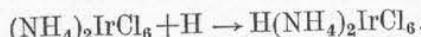


И. И. ЧЕРНЯЕВ и В. Н. ШИРОКОВА

О ВОССТАНОВЛЕНИИ ХЛОРОИРИДАТА АММОНИЯ САХАРАМИ

Изучение скорости реакции восстановления хлороиридата аммония сахарами представляет интерес не только с теоретической стороны, но и с практической. При аффинаже платины применяется метод И. И. Черняева: отделение платины от иридия производится действием сахара. При растворении сырой платины в царской водке платина и иридий находятся в четырехвалентном состоянии. Атом четырехвалентного иридия при восстановлении сахарами переходит в атом трехвалентного иридия, перестает быть изоморфным платине и может быть отделен при осаждении хлороплатинита.

В данной работе нами изучено влияние на скорость восстановления следующих факторов: температуры, природы сахаров, концентрации сахаров и соляной кислоты. Целиком нами окислительно-восстановительный процесс не разбирался, хотя со стороны иридия реакция восстановления нам совершенно ясна:



Полученная кислая соль очень непрочная, быстро переходит в аквосоль строения $(NH_4)_2[IrCl_5H_2O]$. Атом иридия, восстанавливаясь из четырехвалентного состояния до трехвалентного, окисляет сахара. На какой ступени останавливается окисление сахаров, вернее — какие продукты окисления при этой реакции получаются, — сказать трудно. Необходимо произвести полный анализ продуктов окисления сахаров. Это задача будущего. Мы только попытались подойти к предварительному определению возможной степени окисления сахаров.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Все измерения проводились в водном термостате с толуоловым терморегулятором при различной температуре, а именно: при 40, 60, 70, 80, (113, 333, 343, 353°К).

Влияние температуры на скорость восстановления хлороиридата аммония сахарами огромно. Например: при 313°К и при концентрациях: тростникового сахара = $146 \cdot 10^{-5}$ моль/л, хлороиридата аммония = $113 \cdot 10^{-5}$ моль/л и соляной кислоты = $0.27N$ не происходило полного восстановления $(NH_4)_2IrCl_6$ в течение 747 час. Но при 353° К реакция заканчивалась в 16 час. при тех же самых концентрациях тростникового сахара, хлороиридата аммония и соляной кислоты. Ниже 313°К реакция восстановления протекает

крайне медленно, если не применять громадного избытка сахара и соляной кислоты. Учитывая все высказанное, мы выбрали такие температуры, которые позволили нам проследить скорость реакции на протяжении всего процесса восстановления до практического конца реакции.

Термометры, употребляемые нами, сверялись с нормальным термометром Бодена. Температура во время опытов колебалась в интервале 0.2° , т. е. от $+0.1$ до -0.1° от заданной величины. Применявшиеся количества хлороиридата аммония и сахаров даны в табл. 1.

Таблица 1

Наименование	Количество на 200 см ³ раствора		Концентрация в моль/л
	в г	в м-молях	
$(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$	0.05	0.113	$56.5 \cdot 10^{-5}$
	0.1	0.226	$113 \cdot 10^{-5}$
	0.2	0.452	$226 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	0.05	0.146	$73 \cdot 10^{-5}$
	0.1	0.292	$146 \cdot 10^{-5}$
	0.2	0.584	$292 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ фруктоза	0.05	0.277	$138.5 \cdot 10^{-5}$
	0.1	0.555	$277.5 \cdot 10^{-5}$
	0.2	1.10	$555 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ глюкоза	0.1	0.555	$277 \cdot 10^{-5}$
	0.15	0.832	$416.5 \cdot 10^{-5}$
	0.2	1.10	$555 \cdot 10^{-5}$
	0.4	2.20	$1100 \cdot 10^{-5}$
	0.8	4.40	$2200 \cdot 10^{-5}$

Концентрация соляной кислоты следующая:

1% или 0.27 N	15% или 4.11 N
5% 1.37 N	20% 5.48 N
10% 2.74 N	

Имея в виду возможность применения наших данных в практике аффинажа, мы выражали концентрации хлороиридата аммония и сахаров в г/л. Концентрацию соляной кислоты выражали в процентах. Для физико-химических расчетов эту концентрацию сахаров $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ и HCl мы перечисляли на моль/л.

Общий объем раствора обычно равнялся 200 см³. Колбочка с раствором $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ предварительно нагревалась в термостате до требуемой температуры. Точно так же до температуры опыта нагревался раствор сахара. В определенное время, с которого предполагалось начать эксперимент, быстро вливалось необходимое количество сахара из бюретки в колбочку с раствором $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$. В момент вливания раствора сахара в колбочку

с хлороиридатом аммония не наблюдалось тепловых эффектов. Использованные нами для работы бюретки, мерные колбы и пипетки проверены на их точность.

Для определения конца реакции восстановления и концентрации непреагировавшего количества $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ был использован цвет раствора.

Цвет раствора хлороиридата аммония в больших концентрациях темнокоричневый, в проходящем свете буро-красный. Раствор хлороиридита $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ в больших концентрациях оливкового цвета, аквосоль окрашена аналогично.

Имея в виду удобство колориметрического определения, мы выбрали концентрацию $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$, равную $113 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Такая концентрация позволила нам достаточно точно следить за изменением цвета соли четырехвалентного иридия до цвета соли трехвалентного иридия. Цвет менялся от красного с бурым оттенком до бледнозеленого цвета аквосоли. Нами предварительно были изучены все переходы цвета, связанные с данной концентрацией солей.

По литературным данным, колориметрическое определение $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ в растворе возможно вплоть до разбавления 1 : 100 000 (1). На самом же деле окрашивание раствора достаточно отчетливо видно при разбавлении 1 : 500 000.

Бледнозеленый цвет получаемой нами аквосоли, как известно, устойчив. Он не изменяется в течение десятков часов стояния как в термостате при температуре опыта, так и на воздухе при комнатной температуре. Воспользовавшись этим, мы могли определить практический конец реакции с достаточной точностью.

Наиболее обычным способом наблюдения за ходом химической реакции является последовательное взятие проб реагирующей смеси с моментальной остановкой реакции в них. Процесс можно задержать или быстрым охлаждением или быстрым вливанием в раствор вещества, связывающего процесс. Мы выбрали первый способ, и взятые пробы быстро охлаждали струей холодной воды.

Непрореагированное количество хлороиридата аммония определялось при помощи колориметра Дюбоска или компаратора. С компаратором были получены результаты такой же точности как и с колориметром. Но определение компаратором происходило быстрее, а потому большинство определений нами было сделано при помощи компаратора. До опыта приготовлялись, во избежание гидролиза, подкисленные соляной кислотой стандартные растворы солей $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ в следующих пропорциях:

$(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ (%)	$(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ (%)	$(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ (%)	$(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ (%)
97.5	2.5	85	15
95	5	82.5	17.5
92.5	7.5	80	20
9.0	10		
87.5	12.5	и т. д.	и т. д.

Точность колориметрического метода в наших условиях равняется 5%.

Проба бралась быстро, при помощи пипетки в 5 см³, и сразу же раствор выливался из пипетки в приготовленную заранее пробирку; последняя была одинакового диаметра со стандартом. Цвет охлажденного раствора данной пробы сравнивался с подобранным стандартом.

Прежде чем приступить к разрешению поставленных нами задач, необходимо было установить, что именно сахара являются восстановителями хлороиридата аммония. В ряде опытов установлено, что HCl не восстанавливает $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ ни на холоду, ни при нагревании. Солянокислые растворы хлороиридата аммония сохраняют прозрачность и интенсивность окраски неизменно в течение долгого времени. Это и подтверждается табл. 2.

Таблица 2

№ опыта	На холоду				При нагревании			
	Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ (моль/л)	Концентрация HCl (N)	Температура (°C)	Время (час.)	Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ (моль/л)	Концентрация HCl (N)	Температура (°K)	Время (час.)
1	$113 \cdot 10^{-5}$	5.48	2.88	240	$113 \cdot 10^{-5}$	5.48	353	20
2	$113 \cdot 10^{-5}$	5.48	2.88	240	$113 \cdot 10^{-5}$	5.48	353	20
3	$113 \cdot 10^{-5}$	5.48	2.88	240	$113 \cdot 10^{-5}$	5.48	353	20
4	$113 \cdot 10^{-5}$	5.48	2.88	240	$113 \cdot 10^{-5}$	5.48	353	20

П р и м е ч а н и е. Цвет во всех случаях оставался неизменным.

В присутствии же сахаров, эти растворы при нагревании меняют свой цвет: от буро-красного до бледнозеленого, оставаясь все время прозрачными (табл. 3).

