

4

ИЗУЧЕНИЕ возстановляемости растворовъ МАРГАНЦОВО-КАЛІЕВОЙ СОЛИ

въ присутствіи сѣрной кислоты и сѣрно-кислыхъ солей.



64950

Диссертація
на степень магистра фармаціи
П. И. Чейшвили.



ХАРЬКОВЪ.
Типографія газ. „Утро“ Л. Д. Жмудскаго, Николаевская пл., д. Земельнаго Банка.
1909.

3243

010.2
7-36

7 - НОЯ 2012

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗСТАНОВЛЯЕМОСТИ РАСТВОРОВЪ МАРГАНЦОВО-КАЛІЕВОЙ СОЛИ

въ присутствіи сѣрной кислоты и сѣрно-кислыхъ солей.



Диссертація
на степень магистра фармаціи
П. И. Чейшвили.

Июль. НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
1-го Харьк. Мед. Института

ХАРЬКОВЪ.

Типографія газ. „Утро“ А. Д. Жмудскаго, Николаевская пл., д. Земельнаго Банка.
1909.

Перечет
1966 г.

3243

7 - НОЯ 2012

Глубокоуважаемому Профессору

Андрею Дмитриевичу

Щурикову

Печатать разрешено Медицинским Факультетомъ Харьковскаго Императорскаго Университета въ засѣданіи 23-го февраля 1909 года.

Деканъ факультета проф. А. Кузнецовъ.

въ знакъ благодарности посвящаетъ

Авторъ.

1950

Перечет-60

Харк. Мед. Інститут
НАУКОВА БІБЛІОТЕКА

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	Стр.
Введение. История разработки вопроса о каталитических явлениях. Литература	1
Химическая индукция. Систематика и теория двойных процессов окисления и восстановления, проф. Лютера	24
Теория перекисей, проф. Manchot	58
Влияние различных факторов на восстанавливаемость системы $MnO_4K + SO_4H_2$. Влияние освещения	82
Реакции фотокаталитическая	84
а) молекулярные изменения	—
б) газовые реакции	—
в) реакции в растворах	85
г) обратимыя	70
Экспериментальная часть работы	89
Влияние минеральных солей на ходъ восстановления системы $\frac{N}{10} MnO_4K + M/1 SO_4H_2$	100
Влияние свѣта на каталитич. дѣйствіе солей	112
Влияние различныхъ цвѣтвыхъ стклянокъ на активность солей, применяемыхъ въ качествѣ катализаторовъ	115
Влияние температуры	128
Влияние минеральныхъ солей на восстановительную способность перекиси марганца	143
Влияние концентрации применяемыхъ катализаторовъ	146
Восстановление растворовъ различныхъ концентрацій пергаманата	155
Влияние концентрации сѣрной кислоты	163
Общая заключенія	166

05649

Харк. Мед. Інститут
НАУКОВА БІБЛІОТЕКА

ВВЕДЕНІЕ.

Цѣлью настоящей работы является изученіе вліянія различныхъ физическихъ и химическихъ факторовъ на скорость реакціи самопроизвольнаго возстановленія системы, состоящей изъ марганцово-кислаго калия и сѣрной кислоты.

Какъ извѣстно, процессъ возстановленія выражается слѣдующимъ уравненіемъ: $2 \text{MnO}_4\text{K} + 4\text{SO}_4\text{H}_2 = 2\text{SO}_4\text{Mn} + 2\text{SO}_4\text{HK} + 3 \text{H}_2\text{O} + 5\text{O}$.

Въ моихъ изслѣдованіяхъ, я, главнымъ образомъ, старался установить, оказываетъ ли присутствіе **минеральныхъ солей замедляющее или ускоряющее вліяніе** на ходъ разсматриваемой реакціи, подобно тому, какъ это имѣетъ мѣсто при другихъ аналогичныхъ реакціяхъ.

Съ другой стороны, я измѣнялъ физическія условія, какъ-то: **температуру и освѣщеніе**, чтобы прослѣдить, въ какой мѣрѣ **каталитическое дѣйствіе** различныхъ минеральныхъ солей зависитъ отъ указанныхъ физическихъ факторовъ.

Въ равной степени я изучалъ отношеніе между **концентраціями** солей, служащихъ катализаторамъ, и тѣмъ замедляющимъ или ускоряющимъ вліяніемъ, которое они оказывали на ходъ реакціи.

Въ теченіи послѣднихъ пятнадцати лѣтъ появилось много интересныхъ работъ о каталитическихъ дѣйствіяхъ, какъ органическихъ, такъ и не органическихъ соединеній.

Такъ называемыя каталитическія реакціи извѣстны химикамъ съ давнихъ поръ. Впервые въ 1817 году Н. Devi ¹⁾ открылъ при своихъ изслѣдованіяхъ о пламени, что платиновая проволока обладаетъ способностью оставаться раскаленной въ извѣстныхъ

¹⁾ Ann. t. IV p. 337. 1817.

газовыхъ смѣсяхъ; онъ нашелъ аналогичныя свойства и у палладія. При объясненіи этихъ явленій онъ довольствовался слѣдующимъ: „Pt и Pd дурно проводятъ тепло сравнительно съ другими металлами; въ этомъ главная причина, вслѣдствіе которой они поддерживаютъ, возбуждаютъ и дѣлаютъ чувствительными эти медленныя горѣнія“. Въ 1821 году проф. Доберейнеръ ¹⁾ въ Іенѣ изслѣдовалъ дѣйствіе платины на спиртъ въ присутствіи кислорода и показалъ, что образующаяся при этомъ $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ находится въ простомъ соотношеніи съ строеніемъ спирта.

Въ 1823 году онъ открылъ способность губчатой платины вызывать соединеніе „O“ съ „H₂“ при обыкновенной температурѣ.

Это явленіе онъ считалъ за „электрическій процессъ“, производимый цѣпью, въ которой „H“ представляетъ отрицательный, Pt—положительный полюсъ; это первый примѣръ электрической цѣпи, образованной матеріей газа съ твердымъ тѣломъ. Это открытіе вызвало работу Дюлонга и Тенара ²⁾, которая показала, что та же способность, хотя въ разной степени, принадлежитъ большому количеству твердыхъ тѣлъ, а въ особенности благороднымъ металламъ, какъ-то: Pd., Rh., Ir., Au и Ag. Далѣе Дюлонгъ и Тенаръ показали, что не только губчатая платина и платиновая чернь обнаруживаютъ способность вызывать при обыкновенной температурѣ соединеніе „O“ съ „H₂“, но также и тонкія пластинки и проволоки ея, хотя въ этомъ случаѣ условія этого соединенія очень капризны. Платиновые проволоки новыя, дѣйствующія только при 300°, дѣйствуютъ при 50°, если ихъ раскалить нѣсколько разъ. Тѣ же проволоки, погруженныя на нѣсколько минутъ въ азотную кислоту, обмытыя и высушенныя, дѣйствуютъ уже при обыкновенной температурѣ, хотя эту способность онѣ весьма скоро теряютъ, полежава на воздухѣ. Фарадей ³⁾ въ 1834 году показалъ, что главное условіе, чтобы платина въ пластинкахъ или проволокахъ могла возбуждать образованіе воды изъ гремучей смѣси, составляетъ полная чистота поверхности металла и до известной степени чистота гремучей смѣси.

¹⁾ Ann. t. XXIV p. 91. 1823.

²⁾ Ann. t. XXIV p. 381. 1823.

³⁾ Pogg. Ann. t. XXXIII S 1. p. 49. 1834.

Фарадей полагалъ, что всѣ порыстыя тѣла, также и металлы, могутъ сгущать на своей поверхности огромную массу газовъ и что это одно лишь специфично для катализатора и катализируемаго вещества. По мнѣнію Фарадея, при образованіи воды изъ гремучей смѣси Pt играетъ роль среды, въ которой реакція идетъ скорѣе, вслѣдствіе большой концентраціи реагирующаго вещества и большой константы скорости.

Также Фарадей упоминаетъ объ аналогіи между каталитическимъ производствомъ реакцій и разрѣшеніемъ метаустойчивой системы въ устойчивую отъ прибавленія зародыша. По новѣйшимъ возрѣніямъ выпесказанное явленіе известно подъ названіемъ *разрѣшенія въ пересыщенныхъ системахъ*. (Auslösung)

Въ этой области наиболѣе известнымъ случаемъ является кристаллизація пересыщеннаго раствора, напримѣръ, глауберовой соли, при доступѣ весьма незначительныхъ слѣдовъ твердаго вещества, по отношенію къ которому пересыщенъ растворъ. Здѣсь обнаруживается, прежде всего, характерное несоотвѣтствіе между количествомъ дѣйствующаго вещества и количествомъ вещества, подвергшагося подъ его влияніемъ превращенію. Посредствомъ пылинки, лежащей далеко ниже предѣла вѣсмага, можно вызвать застываніе произвольно большого количества пересыщенной или переохлажденной жидкости. Тогда какъ при пересыщеніяхъ по отношенію къ твердымъ фазамъ зародыши должны быть специфическаго характера, при пересыщеніяхъ по отношенію къ газамъ всякій произвольно взятый газъ дѣйствуетъ разрѣшающимъ образомъ. Это является слѣдствіемъ того, что каждый газъ неограниченно растворяется во всякомъ другомъ, т. е. образуетъ съ нимъ гомогенную смѣсь. Данная жидкость можетъ быть въ одно и то же время пересыщенной по отношенію къ различнымъ фазамъ. Такъ, уксусно-натріевая соль и сѣрноватисто-натріевая соль легко могутъ быть сплавлены вмѣстѣ въ жидкость, которая, по отношенію къ зародышамъ каждой изъ этихъ солей, реагируетъ особымъ образомъ, при чемъ выдѣляется лишь соотвѣтствующее вещество, тогда какъ другое остается въ жидкомъ состояніи. Поэтому, если представить себѣ, что въ одной и той же трубкѣ въ одномъ мѣстѣ помѣщенъ зародышъ уксусно-натріе-

вой соли, въ другомъ—сѣрноватисто-кислой, то, при пропусканіи жидкости черезъ трубку, каждый изъ этихъ зародышей будетъ расти особо свойственнымъ ему способомъ.

Здѣсь имѣется примѣръ физикохимической возможности нѣкоторыхъ органическихъ процессовъ, надъ которыми Берцеліусъ ломалъ голову при разсмотрѣніи катализа. Въ 1836 году Берцеліусъ ¹⁾ впервые обратилъ на нихъ серьезное вниманіе и далъ этимъ явленіемъ въ духѣ тогдашняго пониманія природы слѣдующее опредѣленіе: „Каталитическая сила состоитъ, кажется, въ томъ, что тѣла черезъ одно лишь свое присутствіе, а не черезъ сродство, могутъ разбудить дремлющія при этой температурѣ сродства, вслѣдствіе чего ихъ элементы располагаются въ сложномъ тѣлѣ въ такихъ другихъ соотношеніяхъ, при которыхъ выступаетъ наибольшая электрохимическая нейтрализація“.

Чтобы сдѣлать излишнимъ понятіе о катализѣ, данное Берцеліусомъ, Liebig ²⁾ далъ свою теорію о каталитическихъ явленіяхъ. Либихъ понималъ катализъ, какъ непосредственное слѣдствіе механическаго закона инерціи. Онъ выражаетъ это слѣдующимъ образомъ: „Эта причина заключается въ способности, которою обладаетъ тѣло, находящееся въ состояніи разложенія или соединенія, т. е. въ состояніи химическаго дѣйствія—въ способности вызывать въ другомъ соприкасающемся съ нимъ тѣлѣ такую же химическую дѣятельность, или дѣлать его способнымъ перетерпѣвать то же измѣненіе, которое оно испытываетъ само“.

Эта способность лучше всего представляется горящимъ тѣломъ (находящимся въ состояніи химическаго дѣйствія), при помощи котораго мы вызываемъ въ другихъ тѣлахъ ту же дѣятельность, когда мы приближаемъ ихъ къ горящему тѣлу.

Это опредѣленіе Либиха было, очевидно, неудачно. Его собственный примѣръ побиваетъ его, такъ какъ для заживанія нужно

¹⁾ Ап. LXI p. 141. 1836.

²⁾ Liebig. Ann. t 30 p. 241 и 363.

не горящее, а только горячее тѣло; является ли оно горячимъ вслѣдствіе химическаго процесса или по какой либо другой причинѣ (напримѣръ, вслѣдствіе электрическаго тока),—для результата это совершенно безразлично.

Вскорѣ и были выставлены ему именно такія возраженія, и Либихъ, вынужденный къ этому, даетъ своей гипотезѣ иную форму, а именно: „Подобно тому, какъ теплота способна нарушать статическій моментъ въ элементахъ очень многихъ химическихъ соединеній, это производится и тѣломъ, элементы котораго сами находятся въ состояніи нарушеннаго равновѣсія; движеніе, съ которымъ находятся его атомы, сообщаетъ атомамъ элементовъ сахара, они перестаютъ удерживаться въ томъ состояніи, въ которомъ они образуютъ сахаръ, и располагаются по своимъ особымъ притяженіямъ“.

Эта гипотеза молекулярныхъ колебаній пользовалась впоследствии большой симпатіей и нерѣдко выражается и теперь въ литературѣ. Такъ, напримѣръ, въ руководствѣ по физиологической химіи Neimester мы встрѣчаемъ слѣдующее разъясненіе дѣйствія энзимовъ по Noegeli ¹⁾: „Частицы матеріи производятъ колебательное движеніе около точки равновѣсія. Оно присуще, какъ каждому атому, такъ и каждой атомной группѣ въ частицѣ. При повышеніи температуры вещество превращаетъ часть полученной имъ живой силы въ потенциальную энергію, при чемъ атомы и группы ихъ приходятъ въ болѣе оживленныя колебанія съ увеличеніемъ размаховъ ихъ колебаній. Слѣдовательно, для каждаго химическаго соединенія, при повышеніи температуры, есть точка, на которой, раньше или позже, движенія внутри частицъ становятся настолько интенсивными, что онѣ распадаются и разлагаются, а иногда и входятъ въ новыя сочетанія.

Если, далѣе, при температурѣ, еще не приводящей къ распаду, два вещества, напримѣръ: бѣлки или углеводы, съ одной, и энзимы—съ другой стороны, тѣсно смѣшаны въ водномъ растворѣ,

¹⁾ Neimester, руков. фізіол. пер. Зеленкова стр. 105 изд. 1901 года.

то молекулы ихъ будутъ находиться въ непосредственной близости и могутъ взаимно дѣйствовать другъ на друга.

Допустивъ, что частицы обонхъ веществъ до соприкосновенія имѣютъ различное движеніе, какъ это предполагаетъ Noegeli у энзимовъ въ отношеніи къ пищевымъ веществамъ, можно предположить, что взаимное прикосновеніе возбудитъ стремленіе къ уравненію этого различія. Такъ какъ энзимныя частицы вѣроятно колеблются особенно быстро, то частичное движеніе въ пищевыхъ веществахъ также должно уменьшиться. Этимъ путемъ по мнѣнію Noegeli разстраивается первоначальное равновѣсіе въ частицахъ пищевыхъ веществъ, что при слабой связи ихъ атомныхъ группъ должно привести къ распаденію на меньшія частицы энзима, тогда какъ быстро колеблющіяся, но устойчиво сложенныя частицы энзима остаются цѣлыми; въ нихъ могло только произойти замедленіе молекулярныхъ движеній отъ встрѣчи съ частицами пищевыхъ веществъ¹⁾.

Аналогичный взглядъ мы встрѣчаемъ у Д. И. Менделѣева¹⁾ (о вліяніи прикосновенія на ходъ химическихъ реакцій). „Весь смыслъ контактныхъ явленій уяснится, если только представимъ, что неизмѣняющееся тепло „В“ находится въ столь прочномъ подвижномъ равновѣсіи, что сравнительно малая пертурбація движенія его атомовъ въ частицѣ, происходящая на плоскости касанія, не нарушаетъ атомнаго равновѣсія его частицъ, тогда какъ въ измѣняющемся теплѣ „А“ подвижное равновѣсіе атомовъ въ частицѣ уже само собою до прикосновенія къ „В“, было близко къ нарушенію или неустойчивости, а то сравнительно незначительное измѣненіе движенія, которое совершается на плоскостяхъ касанія, можетъ даже вводить атомы въ положеніе, потребное для новаго равновѣсія, подобно тому, какъ нагрѣваніе можетъ производить такое же измѣненіе движенія“.

По мнѣнію Оствальда: „гипотеза молекулярныхъ колебаній имѣетъ то особое преимущество передъ первой теоріей Либиха, что вообще не можетъ быть опровергнута, такъ какъ не доступна провѣркѣ. Научная нетребовательность, заключающаяся въ при- мѣненіи такой *теоріи*, ощущалась тѣмъ менѣе, что и вообще

¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. т. XVII стр. 8—18 за 1886 г.

развитіе химіи совершалось въ направленіи, въ которомъ при- мѣненіе молекулярныхъ гипотезъ считалось весьма важнымъ научнымъ вспомогательнымъ средствомъ. Что, благодаря гипотезѣ молекулярныхъ колебаній, все дѣло попало на мертвую колею, можно видѣть изъ того, что за ней не послѣдовало правильной научной разработки проблемы, которою нѣкогда занимались съ такимъ большимъ рвеніемъ. Даже геніальный Шейнбейнъ¹⁾, изслѣдованіямъ котораго мы такъ много обязаны тѣмъ, что мы знаемъ въ настоящее время относительно фактовъ, не принималъ участія въ теоретическихъ спорахъ объ ихъ причинѣ; ему, напротивъ, доставляло видимое удовольствіе выслѣживать эти явленія, не поддавшіяся объясненію современной ему химіи, которой онъ удѣлялъ незначительное вниманіе.

Шейнбейнъ, рассматривая аналогію между каталитическимъ дѣйствіемъ платины и дѣйствіемъ ферментовъ, вооружается противъ препаративнаго направленія въ фізіологической химіи, онъ говоритъ слѣдующее: „Данныя опытовъ, которыя мы производимъ съ органическими веществами въ нашихъ лабораторіяхъ, могутъ, конечно, иногда пролить нѣкоторый свѣтъ на химическіе процессы, происходящіе въ живыхъ организмахъ; мнѣ казалось бы, однако, что вообще способы обращенія химика съ этими веществами въ сравненіи съ условіями, въ которыхъ происходятъ превращенія вещества въ растеніяхъ и животныхъ, являются столь насильственными, что до сихъ поръ лишь въ немногихъ случаяхъ можно было дѣлать заключенія о химизмѣ живой природы по химизму лабораторіи и, къ сожалѣнію, слишкомъ часто приходится о результатахъ нашихъ трудныхъ работъ по этому поводу говорить только съ поэтомъ: „Zum Teufel ist der Spiritus, das Phlegma nur geblieben“.

Поэтому является весьма желательнымъ найти средства и пути изслѣдованія болѣе подходящіе, чѣмъ существующіе до сихъ поръ, для того, чтобы привести насъ къ пониманію столь тонкихъ химическихъ процессовъ, которые совершаются въ живомъ растительномъ и животномъ мірѣ“.

¹⁾ Journ. f. pr. chem. I. 89. 344.

Эти средства и пути привели, какъ подчеркивали Hufner ¹⁾ и Оствальдъ, къ проблемѣ катализа, и С. Ludvig въ своемъ „Lehrbuch der Physiologie“ высказалъ даже: „легко можно прийти къ тому, что физиологическая химія является частью каталитической“. Развитие ученія о ферментахъ, энзимахъ и токсинахъ даетъ ему на это право. Въ этомъ отношеніи, предположенія Берцеліуса вполнѣ подтверждаются опытами послѣдняго времени. Извѣстенъ цѣлый рядъ реакцій, которыя катализируются, какъ организованными и не организованными ферментами, такъ и контактнымъ дѣйствіемъ раздробленнаго металла, окисей и другихъ пористыхъ и специфическихъ тѣлъ. Такъ, напримѣръ: 1) Окисленіе спирта въ уксусную кислоту ускоряется, какъ помощью организованнаго фермента *Mycoderma acety* (Pasteur), такъ и помощью раздробленной платины (Devu). 2) Реакція по Schenbein-у ²⁾ между H_2O_2 и индиго-сѣрною кислотой ускоряется желѣзнымъ купоросомъ и платиновой губкой, такъ же какъ красными кровяными шариками. 3) По Schenbein-у все органическіе ферменты и красные кровяные шарики такъ же, какъ и губчатая платина, тонко раздробленные Au Ag и другіе металлы, въ присутствіи H_2O_2 производятъ синее окрашиваніе гваяковой тинктуры, и т. д.

По этому поводу Schenbein пишетъ такъ: „мнѣ кажется теперь въ высшей степени замѣчательнымъ, что все названныя вещества, дѣйствующія ферментативно и каталитически, владѣютъ также способностью разлагать H_2O_2 , какъ платина: это сходство различныхъ дѣятелей должно дать мѣсто предположенію, что дѣйствіе обусловливается сходной причиною“.

Изъ новѣйшихъ работъ по этому вопросу замѣчательны работы Bredig-a ³⁾. Онъ установилъ электрическій методъ полученія металлическаго раствора, заключающійся въ пропусканіи въ чистую (свободную отъ углекислоты) дистиллированную воду электрическаго тока въ 8—12 амперъ и 30—40 вольтъ между проводниками Pt. или другого металла (сѣченія около 1 мм).

¹⁾ Journ. f. pr. ch. 1, 75, 78, 90.

²⁾ Journ. f. pr. ch. 1, 89, 325.

³⁾ Zeitsch. f. Electroch. 4, 514—547, 1891 г.

Zeitsch. f. Physyk. chemi. t. 37. p. 5.

Такимъ путемъ катодическаго разсѣиванія въ вольтовой дугѣ подъ водой получены были густо-темноокрашенные растворы (псевдо) Ag, Au, Pd, Ir и Pt.

Все эти жидкости коллоидальны и обладаютъ весьма высокими каталитическими качествами, благодаря чему, а также благодаря ихъ полной размельченности, Bredig и называетъ ихъ неорганическими ферментами.

Вообще аналогія между дѣятельностью ферментовъ и катализаторовъ, особенно металловъ, очень велика. Уже Берцеліусъ въ 40-хъ годахъ прошлаго столѣтія, со свойственной ему способностью къ обобщеніямъ, указалъ на удивительную аналогію между извѣстными своею дѣятельностью катализаторами (напр. Pt. на H_2O_2) и дѣятельностью ферментовъ при броженіи и въ превращеніяхъ вещества въ растеніяхъ и животныхъ.

По опытамъ проф. Bredig-a ¹⁾ порядокъ величинъ каталитическаго дѣйствія неорганическихъ ферментовъ слѣдующій: граммъ — атомъ платины при разбавленіи 700,000,000 литровъ ясно катализируетъ H_2O_2 .

Какъ видно, въ платиновой жидкости Bredig-a мы владѣемъ неорганическимъ препаратомъ съ ферментными свойствами платиновой черни. Аналогія съ органическими ферментами идетъ очень далеко, хотя съ тѣмъ различіемъ, быть можетъ, только случайнымъ и по степени, что до сихъ поръ не найдено для каталитическихъ дѣйствій предѣльнаго состоянія и максимальной температуры, какъ они извѣстны для органическихъ ферментовъ. Свойства Pt жидкости аналогичны таковымъ же свойствамъ ферментовъ и крови, это видно изъ того, что она теряетъ свою дѣеспособность отъ прибавленія незначительнаго количества многихъ ядовъ и для многихъ ядовъ проявляетъ явленіе выздоровленія, какъ у органическихъ ферментовъ.

Къ такимъ ядамъ относятся по изученію Jkeda и Зентера HCN въ дозѣ $\frac{1}{1,000,000}$, и $HgCl_2$ $\frac{1}{2,000,000}$ и т. д.

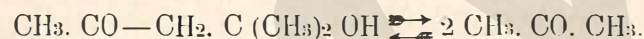
Интересенъ фактъ, что неорганическіе ферменты такъ же, какъ и органическіе, могутъ отравляться отъ нѣкоторыхъ (но не

¹⁾ Zeitsch Phys. Chem. t. 42 p. 601 1903 г.

ото всѣхъ) ядовъ. Это объясняется тѣмъ, что здѣсь имѣетъ большее значеніе специфичность. Бываютъ случаи, когда отравленные катализаторы послѣ выздоровленія дѣйствуютъ гораздо энергичнѣе, чѣмъ до заболѣванія; такъ напримѣръ, предварительно отравленный окисью углерода СО платиновый или палладіевый коллоидъ по возстановленіи, по большей части, активнѣе, чѣмъ до отравленія, такъ что вначалѣ отравленный коллоидъ, дѣйствовавшій медленно, по истеченіи болѣе или менѣе продолжительнаго времени можетъ превзойти по силѣ дѣйствія неотравленный. Въ заключеніе Бредигъ говоритъ: „вопросъ о дѣйствіи энзимовъ возможно будетъ разрѣшить вполне лишь тогда, когда энзимы будутъ изолированы въ дѣйствительно чистомъ видѣ. Пока же дѣйствіе ферментовъ можно въ видѣ предположенія объяснить промежуточнымъ соединеніемъ между энзимой и субстратомъ, такъ какъ это является мѣжъ вѣроятнымъ для дѣйствія платины на горѣніе водорода, и т. д.“

По Бредигу механизмъ ускоренія реакціи можетъ быть различенъ на жидкой средѣ, въ которой суспендированы небольшія количества другой жидкости. Если бы эта суспендированная жидкость обладала тѣмъ свойствомъ, что въ ней реакція съ имѣющимися веществами совершалась скорѣе, чѣмъ въ основной массѣ, то прежде всего превращеніе произошло бы въ находящейся тамъ части реагирующихъ веществъ. Продуктъ сталъ бы диффундировать въ вѣдущую жидкость, и въ то же время входили бы новыя количества реагирующихъ веществъ, такъ какъ концентраціи различныхъ веществъ безпрестанно выравнивались бы путемъ диффузіи. Такимъ образомъ все количество реагирующихъ веществъ прошло бы послѣдовательно черезъ суспендированную жидкость и тамъ вступило бы въ реакцію; результатомъ является ускореніе реакціи. Изложенное здѣсь, по Бредигу, можетъ быть, можно примѣнить и къ тому случаю, когда катализаторъ находится въ жидкости въ коллоидальномъ состояніи. Бредигъ не разъ указывалъ на то, что естественные въ столь высокой степени дѣятельные катализаторы—энзимы находятся всегда въ состояніи коллоидальнаго раствора или въ суспендированномъ состояніи.

Другая теорія катализаторовъ предложена Эйлеромъ ¹⁾ нѣсколько лѣтъ тому назадъ. Исходя изъ испытаннаго уже раньше допущенія, что всѣ химическія реакціи являются реакціями іоновъ, онъ принимаетъ, что каталитически дѣйствующее вещество имѣетъ свойство измѣнять концентрацію участвующихъ іоновъ. Соответственно этой концентраціи должна измѣняться и скорость реакціи. Какъ на примѣръ, каталитическаго дѣйствія „ОН“-іона, я укажу на работу Кейлихена ²⁾, произведенную въ лабораторіи Оствальда, именно распадъ діацетонъ алкоголя на 2 частицы ацетона:



Разбирая эту теорію, Оствальдъ говоритъ: „эта теорія также, какъ и другія, объясняетъ только нѣкоторые катализы, но ни комъ образомъ не всѣ, такъ какъ существенное затрудненіе лежитъ въ томъ фактѣ, что два катализатора при совмѣстномъ дѣйствіи часто производятъ совершенно несоответственное, значительно большее ускореніе, чѣмъ вычисляемое путемъ суммированія ихъ отдѣльныхъ дѣйствій. Здѣсь на основаніи этой теоріи не поддается пониманію, какимъ образомъ вслѣдствіе одновременнаго дѣйствія двухъ катализаторовъ (напр., іоны окисныхъ соединеній мѣди и желѣза) должны образоваться количества свободныхъ къ реакціи іоновъ, настолько превышающія тѣ количества, которыя способны образовать тѣ же вещества въ отдѣльности“.

Только послѣ того, какъ по изслѣдованіямъ Wilhelmi (1850) Harcourt и Esson (1866) Bertholet (1867) и особенно по кинетическимъ изслѣдованіямъ Guldberg и Waage (1867), Want-Hoffомъ, Ostwald-омъ и Arrhenius-омъ введено было время, какъ видимый факторъ для управленія и измѣренія химическихъ явленій,—Оствальдъ могъ установить въ 1894 году свое опредѣленіе катализа, какъ „измѣненіе скорости химической реакціи присутствіемъ посторонняго тѣла“. По этому поводу Оствальдъ даетъ такое объясненіе: „*Для данной химической реакціи катализаторомъ является то вещество, которое при данныхъ условіяхъ измѣняетъ скорость реакціи, не принимая въ ней видимаго*

¹⁾ Immunochimi Arrhenius. 1907.

²⁾ Res. Pays Bas t. 17 p. 66. 1897.

Zeitsch. f. phys. ch. t. 56 p. 465. 1907 г.

участія. Само собою разумѣется, что катализаторъ участвуетъ въ реакціи, но при этомъ образуетъ лишь очень непрочноя соединенія, и что онъ служитъ какъ бы посредникомъ, ускоряя ходъ химическихъ процессовъ“.

Кромѣ тѣхъ взглядовъ на катализъ, которые были изложены до сихъ поръ, самымъ подходящимъ является взглядъ, высказанный значительно раньше другихъ, именно въ 1806 году, Клеменомъ и Дезеромъ, Это—идея *промежуточныхъ* реакцій. Она беретъ свое начало отъ первой научной разработки химическихъ процессовъ, протекающихъ въ свинцовой камерѣ при приготовленіи сѣрной кислоты, производимыхъ окислами азота при окисленіи сѣрной кислоты кислородомъ воздуха. Какъ извѣстно, оно основывается на предположеніи, что сѣрная кислота окисляется высшими окислами азота, при чемъ они переходятъ въ окись азота. Последняя опять соединяется съ кислородомъ воздуха, и процессъ можетъ совершаться снова. Такимъ образомъ, незначительное количество окисловъ азота служитъ для окисленія неограниченныхъ количествъ сѣрной кислоты. „Замѣчательно то, говоритъ Оствальдъ ¹⁾, что во время спора между Берцеліусомъ и Либихомъ этотъ случай совершенно не подвергался обсужденію, и только позднѣе старый способъ истолкованія начинаетъ примѣняться къ новымъ случаямъ, гдѣ химическіе процессы ускоряются веществами безъ существованія стехиометрическаго отношенія къ этимъ вспомогательнымъ веществамъ. Но потомъ это представленіе распространилось болѣе и болѣе, и теперь его слѣдуетъ признать за старѣйшую и важнѣйшую попытку объяснить извѣстные, хотя, можетъ быть, и не все, каталитическіе процессы. Во всякомъ случаѣ и въ отношеніи къ этому взгляду въ большинствѣ случаевъ обнаруживается нѣкоторая не требовательность. Когда имѣютъ передъ собою каталитическое явленіе, ищутъ возможность промежуточныхъ продуктовъ, въ образованіи которыхъ могло бы принимать участіе вспомогательное вещество или катализаторъ. Является ли полученное вещество действительно промежуточ-

¹⁾ Ostwald Zeitsh. f. Phys. Ch. t. 15 p. 706. 1894 г.

нымъ продуктомъ и не представляетъ ли оно собою лишь побочнаго продукта, это—вопросъ, который едва ставится и тѣмъ менѣе разрѣшается“.

Разъ процессъ вообще протекаетъ, то онъ долженъ быть связанъ съ пониженіемъ свободной энергіи. Это пониманіе зависитъ только отъ начальнаго и конечнаго продукта реакціи, но не зависитъ отъ ея пути. Слѣдовательно, послѣдовательныя реакціи черезъ промежуточное вещество совершаются скорѣе, нежели непосредственная реакція безъ него. Если предположить, что въ отдѣльныхъ случаяхъ вѣрность теоріи промежуточныхъ продуктовъ доказана (что, повидному, и будетъ въ дѣйствительности), то возникаетъ далѣе новый вопросъ, дается ли этимъ путемъ объясненіе для всѣхъ катализозъ; по мнѣнію Оствальда—нѣтъ, такъ какъ найдется цѣлый рядъ катализозъ, къ которымъ это объясненіе не приложимо.

Особенно нельзя допущеніемъ промежуточныхъ продуктовъ объяснить фактъ замедляющихъ каталитическихъ воздѣйствій. Если реакція идетъ черезъ промежуточные продукты медленнѣе, чѣмъ прямымъ путемъ, то она будетъ совершаться именно этимъ послѣднимъ путемъ, и возможность промежуточныхъ продуктовъ въ данномъ случаѣ вообще не имѣетъ вліянія на процессъ. Но за то вполне возможно распространить теорію промежуточныхъ продуктовъ на гетерогенные катализы.

Болѣе запутанный случай каталитическихъ явленій представляютъ такіе процессы, гдѣ сами участвующія въ реакціи вещества дѣйствуютъ, кромѣ того, и каталитически. Изъ имѣющихся возможныхъ случаевъ *автокатализа*, въ которомъ ускоритель образуется изъ самой реакціи, на примѣръ, при раствореніи металловъ въ азотной кислотѣ, образующаяся при этомъ азотистая кислота въ высокой степени ускоряетъ дѣйствіе азотной кислоты, и вслѣдствіе этого происходитъ слѣдующее явленіе: Если внести въ металлъ чистую кислоту, то реакція начинается чрезвычайно медленно. По мѣрѣ того, какъ она идетъ далѣе, она ускоряется, и наконецъ, становится бурной. Когда этотъ періодъ пройдетъ, процессъ замедляется и заканчивается со скоростью, доходящей до нуля. Этотъ случай стоитъ въ удивитель-

номъ противорѣчіи съ обыкновеннымъ теченіемъ реакціи, которыя начинаются съ большей скоростью и, вслѣдствіе постепеннаго потребленія дѣйствующихъ веществъ, становятся все медленнѣе.

Этотъ случай Оствальдъ сравниваетъ, по аналогіи, съ физиологическимъ процессомъ „Лихорадки“. Подобнымъ же путемъ онъ иллюстрируетъ еще другіе важные физиологическіе факты, напимѣръ, привычку и память. Для наглядности опыта онъ беретъ двѣ порціи той же азотной кислоты, отличающихся другъ отъ друга тѣмъ, что въ одной изъ нихъ онъ растворилъ предварительно кусочекъ мѣди. Оствальдъ во время опыта кладетъ двѣ одинаковыя пластинки мѣди въ обѣ кислоты, стоящія въ одномъ и томъ же сосудѣ съ водой для того, чтобы температура ихъ была одинаковой.

При этомъ наглядно было видно, что та кислота, въ которой уже разъ была растворена мѣдь, начинала выполнять свою работу весьма искусно и быстро, такъ какъ она уже „приучилась“ къ этой работѣ, между тѣмъ какъ другая неопытная кислота совершенно не умѣла приступить къ мѣди и производила свое дѣйствіе вяло и неискусно; а стоило только прибавить въ качестве катализатора азотист. кислоту въ видѣ азотисто—патривой соли, картина моментально мѣнялась, и вялая до этого момента азотная кислота быстро начинала дѣйствовать и растворяла мѣдь такъ же, какъ и первая „приученная къ работѣ“.

Послѣднимъ по времени является высказанный Вл. И. Ипатьевымъ¹⁾ взглядъ на катализаторъ, какъ на трансформаторъ. По поводу пирогенетическаго контактнаго разложенія этилового спирта въ присутствіи глинозема, проф. Ипатьевъ говоритъ слѣдующее: „Интереснымъ для выясненія характера дѣйствія катализаторовъ представляется тотъ фактъ, что при разложеніи этилового спирта въ присутствіи глинозема не образуется альдегиднаго разложенія. Этотъ опытъ, во первыхъ, показываетъ, что катализаторъ можетъ вызывать специфическое разложеніе органическаго вещества, которое безъ участія катализатора можетъ распалаться подъ вліяніемъ только нагрѣванія на различныя манеры. Кроме того, если стать на точку зрѣнія В. Оствальда, что катализаторъ

¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. ст. IV 1903.

есть всякое вещество, которое, не входя въ конечный продуктъ химической реакціи, измѣняетъ ея скорость, то представляется непонятнымъ, почему въ присутствіи катализатора глинозема совершенно исчезаетъ альдегидное разложеніе спирта; согласно этому опредѣленію катализатора необходимо должно было совершаться, хотя бы и съ малой скоростью, разложеніе спирта на альдегидъ и водородъ.

Въ опредѣленіе понятія катализатора необходимо должна быть введена также и температура, такъ какъ ниже извѣстной температуры никакое разложеніе и въ присутствіи катализатора не происходитъ,¹⁾ конечно, если имѣтъ въ виду конечное время. Вообще въ настоящее время въ явленіи катализа, характеризующемся пока тѣмъ только, что оно совершается подъ вліяніемъ веществъ, которыя на основаніи нашихъ измѣрительныхъ физико-химическихъ методовъ не претерпѣваютъ измѣненій, слѣдуетъ видѣть явленіе химизма и на катализаторы смотрѣть, какъ на трансформаторы, превращающіе ту или другую форму энергіи въ химическую энергію, напряженіе которой и обуславливаетъ то или другое измѣненіе системы. Такой взглядъ на явленіе катализа не долженъ быть бесплоднымъ для дальнѣйшаго развитія этой интереснѣйшей области химическихъ превращеній, потому что ключъ къ пониманію этихъ явленій всетаки должно искать въ химическихъ свойствахъ катализатора и его воздѣйствіи на катализируемое вещество. Напряженіе химической энергіи катализатора при извѣстныхъ условіяхъ можетъ быть очень мало, катализаторъ можетъ быть инертнымъ веществомъ, но если его привести въ соприкосновеніе съ изслѣдуемымъ веществомъ, то при извѣстныхъ условіяхъ давленія и температуры, при затратѣ извѣстнаго количества другой энергіи, можно при посредствѣ его вызвать сильную химическую реакцію. Что будетъ измѣняться скорость химическихъ реакцій въ присутствіи катализаторовъ, это не подлежитъ никакому сомнѣнію; но только на изученіе скорости реакцій въ присутствіи катализаторовъ слѣ-

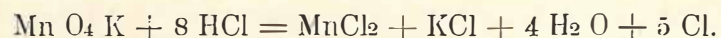
¹⁾ Прим. авт. Чѣмъ выше температура, тѣмъ болѣе излишнимъ вообще является катализаторъ, какъ это видно изъ работъ Бредига и Брауна.

Zeitsch. f. Phys. ch. t. 46 p. 502. 1903 г.

дуетъ смотрѣть, какъ на средство открыть явленіе катализа въ данной системѣ и измѣрить напряженіе химической энергіи. Но одно изученіе скорости каталитическихъ реакцій врядь ли подвинетъ насъ къ пониманію этой таинственной области химическихъ превращеній, повсюду вокругъ насъ совершающихся“.

Въ настоящее время совершенно отвергнуть первоначальный взглядъ химиковъ, согласно которому предполагали въ катализаторахъ присутствіе особой каталитической силы, способствующей нѣкоторымъ реакціямъ, совершенно подобно теплотѣ или свѣту.

Восемь лѣтъ тому назадъ Юліи Вагнеръ ¹⁾ предпринялъ работу, аналогичную моей. Именно, онъ изучилъ скорость окисленія соляной кислоты марганцовокислымъ калиемъ; эта реакція протекаетъ согласно слѣдующему уравненію:



Исслѣдованія Ю. Вагнера имѣли цѣлью разрѣшить интересную аналитическую задачу—почему способъ Маргерита ²⁾ опредѣленія желѣза окисленіемъ даетъ точные результаты лишь въ присутствіи сѣрной кислоты, а не соляной.

Какъ намъ извѣстно, титрованіе желѣза въ солянокисломъ растворѣ даетъ слишкомъ большія величины. Если растворъ перманганата приливаютъ къ разбавленному, холодному солянокислому раствору хлористаго желѣза, то хотя происходитъ обезцвѣчиваніе перманганата вслѣдствіе окисленія соли закиси желѣза, но наряду съ этимъ происходитъ также замѣтное выдѣленіе хлора. Этотъ фактъ былъ отмѣченъ многими химиками и доказанъ Löwenthal-емъ и Lenssen-омъ. ³⁾ Кромѣ соли желѣза, окисляется такъ-же, какъ замѣтно, и хлористый водородъ, и поэтому расходуется слишкомъ много перманганата, вслѣдствіе чего находятъ желѣза больше его дѣйствительнаго количества.

Но если растворъ перманганата приливать къ разбавленной холодной соляной кислотѣ (безъ соли закиси желѣза), то не происходитъ выдѣленія даже и слѣдовъ хлора. Послѣдній также

¹⁾ Zeitsch. f. Physik. ch. t. 28 p. 33. 1899 г.

²⁾ Ann. de chim. et de Phys. t. 18 p. 244. 1846 г.

³⁾ Zeitsch. f. annal. chim. t. I p. 319. 1861 г.

не выдѣляется и въ присутствіи соли окиси желѣза. Такимъ образомъ хлоръ выдѣляется не вслѣдствіе окисленія хлористаго водорода марганцовой кислотой, но вслѣдствіе окисленія образующимся промежуточнымъ продуктомъ реакціи—перекисью.

Съ другой стороны, изъ работъ Kessler-a ¹⁾ и Zimmerman ²⁾ слѣдуетъ, что методъ Маргерита применимъ и въ солянокислой средѣ только при содержаніи много соли закиси марганца, а именно, сѣрно-кислаго марганца (SO_4Mn): тогда только хлоръ не будетъ выдѣляться, и соль закиси желѣза количественно окислится въ соль окиси желѣза.

Это явленіе объясняется слѣдующимъ образомъ: при дѣйствіи марганцовокислаго калия на соль закиси марганца образуется сначала, какъ это показалъ Wolhard ³⁾, MnO_2 . Перекись же марганца, въ свою очередь, окисляетъ закись желѣза въ окись желѣза быстрее, чѣмъ хлористо-водородную кислоту. Реакція эта происходитъ такъ: $2\text{FeO} + \text{MnO}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$. Zimmerman предположилъ, что въ присутствіи солей закиси марганца закисное желѣзо превращается перманганатомъ въ перекись, которая тотчасъ распадается на окисное железо и кислородъ, послѣдній же дѣйствуетъ на хлористо-водородную кислоту. Это предположеніе фактически оправдывается прекраснымъ изслѣдованіемъ Manchot-a ⁴⁾ (о работѣ Manchot-a будетъ сказано ниже болѣе подробно при описаніи теоріи перекисей).

Но Manchot образуется при всѣхъ процессахъ окисленія „первичный окисель“ (Primäroxyd), обладающій характеромъ перекиси. Эти первичные окисели, болѣею частью не могутъ быть изолированными, чрезвычайно непостоянными соединенія, которыя, отдавая кислородъ, имѣютъ стремленіе переходить въ наиболѣе устойчивую степень окисленія. Кислородъ, отдаваемый первичнымъ окисломъ при переходѣ послѣдняго въ постоянный низшій окисель, воспринимается присутствующимъ акценторомъ ⁵⁾.

¹⁾ Pogg. Ann. V. 118 p. 41 и V. 119 p. 225 и 226. 1863 г.

²⁾ Ann. de chimie et Pharm. t. 213 p. 302. 1882 г.

³⁾ Ann. de ch. et de Pharm. t. 198 p. 337.

⁴⁾ Lieb. ann. t. 325 p. 93. 1902 г.

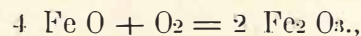
⁵⁾ Berichtè B. 33 p. 1097. 1900 г.

К 1092
05669

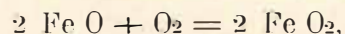
(По Енглеру акцепторомъ называютъ тѣло, не окисляющееся само по себѣ обыкновеннымъ кислородомъ, окисляющееся, однако, при посредствѣ другого тѣла (автоксидатора). Но роль акцептора часто принимаетъ на себя тѣло, переводимое въ высшую степень окисленія). Если акцепторъ отсутствуетъ, то кислородъ выдѣляется въ видѣ газа.

Смотря по методу окисленія, желѣзо даетъ различные первичные окислы; такъ, при прямомъ окисленіи кислородомъ— Fe O_2 , при окисленіи перманганатомъ, хромовой кислотой и перекисью водорода— $\text{Fe}_2 \text{O}_3$; при окисленіи же хлорноватистой кислотой предполагаютъ образование Fe O_3 .

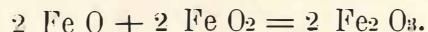
Такимъ образомъ, окисленіе закиси желѣза въ окись желѣза протекаетъ не непосредственно, какъ раньше предполагали, согласно уравненію:



но сначала образуется первичный окисель:



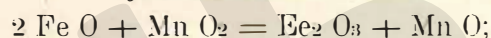
который окисляетъ имѣющуюся еще закись желѣза, играющую въ данномъ случаѣ роль акцептора, въ окись желѣза:



Въ данномъ случаѣ, при примѣненіи марганцовокислаго калия, образуется первичный окисель типа $\text{Fe}_2 \text{O}_3$

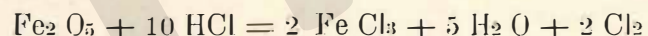


Mn O_2 окисляетъ имѣющуюся закись желѣза въ окись желѣза:



между тѣмъ, какъ $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ превращаетъ образующуюся Mn O въ Mn O_2 , и такъ далѣе.

Но если въ растворѣ мало соли закиси марганца, то роль акцептора выполняетъ хлористый водородъ, и часть $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ идетъ на его окисленіе.



