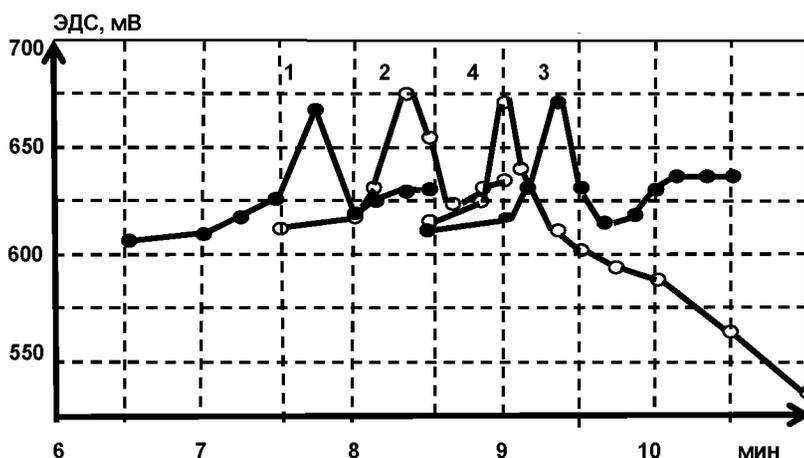


Рис. 2. Зависимость ЭДС системы от времени при концентрациях щавелевой кислоты, равных 0,0268 (1), 0,0270 (2), 0,0287 (3) и 0,0295 М (4). Концентрация перманганата калия 0,01 М, серной кислоты 0,1 М, температура 26,5 °С

Более широкая амплитуда колебаний видна на рис. 3, где помимо понижения содержания серной кислоты и небольшого избытка щавелевой кислоты еще и понижена температура реакции.

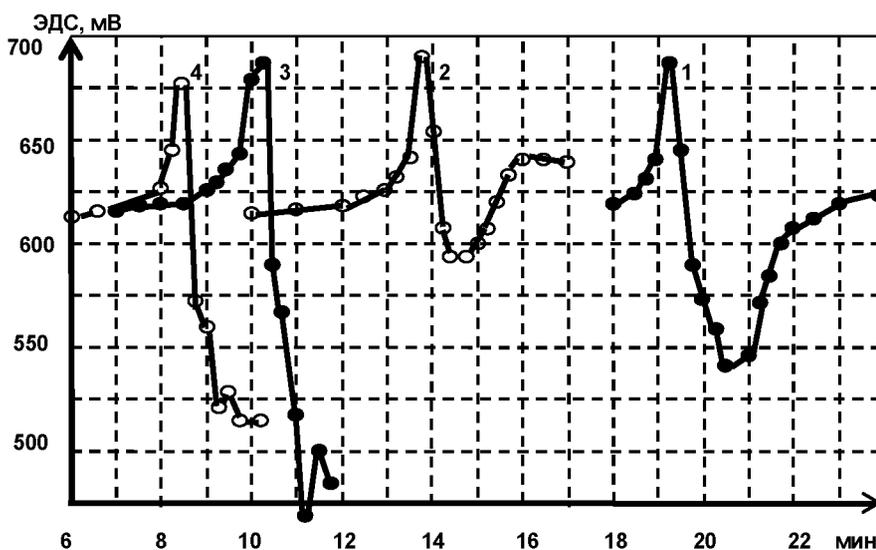


Рис. 3. Зависимость ЭДС системы от времени в присутствии различных добавок: 1 — без добавок, 2 — 0,001 М сульфата марганца(II), 3 — 0,001 М сульфата олова(II), 4 — 0,001 М иодида калия.

Концентрация щавелевой кислоты 0,0276 М, серной кислоты 0,1 М, перманганата калия 0,01 М, температура в начале опыта 17,7 °С

На кривой 1 рис. 3 виден хорошо проработанный подъем ЭДС и глубокий спад с последующим новым подъемом и остановкой. Введение в смесь небольших количеств сульфата марганца (кривая 2) в целом сохраняет синусоидальный ход ЭДС в конце процесса, сдвигая всю синусоиду влево, что и понятно, так как сульфат марганца является одним из ускорителей этой реакции. Введение таких добавок, как сульфат олова или иодид калия также сдвигает всплеск потенциала влево, но при этом практически исчезает нижняя часть синусоиды. Многие другие добавки (здесь не показаны), ускоряющие или замедляющие окисление щавелевой кислоты, влияют главным образом на нижнюю часть синусоидальной кривой. Таким образом, факторами «хорошего» колебания в конце процесса являются небольшой избыток одного из реагентов, пониженная кислотность среды, невысокая температура и отсутствие посторонних примесей.