Таблица 3

№ опыта	Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ (моль/л)	Темпера- тура (°K)	Концен- трация HCl (N)	Время восстановления (в мин.)		
				солян.-кис- лотой при конcen- трации $146 \cdot 10^{-5}$ моль/л	фруктозой при кон- центрации $277 \cdot 10^{-5}$ моль/л	глюкозой при кон- центрации $266 \cdot 10^{-5}$ моль/л
1	$113 \cdot 10^{-5}$	358	0.274	960	456	—
2	$113 \cdot 10^{-5}$	358	5.48	6	3	102

Все это доказывает, что восстановителями хлороиридата аммония являются сахара, а не соляная кислота. Кроме того, термического восстановления в наших условиях в отсутствии сахаров тоже не происходит. При нагревании раствора хлороиридата аммония с сахарами в нейтральной среде имеет место сложный процесс. Через 5—10 мин. с момента вливания сахара в ра-

створ хлороиридата аммония, последний мутнел, происходил гидролиз, и выпадало темное вещество, вероятно, промежуточный продукт соединения иридия с сахарами. Цвет из красно-бурового переходит в желто-зеленый и, наконец, через 30—35 мин. раствор окрашивался в буро-зеленый цвет. Спустя некоторое время, гидрат зеленого цвета кислородом воздуха окисляется и переходит в синий гидрат четырехвалентного иридия. При этом же нами установлено, что в нейтральной среде восстановление $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ глюкозой происходит быстрее, чем тростниковым сахаром и фруктозой.

Таблица 4

№ опыта	Фруктоза			Тростниковый сахар			Глюкоза		
	Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ (моль/л)	Температура ($^{\circ}\text{K}$)	Время (мин.)	Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ (моль/л)	Температура ($^{\circ}\text{K}$)	Время (мин.)	Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ (моль/л)	Температура ($^{\circ}\text{K}$)	Время (мин.)
1	$113 \cdot 10^{-5}$	353	35	$113 \cdot 10^{-5}$	356	35	$113 \cdot 10^{-5}$	353	30
2	$113 \cdot 10^{-5}$	353	35	$113 \cdot 10^{-5}$	356	35	$113 \cdot 10^{-5}$	353	30
3	$113 \cdot 10^{-5}$	353	35	$113 \cdot 10^{-5}$	356	35	$113 \cdot 10^{-5}$	353	30
4	$113 \cdot 10^{-5}$	353	35	$113 \cdot 10^{-5}$	356	35	$113 \cdot 10^{-5}$	353	30

Дальнейшие опыты (табл. 19, 20, 21) показали, что в кислой среде глюкоза восстанавливает $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ медленнее, чем фруктоза и тростниковый сахар.

Напомним, что в щелочной среде глюкоза является лучшим восстановителем по сравнению с фруктозой. Так, она восстанавливает окись меди до зефира и серебро из солей до металла.

Качественные опыты, проведенные с другими органическими веществами, показали, что в достаточно кислых растворах другие альдегиды тоже перестают быть восстановителями: так, формалин, при условии полного отсутствия в растворе азотной кислоты, не восстанавливает хлороиридатов, но если в такой раствор капнуть азотной кислоты, то происходит быстро и полное восстановление иридата. Уксусный альдегид, спирты, метиловый и этиловый, муравьиная, щавелевая и уксусная кислота, так же как ацетон, не являются активными восстановителями.

Влияние концентрации сахаров, соляной кислоты, температуры и природы сахаров на время восстановления хлороиридата аммония.

Для практических целей удобнее знать время, а не скорость восстановления. Мы начали изучение реакции с определения этой величины.

Сначала рассмотрим влияние концентрации сахаров на время восстановления. Нами проведены опыты восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами как в объеме 200 см³, так и в 400 см³.

Увеличение концентрации тростникового сахара с $146 \cdot 10^{-5}$ до $292 \cdot 10^{-5}$ моль/л при всех прочих равных условиях, приводит к сокращению вре-

мени восстановления в 2 раза, уменьшение же концентрации — к увеличению продолжительности реакции, что и подтверждают приведенные в табл. 5 данные.

Таблица 5

Зависимость времени восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ от концентрации сахара при $t = 353^\circ\text{K}$ и $413 \cdot 10^{-5}$ моль/л хлороиридата аммония

Концентрация HCl (N)	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ тростниковый сахар			$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ фруктоза			$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ глюкоза		
	при концентрации (в молях на литр)								
	$73 \cdot 10^{-5}$	$146 \cdot 10^{-5}$	$292 \cdot 10^{-5}$	$138 \cdot 10^{-5}$	$277 \cdot 10^{-5}$	$555 \cdot 10^{-5}$	$277 \cdot 10^{-5}$	$555 \cdot 10^{-5}$	$1110 \cdot 10^{-5}$
Время восстановления в минутах									
0.27	1800	960	530	948	476	260	—	—	—
1.37	273	131	65	142	73	33	2100	1190	611
2.74	76	36	18	36	18	9	656	346	188
4.11	24	12	6	12	6	3	255	130	68
5.20	12	6	3	6	3	1.5	102	51	26

Из этой таблицы следует, что время восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ обратно пропорционально концентрации сахаров.

Если же увеличивать только концентрацию хлороиридата аммония, не изменяя концентрацию сахара и соляной кислоты в растворах,

Таблица 6

Тростниковый сахар		Фруктоза
Концентрация $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 146 $\cdot 10^{-5}$ моль/л	Концентрация $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 138 $\cdot 10^{-5}$ моль/л	Время восстановления в мин. (среднее)
Концентрация $\text{CHI} (\text{H})$	Время восстановления в мин. (среднее)	Время восстановления в мин. (среднее)
0.27	936	948
1.37	131	142
2.74	36	36
4.11	12	12
5.48	6	6

стного сахара $146 \cdot 10^{-5}$ моль/л и фруктозы $138 \cdot 10^{-5}$ моль/л время восстановления почти одинаково при всех прочих равных условиях (см. табл. 6).

Глюкоза даже при увеличении ее концентрации в два раза по сравнению с фруктозой, все-таки дает гораздо большее время восстановления (см. табл. 7).

В виду слишком медленного течения реакции с глюкозой, пришлось увеличить концентрацию последней. При указанных концентрациях саха-

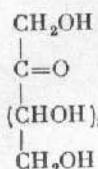
мы наблюдаем увеличение времени восстановления (табл. 4). Из данных табл. 4 с несомненностью вытекает, что время восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ не зависит от разбавления (время одно и то же, как для объема в 200 см³ так и в 400 см³).

Рассмотрим влияние природы сахаров на время восстановления. Для одинаковых молярных концентраций тро-

ров, глюкоза требует времени для восстановления, примерно, в 18 раз больше чем фруктоза и тростниковый сахар.

Если бы взять одинаковые молярные концентрации глюкозы и фруктозы, то время восстановления глюкозой увеличивалось бы, примерно, в 36 раз.

Это можно объяснить, по-видимому, тем, что, вероятно, у фруктозы происходит легче разрыв по месту карбонильной группы и окисление ее в карбоксильную группу.



Глюкоза		Фруктоза	
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ концентрация $274 \cdot 10^{-5}$ моль/л		$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ концентрация $138.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л	
Концентрация HCl (N)	Время в мин.	Время в мин.	
1.37	2100		142
2.74	656		36
4.11	255		12
5.48	104		6

Во всяком случае присутствие кетопной группы не достаточно для того, чтобы вызвать большую скорость восстановления; так, например, ацетон является плохим восстановителем.

Сравнивая время восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами (табл. 5, 6 и 7), мы приходим к выводу, что фруктоза и тростниковый сахар имеют восстанавливющую способность почти равную между собою. Глюкоза, отличаясь от них, обладает гораздо меньшей восстанавливающей способностью.

Для выяснения вопроса, как влияет концентрация соляной кислоты на время восстановления, мы провели восстановление в растворах HCl различной концентрации. Так, нами проведены опыты при концентрации соляной кислоты в 1% ($0.27N$); 5% ($1.37N$); 10% ($2.74N$); 15% ($4.11N$); 20% ($5.48N$) при различных температурах. Выяснено, что с увеличением концентрации соляной кислоты сильно уменьшается время восстановления (табл. 8).

Таблица 8

Время восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами (при $80^\circ\text{C} = 353$ К) в зависимости от концентрации HCl

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (тростн. сахар) $C = 146 \cdot 10^{-5}$ моль/л		$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (фруктоза) $C = 138.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л		$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза) $C = 274 \cdot 10^{-5}$ моль/л	
Концентрация HCl (N)	Среднее время восстановления	Концентрация HCl (N)	Среднее время восстановления	Концентрация HCl (N)	Среднее время восстановления
0.27	16 ч. 00 м.	0.27	15 ч. 48 м.	0.27	—
1.37	2 ч. 11 м.	1.37	2 ч. 22 м.	1.37	35 ч. 00 м.
2.74	0 ч. 36 м.	2.74	0 ч. 36 м.	2.74	10 ч. 56 м.
4.11	0 ч. 42 м.	4.11	0 ч. 42 м.	4.11	5 ч. 45 м.
5.48	0 ч. 6 м.	5.48	0 ч. 6 м.	5.48	1 ч. 42 м.