Manhot говоритъ: „Дѣйствіе соли закиси марганца по вышеизложенному двойное. Съ одной стороны, она регулируетъ скорость реакціи между закисью желѣза и марганцевой кислотой, при чемъ изъ соли закиси марганца и марганцевой кислоты $\text{Mn O}_4 \text{H}$ образуется по Wolhard-у перекись марганца, реагирующая затѣмъ съ закисью желѣза; съ другой стороны, соль закиси

марганца отнимаетъ кислородъ перекиси желѣза и переноситъ его на имѣющуюся еще закись желѣза. Для обонхъ этихъ дѣйствій важно, чтобы перекись марганца не очень быстро реагировала съ соляной кислотой и чтобы количество соли закиси марганца, согласно вышесказанному, значительно превышало количество желѣза. Хотя соль закиси желѣза въ солянокисломъ растворѣ можетъ быть оттитрована марганцово-кислымъ калиемъ въ присутствіи сѣрнокислой соли марганца и сѣрной кислоты, тѣмъ не менѣе этотъ методъ, по сравненію съ методомъ титрованія чистаго сѣрнокислаго раствора, имѣетъ тотъ недостатокъ, что конецъ реакціи не можетъ быть ясно замѣченъ, вслѣдствіе желтой окраски образующагося хлорнаго желѣза (сѣрнокислая соль окиси желѣза въ сѣрнокисломъ растворѣ значительно меньше окрашена).

Выше цитированное предложеніе Циммермана, повидимому, пашло мало отклика, включительно до Manhot. Даже Вагнеръ сравнительно недавно выставилъ такую гипотезу, что большее расходованіе перманганата при титрованіи желѣза въ солянокисломъ растворѣ основывается на переходящемъ образованіи и быстромъ окисленіи желѣзо-хлороводородной кислоты. „Пусть, говоритъ Manhot, образуются эти комплексныя соли, но благодаря вышесказанному, ясно, что возникновеніе этихъ комплексныхъ соединеній не является существенной причиной большаго потребленія марганцевокалиевой соли при титрованіи. Совершенно несостоятельной оказывается гипотеза Wagnera, которую Eckstädt ¹⁾ переноситъ также на другіе случаи окисленія, послѣ наблюденія Manhot, что желѣзно-синеродистое кали, введенное въ систему хромовой кислоты и іодистаго водорода, производитъ одинаковое вліяніе, что и сѣрнокислая закись желѣза, т. е. освобождаетъ іодъ. Выдѣленіе іода происходитъ лишь нѣсколько медленно.

Объ образованіи желѣзо-іодо-водородной кислоты здѣсь очевидно не можетъ быть и рѣчи такъ же, какъ и объ образованіи соотвѣтственнаго желѣзо-хлоро-водородной кислоты по Wagner-у. Изъ вышеприведеннаго слѣдуетъ, что для пракческаго опредѣленія желѣза всякій разъ, когда приходится ти-

¹⁾ Zeitsch f. anorg ch. t. 29 p. 94.

тровать желѣзо въ присутствіи другой окисляемой субстанціи, возможность большаго израсходованія титрирнаго вещества имѣется и тогда, когда эта субстанція очень медленно реагируетъ съ однимъ только окислителемъ. Поэтому эта прямая реакція не даетъ никакой подходящей мѣры для нагляднаго опредѣленія ошибки при титрованіи.

Какъ видно изъ работъ Кесслера и Циммермана, сѣрно-кислый марганецъ въ солянокислой средѣ марганцовокислаго калия играетъ роль очень энергичнаго катализатора. Вотъ на этомъ основаніи J. Wagner и задался цѣлью глубже изучить механизмъ даннаго явленія. Въ то же время, помимо дѣйствія солей марганца, онъ изучилъ дѣйствіе другихъ солей.

Онъ установилъ, что различныя минеральныя соли значительно увеличиваютъ скорость окисленія соляной кислоты марганцовокислымъ калиемъ. (Къ числу такихъ солей относятся, напримѣръ, соли хрома, золота, платины, кадмія). Что же въ частности касается каталитическаго дѣйствія сѣрнокислаго марганца, онъ установилъ, что это послѣднее естественнѣе всего разсматривать, какъ случай „псевдокатализа“.

Наоборотъ, ускоряющее вліяніе солей Cd, Cu, Pt и т. д., открытое Wagner-омъ, относится къ явленію каталитическому въ собственномъ смыслѣ слова.

Мои изслѣдованія вовсе не имѣли цѣлью разрѣшеніе аналитической задачи; я лишь просто хотѣлъ установить, оказываютъ ли минеральныя соли въ сѣрнокислой средѣ каталитическія вліянія, аналогичныя тѣмъ, которыя отмѣчены J. Wagner-омъ.

Само собой, условія устойчивости системы, состоящей изъ марганцовокислаго калия и сѣрной кислоты, различны отъ условій системы, состоящей изъ марганцовокислаго калия и соляной кислоты.

На самомъ дѣлѣ, въ то время, какъ соляная кислота представляетъ соединеніе, окисляющееся сравнительно легко, сѣрная кислота, наоборотъ, подвергается окисленію съ большимъ трудомъ. Изъ этого слѣдуетъ, что въ то время, какъ въ первомъ случаѣ разложеніе MnO_4K обусловлено не только ядностью кислоты къ основанію, а известной окисляемостью этой послѣдней, во второмъ случаѣ имѣетъ значеніе лишь только одна

ядность къ основанію. Такимъ образомъ объясняется сравнительно большая устойчивость марганцовокислаго калия въ сѣрнокислой средѣ.

Вліяніе минеральныхъ солей на скорость возстановленія перекисныхъ соединеній гораздо менѣе изучено, чѣмъ ихъ каталитическое вліяніе на скорость окисленія возстановителей.

Въ послѣднемъ направленіи количество работъ все растетъ. Достаточно указать на труды Bigaloffa ¹⁾ и Titoffa ²⁾ объ окисленіи на воздухѣ солей сѣрнистой кислоты, Фокина ³⁾ объ окисленіи и возстановленіи непредѣльныхъ органическихъ соединеній, именно, объ окисленіи и возстановленіи растительныхъ жирныхъ маселъ въ видѣ олифы, а также на работу Плотникова ⁴⁾ объ окисленіи на воздухѣ іодистаго калия въ соляно-кислой средѣ (болѣе подробное изложеніе этой работы будетъ дальше въ отдѣлѣ фото-химіи); на работы профессора В. Ипатьева ⁵⁾ объ изученіи разложенія спиртовъ при высокихъ температурахъ; на работу проф. Турбабы ⁶⁾ объ образованіи паральдегида, состоящаго въ томъ, что катализаторъ, подвергающійся измѣненію при своемъ дѣйствіи, не можетъ перемѣстить равновѣсія катализируемой реакціи; и наконецъ, многочисленныя изслѣдованія, касающіяся вліянія катализаторовъ на окисленіе на воздухѣ кислотъ: щавелевой, лимонной, яблочной и т. д.

Что же касается изслѣдованій вліянія катализаторовъ на возстановляемость соединеній,—они, главнымъ образомъ, посвящены изученію разложенія перекиси водорода.

¹⁾ Zeitsch. f. Phys. ch. t. 26 p. 493. 1898 г.

²⁾ Zeitsch. f. Phys. ch. t. 45 p. 641. 1903 г.

³⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. t. XL. p. 277. 1908 г.

⁴⁾ Zeitsch. f. Phys. chem. t. 58 p. 214. 1907 г.

⁵⁾ Вл. Ипатьевъ. Ж. Р. Ф. Х. О. t. 33 p. 143. 1901 г.

„ „ „ t. 34 p. 182. 1902 г.

„ „ „ t. 34 p. 315. 1902 г.

„ „ „ t. 35 p. 399. 1903 г.

„ „ „ t. 38 p. 63, 283. 1906 г.

„ „ „ t. 39 p. 683. 1907 г.

⁶⁾ Ст. и диссерт. Х. Ф. Х. О. t. 4 за 1901 г.

Изученіе каталитическихъ свойствъ минеральныхъ солей, предпринятое Kessler-омъ ¹⁾ въ 1855 году, почти не продолжалось химиками въ теченіе послѣдующихъ 30 лѣтъ.

Въ послѣднее время катализъ сталъ захватывать всѣ области химіи; имѣются масса хорошо изученныхъ и въ высшей степени важныхъ для техники и науки, а также и для біологіи, каталитическихъ реакцій; достаточно упомянуть о приготовленіи крахмального сахара, омыленіи жировъ и сложныхъ эфировъ, о свинцово-камерномъ процессѣ, о контактномъ платиновомъ и окси-железномъ процессѣ, объ окисленіи нафталина во фталевую кислоту при фабрикаціи индиго, о реакціяхъ Фриделя и Крафста съ Al Cl₃, о приготовленіи этилового эфира, о перемѣщеніяхъ гидразо-соединеніи въ бензидинъ, о приготовленіи азотной кислоты изъ аміака, и наконецъ, о пищеварительныхъ ферментахъ, и т. д.

А то, что научное знакомство съ каталитическими явленіями и умѣніе управлять ими должно имѣть въ техническомъ отношеніи необъятныя послѣдствія, обнаруживается уже теперь при случайномъ, болышею частью, примѣненіи этого вспомогательнаго средства. Послѣдній большой триумфъ нѣмецкой технической химіи, синтезъ индиго, который преобразовываетъ теперь экономическія отношенія цѣлыхъ странъ, заключаетъ въ себѣ, какъ существенный факторъ, новый катализъ; окисленіе нафталина сѣрной кислотой можетъ быть достаточно скоро и гладко произведено только въ присутствіи ртути. Укажу также на то, что и самая сѣрная кислота, какъ по старому, такъ и по новому способу получается каталитическимъ путемъ. Если прибавить къ этому выраженіе Оствальда ²⁾, „что ускореніе реакціи каталитическимъ способомъ совершается безъ затраты энергіи, слѣдовательно, въ этомъ смыслѣ даромъ, и что во всей техникѣ, а слѣдовательно, и химической, время—деньги, то отсюда ясно, что систематическое пользованіе каталитическими вспомогательными средствами позволяетъ ожидать самыхъ глубокихъ преобразованій

¹⁾ Pogg. Ann. t. 95 p. 224, 1855 г.

„ „ t. 96 p. 332, 1855 г.

„ „ t. 113 p. 142, 1861 г.

„ „ t. 118 p. 60, t. 119 p. 218, 1863 г.

²⁾ Докладъ, сдѣланный на съѣздѣ естеств. въ Гамбургѣ 26-го сент. 1901 г.

въ техникѣ“, и если къ этому прибавить еще выраженіе проф. Бредига ¹⁾, „что катализъ при своемъ развитіи явится мостомъ между неорганическимъ и биологическимъ міромъ, объ этомъ свидѣтельствуютъ открытыя мною и моими учениками свойства неорганическихъ коллоидальныхъ ферментовъ“,—то станетъ яснымъ, какое важное значеніе для современной химіи имѣетъ изученіе катализа.

Почти необозримо число научныхъ трудовъ въ этой области. Я здѣсь укажу на нѣкоторыхъ ученыхъ, которые занимались этимъ вопросомъ: В. Оствальдъ ²⁾, Arrhenius ³⁾, Reicher ⁴⁾, Trei ⁵⁾, и другіе занимались изученіемъ относительно инверсіи сахара и расщепленія сложныхъ эфировъ; Schönbein ⁶⁾, Kessler ⁷⁾, Engler ⁸⁾, Vent-Hoff ⁹⁾, Manchot ¹⁰⁾, Luther ¹¹⁾ и Schiloff ¹²⁾, занимались изученіемъ относительно автооксидациіи связанныхъ реакцій; Deville и Debray ¹³⁾, Bredig ¹⁴⁾, и Reimoni ¹⁵⁾, Traube ¹⁶⁾, и другіе занимались по вопросамъ ферментной кинетики.

Однимъ словомъ, всѣ они выяснили тотъ фактъ, что такъ называемыя каталитическія явленія не принадлежатъ къ числу явленій специфическихъ и исключительныхъ, но что ихъ, наоборотъ, слѣдуетъ причислить къ общимъ явленіямъ, встрѣчающимся тамъ, гдѣ ихъ раньше и не подозревали. Какъ видно изъ выше-

¹⁾ Докладъ, сдѣл. на съѣздѣ въ Лонденѣ 5-го апрѣля 1907 г. Zeit. Phys. ch. t. 6. вып II стр. 283.

²⁾ Ostwald. Jour. pr. chem. t. 35 p. 112 1887 г.

³⁾ Arrhenius. Zeitsch. f. Phys. chem. t. I p. 110, 1887 г.

⁴⁾ Reicher. Lieb. Ann. t. 128 p. 257, 1885 г.

⁵⁾ Trei. Jour pr. chem. t. (2) 34 p. 353 (1886 г.) Z. f. Phys. ch. t. 46, p. 621, 1903 г.

⁶⁾ Schönbein. Journ. pr. ch. t. 77. p. 263 1859 г.

⁷⁾ Kessler. Pogg. Ann. t. 95 p. 224, 1855 г.

⁸⁾ Engler. Ber. Deutsch. chem. t. 30 p. 1669, 1891 г.

⁹⁾ W. Hoff. Zeitsh. f. Phys. ch. t. 16 p. 411, 1895 г.

¹⁰⁾ Manchot. Berichtè t. 34 p. 2479, 1901 г.

¹¹⁾ Luther. Zeitsch. f. Phys. chem. t. 46 p. 477, 1903 г.

¹²⁾ Schiloff. Zeitsch. f. Phys. chem. t. 42 p. 642, 1902 г.

¹³⁾ Deville et Debray. Cont. R. t. 78 p. 1782 г.

¹⁴⁾ Zeitsch. f. Electroch. t. 4 p. 514—547, 1891 г.

¹⁵⁾ Reimoni. Zeitsch. f. Phys. ch. t. 21 p. 481.

¹⁶⁾ Traube. Ber. D. D. chem. ges. t. 18 p. 1895 г.

перечисленныхъ случаевъ катализа, повидимому, не существуетъ такого рода химическихъ реакцій, которыя не могли бы подвергаться каталитическому вліянію, и нѣтъ такого рода химическихъ веществъ, будутъ ли то элементы или соединенія, которыя не могли бы дѣйствовать каталитически.

Эти явленія катализа тѣсно связаны съ явленіями „химической индукціи“, теорія которой мастерски изложена Luther-омъ и Schiloff-ымъ¹⁾.

Для наглядности привожу эту работу здѣсь болѣе подробно, въ томъ видѣ, какъ она описана авторомъ:

Въ статью, помѣченной въ журналѣ: Zeitschrift für Phys. Chemie 46—1903, и озаглавленной „Zur Systematik und Theorie gekoppelter Oxydations“ (Къ систематикѣ и теоріи двойныхъ процессовъ окисленія возстановленія), проф. ЛЮТЕРЪ пишетъ съ 2-омъ ШИЛОВЫМЪ развиваютъ слѣдующія положенія:

Изученіе времени процессовъ химической реакціи, опирающееся на труды Вильгельми, Вааге, а также Гаркура и Ессона, но получившее широкій расцвѣтъ, благодаря изслѣдованіямъ Ванта Гофа, Оствальда и ихъ учениковъ, естественно должно было сперва отыскать типическій простой случай и выдѣлить идеальный законъ предѣла реакціи, прежде чѣмъ приступить къ формулированію сложныхъ случаевъ. Къ идеальнымъ законамъ предѣловъ этой *классической* теоріи скорости реакціи слѣдуетъ также отнести такъ называемый принципъ *коэкстенціи*, согласно которому нѣсколько происходящихъ въ одной и той же средѣ реакцій не вліяютъ другъ на друга, такъ что въ любой моментъ каждая изъ нихъ подчиняется закону кинетическаго вліянія массъ. Вышеупомянутый принципъ коэкстенціи имѣлъ мѣсто въ многочисленныхъ случаяхъ, въ особенности при изученіи обратныхъ реакцій, послѣдовательныхъ реакцій и наконецъ, въ цѣломъ рядѣ предпринятыхъ съ этой цѣлью и въ данномъ направленіи опытовъ. Съ другой стороны, слѣдуетъ однако замѣтить, что давно уже извѣстенъ цѣлый классъ явленій, какъ напримѣръ, одновременное окисленіе двухъ возстановительныхъ средствъ по-

средствомъ кислорода, при которыхъ наблюдается взаимное вліяніе гораздо чаще, чѣмъ отсутствіе этого вліянія. Во всякомъ случаѣ, количественное измѣреніе временнаго процесса простыхъ реакцій заставляетъ предполагать ничтожность принципа коэкстенціи въ его наиболѣе простомъ видѣ: въ многочисленныхъ случаяхъ, когда опытнымъ путемъ найденная скорость не слѣдуетъ формулѣ Гульдберга, Вааге, и Вант-Гофа, пришлось прибѣгнуть къ тому предположенію, что измѣренная скорость соответствуетъ только одной фазѣ часто необыкновенно сложной системы происходящихъ одновременно вслѣдъ одна за другою реакцій. При этомъ промежуточные продукты реакцій, а priori, могутъ быть совершенно въ иныхъ соотношеніяхъ съ проходящими въ той же средѣ реакціями или матеріями, чѣмъ начальные и конечные продукты тѣхъ же реакцій.

Итакъ, отступленіе отъ простаго принципа коэкстенціи при возникновеніи промежуточныхъ продуктовъ безусловно возможно и вѣроятно: наоборотъ, для объясненія наблюдаемаго отступленія отъ принципа коэкстенціи всего естественно прибѣгнуть къ предположенію о существованіи промежуточныхъ продуктовъ.

И въ самомъ дѣлѣ, въ наилучше изслѣдованномъ классѣ взаимныхъ вліяній—при активированіи кислорода, для объясненія наблюдаемыхъ явленій, постоянно прибѣгали къ предположенію о промежуточныхъ матеріяхъ, какъ активный кислородъ, т. е. Оз или О (Шенбейнъ и Вант-Гофъ), перекись водорода (Граубе Engler. Bach). Исключеніе бываетъ при окисленіи посредствомъ газообразнаго кислорода, но это объясняется специфическими свойствами кислорода, его легкой способностью окислять и отчасти хрупкостью.

Уже въ 50-хъ и 60-хъ годахъ прошлаго столѣтія Kessler, Schenbein-омъ и друг. были открыты многочисленные случаи, въ которыхъ другія окислительныя средства (отчасти возстанов.) давали такіе же точно результаты активированія, какъ и кислородъ. Но это обстоятельство, какъ видно, было оставлено безъ вниманія, и благодаря только трудамъ позднѣйшихъ ученыхъ въ лицѣ Wagner, Manchot, Chaer'a и друг., старая Кесслеро-Шейнбейнская теорія подтвердилась, отчасти было найдено много новыхъ явленій, въ результатѣ которыхъ было установлено, что при

¹⁾ Luther et. Schiloff. Zeitsch. f. Phys. chem. t. 46 p. 777, 1903 г.

процессахъ послѣдовательнаго окисленія и восстановленія очень часто, почти какъ правило, пропсходитъ взаимное вліяніе двухъ одновременныхъ реакцій, такъ что во всей этой области принципъ коексистенціи въ его простомъ видѣ является только исключеніемъ.

Въ виду чрезвычайно многочисленныхъ случаевъ, которые относятся уже теперь къ этому классу и число которыхъ, нужно полагать, въ будущемъ еще болѣе возрастетъ, желательна предварительная систематика и теорія этой области явленій. Ее и пытаются дать въ своей статьѣ проф. Лютеръ. Правда, эта попытка развить систематику и теорію можетъ показаться преждевременною теперь, когда количество тщательно изслѣдованныхъ явленій не велико. Но по мнѣнію Лютера, съ одной стороны, въ настоящее время наблюдается недостатокъ въ попыткахъ классификаціи, съ другой стороны, предлагаемая здѣсь систематика, несмотря на свой предварительный характеръ, казалась автору въ высшей степени полезной, такъ какъ она включаетъ въ себя рядъ практически-методическихъ точекъ зрѣнія, столь желательныхъ при экспериментальныхъ работахъ: она подчеркиваетъ тѣ обстоятельства, на которыя слѣдуетъ обращать вниманіе во время опытовъ, она указываетъ на рядъ опытовъ, которые могутъ отвѣтить относительно вліянія причинъ реакцій, и, наконецъ, даетъ указанія, въ какомъ направленіи слѣдуетъ искать новыхъ вліяній реакцій.

Въ виду необыкновеннаго разнообразія возможныхъ причинъ взаимнаго вліянія двухъ одновременныхъ реакцій, проф. Лютеръ въ дальнѣйшемъ ограничивается разсмотрѣніемъ опредѣленнаго подкласса явленій:

1) Реакціи, подвергающіяся взаимному вліянію, должны быть процессами окисленія и восстановленія.

2) Общее количество исходныхъ продуктовъ должно составлять три; число возможныхъ брутто реакцій—два. При этомъ одинъ изъ исходныхъ продуктовъ принимаетъ участіе въ обѣихъ реакціяхъ.

3) Главнымъ образомъ, должны быть приняты во вниманіе только такія пары реакцій, при которыхъ одинъ процессъ протекаетъ очень медленно, а другой не очень быстро.

4) Только такія вліянія реакцій должны быть изслѣдованы, въ которыхъ продолжительная реакція ускоряется сравнительно быстрой реакціей.

Несмотря на эти ограниченія, количество специальныхъ явленій этого подкласса еще очень велико: такъ наприимѣръ, къ нему принадлежатъ всѣ случаи активированія кислорода, ибо какъ видно изъ предыдущаго, общая схема вліянія реакцій представляется въ слѣдующемъ видѣ:

$a + v \dots$ реакція,

$a + c \dots$ практич. нѣтъ реакцій,

$a + v + c \dots$ реакція, какъ между $a + v$, такъ между $a + c$.

Номенклатура.

Проф. Лютеръ предлагаетъ употреблять терминъ „Reactions Koppelung“ вмѣсто слишкомъ громоздкаго „взаимное вліяніе въ одной и той же средѣ происходящихъ реакцій окисленія и восстановленія“. Это выраженіе, по его мнѣнію, въ широкомъ смыслѣ слова получило въ химической литературѣ права гражданства. Правда, проф. В. Оствальдь употребляетъ это выраженіе въ нѣсколько болѣе специальномъ смыслѣ, т. е. для обозначенія такихъ вліяній реакцій, которыя происходятъ вопреки химическаго средства. Но, по мнѣнію проф. Лютера, между этими послѣдними реакціями и тѣми, которыя происходятъ благодаря химическому средству, нельзя провести рѣзкой границы. А потому выраженіе „Koppelung“ употребляется имъ въ обонхъ случаяхъ. Для специального класса реакцій, который будетъ разсматриваться здѣсь, а именно: ускореніе реакцій окисленія—восстановленія при помощи того, что одинъ изъ двухъ продуктовъ этой реакціи можетъ вступить въ реакцію съ третьимъ продуктомъ;—для этого класса явленій авторъ употребляетъ вмѣсто „Reactions Koppelung“ выраженіе Kessler-а „Химическая индукція“ или индуцированное окисленіе или просто восстановленіе. (Chemische Induktions induzierte Oxydation, lgw. Reduktion).

Изъ двухъ процессовъ тотъ, который проходитъ самопроизвольно быстро, будетъ называться первичной, самопроизвольной

руеть безконечно длительную реакцію между бромноватой кислотой (HBrO_3) и мышьяковистой ($\text{As}_2\text{O}_3 \text{aq}$), но, въ свою очередь, одновременно окисляется бромноватой кислотой въ каталитически педѣятельную сѣрную кислоту (SO_4H_2). 2) Сѣрнистая кислота ($\text{SO}_2 \text{aq}$) возстановляетъ, (и это, какъ видно будетъ ниже, наиболѣе вѣроятное объясненіе) бромноватую кислоту (HBrO_3) въ началѣ въ бромистую кислоту (HBrO_2), а послѣдняя окисляетъ мышьяковистую кислоту ($\text{As}_2\text{O}_3 \text{aq}$) въ мышьяковую ($\text{As}_2\text{O}_5 \text{aq}$), но одновременно съ этимъ она сама возстановливается при помощи неизмѣненной сѣрнистой кислоты.

Такъ какъ наблюденную индукцію можно качественно объяснить обоими способами, то качественные отвѣты не могутъ дать никакихъ результатовъ. Иное дѣло, если принять во вниманіе, количественную сторону явленія, Особенно зависимость индукціоннаго фактора отъ концентраціи должна быть совершенно различна отъ того, какое обстоятельство является причиной вліянія реакціи.

1) Когда дѣло идетъ о катализѣ съ употребленіемъ катализатора, то математическія наблюденія показываютъ, что при помощи соотвѣтствующаго измѣненія начальной концентраціи трехъ реагирующихъ продуктовъ, въ особенности при помощи увеличенія концентраціи акцептора, индукціонный факторъ можетъ быть сдѣланъ какъ угодно великъ.

2) Иначе обстоятъ дѣла, когда „Koppelung“ достигается при помощи промежуточнаго продукта. Въ данномъ случаѣ точное математическое вычисленіе проблемы довольно затруднительно. Тѣмъ не менѣе можно съ приблизительной точностью предвидѣть количественное отношеніе.

Если мы выберемъ любой моментъ реакціи, въ которой па ряду съ полученной HBrO_3 имѣется еще неизмѣненная $\text{SO}_2 \text{aq}$, то ясно, что реакція бромистой кислоты $\text{HBrO}_2 + \text{мышьяковистая As}_2\text{O}_3 \text{aq}$ тѣмъ сильнѣе будетъ перевѣшивать реакцію $\text{HBrO}_2 + \text{SO}_2$, чѣмъ больше концентраціонныя соотношенія (с. As_2O_3 и с. SO_2).

Это относится къ каждому моменту, т. е. для каждой концентраціи HBrO_2 и, слѣдовательно, для каждой начальной концентраціи вообще. Отъ концентраціи HBrO_3 не зависитъ распре-

дѣленіе HBrO_3 на объ реакціи, а косвенно и индукціонный факторъ. Большое вліяніе на индукціонный факторъ должны приписать отношенію концентраціи с. (As_2O_3). с. (SO_2). Индукціонный факторъ будетъ расти, когда концентраціонное отношеніе увеличится между As_2O_3 и SO_2 .

Этотъ ростъ индукціоннаго фактора въ противоположность первому случаю (катализъ съ употребленіемъ катализатора) не безграниченъ, а достигаетъ своей крайняго предѣла, когда въ каждый моментъ имѣющаяся HBrO_3 практически исключительно возстановливается. Тогда сѣрнистая кислота $\text{SO}_2 \text{aq}$ исключительно окисляла бы HBrO_2 , и вся получившаяся HBrO_3 и окисленная ею $\text{As}_2\text{O}_3 \text{aq}$ прямо эквивалентны всей возстановленной сѣрнистой кислотѣ.

Отсюда проф. Лютеръ дѣлаетъ слѣдующій выводъ: *максимальная граница индукціоннаго фактора, которому она съ ростомъ отношенія концентраціи (с. акцепторъ, дѣленная на С индукторъ), асимптотически приближается т. е. находится въ простомъ отношеніи къ коэффициенту промежуточной реакціи и представляетъ изъ себя или маленькое цѣлое число или же дробь, числитель и знаменатель которой также небольшие цѣлыя числа.*

Такъ какъ въ индукціонныхъ явленіяхъ принимаютъ участіе три матеріи, то возможны шесть случаевъ, которые распределяются на два большіе отдѣла: *Случай съ двумя и случай съ одной не специфической составной частью.*

1. Индукція съ одной специфической частью.

а) Индукція не зависитъ отъ специфической природы актора и акцептора „Koppelung“ при помощи промежуточной ступени индуктора.

Типическіе случаи, принадлежащіе къ этому классу индукціонныхъ явленій, наблюдались, между прочимъ, при окисленіи въ присутствіи **железистаго іона**. Такіе случаи извѣстны въ большомъ количествѣ.

Въ приведенной на слѣдующей страницѣ таблицѣ даны примѣры, показывающіе различные характеры актора и акцептора.

Т А Б Л И Ц А I.

Акторъ.	Индукторъ.	Акцепторъ.	Наблюдатель.
H ₂ O ₂	Fe	KI	Schonbein et Manchot
"	"	indigo	" " "
Mn O ₄ K	"	Вип. кисл.	Kessler, Manchot,
Mn O ₄ K	"	Cl. іонъ	Kessler, Wagner,
Сѣрнокислое калий	"	Индиго	Schiloff, Titoff, Bigaloff.

Въ послѣднее время Manchot подробно изслѣдовалъ перекисныя соединенія и далъ *теорію перекисей*, согласно которой іонъ Fe сначала переходитъ въ перекись желѣза, которая обуславливаетъ окисленіе акцептора, акторъ + Fe^{II} = Fe^V + actor reduct. Fe^V + acceptor = Fe^{III} + acceptor. oxyd } „Koppelung“ первичной и вторичной реакцій, такимъ образомъ, происходитъ при помощи промежуточной ступени индуктора, которая одна играетъ опредѣляющую роль въ этомъ индукціонномъ явленіи.

Если это объясненіе подходитъ, то можно сдѣлать нѣсколько общихъ выводовъ относительно характера и особенностей этого класса индукціонныхъ процессовъ и сравнить ихъ при помощи опытовъ.

Такъ какъ существенная роль выпадаетъ въ данныхъ явленіяхъ индуктору, то этотъ продуктъ долженъ обладать специальными свойствами, а именно: *давать нѣсколько окислительныхъ ступеней*.

Наоборотъ, индукція постольку зависитъ отъ актора и акцептора, постольку реакція: актеръ + акцепторъ должна продолжаться достаточно долго и во всякомъ случаѣ должна давать гораздо меньшую скорость, чѣмъ самопроизвольный процессъ индукторъ + актеръ. Въ остальномъ химическая природа актора и акцептора не можетъ оказывать существеннаго вліянія.

Это предположеніе частью подтверждается опытами: въ таблицѣ I можно найти достаточно различные химическіе про-

дукты, которые могутъ вліять только, какъ акторы или акцепторы. Полная независимость отъ природы этихъ двухъ составныхъ частей индукціи однако не происходитъ. Такъ, на примѣръ, при реакціи Manchot O₂ + As₂ O₃ + Fe слѣдуетъ предполагать наличность связаннаго желѣзнаго мышьяка, который можетъ играть опредѣляющую роль въ явленіи: въ этомъ случаѣ мышьяковистая кислота имѣла бы специфическую задачу. Извѣстная зависимость отъ специфической природы данныхъ продуктовъ по всей вѣроятности имѣетъ мѣсто и въ нѣкоторыхъ другихъ реакціяхъ, которыя обозначены въ таблицѣ II. Это въ особенности проявляется, благодаря различнымъ достоинствамъ индукціоннаго фактора, вслѣдствіе чего приходится въ зависимости отъ фактора предполагать различную перекись (ср. полѣд. съ раб. Manchot: O₂ + Fe и Cr O₃ aq + Fe)¹⁾, но есть много случаевъ, когда индукціонныя явленія могутъ быть лучше всего объяснены при помощи предположенія о перекиси индуктора.

Fe ₂ O ₃ actor	} Изслѣд. Schönbein.
So ₂ aq inductor	
Indigo acceptor	
HBr O ₃ actor	} Schiloff.
So ₂ aq inductor	
As ₂ O ₃ aq acceptor	
Mn O ₄ K actor	} Kessler, Schiloff.
So ₂ aq inductor	
O ₃ acceptor	

По аналогіи слѣдовало бы предполагать промежуточное образование надежной кислоты. Но это по многимъ причинамъ невѣроятно, такъ какъ много обстоятельствъ говоритъ за то, что вышеназванный случай принадлежитъ къ другимъ совершенно различнымъ классамъ индукціи. Этотъ примѣръ показываетъ, какъ осторожно слѣдуетъ быть при толкованіи индукціонныхъ явленій.

2) Такъ какъ перекись желѣза возникаетъ при самопроизвольной реакціи актеръ + индукторъ, то на первый взглядъ необходимо, чтобы потенциалъ окисленія перекиси былъ ниже, чѣмъ

¹⁾ Lieb. annal. t. 325 p. 110, 1902 г.

потенціалъ актора, т. е. чтобы перекись была болѣе слабымъ окислительнымъ средствомъ, чѣмъ акторъ.

Этимъ ставится вопросъ, гдѣ искать причину большой скорости реакціи *перекись + акцепторъ* или *акторъ + акцепторъ*.

Если мы по известной схемѣ будемъ разсматривать скорость реакціи, какъ функцію выраженія: $\frac{\text{Движущая сила}}{\text{Пассивное сопротивление (т. е. движущая сила, дѣленная на пассивное сопротивление)}}$, то всякое усиленіе реакціи можетъ обуславливаться двумя причинами: увеличеніемъ движущей силы и уменьшеніемъ пассивнаго сопротивления. а) Съ одной стороны, перекись, какъ непостоянный продуктъ, можетъ обладать большой скоростью превращенія, несмотря на малый химическій потенциалъ въ сравненіи съ первоначальнымъ окислительнымъ средствомъ (actor). Въ этомъ случаѣ пидукція объясняется измѣненіемъ специфической скорости реакціи, т. е. уменьшеніемъ пассивныхъ сопротивленій реакціи акторъ + акцепторъ.

б) Съ другой стороны, на первый взглядъ вѣроятное предположеніе, что возникающая перекись должна быть болѣе слабымъ окислительнымъ средствомъ, чѣмъ акторъ, не выдерживаетъ критики, такъ какъ изъ термодинамическихъ соображеній вытекаетъ, что окислительное средство (actor) окисляетъ восстановительное средство (inductor) въ окислительное (перекись индуктора), которое сильнѣе первоначальнаго окислительнаго средства (actor).

На основаніи термодинамическихъ изслѣдованій относительно окислительнаго потенциала продуктовъ съ нѣсколькими окислительными степенями, можно принять для желѣза слѣдующую шкалу потенциаловъ, предполагая, что $\text{Fe}^{\text{V}} + \text{Fe}^{\text{II}}$ самопроизвольно переходитъ въ Fe^{III} ; послѣднее, слѣдовательно, при данныхъ условіяхъ опыта не можетъ само распасться на $\text{Fe}^{\text{V}} + \text{Fe}^{\text{II}}$; въ этомъ случаѣ потенциалы для переходовъ различныхъ ступеней желѣза должны быть изображены въ видѣ слѣдующей схемы:



Если Fe^{II} черезъ окислительное средство съ потенциаломъ D окисляется, то нужно ожидать, согласно правилу Оствальда,

что сперва получится ближайшая по энергіи система, а не окончательная, т. е. Fe^{II} въ началѣ окисляется въ перекись, для чего требуется потенциалъ B. Но получившаяся перекись при своемъ восстановленіи Fe^{III} дѣйствуетъ съ высшимъ потенциаломъ C., и поэтому во время реакціи $\text{Fe}^{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{V}} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}$ можетъ наступить частичное повышеніе потенциала. Какъ видно изъ предыдущаго, прибавленіемъ Fe^{II} и промежуточнымъ образованіемъ Fe^{V} можетъ окислиться восстановительное средство, которое для своего окисленія требуетъ высшаго потенциала, чѣмъ первоначальный потенциалъ восстановительнаго актора.

Если все наличное количество желѣза Fe^{II} окислено, то возможность повышенія потенциала исчерпана, и вслѣдствіе этого явленіе должно окончиться.

3) Слѣдуетъ подчеркнуть, что повышеніе потенциала ни въ какомъ случаѣ не является необходимымъ условіемъ этого класса. Какъ уже упомянуто выше и сказано Manchot-омъ, индукціонное явленіе, принадлежащее къ этому классу, можетъ часто перейти въ каталитическое. Такъ какъ катализаторъ не вызываетъ повышенія потенциала, въ томъ случаѣ, когда индукція переходитъ въ катализъ, повышеніе потенциала во время процесса исключено, и индукціонное явленіе можетъ быть сведено только къ измѣненію специфической скорости реакціи. Такіе случаи очень часты.

4) Возможность перехода индукціи въ катализъ типична для „Koppelung“ при помощи промежуточной ступени индуктора. Напротивъ, въ этомъ случаѣ увеличеніе концентраціи активной промежуточной ступени во время реакціи невозможно, и поэтому наступленіе самой пидукціи вполне исключено.

5) Особаго упоминанія среди окислительныхъ средствъ заслуживаетъ то, которое изъ всѣхъ специфическихъ свойствъ наиболѣе свободно, а именно, электрическій токъ: положительный поляризованный электродъ anod соответствуетъ окислительному средству, а отрицательный поляризованный cathod—восстановительному средству.

Такъ какъ въ описанномъ типѣ индукціи специфическую роль играетъ только индукторъ, то поэтому какъ акторъ, такъ и акцепторъ могутъ быть замѣнены соответственнымъ поляризованнымъ не оцуптительнымъ электродомъ. При этомъ могутъ на-

ступить два случая, которые станут ясны изъ примѣровъ съ желѣзною солью въ качествѣ индуктора.

а) Если электродъ принимаетъ на себя роль актора, то мыслимъ слѣдующій случай: восстановительное средство, напримѣръ, *индиготинъ* не окисляется или окисляется очень медленно на анодо-поляризованномъ платиновомъ электродѣ; если же прибавить немного желѣзной соли къ раствору индиготина, то не только желѣзная соль, но даже въ началѣ плохо поляризующее (*depolarisierend*) восстановительное средство окисляется при помощи тока; сначала получается перекись желѣза, которая затѣмъ, въ свою очередь, окисляетъ восстановительное средство индиготинъ.

в) Когда поляризованный электродъ принимаетъ на себя роль акцептора, то опытъ имѣетъ слѣдующій видъ: платиновому катоду въ растворѣ окислительнаго средства MnO_4K , CrO_4H_2 и друг. дается катодная поляризація, которая лежитъ надъ потенциаломъ Fe^{II} и Fe^{III} , при которой, слѣдовательно, Fe^{III} еще не восстановилась въ Fe^{II} . Электролитическая восстановительная скорость ничтожна, остатокъ тока малъ. Если прибавить въ растворъ вблизи электрода желѣзную соль, то получается химически перекись желѣза, которая на электродѣ легко электролитически восстанавливается въ Fe^{III} , во время химическаго окисленія въ Fe^{II} , при этомъ скорость деполяризаціи увеличивается, и сила тока возрастаетъ.

Можно оба случая обозначить, какъ индуцированный электродный процессъ, и перенести на нихъ все то, что было вышесказано по поводу чисто химическихъ процессовъ, въ особенности то, что было сказано до сихъ поръ относительно возможности катализа.

Въ близкомъ отношеніи къ тому, что говорилось объ отношеніи индукціи къ электрическому току, находится то, что можетъ быть сказано по поводу отношенія окислительно—восстановительныхъ смѣсей во время реакцій. На первый взглядъ можетъ показаться возможнымъ при помощи электромоторныхъ измѣреній отвѣтить на поставленный выше вопросъ: является ли перекись индуктора только болѣе быстрымъ окислительнымъ

средствомъ, или также и болѣе сильнымъ. Если же принять во вниманіе, что измѣренная электромоторная сила должна соответствовать опредѣленному процессу, который часто не извѣстенъ, что даже въ состояніи бездѣйствія тока въ электродѣ играютъ существенную роль различныя скорости реакцій, то видно будетъ, что экспериментальный отвѣтъ на вопросъ не можетъ быть данъ.

Поэтому случаи индуцированнаго потенциальнаго повышенія скорости, правда, мыслимы, но а priori нельзя сказать, что скорость является дѣйствительной причиной измѣреннаго вліянія потенциала. Типичное повышеніе потенциала, принадлежащее къ этому классу, даетъ слѣдующее явленіе: окислительное средство, напримѣръ, хромовая кислота даетъ электроду, опущенному въ нее, опредѣленную электромоторную силу; благодаря прибавленію желѣзной соли, повышается потенциалъ окисленія (благодаря образованію перекиси желѣза), между тѣмъ, какъ желѣзная соль этого повышенія не вызываетъ.

Можно ли примѣнить вышеуказанное объясненіе къ сообщеннымъ Ochs-омъ ¹⁾ случаямъ повышенія потенциала при помощи прибавленія желѣзной соли и на нѣкоторыя другія, наблюденныя Лютеромъ и Шиловымъ явленія, остается нерѣшеннымъ.

При опытахъ Luter-a и Schiloff-a были постоянно явственныя различія по отношенію къ параллельнымъ опытамъ, между тѣмъ какъ Ochs ничего по этому поводу не сообщаетъ. Итакъ у Ochs-a могло идти дѣло о потенциальномъ различіи, повысившемся благодаря катализу, и это различіе при практическихъ измѣреніяхъ могло дать обманчивое представленіе о повышеніи потенциала (Сравни рефератъ Оствальда о работахъ Окса ²⁾).

Остается еще упомянуть объ одномъ электрическомъ свойствѣ, находящемся въ связи съ болѣе легкой окисляемостью желѣзной соли въ перекись желѣза. Когда желѣзный іонъ, благодаря аноду, въ началѣ окисляется въ перекись, а эта послѣдняя не является абсолютно непостоянной, то послѣ перерыва тока потенциалъ можетъ не упасть, а подняться еще выше, въ то время, какъ теперь выступаетъ электро-моторная сила перехода Fe^{IV}

¹⁾ Ochs. Über oxydations- und reductions Kettew. Dissertation, Basle 1895 г.

²⁾ Zeitsch. f. Phys. Ch. t. 19 p. 187. 1896 г.

въ Fe^{III}. При окисленіи желѣзной соли это, правда, не наблюда-лось, но въ другихъ случаяхъ—да. Очевидно, это отношеніе мо-жетъ наступить при каждомъ продуктѣ съ тремя окислитель-ными степенями, изъ которыхъ средняя степень постоянна, т. е. самопроизвольно не распадается на двѣ крайнихъ.

Наступленіе и не наступленіе явленія зависитъ отъ специ-фическихъ скоростей реакцій.

В) Индукція, независимая отъ специфической природы ак-цептора и индуктора.

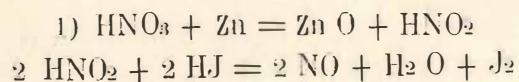
„Koppelung“ при помощи промежуточной ступени актора.

Во многихъ отношеніяхъ индукціи, при которыхъ изъ ак-тора возникаетъ промежуточная ступень (Koppelend Zwischen-stufe), обладаютъ такими особенностями, которыхъ нѣтъ въ ре-акціяхъ предыдущаго класса. Поэтому специфическая природа актора играетъ главную роль, въ то время какъ химическая при-рода акцептора и индуктора менѣе важно. Подобнаго рода слу-чай, хотя и немногочисленны, но тѣмъ не менѣе извѣстны въ до-статочномъ количествѣ, и можно привести примѣры: съ одной стороны, въ которомъ акторъ—окислительное средство, и съ дру-гой стороны, въ которомъ акторъ—возстановительное средство.

Нѣкоторые типическіе случаи указаны въ слѣдующей таб-лицѣ:

NO ₃ H actor	}	Schiloff.
Zn inductor		
HJ acceptor	}	Schiloff.
HBr O ₃ actor		
SO ₂ aq inductor		
As ₂ O ₃ aq acceptor		

а) Если въ качествѣ примѣра взять первую изъ приведен-ныхъ реакцій, то окажется весьма вѣроятнымъ, что весь про-цессъ можно разложить на слѣдующую реакцію:



Въ данномъ случаѣ, слѣдовательно, первичная и вторичная реакція подвергается „Koppelung“ при помощи промежуточной ступени актора, которая возникаетъ изъ окислительно-возстано-вительной реакціи (actor+inductor), и въ свою очередь, такимъ же образомъ вступаетъ въ реакцію съ акцепторомъ.

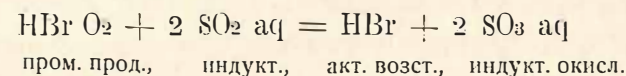
в) Существенно другую схему предлагаетъ Haber ¹⁾ для ряда активированія кислорода, въ которомъ природа акцептора и ин-дуктора до извѣстной степени произвольна.

Согласно схемѣ Haber-а кислородъ возстанавливается акцен-торомъ въ перекись водорода, при этомъ однако же устанавли-вается точное равновѣсіе.

1) O₂ + H₂ O + акцепторъ \rightleftharpoons H₂ O₂ акцепторъ окисл. Когда же индукторъ обладаетъ способностью возстановлять перекись во-дорода,

2) H₂ O₂ + индукторъ = H₂ O + индукторъ окисл., то этимъ дѣлается возможность прогрессивованія реакціи перваго порядка слѣва направо.

Ту же схему можно также перенести на какіе угодно дру-гіе акторы съ тремя окислительными степенями, на примѣръ: 2 HBr O₃ (акторъ) + As₂ O₃ aq (акцепторъ) \rightleftharpoons As₂ O₅ aq (акцен-торъ окисл.) + 2 HBr O₂ (промежуточн. продуктъ)



Главное различіе между двумя схемами заключается въ томъ, что въ схемѣ а) промежуточный продуктъ долженъ очень быстро реагировать съ акцепторомъ, въ то время какъ въ схемѣ в) промежуточный продуктъ вовсе не реагируетъ съ акцепто-ромъ, или если реагируетъ, то очень медленно. При этомъ слѣ-дуетъ обратить вниманіе на то, что во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, гдѣ индукціонный факторъ не сразу образуетъ схему 1), составъ промежуточнаго продукта долженъ быть принятъ различнымъ, въ зависимости отъ того, формулируютъ ли индукцію по схемѣ а), или по обобщенной схемѣ Haber-ав). Есть цѣлый рядъ характер-ныхъ особенностей, общихъ для того и другого способа объясне-нія, и по этому проф. Лютеръ разъясняетъ сначала схему а) по-

¹⁾ Haber. Zeitsch. f. Electro-chemi t. 7 p. 141. 1901 г.

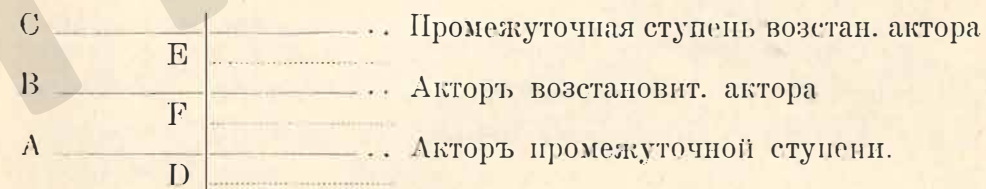
дробно, гдѣ акцепторъ окисляется (или восстанавливается) при помощи промежуточной ступени актора, въ частности, гдѣ акторъ-окислительное средство.