Обратим внимание на одну особенность реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде. В течение практически всего окислительно-восстановительного процесса величина ОВП не меняется или несколько растет. И это странно! Аналогичные опыты по

окислению муравьиной кислоты показывают небольшое монотонное уменьшение величины ОВП с первых минут реакции. Завершение процесса проявляется резким падением величины ОВП. Постоянство или рост потенциала при окислении щавелевой кислоты перманганатом калия позволяет предположить, что в этом случае возникает более сильная окислительная система, чем система $\text{KMnO}_4 / \text{MnSO}_4$. В работе [6] высказано предположение, что такими более сильными окислителями могут быть системы $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$, $\text{MnO}_4^{2-} / \text{MnO}_2$ и даже система $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ с более высокими окислительно-восстановительными потенциалами. В то же время известно [9], что при окислении щавелевой кислоты имеет место образование некоторых радикальных форм оксида углерода, обладающих высокой восстановительной способностью. Все это приводит к выводу о том, что достаточной ясности в понимании причин подъемов и спадов величин окислительно-восстановительного потенциала в конце реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия не существует. Требуется дополнительные эксперименты и математическое моделирование всех стадий процесса.

Заключение

Исследованы колебания окислительно-восстановительного потенциала системы в классической реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде. Установлено, что с начала реакции и практически до ее конца величина потенциала почти не меняется, а в самом конце окисления появляются колебания окислительно-восстановительного потенциала, иногда образующие полную синусоиду. Наиболее сильно колебания проявляются при концентрации серной кислоты порядка 0,1 М, небольшом избытке щавелевой кислоты и при невысоких температурах. Показано, что на форму колебаний определенное влияние оказывают различные солевые добавки, искажающие почти правильную синусоиду.

Литература

1. Бабко, А.К. Количественный анализ / А.К. Бабко, И.В. Пятницкий. - М.: Высшая школа, 1968. - 495 с.
2. Тананаев, Н.А. Объемный анализ / Н.А. Тананаев. - Свердловск-Москва: ГОНТИ, 1939. - С.322.
3. Филд, Р. Колебания и бегущие волны в химических системах / Р. Филд, М. Бургер. - М.: Мир, 1988. - 720 с.
4. Sevcik, P. Stirring rate effect in the closed, batch Belousov-Zhabotinsky system with oxalic acid / P. Sevcik, L. Adamcikova // J. Chem. Phys. - 1989. - Т. 91, № 2. - С 1012-1014.
5. Doone, C Identification of colloidal $\text{Mn}(4+)$ in oscillatory reaction with KMnO_4 / C. Doone, F.W. Schwider // J. Am. Chem. Soc. - 1993. - Т. 115, № 21. - С. 9683-9686.
6. Бобыренко, Ю.Я. Влияние бихромат- и других ионов на колебания потенциала в реакции окисления щавелевой кислоты броматом / Ю.Я. Бобыренко, Е.В. Морозкина // Вестник ЧГПУ. Серия 4. Естественные науки. - 1999. - С. 118-124.
7. Бобыренко, Ю.Я. Термометрия и потенциометрия окисления щавелевой кислоты перманганатом калия / Ю.Я. Бобыренко, Н.А. Бахарев // Ученые записки естественно-технологического факультета ЧГПУ. Челябинск. - 2001. - С. 337-348.
8. Бобыренко, Ю.Я. Оценка энергии активации реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия / Ю.Я. Бобыренко // Вестник ЧГПУ. Серия 4. Естественные науки. - 2001. - С.112-118.
9. Уотерс, У. Механизм окисления органических соединений / У. Уотерс. - М.: Мир, 1966. - 280 с.

Поступила в редакцию 14 апреля 2008 г.

OXIDATION-REDUCTION POTENTIAL CHANGING DURING ETHANE DIACID OXIDATION WITH THE POTASSIUM PERMANGANATE

Using a thermometry and potentiometry methods the authors analyzed the oxidation-reduction potential changes during the reaction of the ethane diacid oxidation with the potassium permanganate in the acid. At the end of the reaction the potential value varies. It is caused by: small ethane diacid surplus, low medium acidity and low reaction temperature. The saline additions skew the mode shapes.

Keywords: kinetics, redoxpotential, mode shapes, ethane diacid, potassium permanganate.

Bakharev Nikolaj Alekseevich - Cand.Sc. (Chemistry), Associate Professor, Chemistry and Methods of Teaching Chemistry Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Бахарев Николай Алексеевич - кандидат химических наук, доцент, кафедра химии и методики преподавания химии, Челябинский государственный педагогический университет.

Bobyrenko Yuriy Yakovlevich - Cand.Sc. (Chemistry), Associate Professor, Senior Research Scientist, Chemistry and Methods of Teaching Chemistry Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Бобыренко Юрий Яковлевич - кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, кафедра химии и методики преподавания химии, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: bobirenko07@mail.ru