При реакции с тростниковым сахаром увеличение концентрации HCl с 1 до 5% (0.27 — $1.37N$) ведет к уменьшению времени восстановления

Таблица 9

Наименьшая концентрация HCl, при которой происходит задерживание восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами при $T^\circ = 353^\circ$ абс.

Наименование сахара	Концентрация сахара в моль/л	Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ в моль/л	Концентрация HCl		Время в час. и мин.	% восстановления	Среднее значение %
			%	(N)			
Глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$277 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$	0.25	0.0675	5 час. 5 час.	меньше 2.5 меньше 2.5	меньше 2.5
			0.125	0.0337	5 час. 5 час.	меньше 5 меньше 5	меньше 5
	$277 \cdot 10^{-5}$	$0.6 \cdot 10^{-5}$	0.06	0.0168	3 ч. 35 м. 3 » 35 » 3 » 35 » 3 » 35 » 0.03	5 5 5 30	5
					3 » 35 » 3 » 35 » 2 » 40 »	30 100	30
			1.005	0.0014	2 » 40 » 2 » 40 »	100 100	100
			0.0025	0.0007	2 часа	100	100
			0.25	0.0675	4 ч. 50 м. 4 » 50 » 4 » 50 » 4 » 50 »	меньше 5	меньше 5
			0.125	0.0337	4 » 50 » 4 » 50 » 4 » 50 » 4 » 50 »	5 5 5 5	5
			0.6	0.0168	3 » 35 » 3 » 35 » 3 » 35 »	15 15 30	15
Фруктоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$146 \cdot 10^{-5}$	$0.6 \cdot 10^{-5}$	0.03	0.0084	3 » 35 » 3 » 35 » 3 » 35 »	30 30 30	30
			0.005	0.0014	3 » 3 » 3 »	100 100 100	100
			0.25	0.0675	4 » 40 м. 4 » 40 » 5 » 40 » 4 » 40 »	меньше 2.5	меньше 2.5
			0.125	0.0337	4 » 40 » 4 » 40 » 3 » 35 »	5 5 10	5
			0.06	0.0168	3 » 45 » 3 » 45 »	12 30	
			0.03	0.0084	3 » 45 » 3 » 45 »	30 30	
Тростниковый сахар $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$							

с 960 мин. до 131 мин., т. е. в 7.3 раза. Увеличение концентрации HCl с 1.37 до 2.74 N уменьшает время восстановления в 4—5 раз. Точно такую же закономерность наблюдаем и в реакции восстановления фруктозой и глюкозой.

Зависимость времени восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами от концентрации HCl выражена соответствующими кривыми (фиг. 1). На оси ординат отложено время в минутах, а на оси абсцисс концентрация HCl в процентах и нормах.

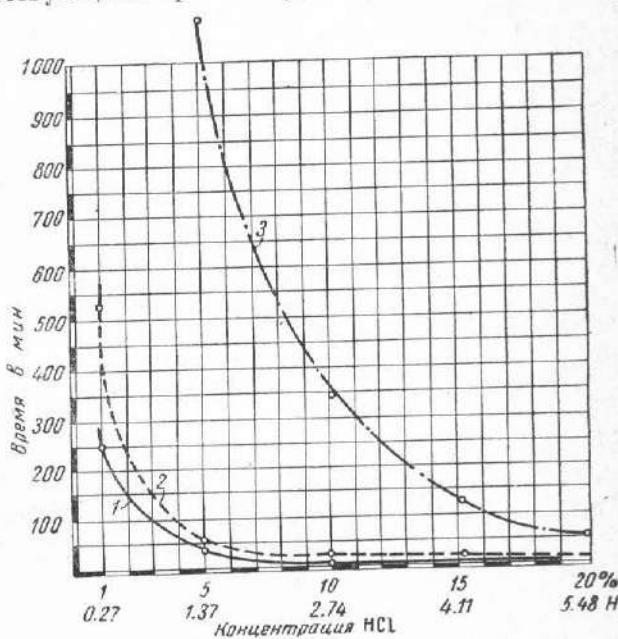
Перейдем теперь к рассмотрению той роли, какую играет соляная кислота в данной реакции восстановления. Мы выяснили, что время восстановления уменьшается с повышением концентрации HCl, начиная с 1 до 20%. Так, в реакции с фруктозой при концентрации HCl в 1% время восстановления равняется 945 минутам. При концентрации же HCl в 20% это время равно 6 минутам.

То же самое явление мы наблюдаем и в реакции восстановления тростниковым сахаром и глюкозой.

С другой стороны, время восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами в нейтральной среде, т. е. без присутствия HCl, равно 35 мин. для реакции с фруктозой и тростниковым сахаром, а для глюкозы 30 минутам.

Значит, в интервале от 1% соляной кислоты и ниже, до нейтральной среды, существует область, в которой происходит сильное замедление процесса восстановления. Область этого замедления мы палили из ряда опытов, поставленных с очень малыми концентрациями соляной кислоты. Все опытные данные сведены в табл. 9.

Из табл. 9 видно, что в области около 0.25% HCl (0.0675 N), — а может быть немногого большей — происходит чрезвычайно сильное замедление реакции. Найти практический конец восстановления было сопряжено с такими трудностями, что мы были вынуждены ограничиться только местом нахождения максимума времени, не определяя точного времени восстановления. При концентрации HCl равной 0.06% (0.0168 N) глюкоза восстанавливает 5% хлороиридата аммония, а фруктоза 15%. Если возьмем концентрацию HCl в 0.03% (0.0084 N), то в одно и то же время восстанавливается одна-



Фиг. 1. Кривые зависимости времени восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами от концентрации HCl.

ковое количество $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, именно 30%, независимо от того, что является восстановителем: глюкоза, фруктоза или тростниковый сахар.

При очень же малых концентрациях HCl оказывается природа глюкозы: хлоририд аммония она восстанавливает быстрее, чем фруктоза (табл. 10).

Таблица 10

Наименование сахара	Концентрация сахара (моль/л)	Концентрация HCl (N)	Время восстановления
Фруктоза	$277.5 \cdot 10^{-5}$	0.0014	3 часа
Глюкоза	$277.5 \cdot 10^{-5}$	0.0014	2 ч. 40 м.

Итак, в пределах концентрации HCl от 0.005 до 1% время восстановления HCl сахарами увеличивается. Соляная кислота в этом интервале действует на процесс восстановления, как замедляющий фактор. Начиная же с концентрации HCl в 1% и выше, соляная кислота действует на восстановление ускоряющим образом.

Вообще, наиболее изучено влияние иона H^+ , как катализатора, на скорость инверсии сахара и гидролиза или распада сложных эфиров. Например, диазоуксусный эфир относительно устойчив в водных растворах при обыкновенной температуре; в присутствии же очень малых концентраций водородного иона эфир быстро разлагается. Известно, что анионы и недиссоциированные молекулы способны катализировать реакции, которые до сих пор считались чувствительными только к водородным ионам. В наших же условиях реакции восстановления хлоририда аммония сахарами, мы не можем утвержденно сказать, что здесь действует ускоряющим образом: ион хлора, ион водорода или сама молекула соляной кислоты? Мы пытались подойти к разрешению этого вопроса, но сказать что-либо определенное мы пока еще не можем. Были поставлены опыты восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами в серно-кислой среде. Концентрация H_2SO_4 применялась одинаковой нормальности с HCl (табл. 11).

Для того чтобы выяснить влияние температуры на время восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами, мы провели ряд опытов при температуре 40, 60, 80° (табл. 19, 20, 21). При температуре 40° ставились опыты только с тростниковым сахаром, при температурах 80 и 60° — со всеми сахарами. Нами определено, что повышение температуры дает сильное уменьшение времени восстановления любым исследуемым нами сахаром. Опыты с тростниковым сахаром см. табл. 12.

При увеличении температуры на 20°, т. е. с 313° К до 333° К время восстановления уменьшается в среднем в 16 раз. Точно так же наблюдается уменьшение времени восстановления с увеличением температуры в реакции с фруктозой. (табл. 13)

При увеличении температуры от 333 до 353° К время восстановления уменьшается в среднем в 16.2 раза.

Таблица 11

Наимено- вание сахара	Концент- рация сахара в моль/л	Концент- рация $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ в моль/л	T° абс.	Концент- рация H_2SO_4 эквивалент- ная HCl	Время восстановления		
					в серно- кислой среде	среднее	в соляно- кислой среде
Фруктоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$277 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$	353	1.37	1 ч. 50 м. 1 ч. 55 » 1 ч. 59 »	1 ч. 55 м.	1 ч. 13 м.
				2.74	41 м. 39 » 40 »		18 м.
				4.11	16 м. 15.5 » 16 »	16 м.	6 м.
				5.48	8 м. 8 » 8 »	8 м.	3 м.
Тростни- ковый сахар $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	$146 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$	353	1.37	3 ч. 20 м. 3 ч. 32 » 3 ч. 39 »	3 ч. 30 м.	2 ч. 11 м.
				2.74	1 ч. 10 м. 1 ч. 20 » 1 ч. 12 »		36 м.
				4.11	31 м. 33 » 32 »	32 м.	12 м.
				5.48	15 м. 15 » 16 »	15 м.	6 м.