1) Такъ какъ активная промежуточная ступень возникаетъ изъ актора, то послѣдній долженъ обладать различными окислительными ступенями (минимумъ 3-ми), изъ которыхъ средняя (или средняя) должна окислять акцепторъ быстрее, чѣмъ первоначальная (высшая) ступень актора. Химическая природа индуктора и акцептора въ остальномъ не имѣетъ существеннаго вліянія на явленіе. Оба условія (второе, во всякомъ случаѣ, до известной степени) въ вышеприведенныхъ примѣрахъ въ дѣйствительности выполнены: въ качествѣ акторовъ тутъ взяты бромноватая кислота HBrO_3 и марганцово-калиева соль MnO_4K , которыя при восстановленіи могутъ дать рядъ промежуточныхъ ступеней, способныхъ въ общемъ къ большому расщепленію, чѣмъ сами первоначальные акторы (HBrO_2 , HBrO , Br_2 ; H_2MnO_4 , MnO_2 и Mn_2O_3). Съ другой стороны, въ качествѣ индукторовъ (SO_2 , Fe^{II} , Br ; HCHO для бромноватой кислоты. Mn^{II} , HCO-OH и много другихъ восстановительныхъ средствъ для перманганата) известны продукты, которые принадлежатъ къ совершенно различнымъ классамъ химической систематики; то же самое можно, повидимому, сказать и относительно акценторовъ. Слѣдуетъ подчеркнуть, что въ этомъ, какъ и въ предыдущемъ классѣ, реакція не имѣетъ абсолютной независимости отъ природы индуктора и акцентора: такъ напримѣръ: въ реакціи $\text{HBrO}_3 + \text{Fe}^{\text{II}} + \text{As}_2\text{O}_3 \text{ aq.}$ образованіе комплекса между желѣзнымъ іономъ и мышьяковистой кислотой несомнѣнно играетъ активную роль; далѣе, и сѣрнистая кислота, повидимому, въ нѣкоторыхъ случаяхъ играетъ специфическую роль, такъ что можно было допустить или появленіе комплексныхъ сульфитовъ или возникновеніе надсѣрной кислоты. Но все же остаются еще случаи, когда индукцію всего удовлетворительнѣе можно объяснить при помощи предположенія о промежуточныхъ ступеняхъ актора ($\text{HBrO}_3 + \text{HCHO} + \text{As}_2\text{O}_3 \text{ aq.}$ и друг.).

2) Если теперь поставитъ вопросъ: возможно ли въ случаѣ „Korrelation“ частичное повышеніе потенціала, благодаря промежуточнымъ ступенямъ актора *исключительно по уменьшенію пассивныхъ сопротивленій, или же еще возможно увеличеніе*

движущей силы“; то этимъ можно прийти къ тому же заключенію, къ которому пришли бы при обсужденіи класса А. (промежуточная ступень индуктора), т. е., что частичное повышеніе потенціала является хотя и возможнымъ, но ни въ коемъ случаѣ не необходимымъ свойствомъ подобнаго хода индукцій. Если примѣнить къ этому случаю энергетическія разсужденія относительно электромоторнаго содержанія продуктовъ съ нѣсколькими окислительными ступенями, то мы увидимъ, что возникшіи, благодаря восстановленію промежуточныхъ ступеней актора продуктъ можетъ быть не только болѣе быстрымъ, но также и болѣе сильнымъ окислительнымъ средствомъ, чѣмъ первоначальный акторъ. Это происходитъ тогда, когда средняя промежуточная ступень сама по себѣ можетъ быть подвижна (Labil) и самопроизвольно распасться на высшую (Actox.) и низшую (Actored.) ступени, т. е. не можетъ, слѣдовательно, образоваться изъ этихъ двухъ компонентовъ.

На прилагаемой фигурѣ изображена скала окислительныхъ потенціаловъ для даннаго случая.



Какъ можно видѣть изъ данной фигуры, въ этомъ случаѣ индукторъ долженъ быть сильнымъ восстановительнымъ средствомъ для того, чтобы возстановить акторъ до промежуточной ступени; но возникшая промежуточная ступень можетъ вліять съ окислительнымъ потенціаломъ С., т. е. окислять и такіе акценторы, которые вообще не могутъ быть окислены первоначальнымъ акценторомъ (напримѣръ такіе окислительные потенціалы, которые лежатъ между „e“, „c“ и „b“). Въ такихъ случаяхъ можетъ идти рѣчь о частичномъ повышеніи потенціала. Съ другой стороны, аналогично сказанному раньше, повышеніе потенціала ни въ коемъ случаѣ не необходимо; напротивъ того, мыслимы (и даже вѣроятны) случаи, когда первый восстановительный продуктъ актора представляетъ изъ себя, хотя и не

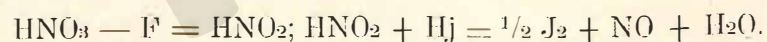
болѣе сильное, но за то болѣе быстрое окислительное средство, чѣмъ первоначальный акторъ.

3) Когда „Korrellung“ бываетъ обусловлено средней промежуточной ступеню актора, то имѣется возможность, что эта активная ступень можетъ возникнуть во время взаимнаго дѣйствія высшей и низшей окислительной ступени актора, т. е. низшая ступень актора беретъ на себя роль индуктора. Такъ какъ концентрація низшей ступени въ теченіе реакціи увеличивается въ той мѣрѣ, въ какой акторъ восстанавливается, то и ея вліяніе становится все больше, и скорость реакціи увеличивается съ прогрессомъ реакціи. Такіе случаи могутъ разсматриваться, какъ „самоиндукція“, которая наблюдается при окисленіяхъ HBrO_3 и HMnO_4 и можетъ быть объяснена промежуточными реакціями высшей окислительной ступени съ низшими ($\text{HBrO}_3 + \text{HBr}$ или $\text{HMnO}_4 + \text{MnO}$).

4) Въ этомъ классѣ индукціи не мыслимъ переходъ къ катализу, такъ что въ типичныхъ случаяхъ (когда катализъ не обусловленъ особенной природой индуктора) появленіе каталитическаго періода исключено.

5) Отношенія между „Korrellung“, вызваннаго промежуточной ступеню актора и электрическимъ восстановленіемъ, аналогичны тѣмъ отношеніямъ, о которыхъ было сказано на 34 и 35-й страницѣ. Такъ какъ въ этомъ случаѣ и индукторъ и акцепторъ выступаютъ въ качествѣ не специфическихъ составныхъ частей, то мыслимы, а отчасти извѣстны, случаи, когда электрическій токъ беретъ на себя одну изъ этихъ функций.

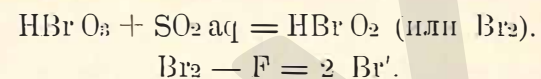
а) Въ ниже приведенномъ примѣрѣ токъ дѣйствуетъ, какъ индукторъ: если восстановить подкисленный (Ange-saurte) азотной кислотой титрованый растворъ іода при помощи неощутимаго катода, то іонъ іода окисляется въ свободный іодъ. Процессъ этотъ можно изобразить въ слѣдующемъ видѣ:



Такого рода случаи могутъ быть названы „*Электрoлитической индукціей*“.

в) Случай, когда токъ бываетъ акцепторомъ, происходитъ при электролитическомъ восстановленіи бромноватой кислоты HBrO_3

на платиновыхъ электродахъ; восстановленіе очень медленно даже при достаточно значительной катодической поляризаціи. Если же прибавить немного сѣрнистой кислоты къ такому току, то возникаютъ чрезвычайно легко окисляемые восстановительные продукты (въ данномъ случаѣ преимущественно Br), влѣдствіе чего возрастаетъ сила тока.



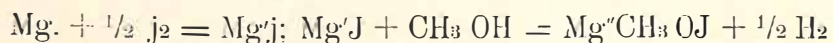
Это вліяніе можетъ быть названо „*Индукцированныйъ электролизъ*“, и въ этомъ случаѣ возможна „*Самоиндукція*“.

б) Измѣренный окислительный потенциалъ окислительнаго средства можетъ быть также, благодаря прибавленію восстановительнаго средства, увеличенъ. Такіе случаи мыслимы, а отчасти извѣстны, напримѣръ: при MnO_4H и HBrO_3 . Выше было сказано, что подобнаго рода индуцированное повышеніе окислительнаго потенциала не является доказательствомъ того, что промежуточная ступень есть болѣе сильное окислительное средство. Явленіе, представляющее аналогію разсмотрѣннаго случая „*сверхъ-поляризацій*“ въ этомъ случаѣ принимаетъ форму такъ называемой „*позитивной поляризаціи*“: благодаря катодической поляризаціи, электродъ можетъ дѣйствовать еще болѣе окисляюще.

Если перейти къ случаямъ, когда акторъ—восстановительное средство, а акцепторъ и индукторъ—окислительное, то картина явленія будетъ, такъ сказать, отраженіемъ только что сказаннаго. Активная промежуточная ступень въ этомъ случаѣ возникаетъ при помощи частичнаго окисленія актора, при чемъ возникшій продуктъ можетъ быть болѣе сильнымъ окислительнымъ средствомъ, или же обладать болѣею способностью къ реакціи, чѣмъ первоначальный акторъ; такъ напримѣръ, очень вѣроятно, что при окисленіи винной кислоты сперва возникаютъ подвижные (Labil) продукты: гліоксаль, глицоловая кислота, гліоксальная кислота и т. д., которые вызываютъ болѣе быстрое восстановленіе окиси мѣди, чѣмъ чистая винная кислота. Для даннаго случая реакція не зависитъ отъ природы индуктора и акцептора. Въ качествѣ акцепторовъ могутъ выступить окись мѣди, окись

золота, перекись водорода, кислородъ и озонъ, наконецъ, въ качествѣ индуктора можетъ быть также примененъ и электрическій токъ (anod.): можно окисъ мѣди, окисъ золота и перманганатъ въ присутствіи винной кислоты возстановить *на анодъ*, что объясняется электролитическимъ окисленіемъ винной кислоты и образованіемъ непостоянныхъ окислительныхъ продуктовъ.

Къ тому же классу индукціонныхъ явленій принадлежитъ также въ извѣстномъ смыслѣ случай, приведенный профессоромъ Московскаго университета г. Зелинскимъ ¹⁾.



Предположеніе относительно первичнаго образованія соли закиси магнія подкрѣпляется и другими опытами. Слѣдуетъ упомянуть при этомъ еще, что согласно опытамъ, произведеннымъ Babrowsky-мъ ²⁾, анодъ изъ магнія гораздо быстрее возстановляетъ растворъ перманганата, чѣмъ такого же объема кусокъ металлическаго магнія безъ прохожденія тока.

Во многихъ отношеніяхъ одинаковыя, „*электролитическія индукціи*“ наблюдаются при возстановленіи хлората на мѣдныхъ и цинковыхъ анодахъ. Но въ то время какъ при мѣди „механизмъ“ возстановленія относительно понятенъ, для цинка приходится предположить закисъ цинка. При сходствѣ цинка и магнія это является возможнымъ, благодаря еще и тому, что кромѣ мѣдныхъ электродовъ, и цинковые электроды обнаруживаютъ явленіе „*Позитивной поляризаціи*“.

Вв. Обобщенная схема Haber-а ³⁾.

Схема эта можетъ быть въ общемъ изображена такъ:

1) акторъ + акцепторъ \rightleftharpoons промежуточная степень актора + акцепторъ окислен.

¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. t. 35 p. 399 1903 г.

²⁾ Ber. D. D. Chem Ges. t. 36 p. 2719 1903 г.

³⁾ Zeitsch F. Electroch t. 7 p. 441 1901 г.

2) промежуточн. степень актора + индукторъ = акторъ возстан. индукторъ окислен.

Или также, когда акторъ—возстановительное средство:

1) акторъ + акцепторъ \rightleftharpoons промежуточная степень актора + акцепторъ возстановл.

2) промежуточная степень актора + индукторъ = акторъ окисл. + индукторъ возстанов.

Для Haber.—овской схемы характерно то, что первая реакція возможна благодаря тому, что одинъ изъ *продуктовъ реакціи въ растворѣ* (1) (промеж. степень актора) *удаляется индукторомъ*, вслѣдствіе чего нарушается равновѣсіе.

Впрочемъ ясно, что „Koppelung“, можетъ наступить и тогда, когда уравненіе (1) соотвѣтствуетъ не равновѣсію, а очень длительной реакціи; потому потенциалъ актора увеличивается, что первый продуктъ реакціи съ индукторомъ, благодаря быстрой реакціи, держится продолжительно на очень ничтожной концентраціи.

I. Специфическая природа акцептора и индуктора въ схемѣ Haber—а постольку играютъ роль, поскольку акцепторъ долженъ возстановлять или окислять акторъ только до промежуточной степени, въ то время какъ индукторъ очень быстро долженъ реагировать съ промежуточной степенью (быстрее, чѣмъ съ самымъ акторомъ). Акторъ, наоборотъ, долженъ по крайней мѣрѣ имѣть три окислительныхъ степени.

II. Относительно электромоторнаго отношенія для схемы Haber-а остается въ силѣ то, что сказано на страницѣ 42—43-й о своеобразномъ дѣйствіи электродовъ озона: увеличеніе окислительнаго потенциала при помощи катодной поляризаціи, по всей вѣроятности, лучше всего объясняется схемой Haber-а. Характеристическія свойства классовъ „А“ и „В“ могутъ быть представлены въ слѣдующей таблицѣ:

„А“	„В“
Акторъ и акцепторъ неспецифич.	Индукторъ и акцепторъ неспецифич.
1) Промежуточн. степень индуктора.	Промежуточная степень актора.
2) Необходимы три окислительныхъ степени индуктора.	Необходимы три окислительныхъ степени актора.

- | | |
|---|---------------------------------------|
| 3) Частичный ростъ потенціала во время „Korrelung“ возможенъ въ обоихъ случаяхъ | |
| 4) Катализъ возможенъ | Катализъ невозможенъ |
| 5) Самондукція невозможна | Самондукція возможна |
| 6) Токъ въ качествѣ актора возможенъ. | Токъ въ качествѣ индуктора возможенъ. |
| 7) Токъ въ качествѣ акцептора въ обоихъ случаяхъ возможенъ | |
| 8) Повышеніе электромоторной силы во время „Korrelung“ возможно. | |

С) Индукція зависитъ отъ специфической природы актора и акцептора „Korrelung“ при помощи промежуточной ступени акцептора. Такъ какъ теоретически этотъ случай, хотя и мыслимъ, но почти невѣроятенъ, и за отсутствіемъ конкретныхъ примѣровъ, извѣстныхъ автору,—послѣдній оставляетъ этотъ случай безъ вниманія.

2. Индукція съ двумя специфическими частями.

Въ то время какъ въ предыдущихъ главахъ разсматривались случаи, когда только одинъ изъ трехъ продуктовъ долженъ былъ имѣть специфическія свойства, теперь надо перейти къ разсмотрѣнію такихъ индукцій, въ которыхъ два продукта обладаютъ специфическими свойствами и поэтому не могутъ быть замѣнены произвольно другими окислительными или восстановительными средствами. Такіе случаи экспериментально извѣстны въ большомъ количествѣ, и тотъ фактъ, что природа двухъ продуктовъ играетъ здѣсь специфическую роль, говоритъ за то, что между этими обоими продуктами сначала возникаетъ какая либо реакція, которая однако не можетъ быть процессомъ окисленія или восстановленія—ибо а priori было бы непонятно, почему оба продукта должны обладать опредѣленными специфическими свойствами и не могутъ быть замѣнены другими окислительными или восстановительными средствами. Дѣло идетъ о процессахъ, въ которыхъ оба специфическихъ продукта безъ измѣненія ихъ окислительной ступени вступаютъ другъ съ другомъ во взаимодѣйствіе.

Подобнаго рода реакціи могутъ заключаться въ образованіи соли, образованіи комплекса и т. д. Въ дальнѣйшемъ разсужденіи авторъ для краткости называетъ продукты этихъ реакцій комплексами (х. у.), разумѣя подъ этимъ только то, что въ продуктѣ реакціи „х“ и „у“ имѣютъ одинаковую окислительную ступень, что и передъ реакціей.

Образованіе комплекса не раскрываетъ еще причину „Korrelung“. Вслѣдствіе этого нужно предполагать, что или комплексы, какъ таковыя, реагируютъ быстрее, чѣмъ первоначальные продукты, или же образованіе комплекса въ этихъ случаяхъ предшествуетъ образованію собственно активнаго промежуточнаго продукта и обуславливаетъ его возникновеніе. Такъ какъ два изъ трехъ продуктовъ могутъ играть специфическую роль, то а priori мыслимы три различныхъ случая:

1) *Природа, какая угодно: акторъ, индукторъ, акцепторъ.*

2) *Природа специфическая: а) акторъ, акцепторъ, в) акторъ, индукторъ и с) индукторъ, акцепторъ.*

Въ дѣйствительности два послѣднихъ класса на практикѣ совпадаютъ, потому что большая часть извѣстныхъ и относящихся сюда случаевъ чисто опытнымъ путемъ обнаруживаютъ явленія взаимной индукціи: окислительно-восстановительная реакція: акторъ+В ускоряется при помощи одновременной реакціи: акторъ+С, но съ другой стороны, въ тѣхъ же трехъ продуктахъ также окислительно-восстановительная реакція: акторъ+С ускоряется при помощи реакціи: акторъ+В. Въ такихъ случаяхъ каждый изъ двухъ продуктовъ „в“ и „с“ въ одной и той же системѣ реакціи могутъ быть обозначены или какъ индукторъ, или какъ акцепторъ. Поэтому оба эти случая проф. Лютеръ разсматриваетъ въ одной главѣ.

Индукція, независимая отъ специфической природы актора „Korrelung“ при помощи комплексовъ (акцепторъ, индукторъ).

Подобнаго рода индукціи происходятъ, повидимому, очень часто, и можно привести много случаевъ, которые по вышнему виду принадлежатъ, правда, къ другимъ классамъ, тѣмъ не менѣе лучше всего могутъ быть объяснены при помощи образованія

комплексовъ между акцепторомъ и индукторомъ. Тотъ взглядъ, что явленіе индукціи можетъ быть объяснено образованіемъ комплексовъ, быть впервые высказанъ Wagner-омъ во время изученія реакціи: перманганатъ+железо-іонъ+хлоръ-іонъ, для которой J. Wagner ¹⁾ предполагаетъ комплексную железо-хлоро-водородную кислоту. Въ такихъ случаяхъ нужно предполагать, что комплексъ реагируетъ съ акторомъ, какъ цѣлое, такъ что п акцепторъ также вовлекается въ реакцію. Въ качествѣ примѣра для индукціи, гдѣ это объясненіе всего вѣроятно, указаны нѣсколько примѣровъ въ слѣдующей таблицѣ:

Акторъ	Индукторъ	Акцепторъ	Исслѣдователь
H ₂ C ₂ O ₄	As ₂ O ₃	Винная кислота	Kessler, Schiloff
—	Sb ₂ O ₃	—	—
—	Fe O	—	Kessler, Manchot

Относительно характера „Korrelung“, вызваннаго образованіемъ комплекса между акцепторомъ и индукторомъ, проф. Лютеръ дѣлаетъ слѣдующія общія заключенія:

1) Такъ какъ образованіе комплекса можетъ произойти только между продуктами, которые обладаютъ опредѣленными химическими свойствами, то продукты, которые функционируютъ, какъ акцепторы или индукторы, могутъ быть варіированы лишь въ опредѣленныхъ границахъ. Во всякомъ случаѣ, это должны быть одинаковые или аналогичные продукты. Для всѣхъ реакціи, которыя указаны въ таблицѣ, это имѣетъ силу; такъ Kessler-омъ для реакціи: хромовая кислота+винная кислота, въ качествѣ индукторовъ указаны рядъ продуктовъ, которые легко даютъ комплексы съ винной кислотой; съ другой стороны, при ближайшемъ разсмотрѣніи Кесслеровскихъ случаевъ выяснилось, что вмѣсто винной кислоты можно употреблять и другія кислоты, напримѣръ, молочную, яблочную, лимонную.

Слѣдуетъ замѣтить еще разъ, что часто образованіе комплекса между акцепторомъ и индукторомъ возникаетъ одновре-

¹⁾ Wagner. Zeit. f. Phys. ch. t. 28 p. 33. 1899 г.

менно съ другими причинами индукціи, кромѣ того облегчаетъ образованіе въ классахъ „А“ и „В“ промежуточныхъ ступеней. Такъ напримѣръ, въ реакціи: бромнов. кислота+железн. іонъ+мышьяковистая кислота, наряду съ „Korrelung“ при помощи промежуточнаго образованія HBr O₂ (Fe^V) возникаетъ также и „Korrelung“ при помощи железнаго мышьяка.

Изъ опредѣленія этого класса слѣдуетъ, что специфическая природа актора не имѣетъ никакого значенія.

2) Повышеніе „движущей силы“ при „Korrelung“ этого рода съ перваго взгляда кажется невозможнымъ, такъ какъ комплексы образуются *добровольно*, слѣдовательно, они неподвижны. Но слѣдуетъ принять во вниманіе, что, благодаря реакціи между индукторомъ и акторомъ они разрушаются. Освобождающійся при этомъ акцепторъ во всякомъ случаѣ имѣетъ болѣе высокій химическій потенциалъ, чѣмъ первоначальный акцепторъ, онъ такимъ образомъ находится „in statu nascendi“, т. е. онъ можетъ реагировать съ продуктами, съ которыми неподвижный акцепторъ или не реагируетъ, или реагируетъ очень медленно.

Итакъ, ни одинъ изъ трехъ продуктовъ не нуждается болѣе, чѣмъ въ двухъ окислительныхъ ступеняхъ.

3) Изъ опредѣленія, а равно предположенія, что комплексы между акцепторомъ и индукторомъ играютъ опредѣляющую роль въ явленіи, легко усмотрѣть, что во время реакціи невозможно возрожденіе индуктора, т. е. въ типическихъ случаяхъ возможность катализа исключена. Въ такой же степени невозможно увеличенія концентраціи индуктора, такъ что наступленіе самой индукціи немислимо.

4) Отношеніе, которое существуетъ между этимъ классомъ и *токомъ*, легко опредѣлить впередъ. Такъ какъ только природа актора можетъ быть варіирована, какъ угодно, то *токъ* можетъ принимать участіе въ явленіи только, какъ акторъ. Можно, напримѣръ, представить себѣ такіе случаи, когда электролитическое окисленіе продукта ускоряется, благодаря тому, что прибавляютъ второе электролитически легко окисляемое восстановительное средство, которое съ первымъ продуктомъ образуетъ комплексъ. Это ускореніе можно объяснить не только болѣею элект-

тролитической скоростью реакціи, но и усиленіемъ потенціала возстановленія. Къ подобнаго рода заключеніямъ приводятъ разсужденія относительно повышенія движущей силы вслѣдствіе образованія комплекса между продуктами акцептора и индуктора.

E и F. Индукція, независимая отъ специфической природы акцептора или индуктора.

„Korrelation“ при помощи комплексовъ (акторъ, индукторъ) или (акторъ, акцепторъ).

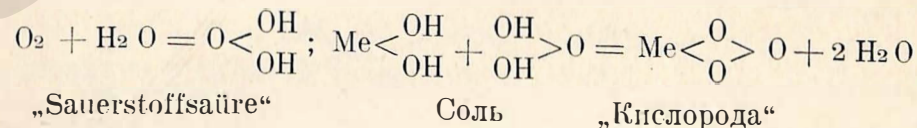
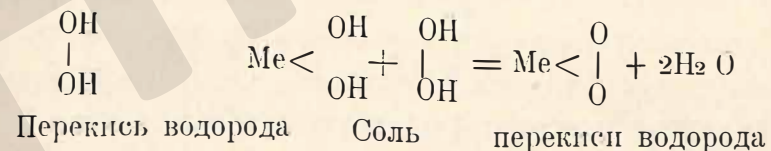
Въ этихъ случаяхъ возникновеніе собственно активнаго промежуточнаго продукта обусловливается предшествующимъ образованіемъ комплекса (акторъ, индукторъ) или (акторъ, акцепторъ). Такъ какъ индукторъ и акцепторъ обнаруживаютъ одинаковый, противоположный актору характеръ относительно участія въ окислительныхъ и возстановительныхъ реакціяхъ, то вышеупомянутые комплексы слѣдуетъ разсматривать, какъ *соединеніе окислительнаго средства съ возстановительнымъ средствомъ*, при чемъ оба участника не измѣняютъ своей первоначальной окислительной ступени. Подобнаго рода комплексы возможны во многихъ случаяхъ: желѣзо-хроматъ, желѣзо-хлоро-водородная кислота и друг. Больше трудностей представляетъ соображеніе, что кислородъ или перекись водорода можно *прибавить къ возстановительному средству*, что, какъ видно, является специальнымъ случаемъ.

Какъ извѣстно, Engler, Bach, Wild, и друг. допускаютъ, что при активированіи кислорода сперва возникаетъ „перекись“, и что образованіе „перекиси“ обусловлено тѣмъ, что кислородъ, какъ „цѣлый молекулъ“ „располагается“ возлѣ самоокисляемаго продукта; возникающая перекись можетъ, такимъ образомъ, разсматриваться, какъ соединеніе актора (кислородъ) съ индукторомъ (самоокисляемый продуктъ).

На первый взглядъ этотъ случай мало отличается отъ случая „А“, гдѣ „Korrelation“ также происходитъ благодаря „перекиси“ индуктора, но имѣется много основаній, по которымъ можно видѣть, что оба явленія должны быть отнесены къ двумъ различнымъ классамъ, и что одно и то же названіе „перекись“

для возникающихъ въ обоихъ случаяхъ промежуточныхъ продуктовъ нецѣлесообразно. Ибо въ то время, какъ въ случаѣ „А“, на примѣръ, при желѣзной соли въ качествѣ индуктора „перекись“ возникаетъ, благодаря *окисленію* желѣзной соли при помощи любого окислительнаго средства, т. е. является *высшей окислительной ступеню*, чѣмъ конечный продуктъ (желѣзная соль),—во второмъ случаѣ—когда акторомъ является кислородъ—пришлось бы имѣть дѣло съ *добавочнымъ продуктомъ* между закисью желѣза и кислородомъ. Это различіе особенно рѣзко подчеркивается Engler-омъ ¹⁾.

Такого рода „комплексы“ легче всего разсматривать, какъ соли перекиси водорода, или кислорода, также какъ окиси водорода—въ качествѣ солей воды. Для перекиси водорода это ясно сразу: для кислорода нужно соли формально выводить изъ гипотетическаго гидрата кислорода „Sauerstoffsäure“. Въ формулахъ это представляется слѣдующимъ образомъ:



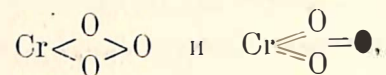
Въ силу такого взгляда надо считать вѣроятнымъ, что привлеченіи кислорода, напр., на бензальдегидъ, сперва благодаря прибавленію акцептора возникаетъ кислородная соль „oxygenid“ орто-бензальдегидъ, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} < \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} > \text{O}$, которое затѣмъ переходитъ въ предположенную Bodländer-омъ ²⁾ и изолированную Bayer-омъ и Villiger-омъ ²⁾ Benzoyl-hydro-peroxyd: $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} < \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} - \text{OH} \end{array}$.

Какъ видно изъ предыдущаго, мыслимы такія „перекиси“, которыя при одинаковомъ элементарномъ аналитическомъ составѣ

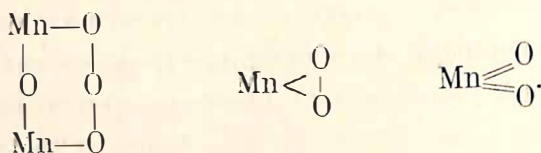
¹⁾ Engler Ber. d. deutsch. chem. ges. t. 30 p. 1669.

²⁾ Bodländer. Bayer et Villiger. Ber. D. D. chem. ges. t. 33 p. 858 1900 г.

доляны имѣть совершенно различныя свойства (конституцію). Такъ, напримѣръ, мыслима „кислородная соль“ (oxygenid) двухвалентнаго хрома, которая *изомерна* съ ангидридомъ хромовой кислоты:



равно какъ, напримѣръ, соль перекиси водорода и кислорода, соль 2-хъ валентнаго марганца можетъ быть изомерна или полимерна водяной соли 4-хъ вал. (vierwertegen) марганца:



То, что авторъ хотѣлъ сказать, станетъ яснымъ, если указать на аналогію, которая существуетъ между вышеупомянутыми случаями и известной изомеріей соединеній Pb_2SO_8 . Эта формула, какъ известно, годится для сульфата четырехвалентнаго свинца, равно какъ для персульфата двухвалентнаго свинца.



Изъ сказаннаго ясно, что возникшія, благодаря окисленію и прибавленію „перекиси“ соединенія должны и при одинаковомъ составѣ быть причислены къ совершенно различнымъ классамъ, и что далѣе, обычное двойное дѣленіе номенклатуры перекиси по всей вѣроятности, будетъ замѣнено тройнымъ дѣленіемъ, такъ какъ во всякомъ случаѣ еще мыслимы, а отчасти известны, „Оxygenid“ (дериватъ кислороднаго гидрата).

Вслѣдствіе существеннаго различія полученныхъ различными способами „перекисей“ одного и того же элемента, послѣднія не должны обладать одинаковымъ составомъ. Въ дѣйствительности Manohot нашелъ, что перекись желѣза, которая возникаетъ при самоокисленіи закиси желѣза съ кислородомъ, обладаетъ составомъ Fe O_2 (или $\text{Fe}_2 \text{O}_4$); напротивъ, при окисленіи же-

лѣзист. іона съ другими окислительными средствами образуется перекись $\text{Fe}_2 \text{O}_5$, такъ какъ при этомъ молекула кислорода, соединяясь съ индукторомъ, образуетъ по Траубе „Голоксидъ“¹⁾ восстановительныхъ средствъ, который можно безъ труда разсматривать, какъ специальный случай общаго класса: „комплексы между окислительными и восстановительными средствами“. Теперь слѣдуетъ обратиться къ главному вопросу: когда и почему такіе комплексы при известныхъ условіяхъ вызываютъ явленія индукціи. Такъ какъ комплексы одновременно содержатъ окислительное и восстановительное средство, то они могутъ подвергнуться интрамолекулярной окислительно-восстановительной реакціи. Тѣмъ не менѣе эти окислительно-восстановительныя реакціи, согласно опыту, могутъ продолжаться очень долго. При этомъ возможны два случая: А) окислительные объемы (Kapazitäten) обѣихъ частей комплекса одинаковы. Затѣмъ оба компонента переходятъ интрамолекулярно въ ихъ окончательныя окислительныя ступени, при чемъ никакое внѣшнее вліяніе не выступаетъ наружу. Гипотетическимъ примѣромъ подобнаго случая перехода могло бы служить превращеніе надсѣрнаго олова (Stannopersulfat) въ сѣрно оловяную соль (Stannisulfat). В) Въ тѣхъ случаяхъ, когда окислительные объемы обѣихъ частей не одинаковы, тогда интрамолекулярная реакція можетъ произойти только при одновременномъ экстрамолекулярномъ окисленіи или восстановленіи, или же должны возникнуть новыя окислительныя или восстановительныя средства, которыя, въ свою очередь, реагируютъ съ акценторомъ. Промежуточные продукты могутъ разсматриваться чисто формально тамъ, гдѣ они не изолированы и по химическимъ причинамъ не способны къ изолированію. Въ качествѣ примѣра проф. Лютеръ беретъ реакцію Tschiel²⁾ ($\text{N H}_3 + \text{HOCl}$ — окислительное средство). Какъ доказано Gross-омъ и Bewan-мъ³⁾

¹⁾ Голоксидъ представляетъ собою продуктъ неполнаго окисленія и въ немъ молекула кислорода присоединена къ тому или иному атому только двумя сред-

ствами $\text{M} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ въ противоположность двуокисямъ $\text{M} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$.

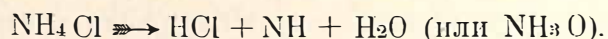
Ver. d. d. ch. ges. t. 20 p. 3345. 1887 г.

²⁾ Lieb. Ann. t. 273 p. 160. 1893 г.

³⁾ Proc. Chem. Soc. t. 22. 1890 г.

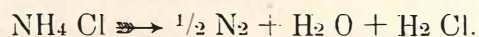
при соединеніи амміака съ гипохлоритомъ, сперва образуется аммоній-гипохлоритъ. Это представляетъ изъ себя соединеніе окислительнаго средства съ восстановительнымъ и можетъ интра-молекулярно реагировать въ различныхъ направленіяхъ:

а) Распаденіе происходитъ согласно равенству.



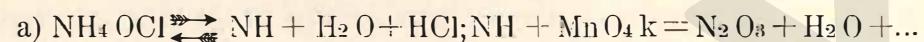
При распаденіи возникаетъ окончательная окислительная ступень индуктора (НОСІ), а именно (НСІ), въ то время, какъ изъ актора (NH₃) возникла высшая окислительная ступень наиболѣе быстрое восстановительное средство (NH или NH₃), которое можетъ восстановить акцепторъ.

б) Распаденіе можетъ происходить согласно равенству:

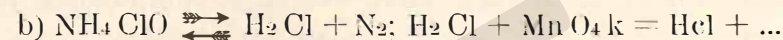


Подобное распаденіе химически невѣроятно, поэтому формулы должны служить иллюстраціей возможной „Koppelung“.

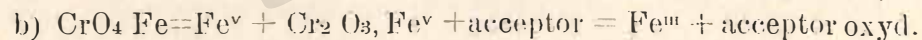
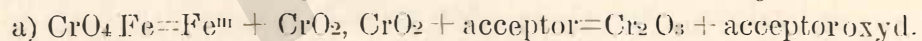
с) Наконецъ, распаденіе комплекса съ потребленіемъ акцептора можно допустить по схемѣ Haber-а „Gekoppelt“.



или также



Здѣсь Mn O₄ K регулируетъ реакцію NH₃ + НОСІ, но одновременно также НОСІ—реакцію Mn O₄ k + NH₃. Имѣется, такимъ образомъ, на лицо случай взаимной индукціи, въ дѣйствительности наблюдаемый въ примѣрѣ этого класса. Эти же самыя разсужденія можно (mutatis mutandis) примѣнить къ такимъ случаямъ, гдѣ акторъ-окислительное средство. Если, напримѣръ, предположить, что при реакціи Fe + Cr O₃ aq + акцепторъ вначалѣ возникаетъ желѣзный хроматъ, который лишь при распаденіи вліяетъ окисляюще, то можно представить себѣ слѣдующіе случаи:



Всѣ эти случаи индукціи, которые обусловлены предшествующимъ образованіемъ комплекса между акторомъ и одной изъ обѣихъ другихъ составныхъ частей, можно косвенно сводить

къ причинамъ, указаннымъ подѣ „А“, „В“ и „Вв“. Кромѣ многочисленныхъ случаевъ активированія кислорода при окисленіи органическихъ соединеній, (при чемъ, сперва возникаетъ перекись) извѣстны также слѣдующіе примѣры, которые можно подвести подѣ ту же схему:

А К Т О Р Ъ	ИНДУКТОРЪ (акцепторъ)	АКЦЕПТОРЪ (индукторъ)	ИЗСЛѢДОВАТЕЛЬ
Кислородъ	Желѣзный іонъ	Мышьякови- стая кислота	Manhot
„	Хромъ-іонъ	„	„
„	Церій іонъ	Іодистый калий	Engler

Характерныя особенности этого класса индукціи не приходится разсматривать детально (explicite), такъ какъ причина „Koppelung“ находится въ зависимости отъ способа восстановленія активной промежуточной ступени, а потому можно отнести къ схемѣ классовъ „А“, „В“ и „Вв“. Все, что было тамъ сказано о возможности частичнаго повышенія потенциала, относительно участія электрическаго тока, равно какъ и возможности катализа или самоиндукціи, относится (mutatis mutandis) также и къ индукціямъ классовъ E и F.

Особенности классовъ D и EF могутъ быть охарактеризованы въ слѣдующей таблицѣ:

D.	E. F.
Акторъ неспецифическій	Индукторъ и акцепторъ неспециф.
1) Комплексы (акцепторъ+индукторъ).	Комплексы (акторъ+индукт.).
2) Всѣ эти составныя части должны имѣть только три или двѣ окислительныхъ ступени.	Одна изъ составныхъ частей должна имѣть три окислительныхъ ступени.
3) Повышеніе движущей силы во время индукціи возможно для обонхъ классовъ.	

- | | |
|--|---|
| 4) Переходъ къ катализу исключень. | Переходъ къ катализу возможенъ. |
| 5) Переходъ къ самоиндукціи исключень. | Переходъ къ самоиндукціи возможенъ. |
| 6) Токъ въ качествѣ актора возможенъ. | Токъ возможенъ въ качествѣ акцептора или индуктора. |
- 7) Повышеніе электромоторной силы во время „Korrelung“ для обонхъ классовъ возможно.

Проф. Лютеръ изъ этой классической работы дѣлаетъ такой общій выводъ:

Если разсмотрѣть все вышесказанное, то станетъ ясною трудность дать систематику процессовъ „Korrelung“. Избранный методъ основанъ на чисто внѣшнемъ принципѣ дѣленія зависимости индукціи отъ трехъ составныхъ частей. Методъ этотъ, правда, указываетъ классы, типическіе представители которыхъ различаются различными особенностями „Korrelung“, тѣмъ не менѣе всюду существуютъ переходы и неувѣренность въ принадлежности къ тому или иному классу, потому что, какъ не разъ подчеркивалось въ текстѣ, по всей вѣроятности, очень часто одновременно вліяютъ нѣсколько индукціонныхъ причинъ, а съ другой стороны, во многихъ случаяхъ причина индукціи можетъ быть только тогда отыскана, когда путемъ ряда изслѣдованій извѣстно будетъ, какіе продукты играютъ специфическую роль въ явленіи. Но въ этомъ отношеніи очень много еще надо ожидать отъ будущаго, такъ какъ количество извѣстныхъ и въ особенности изслѣдованныхъ случаевъ еще не велико. Именно въ данной области предложенная систематика, несмотря на свой временный характеръ, можетъ оказаться полезной, такъ какъ она выдвигаетъ тотъ основной принципъ, который важенъ главнымъ образомъ для притока новаго теоретически цѣннаго матеріала: *систематическая вариация трехъ составныхъ частей*. Другими словами, если нужно найти новые случаи индукцій, или если надо объяснить данную индукцію, т. е. классифицировать ее, то можно исходить изъ извѣстнаго явленія и систематически послѣдовательно замѣнять одиѣ составныя части другими.

Другой путь для того, чтобы отыскать новыя индукціонныя явленія, указанъ въ замѣчаніяхъ относительно причинъ „Korrelung“: всюду, гдѣ продуктъ имѣетъ три или больше окислительныхъ ступени, всюду, гдѣ извѣстны или вѣроятны „комплексы“ между продуктами съ нѣсколькими окислительными степенями, всюду тамъ нужно искать окислительно-восстановительную реакцію. Наконецъ, третій путь указанъ въ введеніи: когда экспериментально найденный порядокъ окислительно-восстановительной реакціи не согласуется съ теоретическимъ порядкомъ, вытекающимъ по Гульдбергу, Вааге и Вантъ-Гофу изъ количества начальныхъ продуктовъ, то нужно предположить возникновеніе промежуточныхъ продуктовъ, которые при извѣстныхъ обстоятельствахъ могутъ дать поводъ къ „Korrelung“. Это послѣднее замѣчаніе показываетъ, что изученіе индукціи, какъ и вообще одновременныхъ реакцій, наряду съ изученіемъ порядка реакціи, чрезвычайно важно для уясненія такъ называемаго „механизма“ химическихъ процессовъ въ особенности катализированныхъ. Это относится не только къ окислительно-восстановительному процессу реакціи, а является общимъ правиломъ. Но несомнѣнно, важнѣйшей задачей химической кинетики является познаніе механизма химическихъ реакцій такъ какъ послѣ того, какъ соберется большой надежный матеріалъ по данному вопросу, можно будетъ приступить къ разрѣшенію двухъ основныхъ вопросовъ химической кинетики: зависимость скорости реакціи отъ специфической природы продуктовъ, т. е. „Пассивныхъ сопротивленій“, и зависимость скорости реакціи отъ различія потенциала, т. е. „Движущей силы“.

Отмѣченныя явленія, изученныя проф. Лютеромъ и Шиловымъ, интересны сами по себѣ, но они еще имѣютъ значеніе и въ томъ отношеніи, что основательное знакомство съ ними можетъ облегчить созданіе общей теоріи, объединяющей въ одно цѣлое всѣ явленія химическаго катализа. Въ данный моментъ для объясненія каталитическаго дѣйствія химическихъ факторовъ (какъ, на примѣръ: металлы, металлическія окиси, органическія и минеральныя соли и т. д.) большинствомъ химиковъ принята такъ называемая „Теорія перекусей“.

По Engler-у ¹⁾ и Bach-у ²⁾ при самоокисленіи легко скисляющихся тѣлъ образуются перекиси типа:



легко отдающія, подобно перекиси водорода, одинъ атомъ кислорода.

Эту теорію перекисей подробно развиваетъ Manchot ³⁾ въ нѣсколькихъ статьяхъ въ нижеприведенномъ порядкѣ: Изъ всѣхъ теорій, говоритъ онъ, направленныхъ къ объясненію вліянія окисленія свободного кислорода, только одна можетъ быть признана удовлетворительной, а именно: **теорія переокисленія**, данная и экспериментально обоснованная Бахомъ и Энглеромъ въ 1897 году независимо другъ отъ друга; первымъ—при помощи качественныхъ опытовъ, вторымъ—новыми, тщательными, количественными и качественными наблюденіями.

Въ концѣ 1901 года Энглеръ и Wohler ⁴⁾ еще разъ изложили эту теорію нагляднымъ способомъ и попытались при этомъ распространить ее и на другіе окислительные процессы, на примѣръ, на вліяніе перекиси водорода. Нѣсколько раньше Маншо опубликовалъ свою экспериментальную работу, которая исходила изъ той же мысли, т. е. что, если дѣйствительно перекиси возникаютъ подъ вліяніемъ газообразнаго кислорода, то онѣ должны возникать подъ вліяніемъ и другихъ окислительныхъ средствъ. Эта мысль подтвердилась при изученіи свойствъ закиси желѣза въ присутствіи перекиси водорода ($\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}_2$). Въ этомъ направленіи авторъ вмѣстѣ съ Вильгельмсомъ ⁵⁾ работалъ дальше и пришелъ къ слѣдующему заключенію: вообще, благодаря вліянію окислительныхъ средствъ на желѣзистыя соединенія, сперва возникаетъ перекись. Отсюда легко обобщить этотъ выводъ, и тогда получается два очень важныхъ фактора:

¹⁾ Engler. Berichte d. d. chem. Ges. t. 30 p. 1669. 1895 г.

²⁾ Bach. Compt. Rend. t. 124 p. 951. 1897 г.

³⁾ Manchot. Lieb. Ann. t. 325 p. 93. 1902 г.

„ Zeitsch. f. Anorg. chim. t. 27 p. 431.

„ Berichte t. 34 p. 2479. 1901 г.

⁴⁾ Wöhler Zeitsch. f. anorg. ch. t. 20 p. 1. 1901 г.

⁵⁾ Wilhelms Ber. d. d. ch. Ges. t. 34 p. 2479. 1901 г.

1) Такъ какъ вліяніе самыхъ различныхъ окислительныхъ средствъ на поддающееся окисленію соединеніе сопровождается такими явленіями, которыя качественно стоятъ очень близко къ тѣмъ, которыя наблюдаются при окисленіи воздуха, а количественно наблюдается различіе только относительно количества потребленныхъ *эквивалентовъ* кислорода, то падаютъ сами собою всѣ теоріи, которыя включаютъ въ себя специальное объясненіе *автоперекиси*, т. е. не могутъ быть перенесены на другіе окислительные процессы. Отсюда само собою слѣдуетъ дальше, что *нѣтъ необходимости активированія свободного кислорода*, т. е. образованіе перекиси всегда приписывать *окисленію цѣлыхъ молекулъ кислорода*, какъ это до сихъ поръ дѣлали Бахъ и Энглеръ.

2) Manchot приходитъ несомнѣнно въ общихъ чертахъ въ полномъ согласіи съ Энглеромъ къ общей теоріи окислительныхъ процессовъ, которая цѣликомъ содержится въ слѣдующемъ положеніи: „*Во всѣхъ окислительныхъ процессахъ возникаетъ первичная окись, которая имѣетъ характеръ перекиси*“.

Дальнѣйшая судьба этой первичной окиси въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ обуславливается специальнымъ отношеніемъ. Случай, когда ощутимый конечный продуктъ идентиченъ съ первичной окисью, повидимому, рѣдокъ. Но въ послѣднее время его не разъ наблюдали въ органическихъ соединеніяхъ слѣдующіе ученые: Bayer и Williger ¹⁾, Engler, Weisberg и Frankenstein ²⁾ и Wolfenstein ³⁾.

Далѣе слѣдуетъ отмѣтить сжиганіе водорода, которое сперва даетъ перекись водорода, а не воду, какъ въ пламени, по изслѣдованію Traube ⁴⁾, такъ и на катодѣ, по изслѣдованіямъ Traube и Richardze ⁵⁾. Къ этому примыкаетъ изученная авторомъ и Герцогомъ ⁶⁾ *автоокисидация* цианистаго кобальта, при которой получающійся водородъ въ моментъ выдѣленія (in statu nascendi)

¹⁾ Ber. d. d. ch. gs. t. 33 p. 1090, 1900 г.

²⁾ Ber. d. d. t. 34 p. 2933, 1901 г.

³⁾ Ber. d. d. t. 34 p. 12, 1901 г.

⁴⁾ Ber. d. d. ch. ges. t. 26 p. 1473, 1893 г.

⁵⁾ Zeitsch. f. Phys. ch. t. 20 p. 145, 1887 г.

⁶⁾ Zeitsch. f. anorg. ch. t. 27 p. 397.

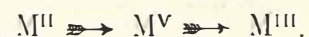
при помощи газообразного кислорода превращается въ перекись водорода ($H_2 O_2$), между тѣмъ какъ въ то же время при помощи конкурирующей, но гораздо болѣе продолжительной реакціи, часть ціанистаго кобальта переокисляется непосредственно. По мнѣнію Маншо аналогично должна протекать *автоокисдація* металловъ Zn и Sn.

Изъ неорганическихъ соединений слѣдуетъ дальше упомянуть возникающую, благодаря окисленію воздуха, перекисную степень Се Оз. Въ неорганическихъ соединенияхъ чаще встрѣчаются случаи, когда первичный продуктъ окисленія разлагается прежде, чѣмъ удастся его получить, при этомъ онъ отдаетъ кислородъ, или прямо какъ газъ, или въ соединеніи съ другимъ. (акцепторомъ по Engler-у), которые имѣются въ наличности. Такой акцепторъ можетъ быть и само-окисляемымъ соединеніемъ съ его еще не окисленной частью— „*самоакцепторъ*“. Раскрытие послѣдняго рода *вторичныхъ реакцій* важно главнымъ образомъ для познанія процессовъ, и необходимо при этомъ обратитъ вниманіе, чтобы вторичныя реакціи могли имѣть другую часто большую скорость, чѣмъ первичныя.

Болѣе подробно Manchot разсматриваетъ *образование первичной окиси и ея разложеніе въ конечный продуктъ*. По Manchot: *первичная перекись непосредственно образуется изъ реагирующей окислительной степени*, при этомъ *промежуточные степени минуются*. Произведенные авторомъ и его учениками опыты относительно желѣзистыхъ соединений при помощи газообразного кислорода (O_2), перекиси водорода ($H_2 O_2$) и въ особенности при помощи хромовой кислоты ($Cr O_3 Aq$), показываютъ это самымъ нагляднымъ образомъ: Далѣе Job наблюдалъ при окисленіи кислородомъ воздуха *церокарбоната* образование соли Se^{VI} шестого достоинства. Эта соль не получалась, когда исходили изъ Se^{IV} . Такимъ образомъ степень Se^{VI} образуется прямо изъ Se^{III} . Если стало быть, изъ M^{II} до M^{VI} нѣтъ средней окислительной степени металла, смотря по его достоинству, то, напримѣръ, для закиси желѣза въ присутствіи газообразного кислорода получается:



а для закиси желѣза въ присутствіи хромовой кислоты, или перекиси водорода, получается:



Естественно, это только спеціальныи случай, что въ желѣзѣ конечная ощутимая степень окиси лежитъ выше, чѣмъ начальная степень; такъ, мыслимо много различныхъ возможностей: конечная степень можетъ быть идентична съ начальной ступенью (напр. перекись желѣза—перекись водорода), или лежитъ подъ ней, т. е. разложеніе первичной окиси ведетъ къ той ступени, которая при данныхъ условіяхъ устойчива, и при этомъ промежуточные ступени минуются, или очень быстро протекаютъ, такъ какъ онѣ при данныхъ условіяхъ опыта не могутъ существовать. Отсюда понятно возстановленіе PbO_2 или $Mn O_2$ при помощи $H_2 O_2$ при наличности кислоты, при этомъ получается слѣдующая картина реакціи:



Въ то время какъ Manchot пришелъ къ этому выводу, который имѣетъ силу *для всякаго вліянія окислительныхъ средствъ*, на основаніи своихъ опытовъ съ желѣзомъ, Бахъ спустя нѣкоторое время послѣ этого развилъ тотъ же взглядъ для спеціальнаго случая съ $H_2 O_2$. Для того, чтобы разъяснить ея каталитическое разложеніе въ присутствіи PbO_2 , онъ пытался разрѣшить свою гипотезу при помощи опытовъ надъ вліяніемъ хромовой кислоты на перекись водорода. При этомъ надо замѣтить, что воззрѣніе Manchot въ сравненіи съ воззрѣніями Баха болѣе общаго характера. Достояно упоминанія еще то, что получившійся изъ разложенія продуктъ можетъ быть и металломъ. Примѣромъ можетъ служить каталитическое разложеніе перекиси водорода посредствомъ платины. Взглядъ Manchot на этотъ каталізъ отличается отъ взглядовъ Traube и Bredig-a ¹⁾, къ которому примыкаетъ, повидимому, также Engler и Wöhler. По Bredig-у каталізъ перекиси водорода черезъ платину основанъ на окисленіи въ окись платины, которая затѣмъ, благодаря дальнѣйшему вліянію перекиси водорода ($H_2 O_2$), возстановляется въ то время,

¹⁾ Zeitsch. f. Phys. Chem. t. 37 p. 5.

Ann. ch. Ph. t. 20 p. 253 1900 г.

какъ, согласно предыдущему, слѣдовало бы предполагать лишь окисленіе платины и разложеніе перекиси платины.

„На это, говоритъ Маншо, могутъ возразить, что вліяніе H_2O_2 на PbO_2 , между прочимъ, надо объяснить извѣстной восстановительной способностью перекиси водорода“. На это Маншо отвѣчаетъ такъ: „перекись водорода—не восстановительное средство, а лишь окислительное. Пусть этотъ взглядъ называютъ, говоритъ онъ, чисто субъективнымъ, но все таки легко показать, что онъ имѣетъ *по крайней мѣрѣ равныя права на существованіе, какъ и теорія о двойной химической природѣ перекиси водорода*, такъ какъ послѣдняя во многихъ отношеніяхъ уязвима“.

По мнѣнію Woltzein-а, поддерживаемаго Traube и имѣющаго также сторонника въ лицѣ Bayer-а ¹⁾—по крайней мѣрѣ до того какъ онъ призналъ 4-хъ валентность кислорода,— H_2O_2 должна быть реагирующимъ восстановительнымъ средствомъ съ двумя атомами водорода. На самомъ, дѣлѣ реакціи, которыя должны быть *истолкованы* въ такомъ смыслѣ, до сихъ поръ еще *не извѣстны*. Такъ, у многочисленныхъ органическихъ соединений, надъ которыми работали вышеупомянутые Bayer, Villiger, Wolfenstein и Bamberger съ H_2O_2 никогда еще не наблюдалось накопленіе водорода, какъ это слѣдовало бы ожидать отъ 2-хъ атомовъ реагирующаго водорода (восстановительнаго средства), а лишь постоянно имѣло мѣсто прибавленіе кислорода. Кромѣ того, всѣ реакціи H_2O_2 , въ которыхъ наблюдалась дѣятельность 2-хъ атомовъ кислорода, можно съ большимъ правомъ объяснить содержаніемъ активнаго атома кислорода.

Перекись водорода на низшія окиси марганца дѣйствуетъ иначе, чѣмъ на окиси желѣза, а именно: при одномъ металлѣ обнаруживаетъ высшую ступень окисленія, чѣмъ при другомъ (MnO_3 или Fe_2O_5), но это *никакъ не означаетъ*, что это явленіе *принципіально* различное, т. е. H_2O_2 при марганцѣ восстанавливающаго, при желѣзѣ—окисляющаго свойства. Въ дѣй-

¹⁾ Ber. d. d. chem. ges. t. 33 p. 2445. 1900 г.

ствительности всѣ реакціи H_2O_2 по меньшей мѣрѣ также легко можно свести къ окисляющему, какъ и къ восстанавливающему вліянію.

Для перекиси свинца и перекиси марганца это уже указано выше.

Вліяніе на красную кровяную соль не есть гладкое *возстановленіе*, а обнаруживаніе своеобразнаго непостоянства.

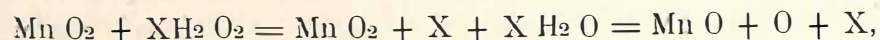
Относительно перманганата и перекиси водорода происходитъ споръ между Bayer-омъ и Wash-омъ, изъ которыхъ по слѣдній настаиваетъ на возникновеніи H_2O_4 . Споръ этотъ для настоящаго вопроса не столько важенъ, насколько важно отношеніе H_2O_2 и MnO_4K другъ къ другу, какъ двухъ различныхъ, сильныхъ окислительныхъ средствъ. Окисленіе перманганата при помощи H_2O_2 , съ другой стороны, не совсѣмъ вѣроятно. Но для превращенія раствора разбавленнаго перманганата нужно принять во вниманіе еще и третье объясненіе. Какъ извѣстно, чистая H_2O_2 на свѣже-приготовленный перманганатъ дѣйствуетъ не сразу: обезкрашиваніе раствора MnO_4K происходитъ лишь спустя нѣкоторое время, но если реакція началась, то она быстро идетъ дальше безъ всякаго замедленія; за то, когда берутъ давній растворъ перманганата, тогда съ самаго начала прибавляютъ серно-кислый марганецъ (SO_4Mn). Случай, такимъ образомъ, аналогиченъ съ тѣмъ, который имѣетъ мѣсто при титрованіи цавелевой кислоты. H_2O_2 здѣсь не вступаетъ въ реакцію съ MnO_4K , а съ перекисью марганца, которая образуется благодаря вліянію MnO_4K на $MnSO_4$. Это объясненіе опирается слѣдовательно на извѣстныя работы Wolhard-а ¹⁾ и Zimmerman-а ²⁾. *Традиціонный взглядъ, что H_2O_2 одновременно и окислительное и восстановительное средство, по мнѣнію Маншо, непостояненъ*. Ближе къ высказанному здѣсь воззрѣнію стоитъ взглядъ Schönbein-а ³⁾ по которому свободно образующіеся кислородъ долженъ возникать наполовину изъ H_2O_2 , на половину изъ PbO_2 и т. д. Взглядъ этотъ предполагаетъ, правда, чрезвычайно

¹⁾ Ann. de chimie et Pharm. t. 198 p. 337.

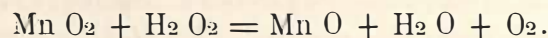
²⁾ Ann. de chimie et Pharm. t. 213 p. 302, 1882 г.

³⁾ Pogg. Ann. t. 105 p. 258, 1858 г.

короткое скопление H_2O_2 въ соответствующей перекиси. Тѣмъ не менѣе, противъ этого приходится поднять принципиальное возраженіе, что взглядъ этотъ, какъ и взглядъ Weltzein и Traube a priori устанавливаетъ количественныя превращенія, которыя могутъ быть изслѣдованы лишь экспериментальнымъ путемъ каждый разъ отдѣльно. Если Шенбейновская теорія и защищаемая Manchot теорія перекиси для специальныхъ случаевъ, вродѣ PbO_2 и т. д., ведутъ къ одному и тому же превращенію, то это совпаденіе лишь случайнаго свойства. Если, на примѣръ, MnO_2 окисляется въ высшую окись, которая затѣмъ распадается на конечный продуктъ MnO , то, согласно теоріи перекиси, получается слѣдующая формула:



Отсюда, на примѣръ, при $\text{X} = 1/2$ слѣдуетъ, что $1/2\text{O}$ дѣлаются свободными, между тѣмъ какъ по Weltzein, Traube и Shonbein a priori-получается слѣдующее равенство:



Въ дѣйствительности, какъ упомянуто выше, превращеніе CrO_3 съ H_2O_2 не совпадаетъ съ формулированнымъ, согласно Шенбейну, равенствомъ. Могутъ возразить, что согласно этимъ воззрѣніямъ, для многихъ элементовъ должны быть предположены окислительныя ступени, которыя еще не извѣстны; на это Маншо говоритъ утвердительно и онъ именно дѣлаетъ такое заключеніе: *способность элементовъ образовывать перекиси несомнѣнно гораздо больше, чѣмъ это показываютъ до сего времени изученныя окиси металловъ.* Экспериментальное изслѣдованіе въ этомъ направленіи системы Маншо считаетъ важной задачей неограниченной химіи; выполненіе этого изслѣдованія, которое требуетъ, конечно, вспомогательныхъ средствъ для продолжительнаго оперированія при крайнихъ температурахъ, несомнѣнно значительно *подвинуло бы впередъ наши знанія о сущности валентности*, такъ какъ несомнѣнно *перекиси не суть первичные продукты вліянія окислительнаго средства на соединеніе*: образованію этихъ окислительныхъ ступеней должно предшествовать скопленіе реагирующихъ частицъ другъ

возлѣ друга. Эти продукты скопленія, когда есть окислитель O_2 или H_2O_2 , часто трудно отличить отъ высшихъ „окисей“. Сюда по мнѣнію Маншо принадлежитъ, на примѣръ, окисленіе бѣлаго индиго, оксиантраноля и другихъ. Но при нѣкоторыхъ другихъ окислителяхъ это различіе выступаетъ рѣзче. Надежда на то, что можно изолировать первичные продукты скопленія, въ общемъ не велика. Тѣмъ не менѣе, надо стремиться къ тому, чтобы доказать ея возникновеніе, хотя бы и продолжительность ея существованія была бы очень коротка. При этомъ, конечно, нельзя будетъ удовлетвориться существующей схемой валентности, а придется прибѣгнуть къ воззрѣніямъ, развитымъ Вернеромъ¹⁾, *согласно которымъ окисленіе можетъ быть также осуществлено при помощи комплекса.*

Послѣднее соображеніе можно также наложить и въ обратномъ порядкѣ, т. е. вышенприведенную теорію перекиси выводить прямо изъ представленія о томъ, какъ возникаетъ реакція. Такія воззрѣнія уже давно высказалъ Кекулэ²⁾, и они съ успѣхомъ примѣняются съ давнихъ поръ въ области органической химіи, воззрѣнія, что реакціи всегда состоятъ въ первичномъ скопленіи. Въ настоящее время они имѣютъ горячихъ сторонниковъ въ лицѣ Nef³⁾ и Michael-я⁴⁾. „Для того, чтобы имѣть дѣйствительное понятіе о механизмѣ реакціи, говоритъ Маншо: необходимо изучить первичные процессы скопленія“.

Однако Маншо подчеркиваетъ, что главное достоинство этой теоріи въ томъ, что она даетъ толчекъ экспериментальному изслѣдованію и вмѣстѣ съ тѣмъ не опережаетъ результатовъ послѣдняго, а наоборотъ сама примѣняется къ нимъ. „Если же когда нибудь, добавляетъ Маншо: будетъ доказано, что это не такъ, то эту теорію придется сдать въ архивъ“.

Открытый Manchot-омъ фактъ, что закись желѣза при окисленіи посредствомъ газообразнаго кислорода потребляетъ *два эквивалента* кислорода, а не одинъ, какъ думали до сихъ поръ,

1) Zeitsh. f. anorg. chemi. t. 3 p. 328.

2) Кекулэ Ann. t. 131 p. 28, 1864 г.

3) Nef. Lieb. ann. t. 298 p. 280, 1897 г.

4) Michael Ber. D. Deutsch. ch. ges. t. 34 p. 4028, 1901 г.

далъ поводъ къ экспериментальному изслѣдованію въ двухъ слѣдующихъ направленіяхъ: 1) сначала онъ сдѣлалъ такое чисто химическое предположеніе, что вышеуказанное большое потребленіе кислорода обусловливается первичнымъ возникновеніемъ перекиси FeO_2 . Далѣе, и другіе окислители должны потреблять болѣе, чѣмъ одинъ эквивалентъ кислорода, и тогда получается слѣдующая экспериментальная задача: сколько кислорода потребляетъ закись желѣза подѣ влияніемъ различныхъ окислительныхъ средствъ.

2) Такъ какъ ступень Fe^{IV} лежитъ надъ ступеню Fe^{III} , напрашивается вопросъ, не окисляются ли, вообще говоря, еще выше-желѣзистыя соединенія при помощи окислителей. Приходится, слѣдовательно, изслѣдовать также отношеніе желѣзныхъ соединеній къ окисляющимъ средствамъ.

I. Окисленіе желѣзныхъ соединеній.

Общій принципъ вообще заключается въ томъ, что даютъ возможность происходить окисленію въ присутствіи акцептора, т. е. такого соединенія, на которое переносится перекись кислорода. Въ качествѣ такихъ акцепторовъ могутъ функционировать очень многіе продукты; для количественнаго изслѣдованія годны однако только такіе, которые быстро реагируютъ съ перекисью желѣза, что именно и долженъ показать экспериментъ для того, чтобы возстановленіе перекиси произошло по возможности *только* при помощи акцептора и было предупреждено разръженіе газообразнаго кислорода или перенесеніе его на другія соединенія, а въ особенности на непотребленную закись желѣза. Это достигается при помощи большой концентраціи акцептора. Для практическаго использованія акцептора необходимо, чтобы онъ реагировалъ съ окислителемъ медленно и непосредственно.

а) Окисленіе посредствомъ хромовой кислоты.

Для этого случая самымъ подходящимъ акцепторомъ является — іодистый водородъ, такъ какъ легко приготовить растворъ изъ

$CrO_4H_2 + H_2$, въ которомъ происходитъ лишь очень медленное превращеніе. Если къ такой смѣси прибавить немного закиси желѣза, какъ на то указалъ Шенбейнъ ¹⁾, то освобождается большое количество іода.

Для того, чтобы узнать, существуетъ ли простое эквивалентное отношеніе между іодомъ, желѣзомъ и хромовой кислотой, согласно изслѣдованіямъ Seuberte и Henké ²⁾, Manchot нашелъ слѣдующую систему годной для изслѣдованія:

- 1) Ледяная вода 2500 куб. сант.
- 2) M/1 Сѣрная кислота 50,0 „ „ (98,0 въ литрѣ воды)
- 3) N/5 Іодистый калий 24,0 „ „
- 4) N/10 Калий бихроматъ . 30,0 „ „ (10,8 въ литрѣ воды).

(При этомъ добавляетъ авторъ, что при постоянномъ цѣломъ объемѣ соотношенія участвующихъ въ реакціи продуктовъ, одни продукты могутъ быть варіированы въ широкихъ границахъ, напримѣръ, вмѣсто 24,0 іодистаго калия можно взять 50,0 и т. д.). Къ этой смѣси при сильномъ помѣшываніи жидкости добавлялось отъ 10-ти до 15-ти куб. сант. N/10 раствора SO_4Fe и по прошествіи $1\frac{1}{2}$ — 2 минутъ освободившійся іодъ титровали N/10 $S_2O_3Na_2$, при чемъ на то количество іода, которое выдѣлялось побочной реакціей во время опыта, не обращалось вниманія, такъ какъ оно по мнѣнію Маншо равнялось около 0,1 куб. сант. N/10 раствора $S_2O_3Na_2$.

Все употребленные растворы этой системы были приблизительно N/10 и относились къ $\frac{1}{2}$ O. Одному эквиваленту кислорода соответствовали при опытѣ № 1,

$(SO_4)_2 Fe (NH_4)_2$	MnO_4K	$K_2Cr_2O_7$	$S_2O_3Na_2$
10,0	9,18	9,62	9,67

а сѣрной кислоты содержалось одинъ молекулъ въ литрѣ.

¹⁾ Journ F. Pract. chemie t. 75 p. 108. 1859 г.

²⁾ Zeitsch. f. angew. chem. p. 1147. 1900 г.

далъ поводъ къ экспериментальному изслѣдованію въ двухъ слѣдующихъ направленіяхъ: 1) сначала онъ сдѣлалъ такое чисто химическое предположеніе, что вышеуказанное большое потребленіе кислорода обусловливается первичнымъ возникновеніемъ перекиси FeO₂. Далѣе, и другіе окислители должны потреблять болѣе, чѣмъ одинъ эквивалентъ кислорода, и тогда получается слѣдующая экспериментальная задача: сколько кислорода потребляетъ закисъ желѣза подѣ влияніемъ различныхъ окислительныхъ средствъ.

2) Такъ какъ ступень Fe^{IV} лежитъ надъ ступеню Fe^{III}, спрашивается вопросъ, не окисляются ли, вообще говоря, еще выше-желѣзистыя соединенія при помощи окислителей. Приходится, слѣдовательно, изслѣдовать также отношеніе желѣзныхъ соединеній къ окисляющимъ средствамъ.

I. Окисленіе желѣзныхъ соединеній.

Общій принципъ вообще заключается въ томъ, что даютъ возможность происходить окисленію въ присутствіи акцептора, т. е. такого соединенія, на которое переносится перекись кислорода. Въ качествѣ такихъ акцепторовъ могутъ функционировать очень многіе продукты; для количественнаго изслѣдованія годны однако только такіе, которые быстро реагируютъ съ перекисью желѣза, что именно и долженъ показать экспериментъ для того, чтобы возстановленіе перекиси произошло по возможности *только* при помощи акцептора и было предупреждено разръженіе газообразнаго кислорода или перенесеніе его на другія соединенія, а въ особенности на непотребленную закисъ желѣза. Это достигается при помощи большой концентраціи акцептора. Для практическаго использованія акцептора необходимо, чтобы онъ реагировалъ съ окислителемъ медленно и непосредственно.

а) Окисленіе посредствомъ хромовой кислоты.

Для этого случая самымъ подходящимъ акцепторомъ является — іодистый водородъ, такъ какъ легко приготовить растворъ изъ

CrO₄H₂ + H₂, въ которомъ происходитъ лишь очень медленное превращеніе. Если къ такой смѣси прибавить немного закиси желѣза, какъ на то указалъ Шенбейнъ ¹⁾, то освобождается большое количество іода.

Для того, чтобы узнать, существуетъ ли простое эквивалентное отношеніе между іодомъ, желѣзомъ и хромовой кислотой, согласно изслѣдованіямъ Senberte и Henké ²⁾, Manchot нашелъ слѣдующую систему годной для изслѣдованія:

- 1) Ледяная вода 2500 куб. сант.
- 2) N/1 Сѣрная кислота 50,0 „ „ (98,0 въ литрѣ воды)
- 3) N/5 Іодистый калий 24,0 „ „
- 4) N/10 Калий бихроматъ 30,0 „ „ (10,8 въ литрѣ воды).

(При этомъ добавляетъ авторъ, что при постоянномъ цѣломъ объемѣ соотношенія участвующихъ въ реакціи продуктовъ, одни продукты могутъ быть варіированы въ широкихъ границахъ, напримѣръ, вмѣсто 24,0 іодистаго калия можно взять 50,0 и т. д.). Къ этой смѣси при сильномъ помѣшываніи жидкости добавлялось отъ 10-ти до 15-ти куб. сант. N/10 раствора SO₄Fe и по прошествіи 1½ — 2 минутъ освободившійся іодъ титровали N/10 S₂O₃Na₂, при чемъ на то количество іода, которое выдѣлялось побочной реакціей во время опыта, не обращалось вниманія, такъ какъ оно по мнѣнію Маншо равнялось около 0,1 куб. сант. N/10 раствора S₂O₃Na₂.

Все употребленные растворы этой системы были приблизительно N/10 и относились къ ½ O. Одному эквиваленту кислорода соответствовали при опытѣ № 1,

(SO ₄) ₂ Fe (NH ₄) ₂	Mn O ₄ K	K ₂ Cr ₂ O ₇	S ₂ O ₃ Na ₂
10,0	9,18	9,62	9,67

а сѣрной кислоты содержалось одинъ молекулъ въ литрѣ.

¹⁾ Journ. F. Pract. chem. t. 75 p. 108. 1859 г.

²⁾ Zeitsch. f. angew. chem. p. 1147. 1900 г.

ТАБЛИЦА № 1.

Опыт №	Лед. вода	Температура	Кислота	Йодистый калий	K ₂ Cr ₂ O ₇	Fe ^{II}	Количество израсх. S ₂ O ₃ Na ₂	
							Найдено	Должно было по расчету для 2-х эквивалент.
1	2500,0	0,6 ⁰	50,0	24,0	29,0	10,0	17,6	19,34
2	—	—	—	—	39,0	—	17,7	19,34
3	—	0,2 ⁰	100,0	45,0	30,0	—	18,33	—
4	—	0,2 ⁰	50,0	—	—	—	17,8	—
5	—	—	—	—	—	—	18,16	19,34
6	2500,0	0,2 ⁰	50,0	45,0	30,0	10,0	18,1	19,34
7	3750,0	—	75,0	67,5	45,0	15,0	27,0	29,0
В. Опыты произведены съ соляной кислотою (M/1 въ литрѣ).								
8	2500	0,2 ⁰	50,0	45,0	30,0	10,0	18,35	19,34
9	—	—	100,0	—	—	—	18,63	—

Въ слѣдующемъ опытѣ № 10 одному эквиваленту кислорода соответствует Моровской соли—10,0, перманганата 8,9, Би-хромата (1/4) 3,85, тиосульфата 8,9.

Опыт №10	Лед. вода	Температура	M/1 SO ₄ H ₂	N/5 KJ	K ₂ Cr ₂ O ₇	Fe ^{II}	Колич. израсход. S ₂ O ₃ Na ₂ N/10	
							Найдено	Высчит. для 2-х эквив.
—	2500,0	0,2 ⁰	50,0	45,0	15,0	10,0	17,4	17,8

Опыты показываютъ, что на одно Fe освобождаются два эквивалента іода, которые расходуетъ на себя закись желѣза, т. е. три эквивалента кислорода. Это количество не зависитъ отъ концентраціи хромовой кислоты, отъ которой при всѣхъ опытахъ оставался остатокъ (въ особенности при № 2 и № 10). По маленькимъ колебаніямъ расходования S₂O₃Na₂ можно обнаружить вторичное вліяніе перекиси желѣза на желѣзное соединеніе, такъ какъ невозможно постоянно и въ точности равномерно давать притекать желѣзистой соли. Если же дать притечь хромовой кислотѣ, такъ что послѣдняя окажется въ избыткѣ, то освобождается гораздо меньше іода на одно окисленное Fe^{II}, что доказываетъ между прочимъ то, что вышеупомянутая реакція въ дѣйствительности имѣетъ мѣсто.

Первичная перекись желѣза несомнѣнно лежитъ не выше, чѣмъ Fe₂O₃, такъ какъ *значительное* увеличеніе акцентора имѣетъ слѣдствіемъ лишь *незначительное* увеличеніе расходования тиосульфата; оно всегда нѣсколько ниже того, которое рассчитано для двухъ эквивалентовъ кислорода. Это также говорить за ступень Fe₂O₃. Такъ какъ, согласно прежнимъ опытамъ съ акценторомъ, автору не удавалось совершенно устранить ту вторичную реакцію, которая происходила между перекисью желѣза и окисью, поэтому, по его мнѣнію, то число имѣетъ наибольшее вѣроятіе для ступени первичной окиси, къ которой по возможности, приближаются *снизу*.

Особеннаго вниманія, по мнѣнію Маншо, заслуживаетъ еще слѣдующее: *перекись Fe₂O₃ возникаетъ прямо изъ железист. ступени такимъ образомъ, что дѣло не доходитъ до промежуточнаго образованія железныхъ іоновъ*. Желѣзные іоны возникаютъ лишь изъ перекиси.

Качественное доказательство этой теоріи, основанной на перекислении (передачѣ кислорода) можно дать и по отношенію къ другимъ соединеніямъ. Можно, на примѣръ, легко приготовить смѣсь хромовой кислоты и хлористо-водородной или бромисто-водородной кислоты, которая и послѣ долгаго стоянія не имѣютъ запаха свободнаго галоида, но стоитъ только прибавить немного желѣзной соли, и запахъ галоида ясно чувству-

ется. То же самое можно сказать по отношению окисления органических соединений хромовой кислотой, которое идет быстрее в присутствии сѣрно-кислой закиси желѣза.

в) Окисленіе при помощи перманганата.

Употребленная система для хромовой кислоты не пригодна для марганцово-кислого калия, такъ какъ послѣдній, даже будучи сильно разбавленнымъ, почти моментально окисляетъ іодистый водородъ, но зато MnO_4K не такъ быстро вліяетъ на хлоро или бромоводородъ. Можно при температурѣ таянія льда смѣшать достаточно концентрированную хлористо-водородную или бромисто-водородную кислоту съ растворомъ перманганата и при этомъ свободный галоидъ ничуть не будетъ замѣтнымъ до прибавленія желѣзной соли, съ прибавленіемъ которой запахъ свободного галоида моментально появляется.

Растворенный въ водѣ галоидъ дѣлаетъ невозможнымъ опредѣлить расходование при титрованіи перманганата въ присутствіи іодистаго калия. Приблизительно можно осуществить обратное титрованіе съ перекисью водорода (выполнимое для бромистаго водорода) и такимъ образомъ узнать, что изъ даннаго перманганата израсходовано выше 2-хъ, до 3-хъ эквивалентовъ кислорода. Однако обезцвѣчиваніе жидкости трудно уловить, а поэтому во время опыта къ смѣси прибавляли акцепторъ изъ органическихъ соединений. При этомъ Маншо нашелъ, что 4 к. сант. SO_4Fe , которые сами по себѣ требовали 3, 5 куб. сант. децинормального раствора MnO_4K , расходовали 5, 1 куб. сант. того же раствора, когда желѣзист. соль вводилась каплями въ смѣсь изъ 3-хъ литровъ ледяной воды, 100, 0 куб. сант. $M/1 SO_4H_2$, 25 куб. сант. $N/1 (C_2O_4H_2)$ щавелевой кислоты и 15 куб. сант. децинормального раствора перманганата, между тѣмъ какъ безъ желѣза при одинаковыхъ условіяхъ щавелевая кислота потребляла лишь 0, 1, перманганата. Значительный плюсъ въ расходованіи титрирнаго вещества выступает и здѣсь. Послѣ ряда частью томительныхъ трудовъ Маншо наконецъ удалось найти соответствующій акцепторъ въ винной кислотѣ. Здѣсь онъ получалъ довольно постоянные растворы, которые по отноше-

нію къ акцептору были концентрированы, а по отношению къ перманганату очень разбавлены. Слѣдовательно, опять приходилось прибѣгнуть къ помощи очень большихъ объемовъ жидкости. Опыты выполнены такъ: въ растворъ изъ винной кислоты + растворъ сѣрной кислоты + растворъ перманганата вливали при очень сильномъ помѣшиваніи сѣрнокислую закись желѣза, а оставшійся растворъ несвязаннаго перманганата обратно титровали іодистымъ калиемъ.

О п ы т ь № 1.

10,0 куб. сант. желѣзисто-сѣрно-аммоніевой соли потребляли 6,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата, а 10,0 куб. сант. перманганата соответствовали $10/45$ раствора сѣрноватисто-натріевой соли.

Т А Б Л И Ц А № II.

Опытъ №	Ледяная вода	Температура	Винная кислота	Сѣрная кислота	Перманганатъ	Желѣзо 2-го достонн.	Тіосульфатъ	Перманганатъ N/10	
								Израсходовано	Высчит. $\frac{30}{2}$
1	2000	0,2 ^o	25,0	5,0	10,0	2,5	4,2	5,98	4,5
								Исправл. 4,48	

До прибавленія іодистаго калия прошло 10 минутъ: такъ какъ концентрація MnO_4K во время титрованія непрерывно уменьшалась, то для опредѣленія прямой реакціи между винной кислотой и сѣрно-марганцовой солью (безъ желѣза) смѣсь была оставлена въ покоѣ только 5 минутъ. При этомъ обнаружилось расходование 1.5 куб. сант. перманганата.

Опыт № 2.

10,0 куб. ст. $(SO_4)_2 (NH_4)_2 Fe$ расходовали 6,0 куб. ст. деци-нормального перманганата; $N/10 Mn O_4 K 10,0 = 10,1 N/10 S_2 O_3 Na_2$.

Опыт №	Ледяная вода.	Температура	Винная кислота	Сърная кислота	Перманганатъ	Желѣзо 2-го достоин.	Тиосульфатъ	Перманганатъ N/10	
								Израсходовано	Высчит. $\frac{30}{2}$
2	400	0,2	50,0	5,0	10,0	3,0	4,75	5,4	5,4
							6,0	Исправл.	5,0

Притеканіе сѣрноокислаго желѣза продолжалось при опытѣ № 1 отъ 1^{3/4}—2 минутъ. Очень тщательные опыты обнаружили, что при равныхъ условіяхъ опыта въ 1 минуту винной кислотой потребляется 0,4 куб. сант. перманганата Это количество было установлено въ видѣ корректуры, оно скорѣе велико, чѣмъ мало, такъ какъ концентрація $Mn O_4 K$ въ продолженіи опыта быстро уменьшается.

Опыт № 3—5.

10, 0 куб. сант. желѣзисто-сѣрно-аммоніевой соли расходовали 8, 7 куб. сант. перманганата (но при опытахъ № 4 и 5 8, 6 куб. сант.), и 10, 0 куб. сант. перманганата соответствують 9, 3 $S_2 O_3 Na_2$:

Опыт №	Ледяная вода	Температура	Винная кислота	Сърная кислота	Перманганатъ участв. въ реакц.	Желѣзо 2-го достоин.	Тиосульфатъ	Перманганатъ	
								Израсходовано	Высчит. $\frac{30}{2}$
3	4000,0	0,2	50,0	5,0	10,0	3,0	2,11	7,7	7,83
								Исправл.	7,3
4	"	"	"	"	12,0	"	3,97	"	7,74
5	"	"	"	"	"	"	4,1	7,6	7,74
								Исправл.	7,2

Туть въ № 6 давали притекать перманганату къ желѣзу 2-го достоинства.

Опыт №	Ледяная вода	Температура	Винная кислота	Сърная кислота	Перманганатъ участв. въ реакц.	Желѣзо 2-го достоин.	Тиосульфатъ	Перманганатъ	
								Израсходовано	Высчит. $\frac{30}{2}$
6	4000,0	0,2	50,0	5,0	10,0	3,0	6,15	4,0	5,4
								Исправл.	3,6

Опыты показываютъ, что *закись желѣза расходуетъ три эквивалента кислорода*. Расходованіе кислорода и здѣсь остается нѣсколько ниже рассчитаннаго, что опять обусловливается вторичной реакціей между Fe_2O_3 и FeO . Что послѣдній процессъ дѣйствительно имѣетъ мѣсто, показываетъ опытъ № 6, при которомъ расходованіе перманганата сильно уменьшилось. Реакція между желѣзист. солью и перманганатомъ (хромовой кислотой) происходитъ слѣдовательно такъ: сперва возникаетъ перекись желѣза, которая затѣмъ при помощи желѣзныхъ іоновъ восстанавливается въ желѣзистую соль. *Эта вторичная реакція* протекаетъ такимъ образомъ при условіи титраціи въ сѣрнокисломъ растворѣ необыкновенно быстро, такъ что дѣло не доходить до освобожденія кислорода, поэтому титрація точна.

Если, наоборотъ, вводить каплями въ концентрированный сѣрнокислый растворъ перманганата (бихромата) сѣрно-кислую закись желѣза, то замѣчаютъ, правда, слабое, но явственное развитіе газа. (Работа эта была выполнена въ нитрометрѣ).

Если имѣется соляная кислота, то по отношенію къ перекиси желѣза она дѣйствуетъ, какъ акцепторъ, т. е. слѣдовательно окисляется.

Этотъ стародавній спорный вопросъ аналитической химіи находитъ свое окончательное завершеніе послѣ того, какъ Маргеритъ въ 1846 году далъ свой методъ титрованія желѣза. Löwenthal и Lenssen въ 1862 году и Kessler въ 1863 году показали, что этотъ методъ при соляно-кислыхъ растворахъ не точенъ, такъ

какъ всегда расходуется больше перманганата, чѣмъ соотвѣтствуетъ соединеніе закиси желѣза, въ то время какъ соляная кислота тоже окисляется, и образуется свободный хлоръ, и т. д.

3. **Окисленіе при помощи перекиси водорода.** Первичная окись Fe_2O , слѣдовательно, идентична съ возникающей подъ влияніемъ перманганата и хромовой кислоты окислительной ступенью. Это даетъ возможность предполагать, что перекись водорода, какъ тѣ оба окислителя, окисляетъ соляную кислоту. Это въ дѣйствительности имѣетъ мѣсто. Если смѣшать дестиллированную крѣпкую перекись водорода съ концентрированной соляной кислотой (бромисто-водородная кислота), то хлоръ (бромъ) освобождается, и развитіе галоида сильно увеличивается, если прибавить немножко желѣзистаго сульфата, т. е. желѣзнаго купороса.

4. **Окисленіе при помощи кислорода.** Первичная окись— Fe_2O . Здѣсь слѣдуетъ еще замѣтить, что наблюдаемое большое расходваніе одного эквивалента кислорода осуществляется не при помощи возстановленія желѣзныхъ соединеній со стороны акцептора, напримѣръ, при содѣйствіи свѣта, такъ какъ потребление прекращается послѣ 2-хъ эквивалентовъ кислорода, а не $\frac{1}{2} O$.

Благодаря предыдущему изслѣдованію относительно окисленія съ перекисью водорода, доказано, что этотъ плюсъ въ расходваніи можетъ быть объясненъ исключительно первичной перекисью Fe_2O , и всякія спеціальныя гипотезы объ автоокисленіи исключены.

5. **Окисленіе при помощи хлорноватистой кислоты.** Опыты съ винной кислотой—(іодовородъ быстро окисляется) показали, что она сама по себѣ, а также и въ присутствіи желѣзной соли, достаточно постоянна, чтобы служить въ качествѣ акцептора. Но благодаря влиянію желѣзистой соли, переносящей кислородъ, здѣсь возникаетъ соединеніе, поглощающее іодъ, такъ что нельзя $HOCl$ обратно титровать съ іодистымъ калиемъ. Мало однако удалось, благодаря многократнымъ попыткамъ, найти количественное отношеніе между желѣзистой солью и окислителемъ, при помощи котораго послѣ прибавленія іодистаго калия въ первый моментъ освобождается еще іодъ, гдѣ такимъ образомъ

окислительное средство почти все потреблено желѣзистой солью. Это бываетъ приблизительно тогда, когда на одно Fe берутъ 4 эквивалента кислорода. Опыты указываютъ, повидимому, на первичную окись Fe_2O , но они слишкомъ не точны для того, чтобы это можно было сказать навѣрное.

Окисленіе при помощи надсѣрной, хлорной, бромноватой, іодноватой и азотной кислотъ. Упомянутыя до сихъ поръ окислительныя средства: свободный кислородъ, перекись водорода, хромовая кислота, перманганатъ и хлорноватистая кислота—всѣ очень быстро окисляютъ закись желѣза, хотя и не при всѣхъ обстоятельствахъ моментально.

Въ противоположность этому надсѣрная кислота, бромноватая кислота, іодноватая кислота окисляютъ сѣрно-кислую закись желѣза очень медленно. Этимъ еще не создаются принципиально другія отношенія, но лишь очень большія *экспериментальныя* трудности.

Если системъ: окислитель + акцепторъ дать желѣзистую соль, то и здѣсь наблюдается перенесеніе кислорода.

Но процессъ этотъ незамѣтенъ, такъ какъ параллельныя и вторичныя реакціи съ трудомъ поддаются контролю, въ особенности же перекись желѣза всегда будетъ имѣть случай реагировать съ непогребленной закисью.

Наконецъ приходится еще считаться съ возможностью, что переокисленіе желѣзныхъ соединеній въ промежуткѣ достигаетъ известнаго предѣла. Оцѣнить всѣ эти источники ошибокъ и отыскать надлежащій акцепторъ—задача во всякомъ случаѣ не изъ легкихъ.

Качественное же переокисляющее влияніе всѣхъ этихъ окислителей очень легко узнать, если окрасить растворъ окислителя посредствомъ индиго въ синюю краску и затѣмъ дѣлать пробу съ желѣзнымъ купоросомъ. Во всѣхъ этихъ случаяхъ обезкрасиваніе наступаетъ гораздо скорѣе, чѣмъ съ желѣзной солью. Шенбейнъ уже указалъ на это для хлорноватистой кислоты.

II. **Окисленіе желѣзныхъ соединеній.** При окисленіи желѣзныхъ соединеній имѣется спеціальныи случай, когда возни-

кающая изъ первичной окиси окись лежитъ на $\frac{1}{2}$ O надъ начальной ступеню, тогда эта конечная желѣзная ступень, *повидимому*, не реагируетъ, но если реагируетъ, то гораздо медленнѣе желѣзистой ступени; при окисленіи желѣзныхъ соединеній, наоборотъ, начальныя и конечныя соединенія идентичны, вслѣдствіе чего здѣсь труднѣе произвести тщательныя наблюденія. Что и желѣзныя соединенія могутъ быть окисляемы еще больше, уже потому возможно, что вышеуказанныя первичныя окиси представляютъ высшія ступени, чѣмъ желѣзистыя.

Качественно это въ дѣйствительности можно было установить въ цѣломъ рядѣ окислительныхъ средствъ и во всѣхъ окислителяхъ, которые проф. Маншо испытывалъ; онъ нашелъ, что въ общемъ при одинаковыхъ условіяхъ *желѣзныя соединенія* быстрѣе окисляются, чѣмъ желѣзистыя. Растворъ окислителя при помощи нѣсколькихъ капель индиго окрасился въ синій цвѣтъ. Оттуда при помощи пинетки сдѣланы три одинаковыхъ пробы: 1) съ солью окиси желѣза сѣрной кислоты, 2) съ солью закиси желѣза сѣрной кислоты. Во всѣхъ случаяхъ въ желѣзной соли обезкрашиваніе наступало быстрѣе, чѣмъ въ желѣзистой соли, а въ обоихъ случаяхъ скорѣе, чѣмъ въ отсутствіи желѣза.

Это было установлено для:

- 1) Азотной кислоты + растворъ индиго.
- 2) Надсѣрноокислаго калия + разбавленная сѣрная кислота + растворъ индиго.
- 3) Бертолетовой соли + разбавлен. сѣрная кислота + растворъ индиго.
- 4) Бромноватокислаго калия + разбавлен. сѣрная кислота + растворъ индиго.
- 5) Иодноватокислаго калия + разбавлен. сѣрная кислота + растворъ индиго.
- 6) Хлорноватокислаго натра + разбавлен. сѣрная кислота + растворъ индиго.

Въ обоихъ случаяхъ брали децинормальный растворъ какъ желѣзной, такъ и желѣзистой соли.

Для хромовой кислоты переокисляющее вліяніе на желѣзистыя соли видно изъ того, что титръ раствора Морозской соли

(съ сѣрной или безъ сѣрной кислоты) въ нашихъ опытахъ уменьшался быстрѣе, чѣмъ самъ по себѣ.

Опытъ съ надсѣрной кислотой показываетъ, что Price ¹⁾ былъ введенъ въ заблужденіе сложными отношеніями системы надсѣрной кислоты + іодоводородъ + желѣзистый сульфатъ, когда онъ пришелъ къ выводу, что нѣтъ никакого различія въ томъ, употреблять ли желѣзные или желѣзистые іоны въ качествѣ катализаторовъ. Маншо и самъ былъ склоненъ при аналогичныхъ опытахъ сдѣлать подобный же выводъ въ томъ предположеніи, что въ надсѣрной кислотѣ имѣется случай, гдѣ разница скоростей, съ которыми реагируютъ желѣзныя и желѣзистыя ступени, стертая,—до тѣхъ поръ, пока вышеприведенный простой опытъ не обнаружилъ съ очевидностью этой разницы.

Прежде всего надо было показать, что переокисленіе желѣзныхъ соединеній—общее явленіе. Въ отдѣльныхъ случаяхъ изолировали уже изъ *желѣзной ступени* высшую окись желѣза въ Ferraten ²⁾ и въ описанномъ Skraup'омъ ³⁾ случаѣ съ красной кровяною солью.

Эти соединенія не сохранялись, конечно, чистыми; неизвѣстно также, возникло ли то, что могло быть изолировано, въ началѣ, или оно является продуктомъ разложенія первичной окиси. До сихъ поръ не удалось получить *изображенія* перекиси при помощи работы надъ гидроокисью желѣза съ перекисью водорода. Но для переокисленія желѣзной ступени при помощи перекиси водорода, кромѣ вышесказаннаго, характерны обѣ слѣдующія реакціи.

Примѣняютъ хлорное желѣзо съ растворомъ пирофосфорнонатріевой соли 2 половины и прибавляютъ къ одной изъ нихъ перекись водорода: растворъ слегка окрашивается въ слабо-желтый цвѣтъ, но остается прозрачнымъ. Послѣ этого прибавляютъ немного соды, растворъ окрашивается все сильнѣе и наконецъ становится ярко-краснымъ, но все еще остается прозрачнымъ. Если прибавить еще соды (или нагрѣть), онъ становится мутнымъ, и лишь только замѣчаютъ первую муть, происходитъ бур-

¹⁾ Zeitsch. f. Phys. ch. t. 27 p. 490.

²⁾ Lieb. Ann. t. 189 p. 375.

³⁾ Journ. f. Pract. chim. t. 56 p. 425.

ное развитіе газа. При этомъ жидкость принимаетъ больше темно-красный оттѣнокъ. Если же приготовить вторую половину раствора пирофосфорнаго желѣза съ содой (безъ перекиси водорода), то сразу получается коричневато-желтый оттѣнокъ. Не удается сохранить ярко-красный растворъ. Въмѣсто пирофосфата можно брать также щавелево-кислый калий.

Другая реакція уже указана Шенбейномъ. Смѣшиваютъ желѣзо-синеродистый калий съ перекисью водорода, отливаютъ пробу и смѣшиваютъ съ хлорнымъ желѣзомъ; тотчасъ же возникаетъ при обильномъ развитіи кислорода синій оттѣнокъ, который не растворяется въ соляной кислотѣ. По удаленіи перекиси водорода, разложеннаго съ ѣдкимъ кали, онъ даетъ желѣзисто-синеродистый калий: получается такимъ образомъ берлинская лазурь. Хлорное желѣзо здѣсь оказываетъ такое же вліяніе, какъ ѣдкая щелочь, она осуществляетъ возстановленіе при помощи перекиси водорода. Нельзя не свести это возстановленіе къ первичному окисленію съ послѣдующимъ разложеніемъ, потому что, если прибавить къ смѣси красной кровяной соли, перекиси водорода, соляной кислоты и только затѣмъ хлорнаго желѣза, осадокъ не получается. Итакъ, эта смѣсь не содержитъ желѣзисто-синеродистаго калия. Если же на нѣкоторое время оставить систему: красная кровяная соль + перекись водорода + соляная кислота + хлорное желѣзо, то постепенно образуется синій осадокъ. Соляная кислота такимъ образомъ не мѣшаетъ, а лишь замедляетъ переокисленіе. Мы имѣемъ здѣсь дѣло съ особенностью перекиси водорода, основанной на томъ, что послѣдняя очень легко реагируетъ съ гидроокисями металловъ, свободныхъ отъ кислоты, т. е. гидролизированными растворами металловъ, быстрее, чѣмъ съ сильно кислыми, но за то, съ другой стороны, перекись водорода, несмотря на присутствіе кислотъ также реагируетъ быстро съ такими перекисями, какъ перекись свинца и перекись марганца, которыя сами трудно растворимы въ кислотахъ.