Таблица 12

Концентрация $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 146 \cdot 10^{-5}$ моль/л
 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6 = 113 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Концентрация HCl (N)	Среднее время восстановления			$\frac{A}{B}$
	при 313° K	при 333° K А	при 353° K В	
1.37	700 час.	33 час.	2 ч. 11 мин.	17.4
2.74	130 »	40 »	36 »	16.6
4.11	45 »	3 »	12 »	15
5.48	13 »	55 мин.	6 »	9.2

Таблица 13

Концентрация $C_6H_{12}O_6 = 277 \cdot 10^{-5}$ моль/л
 $\rightarrow (NH_4)_2IrCl_6 = 113 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Концентрация HCl (N)	Среднее время восстановления		$\frac{A}{B}$
	при 333° К (A)	при 353° К (B)	
4.37	19 час.	1 ч. 13 м.	15.6
2.74	6 »	0 ч. 18 »	20
4.11	1 » 34 м.	0 ч. 6 »	15.7
5.48	0 » 26 »	0 ч. 3 »	9

В опытах с глюкозой (табл. 14) с увеличением температуры на 20° время восстановления в среднем уменьшается в 13.6 раза.

Таблица 14

Концентрация глюкозы $= 1110 \cdot 10^{-5}$ моль/л
 $\rightarrow (NH_4)_2IrCl_6 = 113 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Концентрация HCl (N)	Время восстановления		$\frac{A}{B}$
	при 333° К (A)	при 353° К (B)	
4.37	156 ч.	10 ч. 11 м.	15.3
2.74	47 ч.	3 ч. 08 »	15.1
4.11	14 ч. 20 м.	1 ч. 08 »	12.7
5.28	5 ч. 30 »	0 ч. 26 »	12.6

Опытные данные относительно влияния температуры, концентрации сахара и соляной кислоты и природы сахаров на время восстановления $(NH_4)_2IrCl_6$ собраны в таблицы 15, 16 и 17.

Определение порядка реакции восстановления сахарами хлороиродата аммония

Как известно, для определения порядка реакции существует несколько методов.

Метод вант-Гоффа. Так как скорость реакции пропорциональна степени концентрации веществ, вступающих в реакцию, то делаются два опыта с различными начальными концентрациями C_1 и C_2 реагирующего вещества, тогда:

$$-\frac{dC_1}{dt} = KC_1^n; \quad -\frac{dC_2}{dt} = KC_2^n.$$

После деления первого выражения на второе и последующего логарифмирования получим:

$$n = \frac{\lg \frac{dC_1}{dt} - \lg \frac{dC_2}{dt}}{\lg C_1 - \lg C_2}$$

Таблица 15.

Зависимость времени реакции восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ тростниковым сахаром от температуры и концентрации сахара и соляной кислоты

Концентрация $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в моль/л	HCl (N)	Время восстановления при		
		313° К	333° К	353° К
$292 \cdot 10^{-6}$ (0.2 г) в 200 см ³	0.27	—	—	8 ч. 30 м. 8 ч. 55 » 8 ч. 40 » 8 ч. 50 м.
	1.37	—	—	1 ч. 08 м. 1 ч. 02 » 1 ч. 05 » 1 ч. 05 м.
	2.74	—	—	0 ч. 18 м. 0 ч. 20 » 0 ч. 16 » 0 ч. 18 м.
	4.11	22 ч. 40 м. 21 ч. 35 » 22 ч. 10 » 22 ч. 8 м.	—	0 ч. 06 м. 0 ч. 05,5 » 0 ч. 06 » 0 ч. 6 м.
	5.48	5 ч. 55 м. 6 ч. 05 » 6 ч. 20 » 6 ч. 7 м.	—	0 ч. 3 м. 0 ч. 3 » 0 ч. 2,5 » 0 ч. 3 м.
	6.85	1 ч. 25 м. 1 ч. 25 » 1 ч. 25 м.	—	—
$146 \cdot 10^{-6}$ (0.1 г) в 200 см ³	0.27	В течение 471 часа реакция не кончи- лась	—	15 ч. 10 м. 16 ч. 40 » 16 ч. 10 » 16 ч.
	1.37	700 ч. 00 м. 700 ч. 00 » соп. 700 ч.	38 ч. 00 м. 37 ч. 30 » 38 ч. 30 » 38 ч. 00 м.	2 ч. 09 м. 2 ч. 12 » 2 ч. 12 » 2 ч. 11 м.
	2.74	178 ч. 00 м. 184 ч. 00 » 180 ч. 00 » 180 ч. 40 м.	11 ч. 20 м. 9 ч. 40 » 10 ч. 00 » 10 ч.	— 36 м. — 36 » — 36 » 0 ч. 36 м

Продолжение табл. 45

Концентрация $C_{12}H_{22}O_{11}$ в моль/л	HCl (N)	Время восстановления при		
		313° K	333° K	353° K
$446 \cdot 10^{-5}$ (0.1 г) в 200 см ³	4.11	42 ч. 00 м.	3 ч. 40 м.	— 11.5 м.
		45 ч. 00 »	3 ч. 00 »	— 12 »
		45 ч. 00 »	2 ч. 55 »	— 12 »
		44 ч.	3 ч.	0 ч. 12 м.
	5.48	12 ч. 45 м.	1 ч. 00 м.	— 5.5 м.
		12 ч. 47 »	0 ч. 55 »	— 6 »
		12 ч. 45 »	0 ч. 00 »	— 6 »
		12 ч. 46 м.	— 55 м.	0 ч. 06 м.
	6.85	2 ч. 50 м.	—	—
		2 ч. 50 »		
		2 ч. 50 м.		
$73 \cdot 10^{-5}$ (0.05 г) в 200 см ³	0.27	—	—	29 ч. 59 м. 30 ч. 00 » 30 ч. 10 » 30 ч. 00 м.
		—	—	4 ч. 29 м. 4 ч. 34 » 4 ч. 33 » 4 ч. 33 м.
		—	—	1 ч. 16 м. 1 ч. 20 » 1 ч. 12 » 1 ч. 16 м.
		—	—	0 ч. 23 м. 0 ч. 24 » 0 ч. 26 » 0 ч. 24 м.
	4.11	75 ч. 00 м.	—	— 12.5 м. — 12.0 » — 11.5 » 0 ч. 12 м.
		75 ч. 00 »		
		75 ч. 00 м.		
		—	—	—
	5.48	24 ч. 00 м.	—	—
		23 ч. 50 »		
		24 ч. 10 »		
		24 ч. 00 м.		
	6.85	—	—	—

Таблица 16

Зависимость времени реакции восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ фруктозой от температуры, концентрации фруктозы и соляной кислоты

Концен- трация $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ моль/л	HCl (N)	Время восстановления	
		333°К	353°К
$555 \cdot 10^{-5}$ (0.2 г) в 200 см ³	0.27	65 ч. 30 м. 65 » 00 » 65 » 50 »	4 ч. 20 м. 4 ч. 25 » 4 ч. 20 »
То же	1.37	9 » 42 »	32 »
»	—	9 » 45 »	33 »
»	—	9 » 45 »	34 »
»	2.74	2 » 55 »	8 »
»	—	2 » 50 »	9 »
»	—	2 » 55 »	9 »
»	4.11	45 »	3 »
»	—	49 »	3 »
»	—	47 »	3 »
»	5.48	15.5 »	1.5 »
»	—	16 »	2 »
»	—	15.5 »	1.5 »
$277 \cdot 10^{-5}$ (0.1 г) в 200 см ³	0.27	—	7 ч. 56 »
То же	1.37	18 ч. 40 »	1 ч. 13 »
»	—	18 » 40 »	1 » 12 »
»	—	19 » 10 »	1 » 15 »
»	—	19 » 15 »	—
»	2.74	6 » 10 »	18 »
»	—	6 » 10 »	17.5 »
»	—	5 » 55 »	18 »
»	—	5 » 55 »	—
»	4.11	1 » 31 »	6 »
»	—	1 » 30 »	6 »
»	—	1 » 41 »	6 »
»	5.48	27 »	2 ч. 5 »
»	—	27 »	3 »
»	—	25 »	3 »
»	—	25 ч. 05 »	—
$138.5 \cdot 10^{-5}$ (0.05 г) в 200 см ³	0.27	15 » 48 »	—
То же	1.37	2 » 22 »	—
»	—	2 » 30 »	—
»	—	2 » 25 »	—
»	2.74	37 »	—
»	—	35.5 »	—
»	—	36 »	—
»	4.11	42 »	—
»	—	42 »	—
»	—	41.5 »	—
»	5.48	6 »	—
»	—	5.5 »	—
»	—	6 »	—

Таблица 17

Зависимость времени реакции восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ глюкозой от температуры и концентрации глюкозы и соляной кислоты