Это замедляющее дѣйствіе свободной кислоты ясно видно изъ слѣдующей работы Manchot—Wilhems-a ¹⁾. Въ этой работѣ

¹⁾ Zeitsch. f. anorg. chim. t. 27 p. 420. 1902 г.

для изслѣдованія были взяты три системы:—децинормальный растворъ сѣрнокислаго марганца + децинормальный растворъ перекиси водорода $\frac{1}{10}$; въ 1-мъ опытѣ въ качествѣ акцентора H_2O , а во 2-мъ и 3-мъ опытахъ—растворъ сѣрной кислоты въ разныхъ количествахъ; титровалась изслѣдуемая смѣсь децинормальнымъ растворомъ перманганата, при чемъ каждый разъ изслѣдуемая смѣсь бралась во всехъ опытахъ въ количествѣ 10,0 куб. сант. для титрованія. Наблюденіе производилось надъ измѣняемостью смѣси около двухъ мѣсяцевъ, при чемъ 1-е титрованіе было произведено въ моментъ соединенія.

Результаты наблюденій приведены ниже: каждая цифра есть результатъ 3-хъ наблюденій.

Опытъ съ сѣрнокислымъ марганцемъ

	I.	II.	III.
перекиси водорода	60 куб. сант.	id	id
сѣрнокислаго марганца	5 " "	id	id
дистиллированной воды	15 " " M/1 $SO_4 H_2$	15,0	0,5.

На каждые 10 куб. сант. децинормального раствора перманганата требовалось;

	I.	II.	III.
Въ моментъ соединенія	6,90	6,9	6,9
Послѣ 4-хъ дней	3,55	6,1	5,42
Послѣ 11-ти дней	1,7	5,8	4,5

Опытъ съ сѣрнокислымъ кобальтомъ.

	I.	II.	III.
Въ моментъ соединенія	7,7	7,7	7,65
Послѣ 5 дней	7,5	7,7	7,65
" 11 "	7,3	7,7	7,65
" 21 "	7,1	7,5	7,6
" 29 "	6,9	7,5	7,5

Опытъ съ сѣрнокислымъ никкелемъ.

	I.	II.	III.
Въ моментъ соединенія	8,1	8,2	8,25
Послѣ 4 дней	8,1	8,2	8,25

Послѣ 8 дней	7,9	8,2	8,25
„ 26 „	7,4	8,15	8,25
„ 32 „	7,3	8,15	8,25
„ 42 „	6,95	8,1	8,2
„ 50 „	6,4	7,9	7,0

Благодаря этой особенности перекиси водорода, иногда возникают сложные отношения. Она является также одной из причинъ, которой она обязана своимъ незаслуженнымъ исключительнымъ положеніемъ, какъ одновременно окисляющаго и восстанавливающаго агента.

Высказать основныя положенія, что все кислоты ускоряютъ процессы окисленія, въ этой общей формѣ было бы невѣрно. Даже окислительное вліяніе свободнаго кислорода на желѣзный сульфатъ замедляется свободной кислотой. Что же касается йодноватой кислоты, хлорноватой кислоты, хромовой кислоты и другихъ, то это положеніе можетъ быть подтверждено.

Общiе выводы.

Желѣзистыя соединенія расходуютъ сперва подъ вліяніемъ кислорода два, подъ вліяніемъ хромовой кислоты, перманганта, перекиси водорода три, подъ вліяніемъ хлорноватистой кислоты, по всей вѣроятности, четыре эквивалента кислорода. Для цѣлаго ряда другихъ окислителей переокисленіе было качественно точно установлено.

Первичныя окиси, образовавшіяся согласно $Fe O_2$, $Fe_2 O_3$ и $Fe O_3$ возникаютъ непосредственно изъ желѣзистой ступени, минуя желѣзную ступень.

Желѣзныя соединенія также окисляются большинствомъ окислителей, но продолжительнѣе, чѣмъ желѣзистыя соединенія.

Окисляющее вліяніе разбавленной перекиси водорода замедляется кислотами.

Количественный результатъ нужно понимать именно въ такомъ смыслѣ, что имѣются въ многочисленныхъ соединеніяхъ металловъ качественные признаки того, что они всегда переокисляются окислителями первично. Это можно сказать, напримѣръ, о платинѣ, уранѣ, церіи, ванадіи, марганцѣ, хромѣ ¹⁾ и т. д.

Изолированіе перекисей $Fe O_2$ и $Fe_2 O_3$, правда, еще не удалось. Если бы это было легко, то его возникновеніе уже давно доказали бы въ этихъ давно извѣстныхъ реакціяхъ. Таковы общіе выводы изъ теоріи перекисей Manchot.

Какъ видно изъ вышеприведенныхъ работъ Маншо, Энглера, Баха, Видьда и Вильгельмса, катализаторы служатъ посредниками (переносчиками кислорода въ случаяхъ окисленія), такъ какъ могутъ образовать очень неустойчивыя перекисныя соединенія, которыя теряютъ кислородъ.

Процессъ протекаетъ аналогично, какъ въ случаяхъ окисленія, такъ и въ случаяхъ восстановленія.

Эта теорія до извѣстной степени подтверждается слѣдующимъ фактомъ: изъ металлическихъ іоновъ чаще и энергичнѣе всего проявляютъ каталитическія свойства тѣ іоны, которые способны проходить черезъ нѣсколько стадій окисленія.

Но эта теорія совершенно не объясняетъ того факта, что одинъ и тотъ же металлическій іонъ, напримѣръ Cd , является очень дѣятельнымъ въ однихъ условіяхъ и очень мало дѣятельнымъ въ другихъ.

Очевидно въ реакціи принимаютъ участіе и другіе факторы, которые еще не выяснены химиками.

Такъ, физическія условія, напримѣръ освѣщеніе, при которыхъ дѣйствуетъ катализаторъ, сильно вліяютъ на его активность. Последняя путемъ соответствующаго измѣненія физическихъ условій можетъ быть уничтожена или измѣнена въ обратную сторону.

¹⁾ Lieb Ann. t. 325 p. 125 1902 г.

Въ настоящей работѣ я изучилъ вліяніе трехъ факторовъ на специфическую активность различныхъ катализаторовъ, а именно вліяніе: 1) **освѣщенія**, 2) **температуры**, 3) **концентраціи**.

Я разсматриваю постепенно результаты трехъ группъ опытовъ, произведенныхъ съ этой цѣлью.

А. Вліяніе освѣщенія.

Фотохимическія дѣйствія такъ называемыхъ *актиническихъ* лучей извѣстны съ давнихъ поръ. Давно было извѣстно, что роговое серебро AgCl чернѣетъ отъ свѣта, опыты надъ нимъ производилъ еще Шееле. Но только въ началѣ 19-го столѣтія ученые обратили серьезное вниманіе на это явленіе, и эпоха 15-хъ годовъ 19-го столѣтія чрезвычайно богата интересными изслѣдованіями различныхъ химическихъ дѣйствій свѣта. Сенебье изучалъ отдѣленіе кислорода зелеными частями растений подъ вліяніемъ свѣта. Сначала Румфортъ, а потомъ Гей-Люссакъ и Тенаръ точными опытами показали отношенія между дѣйствіями свѣта и теплоты на различныя органическія и неорганическія вещества. Фогель открылъ дѣйствіе свѣта на фосфоръ. Зеебекъ, Фогель, Руландъ и Веластонъ изучили химическое дѣйствіе различно окрашенныхъ лучей, открыли химическое дѣйствіе въ сѣрой невидимой части спектра ниже фіолетоваго: „максимумъ“ его между этими двумя мѣстами спектра и „минимумъ“—въ красномъ. Затѣмъ въ 40-хъ годахъ 19-го столѣтія, благодаря открытіямъ Ніенсе'а и Дегерра, дѣйствіе свѣта на матерію получаетъ техническое примѣненіе. Ніенсе младшій послѣ усовершенствованія технической части свѣтописи сдѣлалъ чрезвычайно важное открытіе для науки объ остающемся, хотя и невидимомъ впечатлѣніи свѣта на разныя тѣла.

Эдмондъ Беккерель открылъ въ спектрѣ два рода химическихъ лучей, которымъ онъ далъ названіе *продолжающихся и фосфоризирующихъ*. Первые изъ нихъ не производятъ сами собою химическаго дѣйствія, но имѣютъ свойство его продолжать, когда оно начато. Фосфоризирующіе обладаютъ свойствомъ дѣлать нѣкоторыя тѣла свѣтящимися въ темнотѣ.

Стоксъ въ Кембриджѣ дополнилъ опыты надъ химическими лучами весьма интереснымъ опытомъ, который показалъ, что ультра-фіолетовые лучи, т. е. химически дѣйствующие лучи, сами по себѣ невидимые, дѣлаются видимыми, проходя черезъ нѣкоторыя вещества, каковы, напримѣръ, растворы хирина, эскулина и друг.

Во второй половинѣ 19-го столѣтія надъ измѣреніемъ фотохимическаго явленія свѣта много работали *Бунзенъ* и *Роско* ¹⁾ и назвали его „*Фотохимической индукціей*“.

Литература научной стороны этого предмета очень бѣдна, но за то чрезвычайно богата литература технической части свѣтописи.

Фотохимию можно раздѣлить на слѣдующіе 3 большихъ, рѣзко другъ отъ друга отличающихся, отдѣла: 1) на фотохимическую статистику, 2) фотолюминисценцію и 3) фотохимическую динамику. Къ 1-му относятся все явленія, въ которыхъ свѣтъ связанъ съ химическимъ строеніемъ тѣлъ; ко 2-му—у которыхъ химическія или физикохимическія измѣненія сопровождаются свѣтовымъ эффектомъ, и къ 3-му—фотохимическія реакціи обратимыя и фотокаталитическія.

Весь обширный классъ свѣтовыхъ реакцій можно раздѣлить на 2 большихъ отдѣла: 1) на реакціи фотохимическія и 2) реакціи обратимыя. Къ 1-му отдѣлу относится все тѣ реакціи, въ которыхъ свѣтъ дѣйствуетъ аналогично обыкновеннымъ катализаторамъ ²⁾, т. е. измѣняетъ скорость темновой реакціи.

Сходство свѣтового катализа съ обыкновеннымъ—чисто внѣшнее, ибо въ то время, какъ обыкновенный катализаторъ, самъ не мѣняясь ни въ количествѣ, ни въ качествѣ, только однимъ присутствіемъ измѣняетъ скорость реакціи,—свѣтъ не только измѣняетъ скорость, но и самый механизмъ ея, именно ея порядокъ и ея температурный коэффициентъ, и кромѣ того, онъ все время поглощается, т. е. отсюда слѣдуетъ, что на измѣненіе скорости тратится энергія и при томъ безвозвратно.

¹⁾ Pogg. Ann. t. 100 p. 481 1851 г.

²⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. t. 40 p. 117 1908 г.

Ко 2-му отдѣлу относятся всѣ тѣ реакціи, въ которыхъ подѣ влияніемъ свѣта или измѣняется уже существующее темновое равновѣсіе, или устанавливается новое, при чемъ съ прекращеніемъ свѣтового влияния вся система возвращается точно въ свое первоначальное состояніе, и это колебаніе отъ одного состоянія къ другому можетъ происходить безконечное число разъ, ничего не мѣняя въ самой системѣ.

Реакціи фотокаталитическія.

а) молекулярныя измѣненія.

Желтый фосфоръ подѣ влияніемъ свѣта превращается въ свою красную аллотропическую форму. Это превращеніе на свѣту имѣетъ мѣсто какъ въ пустотѣ, такъ и въ водѣ, въ алкогольѣ, въ ацетонѣ и т. д. Сѣра при 130° также превращается на свѣту въ другую форму, не растворимую въ сѣроуглеродѣ.

Желтая растворимая въ сѣроуглеродѣ форма мышьяка переходитъ въ нерастворимую въ немъ черную модификацію, и т. д.: подобныхъ примѣровъ можно привести множество. Всѣ эти реакціи обладаютъ однимъ характернымъ свойствомъ, что онѣ на свѣту переходятъ въ менѣе растворимыя аллотропическія формы, но обладающія большою электропроводностью, т. е. подѣ влияніемъ свѣта будутъ увеличивать свою электропроводность. Особенно сильно измѣняетъ свою электропроводность селень: аналогичнымъ измѣненіямъ подвергаются теллуръ, сѣринстыя соединенія мышьяка и ртути и цѣлый рядъ другихъ соединеній и минераловъ.

в) Газовыя реакціи.

Первой тщательно изслѣдованной фотохимической реакціей въ газовой средѣ можно считать реакцію между хлоромъ и водородомъ. $H_2 + Cl_2 = 2 HCl$, изслѣдованную Bounsen-омъ - Roscoe. Въ темнотѣ и при обыкновенной температурѣ она протекаетъ чрезвычайно медленно, въ разсѣянномъ свѣтѣ—въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ, а при освѣщеніи сильнымъ свѣтомъ, напримѣръ, вольтовой дуги или магнія, она даетъ взрывъ. Причиной взрыва служатъ то огромное количество теплѣ, которое выдѣ-

ляется при реакціи и сопровождается сильнымъ расширеніемъ газовъ. Скорость этой реакціи измѣняется пропорціально силѣ свѣта, присутствіе малѣйшихъ количествъ паровъ воды увеличиваетъ ее значительно, кислородъ же дѣйствуетъ на эту реакцію сильно замедляющимъ образомъ.

Въ первое время по освѣщеніи, реакція протекаетъ медленно, затѣмъ скорость увеличивается до нѣкотораго предѣла и остается постоянной. Bounsen и Roscoe считали это странное явленіе специфической особенностью фотохимическихъ реакцій и назвали его „*фотохимической индукціей*“. По прекращеніи освѣщенія и вторичномъ освѣщеніи по истеченіи нѣкотораго времени она показываетъ опять ту же индукцію, т. е., какъ бы отдыхаетъ; это явленіе они назвали „*дедукціей*“. Совершенно аналогичное явленіе даетъ реакція между окисью углерода и хлоромъ $CO + Cl_2$ съ образованіемъ фосгена $COCl_2$, изслѣдованная Wilderman-омъ. ¹⁾ Въ ней также имѣются всѣ явленія фотохимической индукціи и дедукціи, ускоряющее дѣйствіе паровъ воды и замедляющее дѣйствіе кислорода, однимъ словомъ, измѣненіе скорости пропорціально силѣ свѣта. Кромѣ вышеописанныхъ примѣровъ, существуетъ цѣлый рядъ фотохимическихъ реакцій въ газовой средѣ.

с) Реакціи въ растворахъ.

На основаніи цѣлаго ряда болѣе или менѣе количественно изслѣдованныхъ фотохимическихъ реакцій въ растворахъ, какъ то: разложеніе хлорной воды, окисленіе хицина хромовой кислотой (Guldberg), выцвѣтаніе органическихъ красокъ подѣ влияніемъ свѣта, Лазаровъ пришелъ къ тому заключенію, что выцвѣтаніе органическихъ красокъ прямо пропорціально поглощенному свѣту. Къ вышеприведеннымъ реакціямъ слѣдуетъ еще присоединить реакцію окисленія іодистаго водорода кислородомъ, изслѣдованную Плотниковымъ ²⁾. Эта работа отличается отъ другихъ своей систематичностью и усовершенствованіемъ техни-

¹⁾ Wilderman Zeitsch. f. Phys. ch. t. 8 p. 661 1891 г.

²⁾ Zeitsch. f. Phys. ch. t. 58 p. 214. 1907 г.

ческой стороны вопроса. Вотъ приблизительно описание систематической работы Плотникова:

Фотохимическая реакция окисления йодистаго водорода кислородомъ. Плотниковъ для изслѣдованія этой реакціи въ темнотѣ употреблялъ стеклянный аппаратъ, снаружи покрытый чернымъ лакомъ, при чемъ аппаратъ, въ которомъ происходила реакція, находился въ термостатѣ и былъ соединенъ стеклянной трубкой съ краномъ, служившимъ сифономъ. Термостатъ стоялъ въ темной комнатѣ. Въ той же комнатѣ Плотниковъ производилъ самые опыты при красномъ освѣщеніи, т. е. при свѣтѣ химически недѣятельныхъ лучей. Для данной работы Плотниковъ бралъ растворъ йодистаго калия (Kj) съ крѣпкой соляной кислотой (HCl), а кислородъ онъ добывалъ изъ двуххромокислородной соли (K₂ Cr₂ O₇) съ крѣпкой серной кислотой. Полученный кислородъ собирался въ газометръ надъ водой, очищая предварительно пропускаемъ черезъ растворы: а) Kj, в) MnO₄ K, и е) H₂O. Въ этой работѣ Плотниковъ измѣрялъ скорость реакціи количествомъ освободившагося йода, который титровалъ при помощи сѣриоватистонатріевой соли S₂ O₃ Na₂, а индикаторомъ служилъ крахмальный клейстеръ.

Съ другой стороны, Плотниковъ изучалъ вліяніе свѣта на ту же реакцію, при чемъ освѣщеніе онъ производилъ искусственно при помощи ртутной лампы „Schott“-а. Во время этой работы Плотниковъ констатировалъ такой случай, что нѣкоторые катализаторы въ темнотѣ дѣйствуютъ энергичнѣе, чѣмъ на свѣту. Такъ, наприимѣръ, въ темнотѣ іонъ мѣди дѣйствуетъ ускоряющимъ образомъ на реакцію, а на свѣту—замедляющимъ образомъ.

Кромъ того, Плотниковымъ было изучено вліяніе различныхъ лучей спектра на скорость реакціи: лучи эти получались пропускаемъ свѣта вышеупомянутой лампы „Schott“-а черезъ водные растворы различныхъ красокъ.

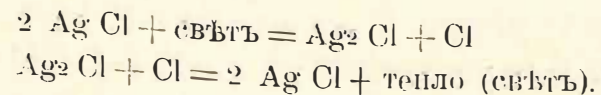
Весьма интересенъ въ работѣ Плотникова наблюденный имъ фактъ вліянія на скорость реакціи азотистой кислоты, которую онъ бралъ въ видѣ азотисто-натріевой соли и которая уже въ разведеніи 0,00000006 на литръ дѣйствовала, какъ сильно ускоряющій катализаторъ.

Плотниковъ добавляетъ, что какихъ либо законовъ фотохимическихъ реакцій пока неизвѣстно; свойства фотохимическихъ катализаторовъ, которыя безъ сомнѣнія отличны отъ обыкновенныхъ, пока также неизвѣстны. О зависимости между темновой и свѣтовой реакціей Плотниковъ высказываетъ только предположеніе, что свойства ихъ аддитивны. На вопросъ же, можетъ ли свѣтъ дѣйствовать на реакціи въ присутствіи катализатора замедляющимъ образомъ, онъ утвердительно отвѣтить не можетъ, но по моему мнѣнію, больше шансовъ имѣется на утвердительный отвѣтъ, чѣмъ на отрицательный, если принять во вниманіе двойное сравненіе, т. е. съ одной стороны, сравнивая съ аналогичнымъ растворомъ на свѣту, а съ другой стороны, сравнивая съ контрольнымъ растворомъ безъ катализатора въ темнотѣ. Вопросъ за вопросомъ, комбинація за комбинаціей слѣдуютъ одинъ за другимъ и ждутъ своего разрѣшенія, которое, какъ надо полагать, не заставитъ себя долго ждать.

Реакціи обратимыя.

Отличительной чертой реакцій обратимыхъ отъ фотокаталитическихъ служить то, что въ первыхъ свѣтъ, передвигая или устанавливая новое равновѣсіе, тѣмъ самымъ производитъ работу и даетъ изслѣдователю возможность накоплять свѣтовую энергію.

Обратимость свѣтовыхъ реакцій изучалъ Лютеръ ¹⁾; онъ изучалъ дѣйствіе свѣта на галондныя соединенія серебра, т. е. ту реакцію, на которой зиждется обыкновенная фотографія. Лютеръ нашелъ, что подъ вліяніемъ свѣта хлористое (бромистое) серебро выдѣляетъ хлоръ (бромъ), превращаясь само въ субхлоридъ (суббромидъ) серебра, что концентрации образовавшихся галонидовъ пропорціональны силѣ свѣта, и что въ темнотѣ происходитъ обратная реакція соединенія, т. е. реакція происходитъ по слѣдующей схемѣ:



¹⁾ Zeitsch. f. Phys. chemie t. 30 p. 628, 1899 г.

Въ фотографическихъ пластинкахъ эта реакція протекаетъ конечно необратимо, ибо образующіеся галонды улетучиваются въ воздухъ.

Второй изслѣдованной реакціей была реакція превращенія антрацена въ діантраценъ на свѣту. Она была впервые открыта Fritsch'емъ и долго оставалась незамѣченной. Luther и Weigert показали, что антраценъ, растворенный въ фенолѣ или анизолѣ въ интервалѣ 150° — 170° , подѣ дѣйствіемъ ультра-фіолетовыхъ лучей дуговой лампы, превращается въ діантраценъ. Эта реакція чисто фотохимическая, скорость превращенія пропорціональна количеству поглощеннаго свѣта.

Кромѣ настоящихъ фотохимическихъ равновѣсій, существуютъ еще такъ называемыя ложныя химическія равновѣсія. Эго рода равновѣсія образуются при комбинаціи реакцій фотокаталитическихъ и темновыхъ. Вышше онѣ даютъ все признаки обратимости настоящихъ обратимыхъ реакцій, но внутренне онѣ кореннымъ образомъ отличаются отъ нихъ. Именно, въ то время какъ обратимыя реакціи съ каждымъ обращеніемъ возвращаются точно въ свое первоначальное состояніе, у ложно обратимыхъ реакцій вся система все время измѣняется въ одномъ направленіи, такъ какъ онѣ не могутъ накоплять свѣтовой энергіи. Обратимыя реакціи очень рѣдки, ложно обратимыя же чрезвычайно распространены въ природѣ. Изъ ложно обратимыхъ реакцій первый и пока единственный примѣръ подобнаго рода равновѣсій былъ изученъ проф. Лютеромъ и Плотниковымъ при комбинаціи фотокаталитической реакціи окисленія Н₂ посредствомъ кислорода и темновой— $J + H_2O$. По указанію автора эта реакція дала полное совпаденіе теоріи съ экспериментальными данными. Какъ видно изъ всего вышесказаннаго, несмотря на все огромное количество фактическаго матеріала фотохимическихъ реакцій, въ сущности пока еще ничего достовѣрно не извѣстно, за исключеніемъ отдѣла статикки, который уже находится въ стадіи систематическаго изслѣдованія; остальная же часть фотохиміи есть еще наука описательная, а отдѣлъ фотохимической динамики сводится просто къ описанію нѣсколькихъ реакцій.

Какое большое значеніе можетъ имѣть для практической жизни усовершенствованіе фотохиміи, а въ особенности фото-

химической динамики, объ этомъ намъ говоритъ ясно и опредѣленно математически вычисленный примѣръ проф. Luther-а. По вычисленіямъ его весь кислородъ, который тратится на поддержаніе жизни $1\frac{1}{2}$ миллиарда людей и всѣхъ животныхъ, населяющихъ земной шаръ, и на топку всѣхъ машинъ, вполне компенсируется тѣмъ количествомъ кислорода, которое даютъ намъ растенія подѣ влияніемъ свѣта. Эти растенія покрываютъ только незначительную часть земной оболочки, поглощаютъ только красные и оранжевые лучи, изъ которыхъ только $\frac{1}{4}$ ихъ количества идетъ на химическую реакцію. И это малое количество энергіи составляетъ одну двухмилліонную часть всей свѣтовой энергіи, падающей на земную поверхность; $\frac{1}{2000000}$ часть достаточна для поддержанія жизни на землѣ. Вся же остальная часть пропадаетъ для насъ безслѣдно, и мы, не зная законовъ фотохиміи, не въ состояніи ее утилизировать и должны въ безсиліи наблюдать, какъ громадныя капиталы безъ пользы для насъ излучаются обратно въ пространство, а люди должны съ большимъ трудомъ и напряженіемъ силъ добывать крохи этой энергіи, вѣками накопленной въ видѣ угля изъ нѣдръ земли.

Я заканчиваю о значеніи фотохиміи словами профессора Лютера:

„Если фотохимія позволитъ намъ утилизировать хотя бы еще $\frac{1}{2000000}$ часть солнечной энергіи, то картина жизни на земномъ шарѣ совершенно измѣнится, и ее теперь нарисовать не въ состояніи самая пылкая фантазія“.

Вліяніе свѣта на скорость химическихъ реакцій извѣстно, какъ видно изъ вышесказаннаго, подѣ именемъ „фотохимическаго катализа“, т. е. „катализа свѣта“.

Мнѣ кажется, что было бы не точнымъ называть это явленіе „катализомъ свѣта“. Терминъ „катализъ“, по моему мнѣнію, долженъ быть присвоенъ явленіямъ чисто химическаго характера. Этотъ „катализъ свѣта“ въ общемъ есть не что иное, *какъ частный случай вліянія физическихъ условій на скорость реакціи*. Если говорить о катализѣ свѣта, то съ одинаковымъ правомъ можно было назвать „катализомъ теплоты“ всякое явленіе,

при которомъ два тѣла реагируютъ между собою быстрее въ теплотѣ, чѣмъ на холодѣ. Съ другой стороны, такъ какъ мы видимъ, что свѣтъ влияетъ на активность катализаторовъ, то, чтобы быть послѣдовательнымъ, нужно было говорить о „катализѣ катализа“.

Соответственно этому, съ моей точки зрѣнія такъ называемыя явленія „химической индукціи“¹⁾ (въ химическую терминологию этотъ терминъ ввелъ Kessler'омъ)²⁾ должны обозначаться общимъ названіемъ „катализа“. Что же касается свѣта, онъ дѣйствуетъ не только, какъ факторъ, способствующій разложенію нѣкоторыхъ химическихъ соединений, но и въ высокой степени ускоряетъ ходъ нѣкоторыхъ реакцій (напримѣръ, въ случаѣ хлора и водорода), онъ еще измѣняетъ свойства катализаторовъ.

Этотъ фактъ былъ отмѣченъ различными авторами, между прочимъ, Плотниковымъ³⁾.

Такъ, по мнѣнію этого изслѣдователя, въ темнотѣ іонъ мѣди дѣйствуетъ ускоряющимъ образомъ на реакцію:



Напротивъ, на свѣту тотъ же іонъ мѣди производитъ замедляющее дѣйствіе. При моихъ изслѣдованіяхъ, имѣющихъ цѣлью изученіе возстановляемости марганцовокислаго калия въ сѣрнокислой средѣ въ присутствіи минеральныхъ солей, я убѣдился, что освѣщеніе производитъ дѣйствія, аналогичныя отмѣченныя Плотниковымъ.

Это ясно видно изъ цифровыхъ данныхъ, приведенныхъ ниже, на таблицахъ 4 и 5.

Мои опыты были поставлены такъ: Сначала я приготовлялъ растворъ перманганата слѣдующимъ образомъ: я отвѣсилъ 3,5 самого чистаго кристаллическаго $\text{MnO}_4 \text{K}$ (изъ фабрики Мерка въ Дармштатѣ), растворилъ въ дистиллированной водѣ кипяченіемъ на голомъ огнѣ въ фарфоровой чашкѣ, оставляя затѣмъ въ теченіе одной недѣли въ покоѣ открытымъ, не предо-

¹⁾ Luther et Schilloff. Zeitsch. f. Phys. ch. t. 46 p. 777, 1903 г.

²⁾ Kessler. Pogg. Ann. t. 95 p. 224, 1855 г.

³⁾ Plotnikoff. Zeit. f. Phys. chim. t. 58, p. 214, 1907 г.

храняя отъ пыли; наконецъ, я профильтровалъ черезъ плотный тампонъ изъ промытаго и прокальцинированнаго азбеста, чтобы совершенно удалить гидратъ MnO_2 , суспендированный въ растворѣ. Въ самомъ дѣлѣ, нѣкоторые химики, а именно американскіе: Morse, Walker и Hopkins¹⁾ указываютъ, какъ на одну изъ главныхъ причинъ разлагаемости нейтральныхъ растворовъ $\text{MnO}_4 \text{K}$, на присутствіе въ нихъ суспендированнаго гидрата двуокиси марганца.

Титръ приготовленнаго такимъ образомъ раствора перманганата я устанавливалъ электролитическимъ желѣзомъ.

Электролизъ желѣза я производилъ слѣдующимъ образомъ: Растворивъ 1 граммъ чистой Морской соли $(\text{SO}_4)_2 (\text{NH}_4)_2 \text{Fe} + 6 \text{H}_2 \text{O}$ и прибавивъ сюда раствора щавелево-кислаго аммонія 300 к. с., я подвергалъ полученную смѣсь электролизу. Платиновые электроды я предварительно кипятилъ въ соляной кислотѣ, промывалъ кипяченой дистиллированной водой нѣсколько разъ и, наконецъ, прокалывалъ, повѣсивъ ихъ на толстой платиновой проволоцѣ въ несвѣтящемся пламени большой горѣлки Tesch. Послѣ прокалыванія я клалъ ихъ въ высокій эксикаторъ, исключительно служащій для охлажденія высокиихъ платиновыхъ электродовъ, но не для чашекъ. Эксикаторъ этотъ отличается отъ обыкновенныхъ тѣмъ, что онъ, во 1-хъ, въ два раза выше обыкновенно примѣняемыхъ эксикаторовъ, а во 2-хъ, въ этихъ послѣднихъ хлористый кальцій помещается на верху въ крышкѣ, а не на днѣ. Эксикаторъ съ электродами для охлажденія я переносилъ въ вѣсовую комнату, гдѣ его оставлялъ приблизительно на 20 минутъ, послѣ чего взвѣшивалъ катодъ на самыхъ точныхъ химическихъ вѣсахъ по способу качанія вѣсовъ. Взвѣсивъ катодъ и записавъ вѣсъ, я переносилъ эксикаторъ вмѣстѣ съ электродами въ электрическую комнату и приступалъ къ электролизу моего раствора щавелево-аммоніеваго желѣза силой тока 0,5—0,7 ампера; электризація продолжалась до тѣхъ поръ, пока не прекращалось выдѣленіе пузырьковъ газа, что указываетъ на конецъ реакціи возстановленія электролитическаго желѣза. Но всетаки, не довольствуясь этимъ поверхню-

¹⁾ Americ. chemic. Journ. t. 18 p. 401, 1896 г.

ственнымъ признакомъ, и для того, чтобы убѣдиться въ томъ, что все желѣзо выдѣлилось, я продѣлывалъ качественную пробу на присутствіе желѣза съ одной каплей жидкости на крышкѣ фарфороваго тигля при помощи желѣзо-синоеродистаго калия (K_2FeSO_4), и разъ не получалось синее окрашиваніе или осадокъ, указывающій на $Fe_2(FeSO_4)_2$ (Турибулева синь) и убѣдившись, что въ электролизуемой жидкости больше желѣза нѣтъ (т. е. все желѣзо выдѣлилось на катодѣ въ видѣ прочно-приставшаго, совершенно чистаго стального цвѣта слоя), я отсифонировалъ растворитель, сейчасъ же доливалъ стакачь дистиллированной водой, еще не прерывая тока; затѣмъ, прервавъ токъ, вынималъ электроды изъ воды. Вынутый катодъ погружалъ въ ванну изъ абсолютнаго алкоголя, отогнаннаго надъ известью. Послѣ этого я вынималъ катодъ изъ спиртовой ванны и опускалъ въ ванну изъ эфира, отогнаннаго надъ поташемъ, а затѣмъ, вынувъ отсюда, на мгновеніе оставлялъ въ сушильномъ шкафу до испаренія эфира, приблизительно на $\frac{1}{2}$ минуты. Обработанный такимъ образомъ катодъ ставилъ опять въ эксикаторъ и относилъ въ вѣсовую комнату для взвѣшиванія, каковое и производилъ послѣ 15-ти минутнаго стоянія эксикатора съ электродомъ въ вѣсовой комнатѣ. Взвѣсивъ катодъ и записавъ вѣсъ его вмѣстѣ съ приставшимъ на немъ желѣзомъ, я переносилъ эксикаторъ вмѣстѣ съ электродомъ въ лабораторію, гдѣ и приступалъ къ растворенію желѣза.

Послѣ всего вышесказаннаго я растворялъ освѣщенное на катодѣ желѣзо въ разбавленномъ растворѣ $SO_4 H_2$. Этотъ растворъ $SO_4 H_2$ готовился мною въ то самое время, пока происходилъ электролизъ желѣза, слѣдующимъ образомъ: $M_1 SO_4 H_2$ кипятилъ подъ струей CO_2 , охлаждалъ подъ той же струей, которая не прекращалась до того самаго момента, пока не приступалъ къ титрованію.

Полученный растворъ желѣза въ $SO_4 H_2$ я титровалъ вышеуказаннымъ растворомъ перманганата и записывалъ число потраченныхъ при титрованіи куб. ст. раств. $MnO_4 K$. Обработавъ затѣмъ электроды спиртомъ и смѣсью спирта съ эфиромъ, я снова взвѣшивалъ катодъ; если цифра 1-го взвѣшиванія вполне согласовалась съ цифрой 11-го, то я убѣждался въ томъ, что потраченное мною число кубическихъ сантиметровъ пригото-

ленного раствора марганцево-кислаго калия израсходовано на все количество желѣза, содержащееся въ Моровской соли и освѣщенное при электролизѣ на катодѣ. Для опредѣленія титра я дѣлилъ вѣсъ желѣза на число кубическихъ сантиметровъ потраченнаго $MnO_4 K$. Полученный электролитическимъ путемъ титръ желѣза я провѣрялъ титромъ, полученнымъ простымъ путемъ, а именно: 1 граммъ химически-чистой Моровской соли я растворялъ въ водѣ и затѣмъ подкислялъ приготовленной вышеупомянутымъ способомъ $SO_4 H_2$, послѣ чего сейчасъ же титровалъ; $\frac{1}{7}$ грамма Моровской соли (количество желѣза, содержащееся въ 1 граммѣ этой соли) я дѣлилъ на число куб. сантиметровъ $MnO_4 K$, потраченныхъ при титрованіи. Оба титра у меня приблизительно всегда совпадали.

Мнѣ кажется, что при тщательной работѣ оба титра всегда должны сходиться, если, конечно, Моровская соль приготовлена совершенно чистой.

Одновременно съ этимъ я установилъ титръ этого же перманганата посредствомъ щавелевой кислоты. Для этого я бралъ совершенно чистую, мною перекристаллизованную щавелевую кислоту по способу Winkler-a ¹⁾, а затѣмъ, полученную кристаллическую сухую муку растиралъ въ мельчайшій порошокъ въ фарфоровой ступкѣ и высушивалъ между слоями фильтровальной бумаги; взвѣсивъ ровно 10, 0 граммовъ на самыхъ точныхъ химическихъ вѣсахъ по способу качанія вѣсовъ, я растворялъ его въ литрѣ воды. Изъ этого раствора я отбиралъ 20, 0 куб. сант., подкислялъ разбавленной химически чистой $SO_4 H_2$, подогрѣвалъ на голомъ огнѣ и при легкомъ нагрѣваніи добавлялъ изъ бюретки растворъ перманганата, установленнаго электролитическимъ желѣзомъ, до тѣхъ поръ пока отъ послѣдней капли не происходило розоваго окрашиванія, исчезающаго въ продолженіи почти одной минуты. Титръ этого самаго раствора перманганата я опредѣлялъ также по методу Маргерита, путемъ оксидиметрическаго опредѣленія желѣза.

Это послѣднее я получалъ, растворяя въ литрѣ слабой сѣрной кислоты 5,628 гр. фортепіанной проволоки.

¹⁾ Краткій курсъ объемнаго анал. стр. 32 изд. 1900 г., изд. Карцева въ р. пер.

Фортепанная проволока содержала 99,5% железа. Это было установлено вѣсовымъ способомъ, при чемъ работа производилась въ платиновой посудѣ, чтобы избѣжать ошибки анализа, обусловленной применениемъ фарфоровой посуды или же посуды изъ іенскаго стекла.

Титръ моего типичнаго децинормальнаго раствора перманганата, установленнаго 4-мя способами объемаго анализа, былъ слѣдующій:

1) Средствомъ электролитическаго железа.....	0,005754
2) „ моровской соли	0,005756
3) „ щавелевой (кислоты).....	0,005785
4) „ фортепанной проволоки (по способу Маргерита).....	0,005775
	0,023070 : 4 =

= 0,005767. Хотя среднее арифметическое титра 0,005767 железа будетъ содержаться въ 1-мъ куб. сантиметрѣ децинормальнаго раствора перманганата, но я все таки считалъ титромъ моего раствора перманганата не 0,005767, а 0,00575, т. е. то количество, которое получалось по электролитическому способу.

Отношеніе титровъ марганцово-кислаго калия и сѣрно-кислой закиси железа было равно $\frac{1}{2}$ кислорода.

Растворъ титрованнаго сѣрнокислаго железа сохранялся въ хорошо закупоренной стеклянкѣ. Сверхъ того, титръ сѣрно-кислой закиси железа провѣрялся каждый разъ передъ началомъ титрованія посредствомъ марганцевокислаго калия, титръ котораго, въ свою очередь, провѣрялся въ каждыя двѣ недѣли разъ растворомъ химически чистой кристаллической щавелевой кислоты, содержащей $C_2O_4H_2 + 2H_2O$ ровно 10,0 въ литрѣ.

Этотъ растворъ щавелевой кислоты, а также сохранявшійся въ темпотѣ растворъ MnO_4K вышеуказанной концентраціи были мною приняты за децинормальные типичные растворы.

По этому типичному раствору $N/10 MnO_4K$ я приготовлялъ эквивалентный растворъ сѣрнокислой закиси железа, мною же полученной изъ фортепанной проволоки.

По этому послѣднему раствору я устанавливалъ эквивалентный растворъ литровъ 10 заразъ MnO_4K , приготовленнаго вышеописаннымъ способомъ.

Я приготовилъ $M/1$ т. е. молекулярный растворъ химически чистой сѣрной кислоты и установилъ этотъ растворъ посредствомъ Co_2Na_2 , высушенной при 150° передъ употребленіемъ до постояннаго вѣса.

Я приготовилъ $M/10$ молекулярные растворы сѣрнокислыхъ солей простымъ раствореніемъ въ водѣ безъ установки титра.

Когда все эти растворы были готовы въ ноябрѣ мѣсяцѣ 1906 года, я разлилъ ихъ въ стеклянки.

Я бралъ стеклянки изъ бѣлаго стекла, снабженныя пришлифованными къ нимъ стеклянными пробками, все одинаковой величины и формы. Это дѣлалось для того, чтобы работа протекала при возможно одинаковыхъ условіяхъ. Такимъ образомъ, я избѣгалъ погрѣшностей, обусловленныхъ каталитическими вліяніями стекла различныхъ составовъ.

Во взятые стеклянки я вливалъ по 150,0 куб. сант. $N/10 MnO_4K$ и $M/1 SO_4H_2$. Такимъ образомъ, у меня получался растворъ 300,0 к. с. вмѣстѣ съ растворомъ SO_4H_2 : туда же я добавлялъ 25,0 к. с. децимолекулярнаго раствора какой нибудь соли сѣрной кислоты, служащей катализаторомъ.

Стало быть, у меня въ общемъ итогъ получалось такое соотношеніе растворовъ между собою:

Раствора $N/10 MnO_4K$	150,0 к. с.
„ $M/1 SO_4H_2$	150,0 к. с.
„ $M/10$ Соли.....	25,0 к. с.

Итого..... 325,0 к. с. всей

жидкости въ каждой отдѣльной стеклянкѣ.

Изъ этого слѣдуетъ, что:

MnO_4K къ общей массѣ приходилось ..	$\frac{N}{21,7}$
SO_4H_2 „ „ „ ..	$\frac{M}{2,17}$
раствора соли „ „ „ ..	$\frac{M}{130}$

Чтобы наблюдать, производятъ ли соли какое нибудь каталитическое дѣйствіе въ ту или другую сторону, я пользовался контрольными растворами, не заключающими солей, а въ другой стеклянкѣ—даже и кислоты.

Въ этомъ случаѣ я поступалъ такъ: въ одну такую же точно стеклянку я налилъ 150,0 N/10 Mn O₄ K и 150,0 M/1 SO₄ H₂ и вмѣсто соли—просто 25,0 дистиллированной воды, а во вторую стеклянку такую же я налилъ 150,0 N/10 Mn O₄ K и 175,0 дистиллированной воды. Значитъ, итого во всѣхъ случаяхъ одинаковое число кубическихъ сантиметровъ жидкости, въ общей массѣ 325,0 при одной и той же крепости перманганата N/21,7 въ каждомъ изслѣдуемомъ флаконѣ.

Съ этой цѣлью я расположилъ по сосѣдству другъ съ другомъ серіи стеклянокъ, заключающихъ изучаемые мною растворы: одна серія была защищена отъ дѣйствія солнечныхъ лучей, другая выставлена на свѣтъ. Каждая серія была представлена въ 2-хъ экземплярахъ, т. е. для каждаго раствора опытъ производился параллельно въ двухъ различныхъ стеклянкахъ.

Мои опыты продолжались въ теченіе 4-хъ мѣсяцевъ, съ 10 Ноября 1906 года по 15 Марта 1907 года.

Я убѣдился, что температура, при которой находились, съ одной стороны, стеклянки, подверженныя вліянію свѣта, съ другой стороны стеклянки, находящіяся въ темнотѣ, была одинакова: она колебалась между 20°—25° Ц.

При этомъ я добавляю, что во время работы я пользовался нормальными бюретками и титровалъ обратно, такъ какъ при обратномъ титрованіи легче удавалось улавливать моментъ окрашиванія жидкости, чѣмъ при прямомъ титрованіи моментъ безцвѣчиванія. Количество жидкости изъ бюретки бралось различное, отъ 10 до 50 куб. сант., а то и больше (какъ напримѣръ, при хромѣ и марганцѣ). Только я всегда, для удобства сравненія возстановляемости Mn O₄ K въ присутствіи различныхъ катализаторовъ подсчитывалъ къ десяти к. с. Самое отсчитываніе при текшаго раствора перманганата я производилъ при помощи лупы, имѣющей въ діаметрѣ 7,25 сантиметровъ.

Титръ раствора сѣрно-кислаго желѣза непосредственно передъ опытами провѣрялся децинормальнымъ (типичнымъ) растворомъ перманганата, который, въ свою очередь, въ каждыя двѣ недѣли также провѣрялся способомъ, указаннымъ выше.

Такимъ образомъ я имѣлъ точный контроль постоянства концентраціи употребленныхъ титрованныхъ растворовъ. Растворъ перманганата безъ кислоты оказался очень устойчивымъ также, какъ и растворъ сѣрнокислой закиси желѣза. Постоянство нейтральныхъ растворовъ марганцово кислаго калия было уже раньше отмѣчено¹⁾ нѣсколькими авторами. Тенаръ²⁾ высказалъ свое мнѣніе въ 1856 году относительно возстановляемости нейтральныхъ растворовъ перманганата, говоря, что возстановленіе перманганата происходитъ отъ перекиси марганца, которая, находясь въ растворѣ перманганата, дѣйствуетъ на растворъ каталитически, вызывая въ перманганатѣ выдѣленіе кислорода, т. е. возстановленіе нейтральнаго раствора перманганата.

Грему³⁾ указываетъ на Mn O₂, какъ на главную причину, вызывающую разложеніе перманганата, въ особенности въ присутствіи кислоты, говоря, что разложеніе перманганата не зависитъ отъ кислоты, а отъ суспендированной въ растворѣ перманганата перекиси марганца (Mn O₂), которая въ присутствіи кислоты скорѣе увеличивается въ своей массѣ и тѣмъ скорѣе возстапвляеть кислый растворъ перманганата, чѣмъ больше въ растворѣ перманганата перекиси марганца. Аналогичный взглядъ высказали въ послѣднее время американскіе химики Morse, Walker и Hopkins⁴⁾. Эти послѣдніе замѣтили, что растворъ перманганата, хранящійся въ темнотѣ, оставался не измѣненнымъ втеченіе ряда мѣсяцевъ, если только имѣли осторожность вначалѣ профильтровать его черезъ азбестъ или стеклянную вату для удаленія суспендированной въ растворѣ двуокиси марганца.

По мнѣнію этихъ авторовъ, измѣненіе нейтральныхъ растворовъ перманганата, изолированныхъ отъ свѣта и органической пыли, вызывалось исключительно дѣйствіемъ двуокиси марганца, которая, какъ они установили, очень энергично возстановляетъ растворы марганцово-кислаго калия.

Въ моихъ работахъ я воспользовался этимъ указаніемъ и очень старательно профильтровалъ еще неустановленный, пред-

1) Тредваль. анал. химія т. II, р. 410, изд. 1906 г.

2) Compt. Rend. t. 42 p. 382, 1856 г.

3) Compt. Rend. t. 82 p. 1231. 1876 г.

4) Americ. chemic. Journ. t. 18 p. 401. 1896 г.

полагаемый децинормальный раствор перманганата через тщательно обработанный азбестъ, т. е. промытый и прокальцинированный.

Я принялъ все вышесказанныя предосторожности, чтобы имѣть точно титрованный растворъ, какъ марганцово-кислаго калия, такъ и сѣрно-кислой закиси желѣза, которые позволяли бы мнѣ слѣдить за ходомъ возстановленія изслѣдуемой системы, состоящей изъ раствора перманганата и сѣрной кислоты, служащихъ для опытовъ. Кромѣ того, такимъ путемъ я получалъ сравнимые результаты для опытовъ, произведенныхъ въ разное время.

При моихъ опытахъ надъ вліяніемъ освѣщенія я поступалъ слѣдующимъ образомъ: я ставилъ въ одно мѣсто въ формѣ батареи двѣ однородныя серіи различныхъ составовъ системы перманганата,—при чемъ, одна серія была выставлена на свѣтъ, а другая оставалась въ темнотѣ.

Чтобы слѣдить за процессомъ возстановленія растворовъ перманганата, я пользовался децинормальнымъ (типичнымъ) растворомъ сѣрнокислой закиси желѣза, о которомъ упоминалось выше. На всѣхъ таблицахъ указано количество кубическихъ сантиметровъ децинормального раствора сѣрнокислой закиси желѣза, израсходованнаго при обратномъ титрованіи и подсчитаннаго для 10-ти кубическихъ сантиметровъ изслѣдуемой смѣси. Однимъ словомъ, приведенное количество кубическихъ сантиметровъ децинормального раствора $SO_4 Fe$ соответствуетъ пробамъ, каждая изъ которыхъ заключаетъ по 10,0 куб. сант. изслѣдуемой смѣси, состоящей изъ системы: перманганатъ + сѣрная кислота + катализаторъ или безъ катализатора.

Здѣсь для наглядности я представляю для сравненія результаты моихъ наблюденій въ продолженіи четырехъ мѣсяцевъ только надъ нейтральной и кислой жидкостью марганцово-кислаго калия, при чемъ концентрація перманганата въ обоихъ случаяхъ была одна и та же, какъ для свѣта, такъ и для темноты, а именно: подъ № 1 былъ взятъ децинормальный растворъ перманганата—150,0 куб. сант. и 175,0 куб. сант. дистиллированной воды; подъ № 2 было взято по 150,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и M/1 раствора сѣрной кислоты + 25 куб. сант. дистил-

лированной воды, итого въ обоихъ случаяхъ всей массы изслѣдуемой жидкости въ каждой отдѣльной стеклянкѣ—по 325,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/21,7.

Въ стеклянку подъ № 3 я взялъ 300,0 куб. сант. N/20 нормального нейтрального раствора марганцово-кислаго калия, а въ стеклянку подъ № 4 я взялъ по 150,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и M/1 молекулярнаго раствора сѣрной кислоты, т. е. при концентраціи перманганата N/20.

Опыты велись параллельно, какъ на свѣту, такъ и въ темнотѣ.

ТАБЛИЦА № 1.

Опытъ №	Число к. с. изслѣдуемой смѣси	Въ моментъ соединенія	НА СВѢТУ			ВЪ ТЕМНОТѢ			
			По прошествіи			Въ моментъ соединенія	По прошествіи		
			24 ч.	2 мѣс.	4 мѣс.		24 ч.	2 мѣс.	4 мѣс.
1	10,0	4,6	4,6	4,6	4,51	4,6	4,6	4,6	4,6
2	10,0	4,6	4,51	1,98	0,44	4,60	4,525	2,71	1,49
3	10,0	5,0	5,0	5,0	4,9	5,0	5,0	5,0	5,0
4	10,0	5,0	4,9	1,85	0,95	5,0	5,0	2,775	1,75

Изъ результатовъ этихъ наблюденій вытекаетъ, что:

- 1) Какъ на свѣту, такъ и въ темнотѣ нейтральные растворы перманганата очень устойчивы.
- 2) Присутствіе сѣрной кислоты значительно увеличиваетъ скорость возстановленія растворовъ перманганата, какъ на свѣту, такъ и въ темнотѣ.
- 3) Свѣтъ очень слабо вліяетъ на нейтральные растворы перманганата.
- 4) Свѣтъ сильно увеличиваетъ способность сѣрной кислоты возстановлять растворы марганцовокислаго калия. Рядъ другихъ опытовъ, произведенныхъ мною же въ разное время въ 1906, 1907 и отчасти 1908 г. въ такихъ же точно условіяхъ, подтвер-

ждаютъ фактъ, что свѣтъ оказываетъ ускоряющее фотохимическое дѣйствіе на возстановляемость растворовъ перманганата въ присутствіи сѣрной кислоты.

Вліяніе минеральныхъ солей на ходъ возстановленія системы $\frac{N}{10} MnO_4K + \frac{M}{1} SO_4 H_2$.

Въ этой серіи опытовъ для изученія возстановляемости системы $MnO_4K + SO_4 H_2 +$ акцепторъ, я приготовилъ растворы предполагаемыхъ въ качествѣ катализаторовъ солей. Соли, взятые мною въ этой серіи опытовъ въ качествѣ катализаторовъ, были приготовлены слѣдующимъ образомъ: я взялъ 16 стклянокъ изъ бѣлаго стекла съ пришлифованными къ нимъ стеклянными пробками, емкостью въ 200,0 куб. сант. каждая, и разлилъ въ нихъ приготовленные мною растворы нижеперечисленныхъ окисныхъ солей сѣрной кислоты, а именно:

1) Въ стклянку подѣ литерой Zn. я взялъ 2,87 гр. сѣрнокислаго цинка ($SO_4 Zn + 7 H_2 O = 287$) на 100,0 куб. сант. дистиллированной воды, профильтрованной черезъ прокальцинированный азбестъ. Такимъ образомъ, я приготовилъ растворъ дидимическаго сѣрнокислаго цинка.

2) Въ стклянку подѣ литерой Cu я взялъ 2,49 гр. сѣрнокислой мѣди ($SO_4 Cu + 5 H_2 O = 249$) на 100,0 куб. сант. дистиллированной воды.

3) Въ стклянку подѣ литерой Ni я взялъ 2,81 гр. сѣрнокислаго никкеля ($SO_4 Ni + 7 H_2 O = 281$) на 100,0 куб. сант. дистиллированной воды.

4) Въ стклянку подѣ литерой Mn. я взялъ 2,23 гр. сѣрнокислаго марганца ($SO_4 Mn + 4 H_2 O = 223$) на 100,0 куб. сант. дистиллированной воды.

5) Въ стклянку подѣ литерой Cd. я взялъ 7,68 гр. сѣрнокислаго кадмія ($SO_4 Cd + 8 H_2 O = 768$) на 100,0 куб. сант. дистиллированной воды.

6) Въ стклянку подѣ литерой Al. я взялъ 6,77 гр. сѣрнокислаго алюминія ($SO_4 Al_2 + 18 H_2 O = 677$) на 100,0 куб. сант. дистиллированной воды.

7) Въ стклянку подѣ литерой Cr. я взялъ 7,17 гр. сѣрнокислаго хрома ($(SO_4)_3 Cr_2 + 18 H_2 O = 717$) на 100,0 куб. сант. дистиллированной воды.

8) Въ стклянку подѣ литерой La я взялъ 7,28 гр. сѣрнокислаго лантана ($(SO_4)_3 La_2 + 9 H_2 O = 728$) на 100,0 куб. сант. дистиллированной воды.

9) Въ стклянку подѣ литерой Fe я взялъ 5,62 гр. сѣрнокислой окиси желѣза ($(SO_4)_3 Fe_2 + 9 H_2 O = 562$) на 100 куб. сант. дистиллированной воды.

10) Въ стклянку подѣ литерой Ce я взялъ 5,64 гр. сѣрнокислаго церія ($(SO_4)_3 Ce_2$ съ мол. в. = 564) на 100,0 куб. сант. дистиллированной воды.

11) Въ стклянку подѣ литерой Di я взялъ 4,78 гр. сѣрнокислаго дидимія ($(SO_4)_3 Di_2$ съ мол. в. = 478,0) на 100,0 куб. сант. дистиллированной воды, т. е. въ данномъ случаѣ я взялъ въ качествѣ катализатора смѣсь двухъ рѣдкихъ земель Неодима и Празеодима, такъ какъ дидимій представляетъ собою $\frac{3}{4}$ перваго и $\frac{1}{4}$ втораго упомянутыхъ элементовъ по опредѣленію Ауэра 1885 года.

12) Въ стклянку подѣ литерой Er. я взялъ 6,57 гр. сѣрнокислаго эрбія ($(SO_4)_3 Er_2 + 8 H_2 O = 657$) на 100 куб. сант. дистиллированной воды.

13) Въ стклянку подѣ литерой V. я взялъ 3,908 гр. сѣрнокислаго ванадія ($(SO_4)_3 V_2 = 390,8$) на 100,0 куб. сант. дистиллированной воды.

14) Въ стклянку подѣ литерой Ur. я взялъ 4,2 гр. сѣрнокислаго уранила ($SO_4 UrO_2 + 3 H_2 O = 420$) на 100 куб. сант. дистиллированной воды.

15) Въ стклянку подѣ литерой Zr. я взялъ 3,546 гр. сѣрнокислаго цирконія ($(SO_4)_2 Zr + 4 H_2 O = 354,6$) на 100 куб. сант. дистиллированной воды.

и 16) Въ стклянку подѣ литерой Th. я взялъ 5,86 гр. сѣрнокислаго торія ($(SO_4)_2 Th + 9 H_2 O = 586$) на 100,0 куб. сант. дистиллированной воды.

Во всеѣ стклянки, въ каждую въ отдѣльности, сначала я вводилъ химически чистую кристаллическую соль (пріобрѣтенную мною изъ фабрики Мерка въ Дармштатѣ), и доливалъ 100

куб. сант. дистиллированной воды, профильтрованной через прокальцинированный и промытый азбестъ, а затѣмъ, поставивъ въ водяную баню при температурѣ 75°, оставлялъ тамъ тѣ изъ нихъ которыя не растворялись въ холодной водѣ, какъ на примѣръ: сѣрниокислыя соли желѣза, лантана, церія, дидимія и торія. По прошествіи 5-ти часовъ соли желѣза, лантана и торія растворились, а соли церія и дидимія не растворялись, и поэтому ихъ приходилось передъ вливаніемъ въ изслѣдуемую смѣсь перманганата съ сѣрною кислотой взбалтывать и вводить 25,0 к. с. мутной взболтанной жидкости раствора вышеупомянутыхъ двухъ солей. Такимъ образомъ приготовленные мною децимолекулярные растворы сохранялись въ шкафу до примѣненія герметически закупоренными для предохраненія отъ пыли. Списокъ продуктовъ, взятыхъ для реакцій, указанъ на табл. № II. (См. табл. на стр. 103)

Итакъ, приготовивши растворы: децинормального раствора перманганата, $\frac{M}{1}$ молекулярной сѣрной кислоты и $\frac{M}{10}$ молекулярныхъ окисныхъ солей сѣрной кислоты, я разлилъ ихъ въ такихъ соотношеніяхъ между собою, какъ они указаны въ таблицѣ за № III Разлилъ я ихъ въ стеклянки 10-го ноября 1906 года въ нижеслѣдующемъ порядкѣ:

1) Въ стеклянку подъ № 1, я налилъ 150,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и 175,0 куб. сант. дистиллированной воды, т. е. всего раствора было подъ № 1 325,0 куб. сант. при концентраціи перманганата $N/21,7$.

2) Въ стеклянку подъ № 2 я налилъ 150,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата, 150,0 куб. сант. $M/1$ молекулярнаго раствора сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. дистиллированной воды, т. е. всего раствора было 325,0 куб. сант. при концентраціи перманганата $N/21,7$, сѣрной кислоты $M/2,17$.

3) Въ стеклянку подъ № 3 я налилъ по 150,0 куб. сант. вышеупомянутой концентраціи перманганата и сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. децимолекулярнаго раствора сѣрниокислаго цинка въ качествѣ катализатора, т. е. всего раствора было въ стеклянкѣ подъ № 3—325,0 куб. сант. при концентраціи перманганата $N/21,7$, сѣрной кислоты $M/2,17$ и цинка $M/130$.

4) Въ стеклянку подъ № 4 я налилъ по 150,0 куб. сант. перманганата и сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. децимолекуляр-

ТАБЛИЦА № II.

Списокъ участвующихъ въ реакціи продуктовъ								
Соли въ нач. наталмз.	Чис. мол. гт на л.	Чис. к. с. взят. катал.	Отношеніе конц. кат. къ общ. мас.	Чис. к. с. N/10 Mn O ₄ k.	Отношеніе конц. перм. къ общ. мас.	Чис. к. с. M/1 SO ₄ H ₂	Отношеніе конц. SO ₄ H ₂ к. общ. мас.	Колнч. к. ст. всей изсл. смѣси
SO ₄ Zn + 7H ₂ O	28,7	25,0	$\frac{M}{130}$	150,0	$\frac{N}{21,7}$	150,0	$\frac{M}{2,17}$	325,0
SO ₄ Cu + 5H ₂ O	24,9	25,0	$\frac{M}{130}$	150,0	$\frac{N}{21,7}$	150,0	$\frac{M}{2,17}$	325,0
SO ₄ Ni + 7H ₂ O	28,1	25,0	$\frac{M}{130}$	150,0	$\frac{N}{21,7}$	150,0	$\frac{M}{2,17}$	325,0
SO ₄ Mn + 4H ₂ O	22,3	25,0	$\frac{M}{130}$	150,0	$\frac{N}{21,7}$	150,0	$\frac{M}{2,17}$	325,0
SO ₄ Cd + 8H ₂ O	76,8	25,0	$\frac{M}{130}$	150,0	$\frac{N}{21,7}$	150,0	$\frac{M}{2,17}$	325,0
(SO ₄) ₃ Al ₂ + 18H ₂ O	67,7	—	—	—	—	—	—	—
(SO ₄) ₃ Cr ₂ + 18H ₂ O	71,7	—	—	—	—	—	—	—
(SO ₄) ₃ La ₂ + 9H ₂ O	72,8	—	—	—	—	—	—	—
(SO ₄) ₃ Fe ₂ + 9H ₂ O	56,2	—	—	—	—	—	—	—
(SO ₄) ₃ Ce ₂	56,4	—	—	—	—	—	—	—
(SO ₄) ₃ Di ₂	47,8	—	—	—	—	—	—	—
(SO ₄) ₃ V ₂	39,08	—	—	—	—	—	—	—
(SO ₄) ₃ Er ₂ + 8H ₂ O	65,74	—	—	—	—	—	—	—
SO ₄ UrO ₂ + 3H ₂ O	42,0	—	—	—	—	—	—	—
(SO ₄) ₂ Zr + 4H ₂ O	35,46	—	—	—	—	—	—	—
(SO ₄) ₂ Th + 9H ₂ O	58,6	—	—	—	—	—	—	—

паго раствора сѣрнокислой мѣди, т. е. всей массы жидкости было 325,0 куб. сант., при концентраціи перманганата $\frac{N}{21,7}$, сѣрной кислоты $\frac{M}{2,17}$ и сѣрнокислой мѣди $\frac{M}{130}$.

5) Въ стеклянку подь № 5 я налилъ по 150,0 куб. сант. перманганата и сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. децимолекулярнаго раствора сѣрнокислаго никкеля, т. е. всего раствора было 325,0 куб. сант. при концентраціи перманганата $\frac{N}{21,7}$, сѣрной кислоты $\frac{M}{2,17}$, и сѣрнокислаго никкеля $\frac{M}{130}$.

6) Въ стеклянку подь № 6 я налилъ по 150,0 куб. сант. $\frac{N}{10}$ нормальнаго раствора перманганата и $\frac{M}{1}$ молекулярнаго раствора сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. $\frac{M}{10}$ молекулярнаго раствора сѣрнокислаго марганца, т. е. всей смѣси было 325,0 куб. сант. при концентраціи перманганата $\frac{N}{21,7}$, сѣрной кислоты $\frac{M}{2,17}$ и сѣрнокислаго марганца $\frac{M}{130}$.

7) Въ стеклянку подь № 7 я налилъ децинормальнаго раствора перманганата и $\frac{M}{1}$ молекулярнаго раствора сѣрной кислоты по 150,0 куб. сант., а децимолекулярнаго раствора сѣрнокислаго кадмія — 25,0 куб. сант., т. е. всей смѣси было 325,0 куб. сант. при концентраціи перманганата $\frac{N}{21,7}$, сѣрной кислоты $\frac{M}{2,17}$ и сѣрнокислаго кадмія $\frac{M}{130}$.

8) Въ стеклянку подь № 8 я налилъ по 150,0 куб. сант. децинормальнаго раствора перманганата и $\frac{M}{1}$ молекулярнаго раствора сѣрной кислоты 25,0 куб. сант. децимолекулярнаго раствора сѣрнокислаго алюминія ($(SO_4)_3 Al_2 + 18H_2 O$), т. е. всего раствора было 325,0 куб. сант. при концентраціи перманганата $\frac{N}{21,7}$, сѣрной кислоты $\frac{M}{2,17}$ и сѣрнокислаго алюминія $\frac{M}{130}$.

9) Въ стеклянку подь № 9 я вливалъ по 150,0 куб. сант. $\frac{N}{10}$ раствора перманганата и $\frac{M}{1}$ сѣрной кислоты и 25,0 куб. с. децимолекулярнаго раствора сѣрнокислаго хрома ($(SO_4)_3 Cr_2 + 18H_2 O$), т. е. всей смѣси было 325,0 куб. сант., при концентраціи перманганата $\frac{N}{21,7}$, сѣрной кислоты $\frac{M}{2,17}$ и сѣрнокислаго хрома $\frac{M}{130}$.

10) Въ стеклянку подь № 10 я вливалъ по 150,0 куб. сант. децинормальнаго раствора перманганата и $\frac{M}{1}$ сѣрной кислоты и 25,0 к. с. $\frac{M}{10}$ раствора сѣрнокислаго лантана, т. е. всей смѣси было 325,0 куб. сант. при концентраціи перманганата $\frac{N}{21,7}$, сѣрной кислоты $\frac{M}{2,17}$ и сѣрнокислаго лантана $\frac{M}{130}$.

11) Въ стеклянку подь № 11 я влилъ по 150,0 куб. сант. $\frac{N}{10}$ раствора перманганата и $\frac{M}{1}$ раствора сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. $\frac{M}{10}$ раствора сѣрнокислой окиси желѣза въ качествѣ катализатора, т. е. всего раствора было 325,0 куб. сант. при концентраціи перманганата $\frac{N}{21,7}$, сѣрной кислоты $\frac{M}{2,17}$ и сѣрнокислой окиси желѣза $\frac{M}{130}$.

12) Въ стеклянку подь № 12 я влилъ по 150,0 куб. сант. $\frac{N}{10}$ раствора перманганата и $\frac{M}{1}$ раствора сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. $\frac{M}{10}$ раствора сѣрнокислаго церія, т. е. всего раствора было, 325,0 куб. сант., при концентраціи перманганата $\frac{N}{21,7}$, сѣрной кислоты $\frac{M}{2,17}$ и сѣрнокислаго церія $\frac{M}{130}$.

13) Въ стеклянку подь № 13 я влилъ по 150,0 куб. сант. $\frac{N}{10}$ раствора перманганата и $\frac{M}{1}$ раствора сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. $\frac{M}{10}$ раствора сѣрнокислаго дидимія, т. е. всей смѣси было 325,0 куб. сант. при концентраціи перманганата $\frac{N}{21,7}$, сѣрной кислоты $\frac{M}{2,17}$ и сѣрнокислаго дидимія $\frac{M}{130}$.

14) Въ стеклянку подь № 14 я налилъ по 150,0 куб. сант. $\frac{N}{10}$ раствора перманганата и $\frac{M}{1}$ раствора сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. $\frac{M}{10}$ раствора сѣрнокислаго эрбія, итого всей массы изслѣдуемой смѣси было 325,0 куб. сант. при концентраціи перманганата $\frac{N}{21,7}$, сѣрной кислоты $\frac{M}{2,17}$ и сѣрнокислаго эрбія $\frac{M}{130}$.

15) Въ стеклянку подь № 15 я влилъ по 150,0 куб. сант. $\frac{N}{10}$ нормальнаго раствора перманганата и $\frac{M}{1}$ раствора сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. $\frac{M}{10}$ молекулярнаго раствора сѣрнокислаго ванадія, т. е. всего раствора было 325,0 к. с. при концентраціи перманганата $\frac{N}{21,7}$, сѣрной кислоты $\frac{M}{2,17}$ и сѣрнокислаго ванадія $\frac{M}{130}$.

16) Въ стеклянку подь № 16 я влилъ по 150,0 куб. сант. $\frac{N}{10}$ раствора перманганата и $\frac{M}{1}$ раствора сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. $\frac{M}{10}$ раствора сѣрнокислаго уранила, т. е. всего раствора было 325,0 куб. сант., при концентраціи перманганата $\frac{N}{21,7}$, сѣрной кислоты $\frac{M}{2,17}$ и сѣрнокислаго уранила $\frac{M}{130}$.

17) Въ стеклянку подь № 17 я влилъ по 150,0 куб. сант. децинормальнаго раствора перманганата и $\frac{M}{1}$ раствора сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. $\frac{M}{10}$ раствора сѣрнокислаго цирконія, т.

е. всего раствора было 325,0 куб. сант. при концентраціи перманганата $\frac{N}{21,7}$, сѣрной кислоты $\frac{M}{2,17}$ и сѣрнокислаго цирконія $\frac{M}{130}$.

18) Въ стеклянку подь № 18 я влилъ децинормальнаго раствора перманганата и $\frac{M}{1}$ молекулярнаго раствора сѣрной кислоты по 150,0 куб. сант. и децимолекулярнаго раствора сѣрнокислаго торія 25,0 куб. сант., т. е. всей массы было 325,0 куб. сант. при концентраціи перманганата $\frac{N}{21,7}$, сѣрной кислоты $\frac{M}{2,17}$ и сѣрнокислаго торія $\frac{M}{130}$.

Однимъ словомъ, въ этой серіи опытовъ концентрація актора во всѣхъ стеклянкахъ равнялась $N/21,7$, индуктора $M/2,17$ и наконецъ, акцептора $M/130$.

Первое испытаніе на степень возстановляемости перманганата въ изучаемой серіи опытовъ я произвелъ въ моментъ соединенія, то-есть сейчасъ же послѣ смѣшенія жидкостей и предварительнаго взбалтыванія смѣси. Второй разъ я титрацію произвелъ черезъ 24 часа. Я титровалъ изслѣдуемые растворы, какъ было указано выше, децинормальнымъ растворомъ сѣрнокислой закиси желѣза обратнo, то-есть, отливъ 10,0 куб. сант. $N/10 SO_4 Fe$ я давалъ притекать изслѣдуемой смѣси къ желѣзу, такъ какъ, опять повторяю, моментъ окрашиванія жидкости легче было улавливать, чѣмъ моментъ обезцвѣчиванія. Поэтому каждая цифра изъ прилагаемыхъ таблицъ представляетъ собою среднее число кубическихъ сантиметровъ, израсходованныхъ при трехъ обратныхъ титрованіяхъ децинормальнаго раствора сѣрнокислой закиси желѣза, подсчитанныхъ для десяти кубическихъ сантиметровъ изслѣдуемой смѣси: перманганатъ+сѣрная кислота+акцепторъ.

Послѣ перваго титрованія я раздѣлилъ стеклянки съ изслѣдуемой жидкостью на двѣ части, при чемъ одну серію я выставилъ на свѣтъ, а другую серію поставилъ въ темный шкафъ обложенный внутри черной гляцеватой бумагой. Третье испытаніе я произвелъ черезъ два мѣсяца, а четвертое испытаніе возстановляемости перманганата въ изслѣдуемыхъ смѣсяхъ я произвелъ черезъ четыре мѣсяца.

Результаты этихъ наблюденій приведены ниже въ таблицахъ за №№ III, IV и V на страницахъ 107, 108 и 109.

ТАБЛИЦА № III.

Число куб. ст. израсходов. при титров. $\frac{N}{10} SO_4 Fe$.							
НА СВѢТѢ					ВЪ ТЕМНОТѢ		
№ опыта	Чис. к. с. изсл. смѣси	Въ мом. соедин.	Черезъ 24 часа	% возстан.	Черезъ 24 часа	% возстан.	
1	10,0	4,60	4,60	—	4,60	—	
2	10,0	4,60	4,51	1,95	4,51	1,95	
3	10,0	4,60	4,60	—	4,60	—	
4	10,0	4,62	4,625	—	4,625	—	
5	10,0	4,60	4,55	1,08	4,575	0,65	
6	10,0	4,60	4,10	10,87	4,10	10,87	
7	10,0	4,605	4,275	7,17	4,275	7,17	
8	10,0	4,60	4,40	4,35	4,40	4,35	
9	10,0	4,60	4,30	6,5	4,3	6,5	
10	10,0	4,65	4,65	—	4,65	—	
11	10,0	4,60	4,50	2	4,5	2	
12	10,0	4,65	4,65	—	4,65	—	
13	10,0	4,65	4,65	—	4,63	—	
14	10,0	4,60	4,60	—	4,60	—	
15	10,0	4,60	4,55	1,08	4,60	—	
16	10,0	4,60	4,45	3,25	4,45	3,25	
17	10,0	4,60	4,5	2	4,5	2	
18	10,0	4,60	4,60	—	4,60	—	

ТАБЛИЦА № IV.

Число куб. ст. израсходов. при титров. $\frac{N}{10} SO_4 Fe$						
НА СВѢТУ					ВЪ ТЕМНОТѢ	
№ опыта	Чис. к. с. изсл. смѣси	Въ мом. соедн.	Черезъ 2 мѣс.	% возстанов.	Черезъ 2 мѣс.	% возстанов.
1	10,0	4,60	4,60	—	4,60	—
2	10,0	4,60	1,98	56,9	2,71	41,0
3	10,0	4,60	2,82	38,7	2,35	49
4	10,0	4,62	2,85	38,5	2,80	39,5
5	10,0	4,60	2,85	38,5	2,775	40
6	10,0	4,60	0,1	97,8	0,01	99,75
7	10,0	4,60	2,52	45,2	2,32	49,6
8	10,0	4,60	2,32	50,8	2,15	53,25
9	10,0	4,60	1,5	67,4	0,5	89
10	10,0	4,65	2,4	48,4	2,55	45
11	10,0	4,60	2,20	52	2,15	53,2
12	10,0	4,65	2,42	48	2,325	50
13	10,0	4,65	2,25	51,6	2,20	52,75
14	10,0	4,60	2,50	45,6	2,4	47,8
15	10,0	4,60	3,70	19,5	3,525	23,47
16	10,0	4,60	2,50	45,6	1,825	60
17	10,0	4,60	2,375	48,5	2,325	49,5
18	10,0	4,60	2,425	45,2	2,25	51

ТАБЛИЦА № V.

Число куб. ст. израсходов. при титров. $\frac{N}{10} SO_4 Fe$						
НА СВѢТУ					ВЪ ТЕМНОТѢ	
№ опыта	Число к. с. изсл. см.	Въ моментъ соед.	Черезъ 4 мѣ-сяца	% возстанов.	Черезъ 4 мѣс.	% возстанов.
1	10,0	4,60	4,45	3,3	4,51	1,95
2	10,0	4,60	0,44	90,4	1,48	67,8
3	10,0	4,60	1,70	63,	1,425	69
4	10,0	4,62	1,825	60,6	1,625	65
5	10,0	4,60	1,825	60,4	1,80	60,8
6	10,0	4,60	0,0	100,0	0,0	100,0
7	10,0	4,60	1,27	72,4	1,225	73,5
8	10,0	4,60	1,425	69	1,25	74
9	10,0	4,60	0,0	100	0,02	99,5
10	10,0	4,65	1,27	72,7	1,225	73,8
11	10,0	4,60	1,20	74	1,15	75
12	10,0	4,65	1,125	73,3	1,075	77
13	10,0	4,65	1,25	73,3	1,05	77,4
14	10,0	4,60	1,275	72,4	1,175	74,5
15	10,0	4,60	1,40	69,5	1,275	72,4
16	10,0	4,60	1,375	70,2	0,975	79,0
17	10,0	4,60	1,30	71,7	1,15	75
18	10,0	4,60	1,40	69,5	1,375	70,2

Опыты, результаты которых приведены въ таблицахъ за №№ III, IV и V, обнимаютъ періодъ въ 4 мѣсяца съ Ноября 1906 по Мартъ 1907 года.

Изъ данныхъ таблицъ за №№ IV и V, (стр. 108, 109) вытекаетъ:

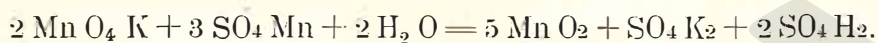
1) *Всѣ употреблявшіяся сѣрноокислыя соли металловъ измѣняли скорость возстановленія системы.*

Это явленіе, мнѣ кажется, можно считать общимъ, принимая во вниманіе, что я употреблялъ 16 солей, принадлежащихъ къ разнымъ химическимъ группамъ.

2) *Большая часть употреблявшихся солей (именно 14 изъ 16) оказывали замедляющее вліяніе.* Однѣ лишь соли Mn и Cr. оказывали ясно выраженное *ускоряющее* дѣйствіе.

Это различіе въ дѣйствіи солей хорошо объясняется сильной *окисляемостью* солей Mn и Cr.

Именно на указанной окисляемости солей Mn и Cr основано ихъ объемное опредѣленіе по методу Volhardt-а соотвѣтственно слѣдующей реакціи:

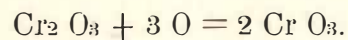


Съ другой стороны, какъ показали американскіе химики Mors, Walker и Hopkins ¹⁾, сама по себѣ Mn O₂ является сильнымъ возстановителемъ по отношенію къ растворамъ Mn O₄ K. Эти двѣ категоріи химическихъ реакцій должны были способствовать быстрому возстановленію раствора Mn O₄ K + SO₄ H₂.

Тѣмъ не менѣе я отмѣчу, что возстановленіе растворовъ Mn O₄ K солями Mn протекаетъ не такъ быстро, какъ можно было полагать.

Такъ, черезъ 24 часа оно достигаетъ только 11 % и черезъ 2 мѣсяца остается еще 1 % не возстановленнаго Mn O₄ K, несмотря на то, что количество прибавленнаго SO₄ Mn согласно реакціи Volhardt-а, должно было бы возстановитъ весь Mn O₄ K.

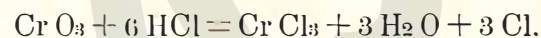
Энергичное возстановляющее дѣйствіе (SO₄)₃ Cr₂ легко объясняется образованіемъ хромовой соли по слѣдующему уравненію:



¹⁾ Amerik. chimic. Journ. t. 18 p. 401, 1896 г.

J. Wagner ¹⁾ въ своихъ изслѣдованіяхъ также отмѣтилъ аналогичное возстановляющее дѣйствіе солей хрома, но въ его опытахъ это дѣйствіе оказалось гораздо менѣе энергичнымъ, чѣмъ то, которое я наблюдалъ. Это объясняется различіемъ условій, при которыхъ работали съ одной стороны я, а съ другой — Wagner.

Въ самомъ дѣлѣ, я производилъ опыты въ присутствіи SO₄ H₂, а Wagner—въ присутствіи HCl; но хромовая кислота, образуемая при прибавленіи минеральныхъ кислотъ къ хромовокислымъ солямъ, сама по себѣ окисляетъ HCl, согласно уравненію:



3) *Каталитическое дѣйствіе некоторыхъ солей измѣняется со временемъ.*

Такъ сѣрноокислый ванадій, который черезъ два мѣсяца производитъ очень интенсивное замедляющее дѣйствіе, черезъ 4 мѣсяца дѣйствуетъ гораздо менѣе энергично ²⁾.

Впрочемъ, аналогичныя явленія были наблюдаемы и при другихъ случаяхъ катализа, напримѣръ, при каталитическомъ вліяніи солей церія на скорость окисленія сѣрноокислыхъ солей на воздухъ ³⁾.

Хотя, какъ сказано, это явленіе наиболѣе замѣтно при примѣненіи сѣрноокислаго ванадія, я при моихъ опытахъ наблюдалъ аналогичныя дѣйствія другихъ солей.

На основаніи таблицъ VI и V (стр. 108, 109), можно легко убѣдиться, что замедляющее дѣйствіе, наблюденное черезъ четыре мѣсяца, не можетъ быть сравнимо съ замедляющимъ дѣйствіемъ, наблюдавшимся въ концѣ второго мѣсяца.

¹⁾ Zeit. f. Phys. ch. t. 28 p. 33, 1899 г.

²⁾ По моему мнѣнію, при примѣненіи ванадія ручаться за точность цифръ рискованно, потому что въ присутствіи ванадія нѣтъ возможности улавливать моментъ перехода жидкости изъ безцвѣтнаго въ розовый цвѣтъ, такъ какъ ванадій самъ окрашиваетъ изслѣдуемую жидкость въ синеватый цвѣтъ.

³⁾ Zeit. f. Phys. ch. t. 26 p. 493, 1898 г.

Относительное замедление, произведенное через два мѣсяца, не пропорціонально замедленію черезъ 4 мѣсяца.

Съ другой стороны, не будетъ ошибочнымъ принять, что общее замедленіе, наблюденное черезъ 4 мѣсяца, гораздо болѣе рѣзко выражено, чѣмъ замедленіе, наблюденное черезъ 2 мѣсяца. (Исключеніе представляетъ сѣрнокислый ванадій, за точность цифръ котораго трудно поручиться по вышеприведеннымъ соображеніямъ).

4) *Активность солей повидимому не является функцией нѣкоторыхъ естественныхъ химическихъ группъ.*

Такъ, наибольшее замедленіе наблюдается при дѣйствіи сѣрнокислыхъ Zn, Cu и Ni, принадлежащихъ къ совершенно различнымъ группамъ.

То же самое можно сказать относительно другихъ солей, катионы которыхъ принадлежатъ къ различнымъ группамъ химическихъ элементовъ.

Вліяніе свѣта на каталитическое дѣйствіе солей.

Я убѣдился, что средняя температура, при которой находилась, съ одной стороны, стеклянки, подверженныя дѣйствію свѣта, и съ другой стороны, стеклянки, находившіяся въ темнотѣ, была одинаковой. Она колебалась отъ 20° до 25°.

На основаніи результатовъ моихъ опытовъ я считаю возможнымъ вывести слѣдующія заключенія:

1) *Свѣтъ измѣняетъ способность дѣйствія катализаторовъ.*

Именно: въ присутствіи минеральныхъ солей растворъ MnO_4K , содержащій SO_4H_2 , *возстанаавливается быстрѣе въ темнотѣ, чѣмъ на свѣту*. Это будетъ особенно рельефно, если принять во вниманіе двойное сравненіе, т. е. съ одной стороны, мы будемъ сравнивать съ аналогичнымъ измѣненіемъ того же раствора на свѣту, а съ другой стороны, мы сравнимъ съ измѣненіемъ кислага раствора въ темнотѣ, то-есть съ контрольнымъ ра-

створомъ въ опытѣ № 2 и въ таблицахъ за №№ IV и V (стр. 108, 109).

Данныя, на основаніи которыхъ я дѣлаю вышеприведенныя заключенія, замѣчательно согласуются другъ съ другомъ. Лишь примѣненіе сѣрнокислага лантана по истеченіи 2-хъ мѣсяцевъ нарушаетъ общую правильность. Однако по истеченіи 4-хъ мѣсяцевъ эта соль, какъ мнѣ кажется, оказываетъ дѣйствіе, аналогичное дѣйствію другихъ солей.

Отмѣченное вліяніе свѣта отражается даже и на энергичныхъ возстановителяхъ, каковы SO_4Mn и $(SO_4)_3Cr_2$, много превышающіе другіе примѣнявшіеся катализаторы по своей способности возстанаавливать растворы $MnO_4K + SO_4H_2$.

Возможно, что аналогія въ отношеніи возстанавливающей способности этихъ двухъ солей къ вліянію свѣта указываетъ на то, что ихъ дѣйствія отличаются отъ дѣйствія другихъ солей лишь *интенсивностью*.

Если такое предположеніе правильно, то слѣдуетъ принять, что катализирующія дѣйствія солей основаны на процессѣ послѣдовательнаго возстановленія и окисленія. Эта точка зрѣнія извѣстна подъ именемъ „теоріи перекисей“¹⁾. Ее принимаетъ большинство химиковъ, занимающихся изученіемъ катализа.

Далѣе, вліяніе свѣта на способность дѣйствія катализаторовъ зависитъ: а) отъ *химической природы* катализаторовъ и в) отъ *времени*, если катализаторомъ служитъ одна и та же соль.

Такъ:

а) въ то время, какъ вліяніе свѣта очень ясно выражено для сѣрнокислага марганца и сѣрнокислага цинка, оно еле замѣтно для сѣрнокислага никкеля;

в) вліяніе времени видно изъ того факта, что въ присутствіи сѣрнокислой мѣди MnO_4K подъ вліяніемъ свѣта возстанаавливается сначала очень слабо, а затѣмъ скорость возстановленія растеть въ зависимости отъ времени. Напротивъ, въ при-

¹⁾ Описано мною подробно въ началѣ этой работы.

сутствіи SO_4Cd . MnO_4K возстановлюється быстро, а затѣмъ скорость возстановленія уменьшается въ зависимости отъ времени.

При сѣрнокисломъ лантанѣ, о которомъ я говорилъ уже, вліяніе времени сказывается въ иномъ направленіи: черезъ два мѣсяца свѣтъ какъ бы усиливаетъ скорость возстановленія, черезъ 4 мѣсяца онъ ее парализуетъ.

2) Большинство минеральныхъ солей, повидимому, *въ темнотѣ ускоряетъ возстановленіе растворовъ, содержащихъ SO_4H_2 и, наоборотъ, замедляетъ его на свѣту.*

Что касается до замедленія въ присутствіи свѣта, какъ видно изъ вышесказаннаго, то всѣ соли (за исключеніемъ Mn и Cr) производили одинаковое дѣйствіе.

Въ темнотѣ 14 солей изъ 16 въ большей или меньшей степени увеличиваютъ скорость возстановленія.

Исключеніе составляютъ сѣрнокислыя соли SO_4Cu и SO_4Ni .

Однако я отмѣчу, что въ присутствіи этихъ двухъ солей такъ же, какъ и въ присутствіи другихъ солей, возстановленіе идетъ немного энергичнѣе въ темнотѣ, чѣмъ на свѣту. Здѣсь равнымъ образомъ я наблюдаю тотъ фактъ, что вліяніе свѣта измѣняется:

а) Въ зависимости отъ *химической природы соли.*

б) Если имѣется одинъ и тотъ же катализаторъ,—въ зависимости отъ *времени.*

Для подтвержденія этого положенія я укажу на тотъ фактъ, что въ то время, какъ сѣрнокислыя Cu и Ni вызываютъ въ темнотѣ замедленіе, всѣ другія соли производятъ ускореніе.

Относительно вліянія времени на процессъ я отмѣчу, что вліяніе сѣрнокислаго ванадія очень измѣнчиво, именно: втеченіе первыхъ 2-хъ мѣсяцевъ оно вызываетъ очень сильное замедленіе возстановленія, а по истеченіи 4-хъ мѣсяцевъ производитъ очень чувствительное ускореніе.

Какъ при сѣрнокисломъ La , такъ и въ данномъ случаѣ явленіе *измѣняется въ обратномъ направленіи,*

съ той разницею, что оно гораздо опредѣленнѣе въ случаѣ сѣрнокислаго V , чѣмъ въ случаѣ сѣрнокислаго La .

Вліяніе различныхъ цвѣтовъ склянокъ на активность солей, примѣняемыхъ въ качествѣ катализаторовъ.

Чтобы провѣрить, должны ли быть отнесены къ числу фотохимическихъ дѣйствій тѣ явленія свѣта, которыя производятся синими или зелеными цвѣтами склянокъ, я произвелъ нѣсколько серіи опытовъ, во время которыхъ заставлялъ соли реагировать подъ вліяніемъ оранжевыхъ, зеленыхъ и синихъ лучей.

Въ данномъ случаѣ я поступалъ слѣдующимъ образомъ: Сначала я приготовилъ точно такимъ же образомъ, какъ при опытахъ подъ вліяніемъ свѣта и темноты, децинормальный растворъ перманганата, съ одной стороны, а съ другой— $\text{M}/1$ молекулярный растворъ химически чистой сѣрной кислоты и $\text{M}/10$ децимолекулярные растворы тѣхъ же солей сѣрной кислоты, которые я бралъ во время предыдущихъ опытовъ.

Въ данномъ случаѣ количество растворовъ я бралъ въ иныхъ соотношеніяхъ, а именно: раствора марганцовокислаго калия и сѣрной кислоты я бралъ не по 150,0 к. с., какъ въ предыдущемъ случаѣ, а по 125,0 к. сант. каждая въ отдѣльности, и по 25,0 куб. сант. децимолекулярнаго раствора предполагаемыхъ катализаторовъ, т. е. всего раствора у меня было въ каждой отдѣльной склянкѣ 275,0 куб. сант, при концентраціи перманганата $\text{N}/22$, сѣрной кислоты $\text{M}/2,2$ и катализаторовъ $\text{M}/110$.

Жидкость, взятую въ такомъ количествѣ, я вливалъ въ каждую изъ склянокъ, взятыхъ для опытовъ, при чемъ, съ одной стороны, я бралъ вышеупомянутыя бѣлыя склянки съ прищипованными къ нимъ стеклянными пробками и одну серію выставилъ на свѣтъ, а другую держалъ въ темнотѣ. Съ другой стороны, я разлилъ тѣ же растворы въ томъ же количествѣ въ разныя цвѣтныя

стеклянки, а именно: *оранжевыми, зеленыя и синія*; все эти цветныя стеклянки съ изслѣдуемой жидкостью были выставлены на свѣтъ подѣ соответствующими померами, при чемъ каждому померу въ данной серіи опытовъ соответствуютъ пять стклянокъ съ одинаковой смѣсью. Изъ этихъ стклянокъ 4 (1 бѣлая, 3 цветныхъ) были выставлены на свѣтъ, а 5-ая бѣлая стеклянка подѣ тѣмъ же померомъ находилась въ темнотѣ.

Составъ изслѣдуемой смѣси для каждаго номера въ отдѣльности былъ слѣдующій:

1) Въ стеклянку подѣ № 1, я налилъ 125,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата, 125,0 куб. сант. М/1 молекулярнаго раствора сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. дистиллированной воды, то есть всего раствора было 275,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/22 и сѣрной кислоты М/2,2.

2) Въ стеклянку подѣ № 2 я налилъ по 125,0 куб. сант. вышеупомянутой концентраціи перманганата и сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. децимолекулярнаго раствора сѣрнокислаго цинка въ качествѣ катализатора, т. е. всего раствора было въ стклянкѣ подѣ № 2. 275,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/22, сѣрной кислоты М/2,2 и сѣрнокислаго цинка М/110.

3) Въ стеклянку подѣ № 3 я налилъ по 125,0 куб. сант. перманганата и сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. децимолекулярнаго раствора сѣрнокислой мѣди, т. е. всей массы было 275,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/22, сѣрной кислоты М/2,2 и сѣрнокислой мѣди М/110.

4) Въ стеклянку подѣ № 4 я налилъ по 125,0 куб. сант. перманганата и сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. децимолекулярнаго раствора сѣрнокислаго никкеля, т. е. всего раствора было 275,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/22, сѣрной кислоты М/2,2 и сѣрнокислаго никкеля М/110.

5) Въ стеклянку подѣ № 5 я налилъ по 125,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и М/1 молекулярнаго раствора сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. децимолекулярнаго

раствора сѣрнокислаго марганца, т. е. всей смѣси было 275,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/22, сѣрной кислоты М/2,2 и сѣрнокислаго марганца М/110.

6) Въ стеклянку подѣ № 6 я налилъ децинормального раствора перманганата и М/1 молекулярнаго раствора сѣрной кислоты по 125,0 куб. сант., а децимолекулярнаго раствора сѣрнокислаго кадмія 25,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/22, сѣрной кислоты М/2,2 и сѣрнокислаго кадмія М/110.

7) Въ стеклянку подѣ № 6 я влилъ по 125,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и М/1 молекулярнаго раствора сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. децимолекулярнаго раствора сѣрнокислаго алюминія, т. е. всего раствора было 275,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/22, сѣрной кислоты М/2,2 и сѣрнокислаго алюминія М/110.

8) Въ стеклянку подѣ № 8 я налилъ по 125,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и М/1 сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. децимолекулярнаго раствора сѣрнокислаго хрома, т. е. всей смѣси было 275,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/22, сѣрной кислоты М/2,2 и сѣрнокислаго хрома М/110.

9) Въ стеклянку подѣ № 9 я налилъ по 125,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и М/1 сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. децимолекулярнаго раствора сѣрнокислаго лантана, т. е. всей смѣси было 275,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/22, сѣрной кислоты М/2,2 и сѣрнокислаго лантана М/110.

10) Въ стеклянку подѣ № 10 я влилъ по 125,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и М/1 раствора сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. децимолекулярнаго раствора сѣрнокислой окиси желѣза въ качествѣ катализатора, т. е. всего раствора было 275,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/22, сѣрной кислоты М/2,2 и сѣрнокислой окиси желѣза М/110.

11) Въ стеклянку подѣ № 11 я влилъ по 125,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и М/1 сѣрной кислоты и

25,0 куб. сант. децимолекулярнаго раствора сѣрноокислаго церія, т. е. всего раствора было 275,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/22 сѣрной кислоты M/2,2 и сѣрноокислаго церія M/110.

12) Въ стеклянку подъ № 12 я влилъ по 125,0 куб. сант. децинормальнаго раствора перманганата и M/1 раствора сѣрной кислоты и децимолекулярнаго раствора сѣрноокислаго дидимія 25,0 куб. сант., т. е. всей смѣси было 275,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/22, сѣрной кислоты M/2,2 и сѣрноокислаго дидимія M/110, т. е. смѣсь Неодима и Празодима.

13) Въ стеклянку подъ № 13 я влилъ по 125,0 куб. сант. децинормальнаго раствора перманганата и M/1 раствора сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. децимолекулярнаго раствора сѣрноокислаго эрбія, итого всей массы изслѣдуемой смѣси было 275,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/22, сѣрной кислоты M/2,2 и сѣрноокислаго эрбія M/110.

14) Въ стеклянку подъ № 14 я влилъ по 125,0 куб. сант. децинормальнаго раствора перманганата и M/1 раствора сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. децимолекулярнаго раствора сѣрноокислаго ванадія, т. е. всего раствора было 275,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/22, сѣрной кислоты M/2,2 и сѣрноокислаго ванадія M/110.

15) Въ стеклянку подъ № 15 я влилъ по 125,0 куб. сант. децинормальнаго раствора перманганата и M/1 раствора сѣрной кислоты и децимолекулярнаго раствора сѣрноокислаго уранила— 25,0 куб. сант., т. е. всего раствора было 275,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/22, сѣрной кислоты M/2,2 и сѣрноокислаго уранила M/110.