Концен- трация HCl (N)	При концентрации глюкозы	
	$555 \cdot 10^{-5}$ моль/л (0.2 г) и темп. 350°К	$277 \cdot 10^{-5}$ моль/л (0.1 г) и темп. 333°К
Время восстановления		
0.27	—	—
1.37	19 ч. 39 м.	34 ч. 45 м.
4.11	19 » 52 »	35 » 14 »
5.48	19 » 58 »	35 » 05 »
2.74	5 ч. 40 м.	11 ч. 02 м.
—	5 » 52 »	10 » 56 »
—	5 » 46 »	10 » 55 »
4.11	2 ч. 45 м.	4 ч. 20 м.
—	2 » 08 »	4 » 00 »
—	2 » 15 »	4 » 20 »
—	2 » 02 »	4 » 15 »
5.28	50 м.	1 ч. 40 м.
—	51 »	1 » 45 »
—	53 »	1 » 42 »
$1110 \cdot 10^{-5}$ моль/л (0.4 г) при 353°К		
5.28	14 ч. 40 м.	3 ч. 05 м.
—	14 » 20 »	1 » 10 »
—	14 » 10 »	1 » 8 »
0.27	—	—
1.37	155 ч. 20 м.	10 ч. 29 м.
—	158 » 10 »	10 » 05 »
—	154 » 40 »	10 » 00 »
2.74	47 ч. 20 м.	3 ч. 05 м.
—	48 » 00 »	3 » 10 »
—	46 » 30 »	3 » 10 »
4.11	14 ч. 40 м.	3 ч. 05 м.
—	14 » 20 »	1 » 10 »
—	14 » 10 »	1 » 8 »
5.28	5 ч. 20 м.	26 м.
—	5 » 40 »	27 »
—	5 » 30 »	26 »

Для практического применения обычно $\frac{dc}{dt}$ заменяют отношением конечных разностей $\frac{\Delta c}{\Delta t}$.

По методу Оствальда-Нойеса берется уравнение:

$$K = \frac{1}{(n-1)t} \cdot \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right).$$

Проводят два опыта с различными концентрациями исходных веществ C'_0 и C''_0 и определяют в обоих опытах то время, в течение которого одинаковая часть β исходного вещества претерпевает изменение. Тогда $C'_0 = \beta C_0$ и $C''_0 = \beta C_0$, и по вышеуказанной формуле получим, после преобразования и логарифмирования:

$$n = \frac{\lg \frac{t''}{t'}}{\lg \frac{C_0}{C''_0}} + 1.$$

Метод изолирования (Оствальда) позволяет порознь определить те числа молекул каждого из ингредиентов, которые вступают в реакцию; их сумма равна порядку реакций в общем случае. Если в реакцию вступают три вещества A, B и C, каждое из них в количестве молекул h_1 , h_2 , h_3 , то скорость реакции:

$$-\frac{dC}{dt} = KC_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3}.$$

Опыт проводим с большими избытками B и C, тогда скорость:

$$-\frac{dC}{dt} = K_1 C_1^n,$$

где

$$K_1 = KC_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3} = \text{const.}$$

Второй опыт проводим с большими избытками A и C, а третий с избытками A и B, и получим скорости:

$$-\frac{dC_2}{dt} = K_2 C_2^{n_2}$$

и

$$-\frac{dC_3}{dt} = K_3 C_3^{n_3},$$

где

$$K_2 = KC_1^{n_1} \cdot C_3^{n_3}; \quad K_3 = KC_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2}.$$

В виду того, что продукты окисления сахаров неизвестны, нельзя было пользоваться для определения порядка реакции восстановления методом Оствальда-Нойеса. Кроме того, невозможно применить уравнение:

$$t_2 = \frac{\ln 2}{K_1}; \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K_2 a}; \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{3K_3 a^2}.$$

При пользовании вышеуказанными методами необходимо брать для реакции эквивалентные количества реагирующих веществ. Определить же порядок реакции по методу вант-Гоффа мы не могли потому, что данный метод применим к реакциям, имеющим очень малую начальную скорость. А потому мы определили порядок реакции относительно хлороиридата аммония по методу изолирования (Оствальда).

Порядок реакции относительно сахаров не поддается определению. Применить поляриметрический метод для определения концентрации сахаров нельзя из-за сильной окраски раствора. Кроме того, раз нам неизвестны продукты окисления сахаров, то мы не знаем, какими углами вращения будут обладать эти продукты.

Определение концентрации сахаров химическим путем производится при нагревании, даже при кипячении, в течение 5—20 мин. (в большинстве случаев, в присутствии щелочи). А, как известно, в щелочной среде, да еще при нагревании, происходит быстрый гидролиз $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, который будет мешать определению концентрации сахаров.

Если кипятить пробу раствора $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ с сахарами и не изолировать хлороиридат аммония, то получим концентрацию сахаров, не соответствующую действительности.

Порядок реакции относительно хлороиридата аммония мы определим постоянством значения K — скорости, вычисленной по формуле мономолекулярной реакции, для многих моментов времени. Постоянство K выяснено на 46 различных опытах. В течение одной реакции брали от 8 до 15 проб. 18 опытов произведено с тростниковым сахаром, 17 опытов с фруктозой и 11 опытов с глюкозой. Во всех опытах концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ была одна и та же, именно $113 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Применявшиеся концентрации сахаров и соляной кислоты и температура указаны в табл. 18. Но количества саха-

Таблица 18

Опыты с тростниковым сахаром				Опыты с фруктозой				Опыты с глюкозой			
T (°K)	Концентрация HCl		Концентрация тр. сахара в моль/л	T (°K)	Концентрация HCl		Концентрация фруктозы в моль/л	T (°K)	Концентрация HCl		Концентрация глюкозы в моль/л
	N	%			N	%			N	%	
333°	4.37	5	$146 \cdot 10^{-5}$	333°	1.37	5	$277.5 \cdot 10^{-5}$	333°	4.11	15	$416.5 \cdot 10^{-5}$
	—	—	—		—	2.34	$555 \cdot 10^{-5}$		—	—	—
343°	1.37	5	$146 \cdot 10^{-5}$	343°	1.37	5	$138 \cdot 10^{-5}$		—	—	—
	2.74	10	—		—	—	$138 \cdot 10^{-5}$		4.11	15	$416.5 \cdot 10^{-5}$
353°	1.37	5	$146 \cdot 10^{-5}$	353°	1.37	5	$27.7 \cdot 10^{-5}$	353°	4.11	15	$416.5 \cdot 10^{-5}$
	—	—	$73 \cdot 10^{-5}$		2.74	10	$277.5 \cdot 10^{-5}$		—	—	$277.5 \cdot 10^{-5}$

ров были взяты с избытком. Для восстановления $113 \cdot 10^{-5}$ моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами достаточно гораздо меньших количеств (табл. 19).

Таблица 19

Тростниковый сахар			Фруктоза			Глюкоза		
Концентрация $C_{12}H_{22}O_{11}$ (моль/л)	Достаточное количество сахара для реакции	Число опытов	Концентрация $C_6H_{12}O_6$ (моль/л)	Достаточное количество фруктозы для реакции	Число опытов	Концентрация $C_6H_{12}O_6$ (моль/л)	Достаточное количество глюкозы для реакции	Число опытов
$146 \cdot 10^{-5}$	60%	15	$438 \cdot 10^{-5}$	10%	6	$277 \cdot 10^{-5}$	60%	3
$73 \cdot 10^{-5}$	12%	3	$277 \cdot 10^{-5}$	5%	9	$416 \cdot 10^{-5}$	4%	8
—	—	—	$555 \cdot 10^{-5}$	2,5%	2	—	—	—

Мы произвели расчет K по закону бимолекулярной реакции. Как видно из табл. 20, скорость, рассчитанная по уравнению второго порядка, постоянства не сохраняет.

Таблица 20

Скорость K , $\left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]$, вычисленная по уравнению 1-го порядка	Время (мин.)	K , вычисленная по уравнению 2-го порядка
0.00312	30	10.29
—	52	13.14
0.00328	68	14.00
0.00335	86	14.80
0.00336	106	16.53

При определении концентрации оставшегося хлороиридата аммония колориметром или компаратором, мы наблюдаем, что через 8 или 6 мин. от начала реакции концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ не уменьшается, а, наоборот, увеличивается. Через следующие 6 мин. она равна 100%, т. е. первоначальной концентрации, и только через 18 мин. наступало ее уменьшение (табл. 21).

Таблица 21

Явление повторяется и при реакции с глюкозой (табл. 22, 23, 24).

Таблица 22

Количество см ³ до реакции		Реакция с тростниковым сахаром концентрация $146 \cdot 10^{-5}$ моль/л	Реакция с глюкозой концентрация $227 \cdot 10^{-5}$ моль/л	Реакция с фруктозой концентрация $277 \cdot 10^{-5}$ моль/л
индикаторы				
фенол-фталеин	бром-фенол			
1.45	1.50	2.80 см ³	2.60 см ³	2.55 см ³
1.40	1.60	2.75 »	2.55 »	2.50 »
1.40	1.60	2.80 »	2.55 »	2.55 »
1.45	1.55	2.80 »	2.50 »	2.55 »
1.45	1.55	2.75 »	2.60 »	2.55 »
1.40	—	2.80 »	2.55 »	2.60 »
Среднее 1.43	Среднее 1.56	Среднее 2.78 см ³	Среднее 2.55 см ³	Среднее 2.55 см ³

Таблица 23

$T^\circ = 353^\circ \text{ K}$; сахара $73 \cdot 10^{-5}$				$T^\circ = 333^\circ \text{ K}$; фруктозы $277 \cdot 510^{-5}$			
Опыт с тростниковым сахаром				Опыт с фруктозой			
K HCl (N)	K грамм- молекул без при- бавления HCl	Время (мин.)	K грамм- молекул после при- бавления HCl	HCl (N)	K грамм- молекул без при- бавления HCl	Время (мин.)	K грамм- молекул после при- бавления HCl
1.37	0.00285	48	0.00285	2.74	0.00329	32	0.00329
1.37	0.00325	24	0.00325	2.74	0.00334	40	0.00334
1.37	0.00351	30	0.00351	2.74	0.00338	48	0.00338
—	—	прибавлено 2 см ³	—	—	0.00348	56	0.00348
1.37	0.00352	38	0.00352	2.74	0.00348	прибавлено 2 см ³	—
1.37	0.00353	46	0.00376	2.74	0.00354	72	0.00354
—	—	—	—	—	—	80	0.00359
—	—	—	—	—	—	88	0.00365

Это на первый взгляд кажущееся отклонение от правила не говорит о петочности применяемой методики. Наоборот, методика настолько точна, что позволила заметить это отклонение. Мы предположили, что получается промежуточное соединение, которое влияет на определение концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ колориметрическим методом. В дальнейшем это предположение подтвердилось, промежуточный комплекс был получен.

Кроме того, рассматривая значение K из табл. 27 и 35 ясно видно, что константа скорости растет. Особенно заметен рост K , если брать пробы через одинаковые промежутки времени, например через 8 мин. от начала реакции, или через 10 мин. и т. д. На скорость восстановления тростниковым сахаром не может влиять инверсия сахара. При такой большой концентра-

И. И. Черняев и В. Н. Широкова

Скорость мономолекулярной реакции и степень разбавления

Концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ в молях на литр: $\left\{ \begin{array}{l} 143 \cdot 10^{-5} \\ 226 \cdot 10^{-5} \end{array} \right. \begin{array}{l} \{ 0,4 \text{ г в } 200 \text{ см}^3 \\ 0,4 \text{ г в } 100 \text{ см}^3 \} \end{array}; T = 353^\circ\text{K}$

HCl — 1.37N (5%)				HCl — 1.37N (5%)				Глюкоза 0.1 г 277.5 · 10 ⁻⁵ моль/л			
Тростниковый сахар 0.1 г 146 · 10 ⁻⁵ моль/л		Фруктоза 0.1 г 277.5 · 10 ⁻⁵ моль/л									
Время (мин.)	K моль в 200 см ³	K моль в 100 см ³	Время (мин.)	K моль в 200 см ³	K моль в 100 см ³	Время (мин.)	K моль в 200 см ³	K моль в 100 см ³	Время (мин.)	K моль в 200 см ³	Время (мин.)
24	0.00438	0.00583	24	12	0.0134	0.0111	12	30	0.00171	0.00170	30
30	0.00541	0.00541	30	18	0.0141	0.0108	18	36	0.00216	0.00217	36
39	0.00572	0.00619	36	24	0.0134	0.0106	24	44	0.00253	0.00229	46
44	0.00563	0.00607	42	31	0.0138	0.0137	36	52	0.00257	0.00247	54
52	0.00686	0.00600	48	36	0.0151	0.0111	42	60	0.00270	0.00262	62
60	0.00716	0.00606	53	44	0.0167	0.0112	48	68	0.00286	0.00278	70
68	0.00688	0.00614	64	—	—	0.0118	54	76	0.00293	0.00286	78
76	0.00728	0.00614	70	—	—	0.0124	60	86	0.00296	0.00289	88
86	0.00749	0.00623	82	—	—	—	—	96	0.00289	0.00293	98
—	—	0.00634	94	—	—	—	—	106	0.00303	0.00297	108
—	0.00641	0.00654	106	—	—	—	—	116	0.00307	0.00300	116

ции HCl , как 5, 10, 15%, и температуре 60, 70 и 80°, инверсия протекает очень быстро. В реакции восстановления другими сахарами инверсия никакой нет, а рост K все равно наблюдается.

Сначала мы предположим, что этот рост K — скорости является как бы следствием влияния кислоты. Концентрация последней увеличивается в процессе реакции, с одной стороны — за счет водорода $\text{H}(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ и образования аквосоли $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а с другой стороны — за счет продуктов окисления сахаров. Для доказательства нашего предположения об увеличении кислотности были поставлены опыты. Проводилась реакция восстановления сахарами при концентрации HCl в 0.0014 N (0.005%) и температуре 353° abs.

До начала реакции оттитровывалась соляная кислота в присутствии индикаторов фенолфталеина и бромфенолблау, после окончания реакции — только при индикаторе фенолфталеине (см. табл. 22).

Из указанных в табл. 22 данных следует, что общая кислотность среди после реакции восстановления увеличивалась приблизительно в 2 раза.

Опыты были также поставлены для подтверждения того, что скорость K растет с увеличением кислоты в процессе реакции. Через некоторое время от начала реакции прибавляли 2 см³ 37% HCl и следили, не произойдет ли какого-либо скачка, т. е. не повысится ли резко K . Никакого заметного повышения скорости K не наблюдалось, K имела тот же ход, что и без прибавления соляной кислоты (табл. 23).

Особенно заметен рост K в реакции с глюкозой (см. табл. 22—34).

Вычисленные по закону мономолекулярной реакции скорости K достаточно хорошо согласуются с опытными данными. Каждующийся рост K мог зависеть от постепенного уничтожения потемпции раствора, происходящего в самом начале реакции. А потемпение раствора обусловливается образованием промежуточного комплекса. Так как изменения концентрации сахаров были сравнительно малы, то совпадение результатов измерения с данными, вычисленными по мономолекулярному закону, не показалось нам особенно удивительным.

Влияние концентрации сахаров и соляной кислоты, температуры и природы сахаров на скорость восстановления хлороиридата аммония

На основании табл. 35 мы можем сказать, что скорость восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ прямо пропорциональна концентрации сахаров.

Табл. 36 показывает влияние природы сахаров на скорость восстановления.

Скорость восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ тростниковым сахаром и фруктозой при одинаковых почти молярных концентрациях одинакова:

Концентрация $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}=146 \cdot 10^{-5}$ моль/л,

$$K=0.336 \text{ мг/мин};$$

Таблица 25

Время восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами и степень разбавления $T^\circ = 353^\circ \text{K}$

Тростниковый сахар			Фруктоза			Глюкоза		
Концентрация сахара (моль/л)	Количество $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ (моль/л)	Концентрация фруктозы (моль/л)	Количество $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ (моль/л)	Концентрация глюкозы (моль/л)	Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ (моль/л)	Время восстановления $\Delta 200 \text{cm}^{-1}$ (мин.)	Время восстановления $\Delta 400 \text{cm}^{-1}$ (мин.)	Время восстановления $\Delta 200 \text{cm}^{-1}$ (мин.)
0.000292	0.000226	2.74	40	0.000277	0.000226	4.11	11	11.5
—	—	—	40.5	—	—	—	—	—
—	—	—	40.5	—	—	—	—	—
—	—	—	40	—	—	—	—	—
0.000292	0.000452	2.74	75	0.000277	0.000226	2.74	37	36
—	—	—	77	—	—	—	—	—
—	—	—	76	—	—	—	—	—
—	—	—	—	0.000555	0.000226	2.74	18	18
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.000584	0.000226	2.74	48	—	0.00110	0.000226	2.74	9
—	—	—	48.5	18	—	—	—	9
—	—	—	48	—	—	—	—	—

Таблица 26

Коэффициент скорости реакции восстановления 0.1 г хлороиридата аммония 0.1 г тростниковым сахаром при концентрации HCl—1.37N (5%) и $T^\circ = 333^\circ\text{K}$