16) Въ стеклянку подъ № 16 я влилъ по 125,0 куб. сант. децинормальнаго раствора перманганата и M/1 раствора сѣрной кислоты и 25,0 куб. сант. децимолекулярнаго раствора сѣрноокислаго цирконія, т. е. всего раствора было 275,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/22, сѣрной кислоты M/2,2 и сѣрноокислаго цирконія M/110.

17) Въ стеклянку подъ № 17 я влилъ децинормальнаго раствора перманганата и M/1 молекулярнаго раствора сѣрной кпе-

лоты по 125,0 куб. сант. и децимолекулярнаго раствора сѣрноокислаго торія 25,0 куб. сант., т. е. всей смѣси было 275,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/22, сѣрной кислоты M/2,2 и сѣрноокислаго торія M/110.

Однимъ словомъ, въ этой серіи опытовъ концентрація $MnO_4 K$ во всѣхъ стеклянкахъ равнялась N/22, $SO_4 H_2$ M/2,2 и католизатора M/110.

Первое испытаніе на степень возстановляемости перманганата я произвелъ въ моментъ соединенія, второе—черезъ 24 часа, а третье—по прошествіи 1-го мѣсяца.

Я титровалъ изслѣдуемые растворы децинормальнымъ растворомъ сѣрноокислой закиси желѣза *прямо* и въ данномъ случаѣ такъ-же, какъ и раньше, каждая цифра есть среднее 3-хъ титрованій израсходованнаго децинормальнаго раствора сѣрноокислой закиси желѣза, а потому за точность сотыхъ долей въ дробяхъ я не ручаюсь и отношу ихъ къ ошибкамъ въ предѣлахъ опыта при **прямомъ** титрованіи, такъ какъ теоретическое число въ данномъ случаѣ для еще не измѣненной системы (т. е. не возстановленнаго перманганата) на каждыя 10,0 куб. сант. смѣси будетъ 4,54, а не 4,50 или 4,60, какъ указано въ таблицѣ.

Какъ видно изъ вышеприведеннаго, такимъ образомъ получились условія, позволявшія мнѣ сравнивать дѣйствія катализаторовъ подъ вліяніемъ различно окрашенныхъ цвѣтовъ стеклянокъ съ дѣйствіемъ ихъ подъ вліяніемъ бѣлаго, не окрашеннаго стекла. вмѣстѣ съ тѣмъ я имѣлъ возможность проконтролировать опыты, произведенные зимой съ дѣйствіемъ катализаторовъ въ темнотѣ.

Опыты эти продолжались одинъ мѣсяць, съ мая по іюнь 1907 года.

Результаты этихъ наблюденій изложены въ нижеприведенныхъ таблицахъ: №№ VI, VII, VIII, IX, X и XI.

Общіе результаты этой новой серіи опытовъ подтверждаютъ тѣ вышеизложенные результаты, которые относятся къ вліянію освѣщенія на дѣйствія солей—катализаторовъ.

ТАБЛИЦА № VI.

Число куб. ст. израсходов. при титров. $N/10 SO_4 Fe$								
№ опыта	Число куб. ст. изсл. см.	НА СВѢТУ					ВЪ ТЕМНОТѢ	
		Бѣлое стекло			Оранже. ст.		Бѣлое стек.	
		Въ мом. соедн.	Черезъ 24 часа	% возстан.	Черезъ 24 часа	% возстан.	Черезъ 24 часа	% возстан.
1	10,0	4,50	4,45	2	4,45	2	4,50	—
2	10,0	4,55	4,55	—	4,525	—	4,55	—
3	10,0	4,54	4,55	—	4,60	—	4,55	—
4	10,0	4,55	4,55	—	4,60	—	4,60	—
5	10,0	4,525	4,10	9,7	4,15	8,6	4,10	9,7
6	10,0	4,50	4,275	6	4,325	5	4,275	6
7	10,0	4,50	4,40	3	4,45	2	4,40	3
8	10,0	4,56	4,3	5,7	4,3	5,7	4,3	5,7
9	10,0	4,53	4,55	—	4,50	—	4,55	—
10	10,0	4,56	4,50	—	4,50	—	4,55	—
11	10,0	4,54	4,55	—	4,6	—	4,55	—
12	10,0	4,55	4,50	—	4,55	—	4,55	—
13	10,0	4,55	4,55	—	4,50	—	4,60	—
14	10,0	4,56	4,525	—	4,55	—	4,50	—
15	10,0	4,55	4,45	2	4,50	—	4,45	2
16	10,0	4,50	4,55	—	4,50	—	4,50	—
17	10,0	4,55	4,525	—	4,55	—	4,55	—

ТАБЛИЦА VII.

Число куб. ст. израсходов. при титров. $N/10 SO_4 Fe$									
№ опыта	Число куб. ст. изсл. см.	НА СВѢТУ						ВЪ ТЕМНОТѢ	
		Бѣлое стекло			Оранже. ст.			Бѣлое ст.	
		Въ мом. соед.	Черезъ 1 мѣсяцъ	% возстан.	Черезъ 1 мѣсяцъ	% возстан.	Черезъ 1 мѣсяцъ	% возстан.	
1	10,0	4,50	2,225	51,25	3,025	31	2,84	37	
2	10,0	4,55	2,80	38,5	2,925	35,8	2,70	40,0	
3	10,0	4,54	2,90	36	2,225	51	2,85	37	
4	10,0	4,55	2,525	44,6	2,325	49	2,4	47	
5	10,0	4,525	0,02	99,7	0,04	99	0,0	100	
6	10,0	4,50	2,625	42	3,3	27,6	2,40	47	
7	10,0	4,50	3,0	34	3,3	27	2,75	39	
8	10,0	4,56	1,75	61,6	0,0	100	0,15	96,5	
9	10,0	4,53	2,75	39,3	2,25	50,3	2,5	44,8	
10	10,0	4,56	2,35	48,5	2,10	53,9	2,25	50,7	
11	10,0	4,54	2,575	43,4	2,2	51	2,425	46,7	
12	10,0	4,55	2,75	40	2,225	51	2,225	51	
13	10,0	4,55	2,60	43	2,225	51	2,25	51,0	
14	10,0	4,56	3,87	15	3,575	21,7	3,575	21,7	
15	10,0	4,55	2,7	40,5	2,225	51	2,5	44,7	
16	10,0	4,50	2,70	40	2,125	53	2,45	46	
17	10,0	4,55	2,50	45	2,35	48	2,3	48,5	

ТАБЛИЦА VIII

Число куб. ст. израсходов. при титров: N/10 SO ₄ Fe								
№ О П Ы Т А	Число куб. ст. изсл. см.	Н А С В Ъ Т У					ВЪ ТЕМНОТѢ	
		Бѣлое стекло			Зеленое стек.		Бѣлое стек.	
		Въ мом. соедин.	Черезъ 24 часа	% возстан.	Черезъ 24 часа	% возстан.	Черезъ 24 часа	% возстан.
1	10,0	4,50	4,45	2	4,45	2	4,55	—
2	10,0	4,55	4,55	—	4,60	—	4,50	—
3	10,0	4,54	4,55	—	4,55	—	4,55	—
4	10,0	4,55	4,55	—	4,525	—	4,50	—
5	10,0	4,525	4,10	9,7	4,20	7,6	4,10	9,7
6	10,0	4,50	4,275	6,3	4,4	5	4,3	6
7	10,0	4,50	4,40	3	4,475	—	4,4	3
8	10,0	4,56	4,3	6	4,325	6	4,3	6
9	10,0	4,53	4,55	—	4,55	—	4,60	—
10	10,0	4,56	4,50	—	4,525	—	4,50	—
11	10,0	4,54	4,50	—	4,55	—	4,6	—
12	10,0	4,55	4,55	—	4,50	—	4,55	—
13	10,0	4,55	4,55	—	4,50	—	4,55	—
14	10,0	4,56	4,60	—	4,55	—	4,50	—
15	10,0	4,55	4,45	2	4,5	—	4,45	2
16	10,0	4,50	4,50	—	4,55	—	4,50	—
17	10,0	4,55	4,50	—	4,525	—	4,55	—

ТАБЛИЦА № IX.

Число куб. ст. израсходов. при титров. N/10 SO ₄ Fe								
№ О П Ы Т А	Число куб. ст. изсл. см.	Н А С В Ъ Т У					ВЪ ТЕМНОТѢ	
		Бѣлое стекло			Зеленое стек.		Бѣлое стек.	
		Въ мом. соедин.	Черезъ 1 мѣсяцъ	% возстан.	Черезъ 1 мѣсяцъ	% возстан.	Черезъ 1 мѣсяцъ	% возстан.
1	10,0	4,50	2,225	50,5	2,475	45	2,84	37
2	10,0	4,55	2,80	38,5	3,15	30,8	2,70	40,0
3	10,0	4,54	2,90	36	2,65	41,6	2,84	37,4
4	10,0	4,55	2,525	44,6	2,675	41,4	2,40	47,25
5	10,0	4,525	0,02	99,7	0,05	99	0,0	100
6	10,0	4,5	2,625	42	3,35	48	2,40	47
7	10,0	4,5	3,0	33,3	3,55	21	2,75	39
8	10,0	4,56	1,75	61,6	0,0	100	0,15	96,5
9	10,0	4,53	2,75	39,3	2,625	40	2,5	44,7
10	10,0	4,56	2,35	48,5	2,25	50,7	2,25	50,7
11	10,0	4,54	2,575	43,4	2,725	40	2,425	46,7
12	10,0	4,55	2,75	40	2,10	54	2,225	51
13	10,0	4,55	2,60	43	2,50	45	2,225	51
14	10,0	4,56	3,875	15	3,45	24	3,575	21,7
15	10,0	4,55	2,70	40	2,525	44	2,5	44
16	10,0	4,5	2,7	40	2,375	47,5	2,45	46
17	10,0	4,55	2,50	45	2,725	39,8	2,30	48,5

ТАБЛИЦА № X.

Число куб. ст. израсходов. при титров. $N/10 SO_4 Fe$								
№ опыта	Число куб. ст. изсл. см.	НА СВѢТУ					ВЪ ТЕМНОТѢ	
		Бѣлое стекло			Синее ст.		Бѣлое стек.	
		Въ мом. соедин.	Черезъ 24 часа	% возстан.	Черезъ 24 часа	% возстан.	Черезъ 24 часа	% возстан.
1	10,0	4,50	4,45	2	4,45	2	4,50	—
2	10,0	4,55	4,55	—	4,50	—	4,55	—
3	10,0	4,54	4,55	—	4,55	—	4,55	—
4	10,0	4,55	4,50	—	4,575	—	4,6	—
5	10,0	4,525	4,10	9,7	4,2	7,6	4,10	9,7
6	10,0	4,50	4,275	6	4,4	3,5	4,3	6
7	10,0	4,50	4,40	3	4,5	—	4,45	2
8	10,0	4,56	4,3	5	4,35	4	4,3	5
9	10,0	4,53	4,50	—	4,55	—	4,60	—
10	10,0	4,56	4,5	—	4,525	—	4,50	—
11	10,0	4,54	4,50	—	4,55	—	4,55	—
12	10,0	4,55	4,55	—	4,50	—	4,50	—
13	10,0	4,55	4,55	—	4,55	—	4,55	—
14	10,0	4,56	4,50	—	4,55	—	4,6	—
15	10,0	4,55	4,45	2	4,5	—	4,45	2
16	10,0	4,50	4,50	—	4,55	—	4,50	—
17	10,0	4,55	4,525	—	4,50	—	4,55	—

ТАБЛИЦА № XI.

Число куб. ст. израсходов. при титров. $II/10 SO_4 Fe$								
№ опыта	Число куб. ст. изсл. см.	НА СВѢТУ					ВЪ ТЕМНОТѢ	
		Бѣлое стекло			Синее стек.		Бѣлое стек.	
		Въ мом. соед.	Черезъ 1 мѣсяць	% возстан.	Черезъ 1 мѣсяць	% возстан.	Черезъ 1 мѣсяць	% возстан.
1	10,0	4,50	2,225	51	2,48	45	2,84	37
2	10,0	4,55	2,8	38,5	3,025	33,6	2,70	40
3	10,0	4,54	2,90	36	2,95	35	2,84	37
4	10,0	4,55	2,525	44,6	3,0	34	2,40	47
5	10,0	4,525	0,02	99,7	0,03	99,5	0,0	100
6	10,0	4,50	2,625	42	3,0	34	2,40	47
7	10,0	4,50	3,0	33,3	3,175	30,5	2,75	39
8	10,0	4,56	1,75	61,6	0,0	100	0,15	96,5
9	10,0	4,53	2,75	39,3	3,125	30	2,50	44,7
10	10,0	4,56	2,35	48,5	2,725	39,7	2,25	50,7
11	10,0	4,54	2,575	43,4	2,975	33,9	2,425	46,7
12	10,0	4,55	2,75	40	2,25	50,4	2,225	51
13	10,0	4,55	2,6	43	3,02	33,2	2,225	51
14	10,0	4,56	3,875	15	3,60	21	3,575	21,7
15	10,0	4,55	2,70	40	2,725	30,5	2,5	44
16	10,0	4,5	2,70	40	2,95	35	2,45	46
17	10,0	4,55	2,50	45	2,85	37,5	2,30	48,5

Именно, мы видимъ, что 1) соли, находящіяся въ темнотѣ возстанавливаютъ болѣе энергично, чѣмъ соли, дѣйствующія на дневномъ свѣту, и 2) большинство солей приводитъ къ *ускоренію* возстановленія въ темнотѣ и къ *замедленію* его на свѣту по сравненію съ возстановленіемъ контрольной жидкости.

Далѣе, нѣкоторыя раньше констатированныя особенности возстановленія повторяются. Итакъ я нашелъ, что $\text{SO}_4 \text{Cu}$ не ускоряетъ возстановленіе въ темнотѣ.

Подобнымъ же образомъ $(\text{SO}_4)_2 \text{V}_2$ оказываетъ замедляющее дѣйствіе, какъ и въ опытахъ, относящихся къ дѣйствію черезъ два мѣсяца. (См. табл. № VII на стр. 121).

Именно: 1) $(\text{SO}_4)_2 \text{La}_2$ въ моихъ новыхъ опытахъ производитъ черезъ мѣсяць болѣе энергичное возстановленіе въ темнотѣ, чѣмъ на свѣту, тогда какъ въ предыдущихъ опытахъ я наблюдалъ аналогичное вліяніе лишь черезъ 4 мѣсяца. Черезъ два мѣсяца происходило обратное.

2) $\text{SO}_4 \text{Ni}$, который въ предыдущихъ опытахъ, какъ на свѣту, такъ и въ темнотѣ обнаруживалъ замедляющее дѣйствіе, при данныхъ опытахъ въ темнотѣ, повидимому, дѣйствуетъ ускоряющимъ образомъ.

Эти различія можно объяснить ошибками опытовъ, но онѣ не должны казаться намъ слишкомъ неожиданными, принимая во вниманіе, что двѣ серіи опытовъ, результаты которыхъ мы сравниваемъ, производились не въ одинаковыхъ условіяхъ. Въ то время, какъ 1-я серія производилась въ періодъ времени отъ ноября 1906 г. по мартъ 1907 г., 2-я серія производилась съ мая по июнь, когда термическія условія были различны, такъ какъ средняя температура въ послѣднемъ случаѣ была выше.

Въ самомъ дѣлѣ, если свѣтъ измѣняетъ дѣйствія катализаторовъ, возможно, что такъ же точно дѣйствуетъ и температура.

Что это предположеніе правильно, устанавливають мои опыты, результаты которыхъ я изложу послѣ.

Итакъ, я считаю возможнымъ небольшія несоотвѣтствія результатовъ двухъ серій опытовъ отнести къ разницѣ въ температурѣ.

Моя гипотеза подтверждается тѣмъ фактомъ, что при новой серіи опытовъ я наблюдалъ черезъ мѣсяць возстановленіе такое же почти сильное, какое раньше имѣло мѣсто лишь по истеченіи двухъ мѣсяцевъ. Это обстоятельство несомнѣнно указываетъ на то, что новыя условія сильно измѣнили скорость изучаемаго процесса возстановленія.

При возстановленіи въ *оранжевомъ свѣтѣ стѣлянки* я констатирую:

Изъ 16 употребленныхъ солей 13 производятъ ускоряющее дѣйствіе.

Катализаторами, замедляющими реакцію, являются сѣрнистые Al , Cd и V .

Слѣдовательно, вообще говоря, въ оранжевомъ свѣтѣ катализаторы дѣйствуютъ почти такъ, какъ бы они дѣйствовали въ темнотѣ.

Тѣмъ не менѣе надо отмѣтить довольно большое различіе относительно активности различныхъ солей, съ одной стороны, при дѣйствіи въ оранжевомъ свѣтѣ, съ другой стороны—при дѣйствіи ихъ въ темнотѣ.

Такъ: 1) $\text{SO}_4 \text{Cu}$ совсѣмъ не дѣйствуетъ въ темнотѣ, но ускоряетъ реакцію въ оранжевомъ свѣтѣ.

2) $(\text{SO}_4)_2 \text{Al}_2$ и $\text{SO}_4 \text{Cd}$ ускоряютъ реакцію въ темнотѣ и замедляютъ ее въ оранжевомъ свѣтѣ.

Всѣ остальные 13 солей дѣйствуютъ одинаково, какъ въ оранжевомъ свѣтѣ, такъ и въ темнотѣ.

Отмѣчу, что разица въ активности сѣрнистого хрома на свѣту и въ темнотѣ была гораздо болѣе ясно выражена въ этой серіи опытовъ, чѣмъ въ предыдущей.

Данныя таблицъ за №№ IX и X (стр. 123, 124), намъ поименовываютъ:

1) Въ зеленомъ свѣтѣ 11 солей изъ 16 произвели замедляющее вліяніе на возстановленіе раствора $\text{MnO}_4 \text{K}$ въ присутствіи $\text{SO}_4 \text{H}_2$.

2) Ускореніе произведено солями: Mn , Cr , Br , Fe и Di . Между тѣмъ, какъ мы видѣли въ оранжевомъ свѣтѣ 13 изъ 16 солей произвели ускоряющее дѣйствіе. (Табл. VI и VII на стр. 120 и 121).

Итакъ, въ оранжевомъ свѣтѣ соли дѣйствовали подобно тому, какъ въ темнотѣ, тогда какъ въ зеленомъ свѣтѣ—подобно тому, какъ въ бѣломъ

Изъ таблицы за № XI (стр. 125) слѣдуетъ:

1) Въ синемъ свѣтѣ 13 изъ 16 солей замедляютъ восстановление.

2) Исключеніе составляютъ сѣрнокислые Cr, Mn и Di.

Если мы сравнимъ полученные результаты опытовъ въ *различно окрашенныхъ стеклянкахъ*, то увидимъ:

Изъ 16 солей:

въ темнотѣ 15 солей ускоряютъ дѣйствіе и одна (1) замедляетъ:

въ оранжевомъ свѣтѣ 13 ускоряютъ, 3 замедляютъ

въ зеленомъ „ 5 „ 11 „

въ синемъ „ 3 „ 13 „

въ бѣломъ „ 2 „ 14 „

Способность минеральныхъ солей замедлять или ускорять изученную реакцію измѣняется въ зависимости отъ примѣненныхъ цвѣтныхъ стеклянокъ постольку, поскольку эти цвѣта стеклянокъ способны поглощать химически дѣйствующие лучи.

Соотвѣтственно этому можно приять, что эти явленія представляютъ явленія фотохимическаго порядка.

Вліяніе температуры.

Для изученія вліянія температуры на активность нѣкоторыхъ катализаторовъ я производилъ опыты при температурахъ отъ 20° до 80° при продолжительности нагреванія въ 2 часа при каждой температурѣ надъ системой $MnO_4K + SO_4H_2$ + катализаторъ. Параллельно съ этимъ опыты производились въ томъ же аппаратѣ надъ контрольной кислой жидкостью N/20 смѣси ($MnO_4K + SO_4H_2$). При этой серіи опытовъ я не употреблялъ водныхъ растворовъ солей, а всыпалъ соли въ порошкообразномъ видѣ въ такомъ количествѣ, чтобы концентрація ихъ въ растворахъ была равна M/200 въ литрѣ. Изслѣдуемая жидкость

бралась въ количествѣ 500,0 куб. сант. (250,0 N/10 MnO_4K и 250,0 M/1 SO_4H_2). Въ итогѣ концентрація получалась слѣдующая:

для перманганата..... N/20
 „ сѣрной кислоты..... M/2
 „ катализаторовъ..... M/200

Эту серію опытовъ я произвелъ такъ:

1) Въ банку подъ № 1 я влилъ 250,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и 250,0 куб. сант. дистиллированной воды, т. е. всего 500,0 куб. сант. N/20 нормального раствора перманганата.

2) Въ банку подъ № 2 я влилъ по 250,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и M/1 молекулярнаго раствора сѣрной кислоты, то есть всей смѣси было 500,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/20 и сѣрной кислоты M/2.

3) Въ банку подъ № 3 я влилъ по 250,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и M/1 раствора сѣрной кислоты, прибавивъ еще туда въ качествѣ катализатора 0,72 гр. сѣрнокислаго цинка ($SO_4Zn + 7H_2O$) въ порошокъ, при быстромъ перемѣшиваніи жидкости стеклянной палочкой.

4) Въ банку подъ № 4 я всыпалъ на 500,0 куб. сант. смѣси N/20 раствора перманганата съ сѣрной кислотой—0,62 гр. сѣрнокислой мѣди ($SO_4Cu + 5H_2O$).

5) Въ банку подъ № 5 я влилъ по 250,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и M/1 молекулярнаго раствора сѣрной кислоты, всыпавъ туда въ качествѣ катализатора 0,95 гр. сѣрнокислаго кадмія ($SO_4Cd + 8H_2O$) въ порошокъ.

6) Въ банку подъ № 6 я влилъ по 250,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и M/1 молекулярнаго раствора сѣрной кислоты—0,825 сѣрноалюминіевой соли [$(SO_4)_3Al_2 + 18H_2O$] въ порошокъ.

7) Въ банку подъ № 7 я влилъ по 250,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и M/1 молекулярнаго раст-

вора сѣрной кислоты + 0,725 гр. сѣрнокислой окиси желѣза $[(SO_4)_3 Fe_2 + 9H_2 O]$ въ качествѣ катализатора въ порошокѣ.

8) Въ банку подѣ № 8 я влилъ по 250,0 куб. сант. деци-нормальнаго раствора перманганата и M/1 молекулярнаго раствора сѣрной кислоты + въ качествѣ катализатора 0,895 гр. сѣрнокромовой соли въ порошокѣ $(SO_4)_3 Cr_2 + 18H_2 O$.

9) Въ банку подѣ № 9 я влилъ по 250,0 куб. сант. деци-нормальнаго раствора перманганата и M/1 молекулярнаго раствора сѣрной кислоты + въ качествѣ катализатора 0,22 гр. свѣжеосажденной перекиси марганца ($Mn O_2$), приготовленной передѣ самымъ опытомъ изъ марганцовокислаго калия дѣйствіемъ сѣрнокислаго марганца при кипяченіи.

Во всѣхъ этихъ опытахъ, какъ видно изъ вышесказаннаго, общая масса смѣси въ каждой отдѣльной банкѣ равнялась 500,0 куб. сант. при концентраціи въ смѣси перманганата N/20 и сѣрной кислоты M/2.

Въ данныхъ опытахъ я не считался съ разбавляемостью изслѣдуемой смѣси отъ введеннаго порошка въ качествѣ катализатора, концентрація котораго, въ свою очередь, въ смѣси равнялась M/200.

Я сдѣлалъ нѣсколько опытовъ съ цѣлью опредѣлить относительную способность возстановленія: 1) съ растворомъ N/10 $Mn O_4 K$, содержащимъ M/1 $SO_4 H_2$, 2) съ нейтральнымъ растворомъ N/20 $Mn O_4 K$ безъ кислоты и катализатора и 3) съ кислымъ растворомъ, заключающимъ въ себѣ систему: перманганатъ + сѣрная кислота + катализаторъ.

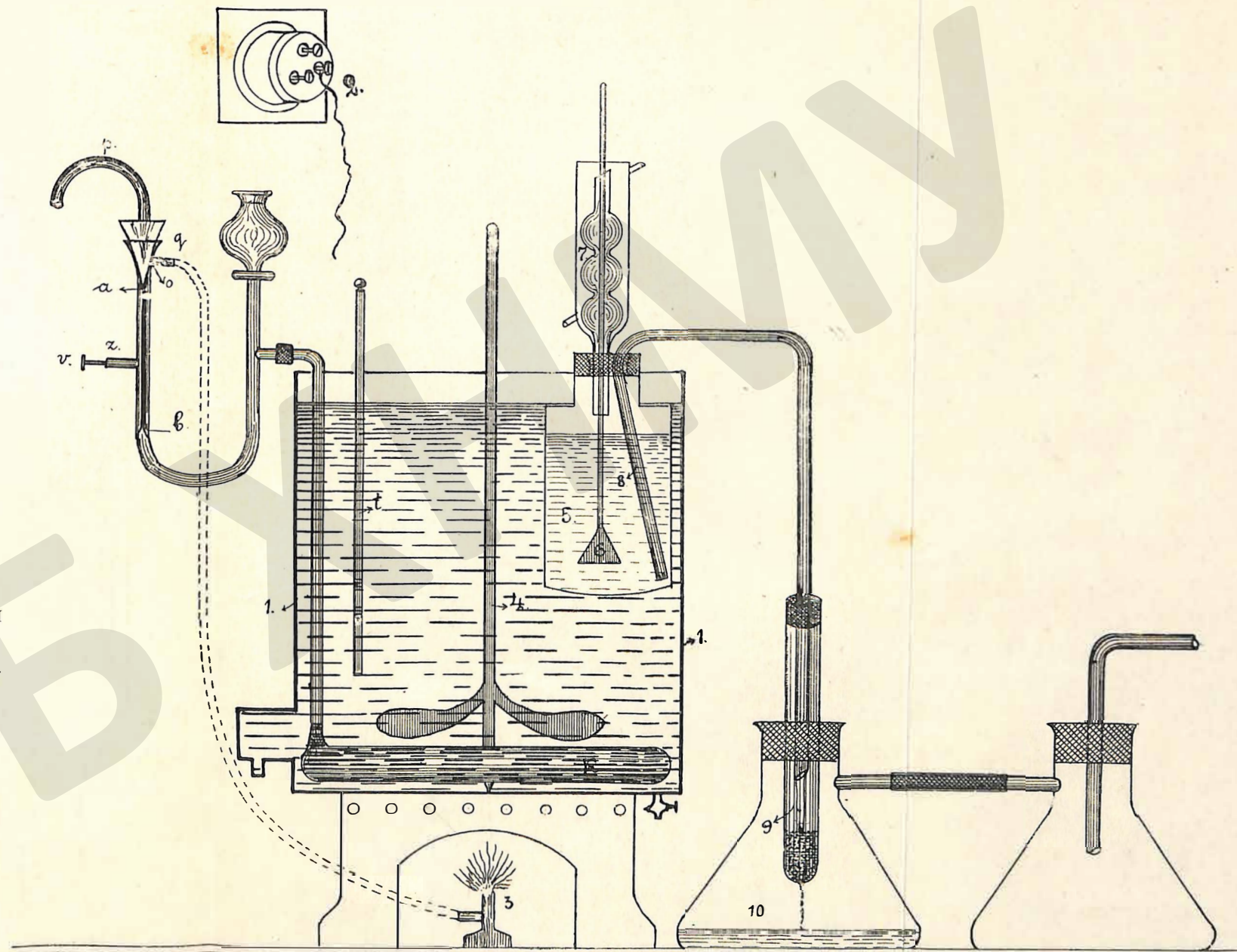
Чтобы работа производилась въ точно опредѣленныхъ термическихкихъ условіяхъ, я пользовался аппаратомъ, построеннымъ Durand-омъ ¹⁾ и усовершенствованнымъ Cantoni ²⁾. На слѣдующей страницѣ помѣщена схема упомянутаго аппарата.

¹⁾ Durand—Thèse p. 26, Genève 1902 г.

²⁾ Cantoni—Ann. chimie Anal. t. 9, p. 81, 1906 г.

Аппаратъ.

- 1) Мѣдный чанъ.
 - 2) Электрическій моторъ.
 - 3) Горѣлка Бунзена.
 - 4) Центральная мѣшалка.
 - 5) Банка съ жидкостью (3).
 - 6) Мѣшалка для изслѣдуемой жидкости (3).
 - 7) Холодильникъ (3).
 - 8) Сифонъ (3).
 - 9) Фильтръ изъ азбеста (3).
 - 10) Приёмникъ изъ эрленмейеровской колбы (3).
- t. Термометръ.



Регуляторъ Дюрана,

- „а“—„в“ ртутный капилляръ.
- „z“ колѣно съ пришлифованной къ ней трубкой.
- „o“ маленькое боковое отверстіе, сообщающее съ газоотводомъ.
- „r“ мѣсто поступленія газа въ отверстіе.
- „q“ мѣсто выхода газа.
- „к“ продолговатая, круглая, наполненная водою трубка, лежащая на днѣ чаши и соединенная съ регуляторомъ.
- „v“ винтъ, регулирующий высоту ртутнаго столба „а“—„в“.

Этот аппарат позволяет нагревать даже до температуръ выше 100°, причемъ концентрація нагреваемыхъ жидкостей не измѣняется замѣтнымъ образомъ.

Постоянную температуру можно установить посредствомъ маленькаго ртутнаго регулятора. Вотъ какъ описать Dugand-омъ этотъ регуляторъ:

Этотъ маленькій регуляторъ представляетъ собою U-образную трубку, часть которой, лежащая между „а“ и „в“, переходитъ въ капилляръ; этотъ капилляръ наполненъ ртутью до „а“. Колѣно Z снабжено припильфованной къ ней трубкой, служащей пробкой; у одной изъ ея боковыхъ стѣнокъ, обращенной въ сторону газоотвода, продѣлано маленькое отверстіе „о“. Продолженіе этой трубочки входитъ внутрь колѣна Z трубкою, отверстіе которой находится почти у „а“. Газъ поступаетъ въ горѣлку Вунзена, находящуюся подъ чаномъ.

При урегулированной температурѣ газъ проникаетъ черезъ трубку „р“ въ аппаратъ, а оттуда черезъ отверстія регулятора „о“ и „а“ выходитъ въ газоотводъ „q“, откуда идетъ въ горѣлку Вунзена.

При повышенной же температурѣ вода въ трубкѣ „к“ расширяется и оказываетъ давленіе на ртуть, которая, подымаясь въ капиллярѣ, находящемся между „а“ и „в“, закрываетъ отверстіе „а“, и тогда газъ можетъ проходить только лишь черезъ отверстіе „о“. Притокъ газа, такимъ образомъ, уменьшается, и пламя горѣлки, находящейся подъ чаномъ, ослабѣваетъ. Сообразуясь съ тѣмъ, какая температура желательна, при помощи винта „v“ регулируютъ высоту ртутнаго столба и одновременно съ этимъ измѣняютъ положеніе трубки „р“ такимъ образомъ, что отверстіе „о“ вполне закрывается стѣнкой трубки „р“, или только отчасти.

Аппаратъ представляетъ собою мѣдный чанъ, въ который помѣщены:

- 1) Термометръ „t“.
- 2) Три широкогорлыя банки изъ іенскаго стекла, емкостью въ 1 литръ каждая.
- 3) Одна мѣдная мѣшалка, служащая для перемѣшиванія воды въ чанѣ,

и 4) Продолговатая, круглая, наполненная водою стеклянная трубка „к“, лежащая на днѣ чаши и соединенная съ регуляторомъ Дюрана.

Горлышки вышеуказанныхъ банокъ снабжены пробками съ двумя отверстиями; черезъ одно изъ этихъ отверстій проходитъ трубка холодильника. Въ трубку холодильника проходитъ стеклянная мѣшалка, служащая для перемѣшиванія изслѣдуемой жидкости. Черезъ другое отверстие проходитъ стержень сифона.

Всѣ 4 мѣшалки,—большая мѣдная, помѣщенная въ чашѣ, и 3 маленькихъ стеклянныхъ, помѣщенныхъ въ банкахъ съ изслѣдуемой жидкостью,—приводятся одновременно въ движеніе маленькимъ электрическимъ моторомъ „2“.

Сифонъ состоитъ изъ колѣчатой U—образной стеклянной трубки. Одинъ конецъ трубки погруженъ въ банку, плотно прилегая къ стѣнкамъ ея, такъ что мѣшалка можетъ свободно поворачиваться въ изслѣдуемой жидкости. Другой конецъ трубки сообщается съ пробиркой, представляющей собою фильтръ на подобіе фильтра Гуча.

Я приготовилъ этотъ фильтръ изъ обыкновенной большой стеклянной пробирки съ маленькимъ круглымъ отверстиемъ у дна. Длина пробирки равнялась 15 ст., внутренній діаметръ 2 ст. Пробирка закрывалась герметически каучуковой пробкой съ центральнымъ отверстиемъ, въ которое проходитъ свободный конецъ сифона. Пробирка вставлялась въ конусообразную Эрленмейеровскую колбу, снабженную отводной трубкой. Пробкою для колбы служила толстая каучуковая трубка, плотно обхватывающая пробирку у входа ея въ колбу.

Отводныя трубки всѣхъ 3-хъ колбъ соединены между собою и затѣмъ съ четвертой такою же колбою, но пустою. Эта же послѣдняя соединена съ водянымъ насосомъ. Насосъ, приведенный въ дѣйствіе, разрѣжаетъ воздухъ одновременно во всѣхъ 3-хъ колбахъ. Благодаря получившейся разности давленій въ колбахъ и пробиркѣ, сообщенной при помощи сифона съ банкой, жидкость изъ банки начинаетъ переходить по сифону въ пробирку и фильтруется черезъ азбестъ. Профильтрованная жидкость собирается на днѣ колбы. Колба служила пріемникомъ фильтровавшейся подѣ давленіемъ жидкости. Пробирка до $\frac{1}{4}$ туго набива-

лась тщательно обработаннымъ азбестомъ, черезъ который жидкость проходила совершенно прозрачной. Профильтрованная жидкость затѣмъ подвергалась по охлажденіи до лабораторной температуры титрованію.

На основаніи моей работы надъ азбестомъ я послѣ каждаго фильтрованія изъ количества истраченного при титрованіи $N/10 \text{ SO}_4\text{Fe}$ высчитывалъ 0,025—количество, которое нужно отнести къ дѣйствію азбеста на возстановляемость перманганата.

Мои изслѣдованія надъ вліяніемъ азбеста на возстановляемость перманганата сводятся къ слѣдующему: послѣ того, какъ я произвелъ пробу нѣсколько разъ надъ однимъ и тѣмъ же сортомъ азбеста, хотя приготовленнымъ разновременно, и результаты при фильтрованіи получались всегда тождественные, я, по совѣту проф. Дюпарка, рѣшилъ произвести пробу надъ азбестомъ, полученнымъ изъ разныхъ мѣстностей. Изъ мѣстнаго Минералогическаго Общества я получилъ 4 сорта азбеста: азбестъ Канадскій, Савойскій (франц.), Тирольскій и Корсиканскій.

Всѣ эти сорта азбеста предварительно мною подвергались слѣдующей обработкѣ: сначала волокна были прокалены въ платиновомъ тиглѣ, затѣмъ кипятились въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ въ HCl и въ смѣси HCl и NO_3H . Приготовленный такимъ образомъ азбестъ былъ отмытъ отъ кислотъ кипящей дистиллированной водою.

Результаты фильтрованія черезъ всѣ упомянутые сорта азбеста были тождественны, а именно: послѣ каждаго фильтрованія, до 7-го включительно, возстановляемость перманганата подѣ вліяніемъ азбеста выражалась періодически въ количествѣ 0,025 куб. сант. Начиная уже съ 8-го фильтрованія, дальнѣйшее нарастаніе прекращалось.

Титрованіе охлажденной смѣси я производилъ вышеупомянутымъ типичнымъ растворомъ $N/10 \text{ SO}_4\text{Fe}$, при чемъ, каждый номеръ опыта я титровалъ въ отдѣльности сейчасъ же послѣ перемѣшиванія изслѣдуемой смѣси вмѣстѣ съ катализаторомъ, то есть въ моментъ соединенія, а затѣмъ послѣ нагреванія при

всякой температурь черезъ каждыя 2 часа. По методу прямого титрованія я титровалъ все номера этой серіи опытовъ, за исключеніемъ № 8-го и № 9-го. Возстановляемость перманганата при этихъ послѣднихъ опытахъ я испытывалъ при помощи обратнаго титрованія. Я титровалъ ихъ посредствомъ дециormalнаго раствора сѣрникой кислоты желѣза, титръ котораго былъ разсчитанъ такъ, чтобы на каждыя 10,0 куб. сант. еще не измѣненной изслѣдуемой смѣси уходило 5,0 куб. сант. вышеупомянутого желѣза, то есть 1,0 куб. сант. дециormalнаго раствора сѣрникой кислоты желѣза соответствовалъ 2,0 куб. сант. еще неизмѣненной системы: перманганатъ + сѣрная кислота + катализаторъ.

Чтобы избѣжать большой потери растворителя испареніемъ, я работалъ при температурахъ 20°, 40°, 60° и 80°, при продолжительности нагреванія для каждой температуры два часа.

Результаты моихъ наблюденій изложены на слѣдующей страницѣ въ таблицахъ за № XII и № XIII.

ТАБЛИЦА № XII.

№ Опыта	Продолж. нагр.	Число куб. ст. изсл. см.	Число куб. ст. израсход. при титр. N/10 SO ₄ Fe				
			Въ мом. соед.	При темпер. 20°	% возстанов.	При темпер. 40°	% возстанов.
1	2 часа	10,0	5,0	5,0	—	5,0	—
2	2	10,0	5,0	4,92	2	4,80	4
3	2	10,0	5,0	4,98	—	4,8	4
4	2	10,0	5,0	4,95	1	4,85	3
5	2	10,0	5,02	4,68	6,5	4,40	12
6	2	10,0	5,0	4,92	1,6	4,64	7,2
7	2	10,0	5,0	4,85	3	4,53	9,4
8	2	10,0	5,01	4,91	1,8	4,03	19,4
9	2	10,0	5,01	4,0	20	3,0	40

ТАБЛИЦА № XIII.

№ опыта	Продолж. напр.	Число куб. ст. изслѣд. см.	Число куб. ст. израсход. при титр. N/10 SO ₄ Fe				
			Въ мом. соед.	При темпер. 60°	% возстанов.	При темпер. 80°	% возстанов.
1	2	10,0	5,0	5,0	—	4,9	2
2	2	10,0	5,0	4,51	9,8	3,31	34
3	2	10,0	5,0	4,48	10,0	3,33	33,4
4	2	10,0	5,0	4,57	8,6	3,26	34,8
5	2	10,0	5,02	4,28	15,6	3,27	34,6
6	2	10,0	5,0	4,51	9,8	2,56	48,8
7	2	10,0	5,0	3,9	21	2,32	53,6
8	2	10,0	5,01	3,78	24,4	1,93	61,4
9	2	10,0	5,01	1,60	60,8	0,02	99,6

Всѣ 3 серии опытовъ были произведены независимо одна отъ другой въ разное время. Они разбиты на 3 серии потому, что въ аппаратѣ помѣщаются только 3 банки, стало быть, я имѣлъ возможность работать одновременно только съ 3-мя различными растворами.

Какъ можно убѣдиться, просматривая таблицы № XII и XIII на стран. 139—140, данныя совершенно удовлетворительно согласуются другъ съ другомъ. Результаты намъ показываютъ: 1) что нейтральные растворы MnO₄K. сравнительно очень постоянны даже по отношенію къ значительнымъ повышеніямъ температуры;

2) что присутствіе SO₄H₂ сильно увеличиваетъ скорость возстановленія MnO₄K, и что эта скорость растетъ очень быстро съ увеличеніемъ температуры.

Опыты производились при дневномъ свѣтѣ.

Изъ данныхъ таблицъ за № XII и XIII слѣдуетъ:

1) Вообще говоря, температура вліяетъ на активность нѣкоторыхъ минеральныхъ солей, но есть соли, на активность которыхъ она вовсе не вліяетъ.

Слѣдовательно, факторъ „температура“ оказываетъ на активность солей-катализаторовъ вліяніе, аналогичное фактору „освѣщеніе“.

При моихъ опытахъ въ большинствѣ случаевъ температура усиливала скорость возстановленія.

Иначе говоря, факторъ „температура“ въ большинствѣ случаевъ увеличивалъ позитивный катализъ, то есть скорость процесса возстановленія.

2) Одни и тѣ же измѣненія температуры даже въ тѣхъ случаяхъ, когда они увеличиваютъ активность катализаторовъ въ *одномъ и томъ же направленіи*, производятъ эти измѣненія въ различной степени, въ зависимости отъ природы данной соли.

Напримѣръ, при *примѣненіи* сѣрнокислаго хрома, желѣзныхъ квасцовъ, сѣрнокислой окиси желѣза, скорость возстановленія раствора MnO₄K растетъ очень быстро при повышеніи температуры—это относится ко всѣмъ тѣмъ температурамъ, при которыхъ я работалъ.

Далѣе, при примѣненіи другихъ солей, повидимому, ускоряющее реакцію вліяніе нагрѣванія проявляется сразу, каждая соль съ какой либо определенной температурой.

Такое явленіе имѣеть мѣсто, напримѣръ, при примѣненіи сѣрниокислаго алюминія; его ускоряющее дѣйствіе проявляется очень слабо вплоть до температуры въ 80° . Начиная же съ этой температуры, оно ясно выражено.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ можно было думать, что съ повышеніемъ температуры активность солей растетъ, достигая известнаго *максимума*, потомъ падаетъ. Можетъ быть, то же происходитъ съ $SO_4 Cd$, который имѣеть *максимумъ* восстановительной активности при 40° , а затѣмъ падаетъ.

Наконецъ, $SO_4 Zn$ и $SO_4 Cu$ даютъ примѣръ инактивныхъ веществъ, на которыя термическія измѣненія не вліяютъ.

Вообще говоря, мнѣ кажется, повышение температуры усиливаетъ восстановительное дѣйствіе солей, способныхъ образовывать *перекисныя соединенія*, каковы соли $(SO_4)_2 Cr_2$ и $(SO_4)_2 Fe_2$. Это обстоятельство хорошо согласуется съ объясненіемъ каталитическихъ феноменовъ, принятымъ теперь большинствомъ. (Теорія перекисей) ¹⁾.

С. Вліяніе минеральныхъ солей на восстановительную способность переписи марганца $Mn O_2$ въ системѣ $Mn O_4 K + SO_4 H_2$.

Я хотѣлъ убѣдиться, могутъ ли минеральныя соли измѣнять восстановительную способность $Mn O_2$ по отношенію къ растворамъ $Mn O_4 K + SO_4 H_2$. Я производилъ мои опыты при различныхъ температурахъ. Я примѣнялъ лишь сѣрниокислыя соли хрома, желѣза и перекись марганца, каталитическая способность которыхъ значительно измѣнялась температурой. Опыты производились слѣдующимъ образомъ: я осаждалъ $Mn O_2$ кипяченіемъ $Mn O_4 K$ въ присутствіи $SO_4 Mn$. Полученный $Mn O_2$ я отфильтровывалъ отъ жидкости черезъ азбестъ, промывалъ нѣсколько разъ кипящей дистиллированной водою, высушивалъ, а затѣмъ раздѣлялъ на 3 части: одну часть оставлялъ въ покой, другую—кладъ въ молекулярный растворъ $(SO_4)_2 Cr_2$, а третью—въ такой же растворъ $(SO_4)_2 Fe_2$. Все это выставлялось на свѣтъ въ теченіе двухъ недѣль въ бѣлыхъ стеклянкахъ съ пришлифованными къ нимъ стеклянными пробками.

Къ концу двухъ недѣль я вновь саждалъ $Mn O_2$ вышеупомянутымъ способомъ и такимъ образомъ къ моменту опыта я имѣлъ подъ руками $Mn O_2$ трехъ видовъ: 1) $Mn O_2$ свѣже приготовленный. 2) $Mn O_2$ двухнедѣльный и 3) $Mn O_2$, обработанный въ теченіе 15 дней вышеупомянутыми солями.

Чтобы узнать, въ какой степени восстановительная способность $Mn O_2$ измѣнялась въ зависимости отъ времени, я поставилъ параллельный опытъ съ свѣжеосажденной $Mn O_2$ передъ самымъ опытомъ.

Во всѣхъ этихъ случаяхъ я употреблялъ 8 гр. $Mn O_2$. Результаты приведены въ таблицѣ за № XIV на стр. 144.

¹⁾ Мансхот см. стр. 58—81 этой работы.

ТАБЛИЦА № XIV.

Продолжительность нагревания 2 часа						
Составъ изслѣдуемой смѣси	Число куб. ст. изсл. см.	Число куб. ст. израсх. при титр. N/10 SO ₄ Fe				
		Въ мом. осед.	При темп. 20°	% возстанов.	При темп. 40°	% возстанов.
Mn O ₄ K + SO ₄ H ₂ . .	10,0	5,0	4,9	2	4,25	3,5
+ 8,0 Mn O ₂	10,0	5,0	3,49	30,2	2,75	45
+ 8,0 Mn O ₂ св.пр.	10,0	5,0	1,58	68,4	0,23	95,4
+ 8,0 Mn O ₂ наст. на (SO ₄) ₃ Cr ₂ . . .	10,0	5,0	4,025	18,5	3,6	28
+ 8,0 Mn O ₂ наст. на (SO ₄) ₃ Fe ₂ . . .	10,0	5,01	3,51	29,9	2,725	45,75

ТАБЛИЦА № XIV.