I опыт			II опыт			III опыт		
Время (мин.)	Остаток (г)	K (г/мин.)	Время (мин.)	Остаток (г)	K (г/мин.)	Время (мин.)	Остаток (г)	K (г/мин.)
80	—	0.000320	80	—	0.000320	80	—	0.000320
160	0.0950	0.000320	160	0.0950	0.000320	160	0.0950	0.000320
240	0.0925	0.000320	240	0.0925	0.000320	240	0.0925	0.000320
320	0.0900	0.000329	320	0.0900	0.000329	320	0.0900	0.000329
400	0.0875	0.000334	400	0.0875	0.000334	400	0.0875	0.000334
480	0.0750	0.000339	480	0.0850	0.000339	480	0.0850	0.000339
510	0.0750	0.005355	510	0.0750	0.000355	510	0.0750	0.000355
880	0.0725	0.000356	880	0.0725	0.000356	880	0.0725	0.000356
1210	0.0650	0.000356	1210	0.0675	0.000324	1210	0.0675	0.000324
1310	0.0625	0.000355	1310	0.0650	0.000328	1310	0.0650	0.000328
1430	0.0600	0.000357	1430	0.0600	0.000357	1530	0.0600	0.000357
Среднее		0.000342	Среднее		0.000336	Среднее		0.000335

Таблица 27

Коэффициент скорости реакции восстановления 0.1 г хлороиридата аммония 0.1 г тростникового сахара при концентрации HCl—1.37 в 1.37N и $T^\circ = 343^\circ\text{K}$

I опыт			II опыт			III опыт		
Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)	Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)	Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)
30	0.0950	0.00170	30	0.0950	0.00170	30	0.0950	0.00170
80	0.0875	0.00167	80	0.0875	0.00167	80	0.0875	0.00167
120	0.0825	0.00162	120	0.0800	0.00185	120	0.0800	0.00185
160	0.0750	0.00179	160	0.0725	0.00201	160	0.0725	0.00201
200	0.0675	0.00196	200	0.0650	0.00210	200	0.0650	0.00210
240	0.0600	0.00212	240	0.0575	0.00226	240	0.0600	0.00212
280	0.0550	0.00213	280	0.0550	0.00215	280	0.0550	0.00215
320	0.0500	0.00216	320	0.0475	0.00232	320	0.0500	0.00216

Таблица 28

Коэффициент скорости реакции восстановления 0.1 г хлороиридата аммония 0.1 г тростниковым сахаром при $T = 353^\circ\text{K}$ и концентрации $\text{HCl} = 1.37 N$ (5%)

I опыт			II опыт			III опыт		
Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)	Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)	Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)
6	0.1000	—	6	0.1000	—	8	0.1000	—
12	0.1000	—	12	0.0950	0.00428	16	0.0925	0.00488
18	0.0950	0.00295	18	0.0900	0.00585	24	0.0900	0.00522
24	0.0900	0.00438	24	0.0850	0.00677	32	0.0850	0.00508
30	0.0850	0.00541	30	0.0825	0.00650	40	0.0800	0.00557
36	0.0800	0.00572	36	0.0775	0.00700	48	0.0750	0.00598
44	0.0750	0.00653	44	0.0750	0.00653	56	0.0700	0.00637
52	0.0700	0.00686	52	0.0700	0.00685	64	0.0625	0.00732
60	0.0650	0.00716	60	0.0650	0.00718	72	приб. 2 см ³ HCl 37%	
68	0.0600	0.00688	68	0.0625	0.00688	80	0.00575	0.00703
76	0.0575	0.00728	78	0.0575	0.00698	—	—	—
86	0.0550	0.00749	—	—	—	80	0.00575	0.00703

Таблица 29

Коэффициент скорости реакции восстановления 0.1 г хлороиридата аммония тростниковым сахаром 0.5 г при концентрации $\text{HCl} = 1.37 N$ (5%) и $T = 353^\circ\text{K}$

Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)	Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)	Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)
	Концентра- ция больше:			Концентра- ция больше:			Концентра- ция больше:	
6	{ 0.1000	—	6	{ 0.1000	—	6	{ 0.1000	—
12	{ 0.1000	—	12	{ 0.1000	—	12	{ 0.1000	—
18	—	—	18	0.0950	0.00285	18	0.0950	0.00285
24	0.0950	0.00243	24	0.0925	0.00325	24	0.0925	0.00325
30	0.0925	0.00260	30	0.0900	0.00351	30	0.0900	0.00351
36	0.0900	0.00294	36	0.0875	0.00352	38	0.0875	0.00352
44	0.0875	0.00304	46	0.0850	0.00353	44	0.0850	0.00375
52	0.0850	0.00312	54	0.0825	0.00361	52	0.0825	0.00375
60	0.0825	0.00325	62	0.0800	0.00359	60	0.0800	0.00371
68	0.0800	0.00328	72	0.0775	0.00354	68	0.0775	0.00378
76	0.0775	0.00335	82	0.0750	0.00350	78	0.0750	0.00368
86	0.0750	0.00334	—	—	—	88	0.0725	0.00363
96	0.0725	0.00335	—	—	—	98	0.0700	0.00364
106	0.0700	0.00336	—	—	—	—	—	—
116	0.0775	0.00338	—	—	—	—	—	—

Таблица 30

Коэффициент скорости реакции восстановления 0.1 г хлороиридата аммония фруктозой при $T^{\circ} = 333^{\circ}\text{K}$ и концентрации $\text{HCl} = 1.37N$

I опыт			II опыт			III опыт		
Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K г/мин.	Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K г/мин.	Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K г/мин.
Фруктозы 0.1 г ($277 \cdot 10^{-5}$ моль/л)								
80	0.0950	0.000604	80	0.0950	0.000604	80	0.0950	0.000604
160	0.0900	0.000657	160	0.0900	0.000657	160	0.0900	0.000657
240	0.0850	0.000677	240	0.0850	0.000677	240	0.0850	0.000677
320	0.0800	0.000697	320	0.0800	0.000697	320	0.0800	0.000697
400	0.0750	0.000719	400	0.0750	0.000719	400	0.0750	0.000719
480	0.0700	0.000743	480	0.0700	0.000743	480	0.0700	0.000743
Фруктозы 0.05 г ($138 \cdot 10^{-5}$ моль/л)								
80	0.0975	0.000320	80	0.0975	0.000320	80	0.0975	0.000320
160	0.0950	0.000320	160	0.0950	0.000320	160	0.0950	0.000320
240	0.0925	0.000320	240	0.0925	0.000320	240	0.0925	0.000320
320	0.0900	0.000329	320	0.0900	0.000329	320	0.0900	0.000329
400	0.0875	0.000334	400	0.0875	0.000334	400	0.0875	0.000334
1195	0.0600	0.000428	1195	0.0575	0.000456	1195	0.0575	0.000456
1285	0.0575	0.000424	1285	0.0550	0.000465	1285	0.0550	0.000465
1425	0.0500	0.000486	1425	0.0500	0.000486	1425	0.0500	0.000486

Таблица 31

Коэффициент скорости реакции восстановления 0.1 г хлороиридата аммония фруктозой (в объеме 200 см³) при концентрации $\text{HCl} = 2.74 N$ и $T^{\circ} = 333^{\circ}\text{K}$

Время (мин.)	K (г/мин.)	Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)	Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)	K (г/мин.)
Фруктозы 0.2 г ($355 \cdot 10^{-5}$ моль/л)								
18	0.00825	12	0.1000	—	8	0.1000	—	8
25	0.00843	18	0.1000	—	16	0.1000	—	16
30	0.00820	24	0.0925	0.00325	24	0.0925	0.00325	24
36	0.00795	30	0.0900	0.00351	32	0.0900	0.00329	32
44	0.00830	54	0.0850	0.00301	40	0.0875	0.00334	40
52	0.00831	62	0.0800	0.00359	48	0.0850	0.00338	48
60	0.00825	70	0.0775	0.00364	56	0.0825	0.00348	56
68	0.00781	78	0.0750	0.00368	64	0.0800	0.00348	65
76	0.00786	88	0.0725	0.00365	72	0.0775	0.00348	72
84	0.00765	98	0.0700	0.00364	80	0.0750	0.00354	80
94	0.00753	108	0.0675	0.00364	88	0.0725	0.00359	88
104	0.00768	118	0.0650	0.00365	96	0.0700	0.00365	96
124	0.00832	128	0.0625	0.00366	104	прибавлено	104	0.0675
						1 см ³ HCl 37%		
124	0.00810	138	0.0575	0.00406			112	0.0650
134	0.00878	153	0.0550	0.00389	112	0.0650	0.00384	120
		168	0.0500	0.00352	120			0.0625

Таблица 32

Коэффициент скорости реакции восстановления 0.1 г хлоропирпата аммония фруктозой (в объеме 220 см³) (113·10⁻⁵ моль/л) при $T = 343^{\circ}\text{K}$ в присутствии 1.37N HCl