Продолжительность нагревания 2 часа						
Составъ изслѣдуемой смѣси	Число куб. ст. изсл. см.	Число куб. ст. израсх. при титр. N/10 SO ₄ Fe				
		Въ мом. осед.	При темп. 60°	% возстанов.	При темп. 80°	% возстанов.
Mn O ₄ K + SO ₄ H ₂	10,0	5,0	3,39	12,2	3,29	34,2
+ 8,0 Mn O ₂	10,0	5,0	1,46	70,8	0,225	95,5
+ 8,0 Mn O ₂ св. пр.	10,0	5,0	0,0	100	0,0	100
+ 8,0 Mn O ₂ наст. на (SO ₄) ₃ Cr ₂ . . .	10,0	5,0	2,7	46	1,25	75
+ 8,0 Mn O ₂ наст. на (SO ₄) ₃ Fe ₂ . . .	10,0	5,01	1,525	69,5	0,25	95

Изъ данныхъ опытовъ вытекаетъ, что:

1) MnO_2 , находившаяся въ теченіе нѣкотораго времени въ соприкосновеніи съ какимъ либо растворомъ солей, обладаетъ болѣе слабой возстановительной способностью по отношенію къ MnO_4K , чѣмъ MnO_2 , не обработанная солями.

2) MnO_2 при сохраненіи очень быстро теряетъ способность возстанавливать. Это явленіе очень хорошо согласуется съ явленіемъ, наблюдаемымъ г. Фокинымъ ¹⁾ при изученіи возстановительныхъ катализаторовъ (напр. мономолекулярная платина, обработанная формальдегидомъ). Въ своей работѣ „Каталитическія реакціи окисленія и возстановленія непредѣльныхъ органическихъ соединений“ онъ нашелъ, что активность препарата съ теченіемъ времени падаетъ мало по малу; такъ, напримѣръ, препаратъ кольбаума оказался разъ въ двадцать слабѣе свѣжеприготовленнаго.

3) Точно также свѣжеприготовленная MnO_2 , не обработанная солями, обладаетъ сильно возстановительными свойствами по отношенію къ системѣ: $MnO_4K + SO_4H_2$, тогда какъ та же перекись марганца, приготовленная двумя недѣлями раньше, уже той возстановительной силой не обладаетъ.

Д. Вліяніе концентраціи примѣняемыхъ катализаторовъ.

Я работалъ съ желѣзоамміачными квасцами сѣрнокислой окиси желѣза и сѣрнокислымъ хромомъ.

Для изученія вліянія концентраціи примѣняемыхъ катализаторовъ на систему $MnO_4K + SO_4H_2$, я поставилъ двѣ серіи опытовъ:

1) При обыкновенной температурѣ лабораторіи, колеблющейся между 20° — 25° .

и 2) При повышающихся температурахъ отъ 20° — 80° .

¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. t. 40 p. 311 1908 г.

Я приготовилъ сначала растворъ марганцовокислаго калия вышеупомянутымъ способомъ, затѣмъ установилъ титръ его по имѣющемуся типичному раствору щавелевой кислоты, т. е. сдѣлалъ растворъ перманганата во второй разъ той же концентраціи, что и во время первыхъ опытовъ. Однимъ словомъ, я старался всегда держаться одной и той же концентраціи растворовъ перманганата и сѣрной кислоты.

Приготовленный такимъ образомъ растворъ я разлилъ въ стеклянки изъ бѣлаго стекла съ прищипованными къ нимъ стеклянными пробками, все одинаковой величины и формы. Во взятыя стеклянки я влилъ по 150,0 куб. сант. децинормальнаго раствора перманганата и $M/1$ молекулярнаго раствора химически чистой сѣрной кислоты: такимъ образомъ у меня получался растворъ 300,0 куб. сант. изслѣдуемой смѣси.

При этихъ опытахъ я не употреблялъ водныхъ растворовъ солей, служащихъ катализаторами, а вводилъ определенное число граммовъ соли непосредственно въ изслѣдуемую смѣсь въ слѣдующемъ количествѣ: Съ одной стороны, въ стеклянку подъ № 1 я ввелъ въ 300,0 куб. сант. смѣси 5,0 гр. растертыхъ въ фарфоровой ступкѣ въ порошокъ желѣзо-аммоніевыхъ квасцовъ (химически чистыхъ изъ фабр. Мерка въ Дармштатѣ).

2) Въ слѣдующую стеклянку подъ № 2 я ввелъ въ 300,0 куб. сант. изслѣдуемой смѣси ту же соль въ размѣрѣ 10,0 гр.

3) Въ стеклянку подъ № 3 я ввелъ тѣхъ же желѣзо-аммоніевыхъ квасцовъ въ порошокъ въ размѣрѣ 15,0 гр. на 300,0 куб. сант. изслѣдуемой смѣси.

Съ другой стороны, я бралъ тѣ же количества изслѣдуемой смѣси, въ той же концентраціи перманганата и сѣрной кислоты, въ такихъ же точно стеклянкахъ, но съ той только разницей, что тутъ въ качествѣ катализаторовъ я бралъ сѣрнокислую окись желѣза и сѣрнохромовую соль, и при этомъ добавляю, что дѣйствіе этихъ послѣднихъ я изучалъ только на свѣту.

4) Въ стеклянку подъ № 4 я ввелъ 2,0 гр. сѣрнокислой окиси желѣза въ порошокъ изъ той же фабр. Мерка въ Дармштатѣ.

5) Въ стеклянку подъ № 5 я ввелъ 4,0 гр. сѣрнокислой окиси желѣза.

6) Въ стеклянку подь № 6 я ввелъ 6,0 гр. порошка той же сѣрно-кислой окиси желѣза.

Параллельно съ этимъ я бралъ также въ качествѣ катализатора, какъ выше было указано, сѣрно-хромовую соль $(SO_4)_2 Cr_2$ для испытанія вліянія концентраціи катализатора, при чемъ количество изслѣдуемой смѣси $Mn O_4 K + SO_4 H_2$ и тутъ было 300,0 куб. сант. на каждую стеклянку, а количество катализатора было слѣдующее:

7) Въ стеклянку подь № 7 къ 300,0 куб. сант. изслѣдуемой смѣси прибавлялась 2,0 гр. растертаго въ фарфоровой ступкѣ въ порошокъ $(SO_4)_2 Cr_2$ изъ фабр. Мерка въ Дармштатѣ.

8) Въ стеклянку подь № 8 я ввелъ 4,0 гр. того же $(SO_4)_2 Cr_2$ въ порошокъ въ 300,0 к. с. изслѣдуемой смѣси.

9) Въ стеклянку подь № 9 я ввелъ того же порошка хромовой соли въ количествѣ 6,0 гр. въ 300,0 к. с. изслѣдуемой смѣси.

При этомъ добавляю, что продолжительность времени наблюденія въ первомъ случаѣ равнялась 8 днямъ, и опытъ производился какъ на свѣту, такъ и въ темпотѣ, а во 2-мъ случаѣ— 24 днямъ, и опытъ производился только на свѣту.

Въ этой серіи опытовъ, съ одной стороны, стеклянки за №№ 1,2 и 3 вмѣстѣ съ контрольной кислой жидкостью я расположилъ по сосѣдству другъ съ другомъ, при чемъ одну серію выставилъ на свѣтъ, а другую поставилъ въ темный шкафъ.

Результаты этой серіи опытовъ находятся въ табл. № XV на страницѣ 149.

Съ другой стороны, стеклянки подь № 4, 5, 6, 7, 8 я расположилъ по сосѣдству другъ съ другомъ только на свѣту, такъ какъ не хватило соли $(SO_4)_2 Fe_2$ и $(SO_4)_2 Cr_2$, чтобы ихъ можно было также изучать параллельно на свѣту и въ темпотѣ.

Результаты этой послѣдней серіи опытовъ изложены въ таблицѣ № XVI на страницѣ 149.

ТАБЛИЦА № XV.

О вліяніи концентраціи катализаторовъ						
Составъ изслѣд. см.	Число к. с. изсл. см.	Число к. с. израсх. при титр. $N/10 SO_4 Fe$				
		Въ мом. соед.	Н А С В Ъ Т У			
			Черезъ 24 часа	% возстан.	Черезъ 8 дней	% возстан.
$Mn O_4 K + SO_4 H_2$	10,0	5,05	4,90	2	3,95	21
$\left. \begin{array}{l} + 5,0 (SO_4)_2 NH_4 Fe \\ + 10,0 (SO_4)_2 NH_4 Fe \\ + 15,0 (SO_4)_2 NH_4 Fe \end{array} \right\} Mn O_4 K + SO_4 H_2$	10,0	5,0	4,70	6	3,85	23
	10,0	5,01	4,625	7,5	3,8	24
	10,0	5,05	4,5	10	3,575	28

О вліяніи концентраціи катализаторовъ						
Составъ изслѣд. см.	Число к. с. изсл. см.	Число к. с. израсх. при титр. $N/10 SO_4 Fe$				
		Въ мом. соед.	В Ъ Т Е М Н О Т Ъ			
			Черезъ 24 часа	% возстан.	Черезъ 8 дней	% во стан.
$Mn O_4 K + SO_4 H_2$	10,0	5,05	4,90	2	4,125	17,5
$\left. \begin{array}{l} + 5,0 (SO_4)_2 NH_4 Fe \\ + 10,0 (SO_4)_2 NH_4 Fe \\ + 15,0 (SO_4)_2 NH_4 Fe \end{array} \right\} Mn O_4 K + SO_4 H_2$	10,0	5,0	4,65	7	3,90	22
	10,0	5,01	4,60	8	3,65	27
	10,0	5,05	4,425	11,5	3,40	32

ТАБЛИЦА № XVI.

О влиянии концентрации катализаторовъ						
Составъ изслѣдуемой смѣси	Число куб. ст. изсл. см.	Число куб. ст. израсх. при титр. N/10 SO ₄ Fe				
		Въ мом. соед.	Черезъ 24 часа	% возстанов.	Черезъ 8 дней	% возстанов.
Mn O ₄ K + SO ₄ H ₂ ...	10,0	5,0	4,90	20%	4,0	20
+ 2,0 (SO ₄) ₃ Fe ₂	10,0	5,03	4,70	6	2,725	45,5
+ 4,0 (SO ₄) ₃ Fe ₂	10,0	5,02	4,575	8,2	2,675	46,5
+ 6,0 (SO ₄) ₃ Fe ₂	10,0	5,0	4,475	10,5	2,62	47,5
+ 2,0 (SO ₄) ₃ Cr ₂	10,0	5,075	4,00	20	0,025	99,5
+ 4,0 (SO ₄) ₃ Cr ₂	10,0	5,025	3,20	36	0,0	100
+ 6,0 (SO ₄) ₃ Cr ₂	10,0	5,0	2,425	51,5	0,0	100

ТАБЛИЦА № XVI. (Продолженіе).

О влиянии концентрации катализаторовъ						
Составъ изслѣд. смѣси	Число к. ст. изсл. см.	Число куб. ст. израсх. при титр. N/10 SO ₄ Fe				
		Въ мом. соедин.	Черезъ 16 дней	% возстан.	Черезъ 24 дня	% возстан.
Mn O ₄ K + SO ₄ H ₂ ...	10,0	5,0	3,60	28	2,8	44
+ 2,0 (SO ₄) ₃ Fe ₂	10,0	5,03	1,625	67,25	0,9	82
+ 4,0 (SO ₄) ₃ Fe ₂	10,0	5,02	1,47	70,7	0,825	83,5
+ 6,0 (SO ₄) ₃ Fe ₂	10,0	5,0	1,40	72	0,8	84
+ 2,0 (SO ₄) ₃ Cr ₂	10,0	5,075	0,0	100	0,0	100
+ 4,0 (SO ₄) ₃ Cr ₂	10,0	5,025	0,0	100	0,0	100
+ 6,0 (SO ₄) ₃ Cr ₂	10,0	5,0	0,0	100	0,0	100

ТАБЛИЦА № XVI.

О влиянии концентрации катализаторовъ							
Составъ изслѣдуемой смѣси	Число куб. ст. изсл. см.	Число куб. ст. израсх. при титр. N/10 SO ₄ Fe					
		Въ мом. соед.	Черезъ 24 часа	% возстанов.	Черезъ 8 дней	% возстанов.	
Mn O ₄ K + SO ₄ H ₂ . . .	10,0	5,0	4,90	20%	4,0	20	
Mn O ₄ K + SO ₄ H ₂	+ 2,0 (SO ₄) ₃ Fe ₂	10,0	5,03	4,70		2,725	45,5
	+ 4,0 (SO ₄) ₃ Fe ₂	10,0	5,02	4,575	8,2	2,675	46,5
	+ 6,0 (SO ₄) ₃ Fe ₂	10,0	5,0	4,475	10,5	2,62	47,5
	+ 2,0 (SO ₄) ₃ Cr ₂	10,0	5,075	4,00	20	0,025	99,5
	+ 4,0 (SO ₄) ₃ Cr ₂	10,0	5,025	3,20	36	0,0	100
	+ 6,0 (SO ₄) ₃ Cr ₂	10,0	5,0	2,425	51,5	0,0	100

ТАБЛИЦА № XVI. (Продолженіе).

О влиянии концентраціи катализаторовъ							
Составъ изслѣд. смѣси	Число к. с. изсл. см.	Число куб. ст. израсх. при титр. N/10 SO ₄ Fe					
		Въ мом. соедин.	Черезъ 16 дней	% возста	Черезъ 24 дня	% возста	
Mn O ₄ K + SO ₄ H ₂ . . .	10,0	5,0	3,60	28	2,8	44	
Mn O ₄ K + SO ₄ H ₂	+ 2,0 (SO ₄) ₃ Fe ₂	10,0	5,03	1,625	67,25	0,9	82
	+ 4,0 (SO ₄) ₃ Fe ₂	10,0	5,02	1,47	70,7	0,825	83,5
	+ 6,0 (SO ₄) ₃ Fe ₂	10,0	5,0	1,40	72	0,8	84
	+ 2,0 (SO ₄) ₃ Fe ₂	10,0	5,075	0,0	100	0,0	100
	+ 4,0 (SO ₄) ₃ Cr ₂	10,0	5,025	0,0	100	0,0	100
	+ 6,0 (SO ₄) ₃ Cr ₂	10,0	5,0	0,0	100	0,0	100

Изъ результатовъ опытовъ таблицы за № XV (стр. 149), видно, что дѣйствіе катализаторовъ усиливалось съ его концентраціей одинаково въ темнотѣ и на свѣту.

Тѣмъ не менѣе замѣчу, что возстановленіе въ темнотѣ было все же немного сильнѣе, чѣмъ на свѣту. Это обстоятельство согласуется съ общими результатами моихъ опытовъ.

Въ другой серіи опытовъ, произведенной въ тѣхъ же условіяхъ, какъ и предыдущіе, я прослѣдилъ съ цѣлью сравненія зависимость хода возстановленія отъ увеличенія концентрацій сѣрноокислаго хрома и сѣрно-кислой окиси желѣза.

Результаты находятся въ таблицѣ за № XVI (стр. 150, 151). Въ данномъ случаѣ я также замѣтилъ, что активность катализатора до нѣкоторой степени увеличивается въ зависимости отъ увеличенія его массы.

Возстановляющее дѣйствіе сѣрноокислой окиси желѣза сильно различается отъ возстановляющаго дѣйствія сѣрноокислаго хрома въ томъ отношеніи, что измѣненія массы послѣдняго вызываютъ значительныя измѣненія скорости возстановленія системы $MnO_4K + SO_4H_2$. Между прочимъ отмѣчу, что при сравненіи моихъ результатовъ съ результатами Wagner-а ¹⁾ я нахожу, что дѣйствіе Cr гораздо интенсивнѣе въ присутствіи SO_4H_2 , чѣмъ въ присутствіи HCl . Это обстоятельство меня не удивляетъ, такъ какъ Cr_2O_3 въ присутствіи MnO_4K стремится перейти въ CrO_3 , а HCl , очень энергично возстанавливая хромовую кислоту въ хроматы, препятствуетъ окисленію Cr_2O_3 посредствомъ MnO_4K и тѣмъ самымъ парализуетъ до нѣкоторой степени каталитическое дѣйствіе солей хрома.

2) Другую серію опытовъ надъ вліяніемъ концентраціи катализаторовъ я произвелъ при повышающихся температурахъ, колеблющихся между 20° и 80° Ц., при продолжительности нагрѣванія въ два часа при каждой температурѣ, надъ системой: $N/10 MnO_4K + M/1 SO_4H_2 +$ катализаторъ концентрированный. Параллельно съ этимъ опыты производились надъ контрольной кислой жидкостью при тѣхъ же условіяхъ. При этой серіи опытовъ я не примѣнялъ водныхъ растворовъ катализаторовъ желѣзо-аммоніе-

¹⁾ Zeitsch. f. Phys. chim. t. 28 p. 33. 1899 г.

выхъ квасцовъ, а бралъ, какъ и въ предыдущихъ опытахъ при лабораторной температурѣ, въ порошкообразномъ видѣ. Чтобы работа производилась въ точно опредѣленныхъ термическихъ условіяхъ, я работалъ опять въ вышеописанномъ аппаратѣ Дюрана (см. на стр. 133).

1) Въ данномъ случаѣ въ банку подъ № 1 я влилъ децинормальнаго раствора марганцово-кислаго калия 250,0 куб. сант. и смѣшалъ его съ 250,0 куб. сант. $M/1$ молекулярнаго раствора химически чистой сѣрной кислоты въ присутствіи 5,0 гр. желѣзо-аммоніевыхъ квасцовъ въ порошокъ, итого всей смѣси было 500,0 куб. сант.

2) Во второй банкѣ я бралъ тотъ же самый растворъ въ той же концентраціи съ той лишь разницей, что мѣнялось количество катализатора, а именно—20,0 гр.

3) Въ банкѣ подъ № 3 я влилъ тотъ же растворъ децинормальнаго марганцово-кислаго калия 250,0 куб. сант. и столько же $M/1$ молекулярнаго раствора химически чистой сѣрной кислоты, то есть всего 500,0 куб. сант. смѣси въ присутствіи 75,0 гр. въ качествѣ катализатора желѣзо-аммоніевыхъ квасцовъ. Во всѣхъ опытахъ концентрація перманганата— $N/20$, а сѣрной кислоты— $M/2$, такъ какъ при исчисленіи концентраціи я не считался съ объемомъ введеннаго катализатора: концентрація же катализатора въ банкѣ № 1— $M/48,7$, въ № 2— $M/12,2$, и въ № 3— $M/3,3$.

При этомъ добавляю, что титрованіе, какъ и въ предыдущемъ опытѣ, я производилъ прямо, посредствомъ децинормальнаго раствора сѣрно-кислой закиси желѣза.

Результаты этихъ наблюденій приведены въ таблицѣ за № XVII на страниц. 154.

ТАБЛИЦА № XVII

Составъ изслѣдуемой смѣси	Число к. с. изслѣд. смѣси	Продолж. нагрѣванія 2 часа				
		Число к. с. израсход. при титр. $N_{10} SO_4 Fe$				
		Въ моментъ соединенія	При $t^{\circ} 20 C.$	% возстан.	При $t^{\circ} 40 C.$	% возстан.
Mn O ₄ K + SO ₄ H ₂ . .	10,0	5,0	4,9	2	4,8	4
+ 5,0 (SO ₄) ₂ NH ₄ Fe.	10,0	5,03	4,84	3,2	4,53	9,4
+ 20,0 (SO ₄) ₂ NH ₄ Fe	10,0	5,02	4,81	3,8	4,36	12,8
+ 75,0 (SO ₄) ₂ NH ₄ Fe	10,0	5,0	4,70	6	3,51	29,8

Составъ изслѣдуемой смѣси	Число к. с. изслѣд. смѣси	Продолж. нагрѣванія 2 часа				
		Число к. с. израсход. при титр. N 10 SO ₄ Fe				
		Въ моментъ соединенія	При $t^{\circ} 60 C.$	% возстан.	При $t^{\circ} 80 C.$	% возстан.
Mn O ₄ K + SO ₄ H ₂ . .	10,0	5,0	4,53	9,2	3,30	34
+ 5,0 (SO ₄) ₂ NH ₄ Fe.	10,0	5,03	3,2	30,6	1,125	77,5
+ 20,0 (SO ₄) ₂ NH ₄ Fe	10,0	5,02	2,86	52,8	1,03	79,4
+ 75,0 (SO ₄) ₂ NH ₄ Fe	10,0	5,0	2,225	55,5	0,36	93

Изъ данныхъ таблицы за № XVII (стр. 154), можно вывести слѣдующія заключенія:

1) Возстановливаюція влiянiя желѣзныхъ квасцовъ возрастаетъ съ усиленiемъ концентрацiи ихъ, но строгой пропорцiональности между этими явленiями установить нельзя.

2) Чѣмъ выше температура, при которой производится опытъ, тѣмъ яснѣе обнаруживается влiянiе вышеупомянутыхъ катализаторовъ.

Вообще говоря, я могу отмѣтить, что факторъ „концентрацiя“ влiяетъ на активность солей катализаторовъ.

Д. Возстановленiе растворовъ различныхъ концентрацiй перманганата системы Mn O₄ K + SO₄ H₂

Въ этой серiи опытовъ я задался цѣлью изучить приближительное влiянiе концентрацiи марганцово-кислаго калия въ присутствiи разбавленнаго раствора сѣрной кислоты безъ катализаторовъ, то есть въ реакцiи участвуютъ только акторъ и индукторъ.

Опыты производились въ томъ же вышеописанномъ аппаратѣ Дюрана (стр. 133) при температурѣ 40°, при продолжительности нагрѣванiя въ 6 часовъ, и черезъ каждый часъ я производилъ испытанiе на степень возстановляемости изслѣдуемой системы Mn O₄ K + SO₄ H₂ при помощи обратнаго титрованiя децинормальнымъ растворомъ сѣрно-кислой закиси желѣза.

Растворъ перманганата я бралъ тотъ-же, который до сихъ поръ примѣнялся мною, съ той только разницей, что тутъ концентрацiя раствора перманганата каждый разъ передъ опытомъ измѣнялась.

Такъ какъ у меня въ аппаратѣ помѣщались только три банки, то я каждый разъ производилъ опытъ только съ тремя различными концентрацiями изслѣдуемой смѣси: поэтому:

1) Въ банку подъ № 1 я влилъ 10,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата на 240,0 куб. сант. дистиллированной воды и смѣшалъ его съ 10,0 сант. M/l молекулярной химически чистой сѣрной кислоты, предварительно разбавленной

съ 240,0 куб. сант. дистиллированной воды, итого значить, каждаго раствора я бралъ по 250,0 куб. сант., то есть всей жидкости было 500 куб. сант. въ банкѣ подъ № 1, концентрація перманганата равнялась $N/285$, а концентрація сѣрной кислоты $M/50$.

Высчитывалась эта относительная крѣпость перманганата такъ: на 10,0 куб. сант. MnO_4K до смѣшенія съ разбавленной кислотой уходило 10,0 куб. сант. децинормального раствора SO_4Fe , а послѣ того, какъ я смѣшалъ 10,0 куб. сант. $N/10 MnO_4K$ съ 490,0 куб. сант. дистиллированной воды, на тѣ-же 10,0 куб. сант. разбавленнаго раствора перманганата уходило децинормального раствора SO_4Fe —0,35 куб. сант.

С т а л о б ы т ь

$N/10 MnO_4K$ 10,0 куб. сант. требуютъ—10,0 куб. сант. $N/10 SO_4Fe$
 X " 10,0 " " " 0,35 " "

$$X : N/10 = 0,35 : 10; \quad X = \frac{0,35}{10} : 10; \quad 100 : 0,35;$$

$10000 : 35 = 285,7$; т. е. конц. $MnO_4K = N/285,7$, а концентрація сѣрной кислоты въ той смѣси равнялась $M/50$, такъ какъ 10,0 куб. сант. $M/1$ молекулярнаго раствора приходилось на 500,0 куб. сант. всей изслѣдуемой смѣси.

2) Въ банку подъ № 2 я влилъ 15,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата на 235,0 куб. сант. дистиллированной воды и смѣшалъ его съ 250,0 куб. сант. $M/25$ молекулярнымъ растворомъ химически чистой сѣрной кислоты, итого всей смѣси было въ банкѣ за № 2, 500,0 куб. сант.; при концентраціи перманганата $N/190$ и сѣрной кислоты $M/50$.

Высчитывалась концентрація перманганата здѣсь такъ-же, какъ и въ первомъ случаѣ, въ нейтральномъ растворѣ: я разбавлялъ 15,0 куб. сант. децинормального раствора MnO_4K въ 485,0 куб. сант. дистиллированной воды и титровалъ его децинормальнымъ растворомъ SO_4Fe .

ВЗЯТО

УШЛО

1) MnO_4K . . . 50,0	$N/10 SO_4Fe$ 2,65	} 7,98: 3 = 2,66.
2) " . . . 50,0	" 2,67	
3) " . . . 50,0	" 2,66	
	Среди 2,66	

С т а л о б ы т ь

$N/10 MnO_4K$ 10,0 требуютъ 10,0 $N/10 SO_4Fe$
 X " 10,0 " 0,53 " "
 $X : N/10 = 0,53 : 10,0$

$$X = \frac{0,53}{10} : 10; \quad 100 : 0,53 = 190, \text{ т. е. } N/190 MnO_4K \text{ при кон-}$$

центраціи сѣрной кислоты $M/50$.

3) Въ банку подъ № 3 я влилъ 20,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата на 230,0 куб. сант. дистиллированной воды и смѣшалъ его съ 250,0 куб. сант. $M/1$ молекулярнаго раствора сѣрной кислоты, то есть въ общей массѣ всей смѣси было 500,0 куб. сант. при концентраціи марганцево-кислаго калия, высчитаннаго вышеприведеннымъ способомъ, $N/142,8$ и сѣрной кислоты $M/50$.

Во второй серіи опытовъ я бралъ болѣе сильно концентрированные растворы перманганата, а именно:

4) Въ банку подъ № 4 я влилъ 250,0 куб. сант. $N/100$ нормального раствора перманганата и 250,0 куб. сант. $M/25$ молекулярнаго раствора сѣрной кислоты, итого всей смѣси было въ банкѣ № 4 500,0 куб. сант. при концентраціи перманганата $N/200$ и сѣрной кислоты $M/50$.

5) Въ банку подъ № 5 я влилъ 250,0 куб. сант. $N/5$ нормального раствора перманганата и 250,0 куб. сант. $M/25$ молекулярнаго раствора сѣрной кислоты, то есть всей смѣси, въ банкѣ было подъ № 5 было 500,0 куб. сант. при концентраціи перманганата $N/10$ и сѣрной кислоты $M/50$.

6) Въ банку подъ № 6 я влилъ 250,0 куб. сант. $N/1$ нормального раствора перманганата и смѣшалъ его съ 250,0 куб. сант. $M/25$ молекулярнаго раствора сѣрной кислоты, итого всей смѣси было 500,0 куб. сант. при концентраціи перманганата $N/2$ и сѣрной кислоты $M/50$.

Въ третьей серіи опытовъ я взялъ опять три концентраціи раствора перманганата—слабый, средний и крѣпкій, а именно:

7) Въ банку подь № 7 я влилъ 250,0 куб. сант. N/100 нормального раствора перманганата и 250,0 куб. сант. M/1 молекулярнаго раствора сѣрной кислоты, такъ какъ я нашелъ, что слабый растворъ сѣрной кислоты очень мало влѣяетъ на восстановление растворовъ перманганата; стало быть, всей смѣси было въ банкѣ № 7 500,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/200 и сѣрной кислоты M/2.

8) Въ банку подь № 8 я влилъ 250,0 куб. сант. децинормального раствора марганцовокислаго калия и 250,0 куб. сант. M/1 раствора сѣрной кислоты, т. е. всей смѣси въ этой банкѣ было 500,0 куб. сант. при концентраціи перманганата N/20 и сѣрной кислоты M/2.

9) Въ банку подь № 9 я влилъ по 250,0 куб. сант. N/1 нормального раствора марганцовокислаго калия и M/1 молекулярнаго раствора сѣрной кислоты, то есть всей смѣси было въ этой банкѣ 500,0 куб. сант., при концентраціи актора N/2 и индуктора M/2.

При этомъ я добавляю, что восстанавливаемость перманганата я измѣрялъ посредствомъ титрованія при помощи N/100 нормального типичнаго раствора сѣрнокислой закиси желѣза, и каждая цифра показываетъ результаты трехъ наблюденій.

Результаты этихъ наблюденій находятся въ таблицѣ № XVIII на стран. 159, 160 и 161.

При этомъ еще разъ подчеркиваю, что въ опытахъ отъ № 1-го до № 6-го включительно участвуетъ сѣрная кислота концентраціи M/50, а въ опытахъ отъ № 7-го до № 9-го включительно участвуетъ сѣрная кислота концентраціи M/2.

Т А Б Л И Ц А № XVIII.

Опытъ №	Концентрац. раст. перман.	Количество изслѣд. см.	Температура	Число куб. сант. израсход. N/10 SO ₁ Fe	% возраста. повл. перман.
Въ моментъ соединенія.					
1	$\frac{N}{285}$	10,0	40°	0,35	—
2	$\frac{N}{190}$	10,0	40°	0,525	—
3	$\frac{N}{142,8}$	10,0	40°	0,7	—
4	$\frac{N}{200}$	10,0	40°	0,5	—
5	$\frac{N}{10}$	10,0	40°	10,01	—
6	$\frac{N}{2}$	10,0	40°	50,0	—
7	$\frac{N}{200}$	10,0	40°	0,5	—
8	$\frac{N}{20}$	10,0	40°	5,0	—
9	$\frac{N}{2}$	10,0	40°	50,0	—
Послѣ 1-го часа нагреванія					
1	$\frac{N}{285}$	10,0	40°	0,325	7,5
2	$\frac{N}{190}$	10,0	40°	0,52	—
3	$\frac{N}{142,8}$	10,0	40°	0,71	—
4	$\frac{N}{200}$	10,0	40°	0,5	—
5	$\frac{N}{10}$	10,0	40°	9,97	—
6	$\frac{N}{2}$	10,0	40°	50,0	—
7	$\frac{N}{200}$	10,0	40°	0,48	40%
8	$\frac{N}{20}$	10,0	40°	5,05	—
9	$\frac{N}{2}$	10,0	40°	45,1	9,8

ТАБЛИЦА № XVIII. (Продолжение).

Опыт №	Концентрац. раст. перман.	Количество изслѣд. см.	Температура	Число куб. сант. израсх. $N/10SO_4 Fe$	% возраста новл. перманг.
Послѣ 2-хъ часового нагрѣванія.					
1	$\frac{N}{285}$	10,0	40°	0,32	8,5
2	$\frac{N}{190}$	10,0	40°	0,525	—
3	$\frac{N}{142,8}$	10,0	40°	0,7	—
4	$\frac{N}{200}$	10,0	40°	0,505	—
5	$\frac{N}{10}$	10,0	40°	9,83	1,7
6	$\frac{N}{2}$	10,0	40°	48,5	3
7	$\frac{N}{200}$	10,0	40°	0,475	4
8	$\frac{N}{20}$	10,0	40°	4,7	6,2
9	$\frac{N}{2}$	10,0	40°	41,35	17,3
Послѣ 3-хъ часового нагрѣванія.					
1	$\frac{N}{285}$	10,0	40°	0,32	8,5
2	$\frac{N}{190}$	10,0	40°	0,51	2,7
3	$\frac{N}{142,8}$	10,0	40°	0,68	2,8
4	$\frac{N}{200}$	10,0	40°	0,495	1
5	$\frac{N}{10}$	10,0	40°	9,75	2,5
6	$\frac{N}{2}$	10,0	40°	47,8	4,6
7	$\frac{N}{200}$	10,0	40°	0,475	4,4
8	$\frac{N}{20}$	10,0	40°	4,2	16
9	$\frac{N}{2}$	10,0	40°	42,0	16

ТАБЛИЦА № XVIII. (Продолжение).

Опыт №	Концентрац. раст. перман.	Количество израсход. см.	Температура	Число куб. сант. израсход.	% возраста новл. перман.
Послѣ 4-хъ часового нагрѣванія					
1	$\frac{N}{285}$	10,0	40°	0,32	8,5
2	$\frac{N}{190}$	10,0	40°	0,5	4,5
3	$\frac{N}{142,8}$	10,0	40°	0,684	2,3
4	$\frac{N}{200}$	10,0	40°	0,49	—
5	$\frac{N}{10}$	10,0	40°	9,33	—
6	$\frac{N}{2}$	10,0	40°	47,5	—
7	$\frac{N}{200}$	10,0	40°	0,477	—
8	$\frac{N}{20}$	10,0	40°	4,01	—
9	$\frac{N}{2}$	10,0	40°	40,0	—
Послѣ 5-ти часового нагрѣванія					
1	$\frac{N}{285}$	50,0	40°	1,6	—
2	$\frac{N}{190}$	50,0	40°	2,43	—
3	$\frac{N}{142,8}$	50,0	40°	3,38	—
4	$\frac{N}{200}$	10,0	40°	0,482	—
5	$\frac{N}{10}$	10,0	40°	9,0	—
6	$\frac{N}{2}$	10,0	40°	47,3	—
7	$\frac{N}{200}$	10,0	40°	0,477	—
8	$\frac{N}{20}$	10,0	40°	3,88	—
9	$\frac{N}{2}$	10,0	40°	37,07	—

ТАБЛИЦА № XVIII. (Окончаніе).

Опыт №	Концентрац. раст. перман.	Количество израсход. см.	Температура	Число куб. сант. израсход.	% возста- новл. перман.
Послѣ 6-ти часового нагрѣванія.					
1	$\frac{N}{285}$	50,0	40°	1,60	—
2	$\frac{N}{190}$	50,0	40°	2,45	—
3	$\frac{N}{142,8}$	50,0	40°	3,33	—
4	$\frac{N}{200}$	10,0	40°	0,48	—
5	$\frac{N}{10}$	10,0	40°	8,63	—
6	$\frac{N}{2}$	10,0	40°	47,43	—
7	$\frac{N}{200}$	10,0	40°	0,47	—
8	$\frac{N}{20}$	10,0	40°	4,2	—
9	$\frac{N}{2}$	10,0	40°	36,5	—

Изъ вышеприведенной таблицы № XVIII вытекаетъ, что очень слабые растворы перманганата, содержащіе малыя количества сѣрной кислоты, являются болѣе устойчивыми, чѣмъ концентрированные растворы перманганата; наоборотъ, крѣпкіе растворы перманганата восстанавливаются энергичнѣе, чѣмъ слабые его растворы.

Увеличеніе концентраціи сѣрной кислоты, повидимому, значительно ускоряетъ восстановление крѣпкихъ растворовъ и наоборотъ, не дѣйствуетъ на слабые растворы.

Скорость восстановления системы $MnO_4 K + SO_4 H_2$ растетъ съ концентраціей растворовъ того и другого, то есть какъ перманганата, такъ и сѣрной кислоты.

Вообще крѣпкіе растворы перманганата гораздо менѣе устойчивы, чѣмъ слабые его растворы, при чемъ неустойчивость растворовъ перманганата находится въ сильной зависимости отъ

концентраціи сѣрной кислоты, на что ясно указываетъ слѣдующая таблица за № XIX (стр. 165), гдѣ имѣются наблюденія надъ вліяніемъ концентраціи сѣрной кислоты на степень разлагаемости децинормального раствора перманганата.

Е. О вліяніи концентраціи сѣрной кислоты.

Въ этой серіи опытовъ я поступалъ такъ: я приготовилъ сначала децинормальный растворъ марганцовокислаго калия вышеупомянутымъ способомъ. Приготовленный мною растворъ перманганата я разлилъ въ стеклянки изъ бѣлаго стекла съ пришлифованными къ нимъ стеклянными пробками, всѣ одинаковой величины и формы. Во взятыя мною стеклянки я налилъ слѣдующіе растворы:

1) Въ стеклянку подъ № 1 я налилъ 150,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и разбавилъ его съ 150,0 в. с. дистиллированной воды, то есть всей смѣси было 300,0 в. с. $N/20$ нормального раствора (нейтрального) перманганата.

2) Въ стеклянку подъ № 2 я налилъ по 150,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и $M/100$ молекулярнаго раствора сѣрной кислоты.

3) Въ стеклянку подъ № 3 я налилъ по 150,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и децимолекулярнаго раствора сѣрной кислоты, т. е. всей смѣси было 300,0 в. с. при концентраціи перманганата $N/20$, а сѣрной кислоты $M/20$.

4) Въ стеклянку подъ № 4 я налилъ по 150,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и $M/1$ молекулярнаго раствора сѣрной кислоты.

5) Въ стеклянку подъ № 5 я налилъ $N/10$ 150,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и четырехмолекулярнаго ($M/1$) раствора сѣрной кислоты, т. е. при концентраціи перманганата въ смѣси $N/20$ и сѣрной кислоты $2(M/1)$.

6) Въ стеклянку подъ № 6 я налилъ по 150,0 куб. сант. децинормального раствора перманганата и шестимолекулярнаго ($M/1$) раствора сѣрной кислоты, то есть въ смѣси концентрація сѣрной кислоты равнялась ($M/1$) 3, при концентраціи перманганата $N/20$.

При этомъ добавляю, что при этихъ опытахъ концентрація перманганата въ смѣси всюду была одна и та же—N/20, такъ какъ въ этихъ опытахъ изучалось вліяніе концентраціи сѣрной кислоты.

Въ данныхъ наблюденіяхъ я изучилъ вліяніе концентраціи сѣрной кислоты, какъ на свѣту, такъ и въ темнотѣ, для чего я расположилъ стклянки по сосѣдству другъ съ другомъ, при чемъ одна серія стклянокъ была выставлена на свѣтъ, а другая была защищена отъ дѣйствія солнечныхъ лучей, какъ и во время другихъ аналогичныхъ опытовъ при изученіи вліянія свѣта. Продолжительность времени наблюденій равнялась тремъ мѣсяцамъ, отъ 15-го января по 15-ое апрѣля 1908 года. Титровалъ я прямо при помощи децинормальнаго раствора сѣрнокислой закиси желѣза. Первое испытаніе я произвелъ въ моментъ соединенія, второе—черезъ мѣсяць, третье—черезъ 2 мѣсяца и четвертое—по прошествіи трехъ мѣсяцевъ.

Результаты моихъ наблюденій изложены на слѣдующей страницѣ въ таблицѣ за № XIX-ымъ.

Каждая цифра представляетъ собою результатъ трехъ титрованій.

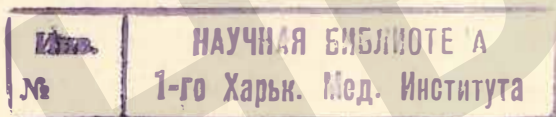


ТАБЛИЦА № XIX.

Опытъ №	Число куб. сант. изслѣд. смѣс.	Число куб. сант. израсход. при титрованіи N/10 $SO_4 Fe$						
		Въ мом. соедин.	Черезъ 1 мѣсяць	% возстан.	Черезъ 2 мѣсяца	% возстан.	Черезъ 3 мѣсяца	% возстан.
Н а с в ѣ т у.								
1	10,0	5,0	5,0	—	5,0	—	5,0	—
2	10,0	5,0	4,85	3	4,7	6	4,75	5
3	10,0	5,0	4,5	10	4,0	20	3,75	25
4	10,0	5,0	2,9	42	1,85	63	1,275	74,5
5	10,0	4,9	0,25	95	0,0	100	0,0	100
6	10,0	4,9	0,0	100	0,0	100	0,0	100
В ѣ т е м н о т ѣ.								
1	10,0	5,0	5,0	—	5,0	—	5,0	—
2	10,0	5,0	5,0	—	4,9	2	4,8	4
3	10,0	5,0	4,75	5	4,35	13	4,05	19
4	10,0	5,0	3,15	37	2,775	44,5	1,525	69,5
5	10,0	4,9	0,45	91	0,0	100	0,0	100
6	10,0	4,9	0,0	100	0,0	100	0,0	100

Изъ вышеприведенной таблицы за № XIX я прихожу къ слѣдующему заключенію: слабые растворы сѣрной кислоты почти не дѣйствуютъ на возстановляемость децинормального раствора пергаманата; въ особенности на это рельефно указываетъ опытъ № 2 изъ табл. № XIX, гдѣ участвуетъ въ качествѣ индуктора $M/100$ молекулярная сѣрная кислота.

Свѣтъ увеличиваетъ энергію вліянія сѣрной кислоты на возстановляемость растворовъ пергаманата во всѣхъ концентраціяхъ первой.

Крѣпкіе растворы сѣрной кислоты являются очень сильными возстановителями растворовъ марганцово калиевой соли, какъ это видно изъ моихъ наблюденій при опытахъ № 5 и 6 въ таблицѣ № XIX, гдѣ въ одномъ случаѣ сѣрная кислота является четырехъ ($4 (M/1)$) молекулярной, а въ другомъ—шести ($6 (M/1)$) молекулярной, то есть въ первомъ случаѣ въ сорокъ (40) разъ, а во второмъ—въ шестьдесятъ (60) разъ крѣпче растворовъ перманганата, участвующаго въ реакціи.

Общія заключенія.

Изъ результатовъ различныхъ серіи опытовъ, изложенныхъ въ настоящей работѣ, я могу, мнѣ кажется, вывести слѣдующія заключенія:

1) Минеральныя соли во многихъ случаяхъ играютъ роль катализаторовъ, то усиливающихъ, то задерживающихъ скорость возстановленія раствора MnO_4K въ присутствіи SO_4H_2 .

2) Сравнивая результаты моихъ наблюденій съ результатами, добытыми Ю. Вагнеромъ въ его изслѣдованіи возстановленія системы $MnO_4K + HCl$, можно увидѣть, что одинъ и тѣ же соли играютъ каталитическую роль, различную въ средѣ сѣрнокислой и солянокислой.

3) Это каталитическое дѣйствіе минеральныхъ солей зависитъ не только отъ химической природы своихъ составныхъ іоновъ, а подвержено въ широкихъ размѣрахъ вліянію физическихъ условій освѣщенія и температуры.

4) Фотохимическое дѣйствіе свѣта въ большинствѣ случаевъ какъ будто направляетъ вліяніе катализатора въ противоположную сторону, а именно: катализаторы, дѣйствующие въ темнотѣ положительно, на свѣту дѣйствуютъ отрицательно.

5) Измѣненіе температуры тоже вліяетъ на активность катализаторовъ: именно, факторъ „температура“ въ большинствѣ случаевъ увеличивалъ позитивный катализъ, т. е. скорость процесса возстановленія.

6) Концентрація также вліяетъ на интенсивность дѣйствія катализатора, но она (концентрація), повидимому, всегда дѣйствуетъ въ одномъ направленіи. Короче говоря, активность катализатора находится въ тѣсной зависимости отъ физическихъ и химическихъ условій, въ которыхъ онъ дѣйствуетъ.

Въ заключеніе я долженъ отмѣтить, что нейтральные растворы MnO_4K замѣчательно устойчивы, какъ по отношенію къ свѣту, такъ и по отношенію къ темнотѣ.

Измѣненіе съ теченіемъ времени растворовъ MnO_4K , отмѣченное столькими авторами, должно быть приписано не тепловому и не фотохимическому дѣйствію, а присутствію мельчайшихъ частицъ MnO_2 въ суспендированномъ состояніи.

Дѣйствительно, присутствіе кислоты даже мало окисляемой, какъ напримѣръ, SO_4H_2 , дѣлаетъ растворы MnO_4K очень мало устойчивыми. Это обстоятельство объясняется тѣмъ, что MnO_4K , реагируя съ SO_4H_2 , образуетъ марганцовую кислоту, которая въ свою очередь, благодаря неустойчивости въ присутствіи другихъ агентовъ, даетъ въ процессѣ разложенія MnO_2 .

Экспериментальная часть моей работы была выполнена въ лабораторіи профессора Л. Дюпарка въ Женевѣ, въ періодъ времени съ ноябрю мѣсяца 1905 года по мартъ 1908 года. Работа была начата по совѣту профессора Л. Дюпарка и при содѣйствіи доктора химіи приватъ-доцента Т. Варинскаго, за что приношу имъ свою благодарность.

ПОЛОЖЕНІЯ.

- 1) Средніе растворы марганцово-кислаго калия очень устойчивы, какъ въ темнотѣ, такъ и на свѣту.
- 2) Свѣтъ сильно увеличиваетъ способность SO_4H_2 оказывать возстановливающее дѣйствіе на MnO_4K .
- 3) Скорость возстановленія системы $\text{MnO}_4\text{K} + \text{SO}_4\text{H}_2$ увеличивается съ концентраціей того и другого.
- 4) Большинство минеральныхъ солей въ темнотѣ ускоряетъ возстановленіе растворовъ MnO_4K содержащихъ SO_4H_2 и, наоборотъ, на свѣту замедляетъ его.
- 5) Минеральные соли во многихъ случаяхъ играютъ роль катализаторовъ то усиливающихъ, то задерживающихъ скорость возстановленія системы $\text{MnO}_4\text{K} + \text{SO}_4\text{H}_2$.
- 6) Въ число препаратовъ Россійской Фармакопей желателъно включить противодифтеритную сыворотку.
- 7) Въ настоящее время, когда все жидкіе и сухіе экстракты изготавляются на фабрикахъ Галеновыхъ препаратовъ, необходимо, чтобы въ Фармакопею были помѣщены методы опредѣленія чистоты препаратовъ.

ОПЕЧАТКИ.

Стр.	Строка.	Напечатано.	Должно быть.
1	сверху 4	н	и
1	" 14	различныхъ	различныхъ
3	снизу 11	разрѣшающимъ	разрѣшающимъ
5	сверху 11	еъ	въ
13	снизу 5	въ металлѣ	металлѣ въ
15	" 7	привести	привести
16	" 9	выдѣле	выдѣленіе
29	" 10	употребленія	употребленіе
31	сверху 8	своей	своего
33	снизу 9	надсѣрной	надсѣрной
41	сверху 14	Actorox	Actor ox.
"	" "	Actored	Actor red.
52	" 11	Pb_2SO_8	$\text{Pb S}_2\text{O}_8$
54	" 9	наиболѣе	по болѣе
"	" 10	NH_3	NH_3O
61	" 5	конечная	конечная
130	" "	кислотъ	кислоты
158	снизу 3	включительно	включительно
160	сверху 3	наслѣд.	наслѣд.
162	" 3	нз.	нз.
102	" 16	молекулярной	молекулярной