I опыт			II опыт			III опыт		
Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)	Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)	Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)
Фруктозы 0.5 г (138·10 ⁻⁵ моль/л)								
30	0.0950	0.00170	30	0.0950	0.00170	30	0.0950	0.00170
80	0.0875	0.00167	80	0.0850	0.00203	80	0.0850	0.00203
120	0.0800	0.00185	120	0.0800	0.00185	120	0.0800	0.00185
160	0.0725	0.00201	160	0.0725	0.00201	160	0.0725	0.00201
200	0.0650	0.00210	200	0.0650	0.00210	200	0.0650	0.00210
240	0.0600	0.00212	240	0.0575	0.00226	240	0.0575	0.00226
280	0.0550	0.00213	280	0.0525	—	280	0.0525	—
320	0.0500	0.00216	320	0.0475	0.00232	320	0.0475	0.00223
Фруктозы 0.1 г в объеме 200 см ³ (277·10 ⁻⁵ моль/л); T = 353°K								
HCl = 1.37 N (5%)					HCl = 2.74N (10%)			
12	0.0850	0.01341	12	0.0950	0.00427	24	0.0900	0.00439
19	0.0725	0.00416	18	0.0925	0.00434	30	0.0075	0.00446
24	0.0725	0.01340	24	0.0900	0.00448	36	0.0850	0.00451
31	0.0650	0.01386	30	0.0850	0.00541	44	0.0800	0.00507
36	0.0575	0.01513	36	0.0825	0.00551	52	0.0775	0.00553
44	0.0475	0.01670	44	0.0800	0.00517	60	0.0675	0.00655
			52	0.0750	0.00553	60	0.0650	0.00632
			68	0.0675	0.00578			
			76	0.0650	0.00565			
			86	0.0625	0.00547			
			90	0.6000	0.00532			

Таблица 33

Таблица 33
Коэффициенты скорости реакции восстановления 0.1 г (113×10^{-5} моль/л) хлоро-
ридиата аммония глюкозой 0.15 г (116.5×10^{-5}) при концентрации соляной кислоты
 $4.11 N$ (15%)

Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)	Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)	Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)
При $T^{\circ} = 333^{\circ}$ К								
80	0.100	—	80	0.1000	—	80	0.1000	—
160	0.0975	0.000161	160	0.0975	0.000161	160	0.0975	0.000161
240	0.0950	0.000213	240	0.0950	0.000213	240	0.0950	0.000213
320	0.0925	0.000244	320	0.0925	0.000244	320	0.0925	0.000244
400	0.0900	0.000263	400	0.0900	0.100263	400	0.0900	0.000263
1185	0.0700	0.000332	1185	0.0700	0.000332	1185	0.0700	0.000332
1270	0.0650	0.000339	1270	0.0650	0.000339	1270	0.0650	0.000339
1425	0.0600	0.000358	1425	0.0600	0.000358	1425	0.0600	0.000358

Продолжение таблицы 33

Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)	Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)	Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)
$T^\circ = 343^\circ \text{ K}$								
40	—	—	40	—	0.00128	40	—	—
80	0.0925	0.000977	60	0.0925	0.000977	80	0.0925	0.000977
120	0.0875	0.00111	120	0.0875	0.00111	120	0.0875	0.00111
160	0.0825	0.00121	160	0.0825	0.00121	160	0.0825	0.00121
200	0.0775	0.00127	200	0.0775	0.00111	200	0.0775	0.00127
240	0.0725	0.00134	240	0.0725	0.00134	240	0.0725	0.00134
280	0.0700	0.00140	280	0.0700	0.00140	280	0.0700	0.00140
320	0.0625	0.00143	320	0.0625	0.00146	320	0.0625	0.00146
360	0.0575	0.00151	360	0.0575	0.00151	360	0.0575	0.00151

Таблица 34

Коэффициенты скорости реакции восстановления 0.1 г (113×10^{-5} моль/л) хлороциридата аммония глюкозой при концентрации соляной кислоты = 4.11N и температуре $T^\circ = 353^\circ \text{ K}$

I опыт			II опыт			III опыт		
Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)	Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)	Время (мин.)	Остаток в 200 см ³ (г)	K (г/мин.)

Глюкозы 0.1 г (277×10^{-5} моль/л)

12	больше 100%	—	6	концент- рация больше 100%	—	6	больше 100%	—
18	100%	—	12	100%	—	12	100%	—
24	—	—	18	—	—	18	—	—
30	0.0950	0.00171	24	0.0950	0.00209	24	0.0950	0.00209
36	0.0925	0.00216	30	0.0925	0.00256	30	0.0925	0.00256
44	0.0900	0.00253	36	0.0925	0.00216	44	0.0900	0.00253
52	0.0875	0.00257	44	0.0900	0.00253	52	0.0875	0.00257
60	0.0850	0.00270	52	0.0875	0.00257	60	0.0850	0.00270
68	0.0825	0.00286	60	0.0850	0.00270	58	0.0825	0.00286
76	0.0800	0.00293	68	0.0825	0.00286	76	0.0800	0.00293
86	0.0775	0.00296	76	0.0775	0.00335	86	0.0775	0.00296
96	0.0750	0.00289	86	0.0850	0.00296	96	0.0750	0.00289
106	0.0725	0.00303	96	0.0725	0.00336	106	0.0725	0.00393
116	0.0700	0.00307	106	0.0700	0.00303	116	0.0700	0.00307

Глюкозы 0.15 г (416×10^{-5} моль/л)

концентрация 100%	—	—	концентрация 100%	—	—	—	—	—
12	100%	—	12	100%	—	—	—	—
18	0.0950	0.00285	18	0.0950	0.00285	—	—	—
24	0.0925	0.00325	24	0.0925	0.00325	—	—	—
30	0.0900	0.00351	30	0.0900	0.00351	—	—	—
36	0.0875	0.00371	36	0.0875	0.00371	—	—	—
44	0.0850	0.00369	44	0.0850	0.00369	—	—	—
52	0.0825	0.00368	52	0.0825	0.00375	—	—	—
60	0.0800	0.00371	60	0.0800	0.00371	—	—	—
68	0.0775	0.00375	68	0.0775	0.00375	—	—	—
—	—	—	76	0.0780	0.00372	—	—	—
—	—	—	86	0.0725	0.00374	—	—	—

Таблица 35

Зависимость скорости реакции восстановления хлоририда аммония от количества сахаров

Наименование	Концентрация сахаров (моль/л)	Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ (моль/л)	Концентрация HCl		Температура	K (г/мин.) ср.	Число проб	$\frac{V_1}{V_2} = \frac{K_1}{K_2}$
			N	%				
Тростниковый сахар $C_{12}H_{22}O_{11}$	$V_1 146 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$ (0,1 г) в 200 см ³	1.37	5	80° C	9.00641	9	2-1.9
					353° K	0.00672 0.00605	9 9	
Фруктоза $C_6H_{12}O_6$	$V_2 73 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$	1.37	5	80° C	0.00309	10	2-2.2
					353° K	0.00354 0.00343	10 10	
Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	$V_1 416 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$	2.74	10	60° C	0.00795	15	1.5-1.3
					333° K	0.00809	15	
	$V_2 277.5 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$	2.74	10	60° C	0.00348	15	
					333° K	0.00356 0.00355	15 15	
	$V_1 416 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$	4.11	15	80° C	0.00273	9	
					353° K	0.00358	9	
	$V_2 277 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$	4.11	15	80° C	0.00273	10	
					353° K	0.00373 0.00273	10 10	

Таблица 36

Зависимость скорости реакции восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ от природы сахаров

Наименование восстановителя	Концентрация сахара (моль/л)	Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ (моль/л)	Концентрация HCl		$T^\circ K$	$K_{ср}$ (г/мин.)	Число проб
			N	%			
Тростниковый сахар $C_{12}H_{22}O_{11}$	$146 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$	1.37	5	333°	0.000342	11
						0.000336	11
						0.000336	11
Фруктоза $C_6H_{12}O_6$	$138 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$	1.37	5	333°	0.000370	8
						0.000364	8
						0.000364	8
Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	$416 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$	4.11	15	333°	0.000273	8
						0.000273	8
						0.000273	8

Концентрация $C_6H_{12}O_6 = 138 \cdot 10^{-5}$ моль/л

$K = 0.364$ мг/мин.

Рассматривая влияние природы глюкозы на скорость восстановления, ясно видно, что даже при концентрации глюкозы в соляной кислоте в три раза большей, чем при реакции с фруктозой и тростниковым сахаром, скорость восстановления глюкозой меньше:

Концентрация глюкозы = $416 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Концентрация $HCl = 4.11$ моль/л

$K = 0.364$ мг/мин.

Концентрация фруктозы = $138 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Концентрация $HCl = 1.37$ моль/л

$K = 0.273$ мг/мин.

Разница между фруктозой и глюкозой, как восстановителями, настолько велика, что практически очень неудобно производить сравнительные опыты с одинаковой концентрацией этих сахаров.

Влияние концентрации HCl на скорость реакции восстановления выяснено на реакции восстановления $(NH_4)_2IrCl_6$ тростниковым сахаром и фруктозой. Данные сведены в нижеследующую табл. 37.

Таблица 37

Наименование сахара	Концентрация хлороиридата (моль/л)	Концентрация сахара (моль/л)	$T^\circ K$	Концентрация $HCl (N)$	$K_{ср}$ (г/мин.)	Число проб
Фруктоза $C_6H_{12}O_6$	$277 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$	333°	2.74	0.00348	15
					0.00355	15
					0.00356	15
	$277 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$	333°	1.37	0.00680	9
					0.000680	9
					0.000680	9
Тростниковый сахар $C_{12}H_{22}O_{11}$	$146 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$	343°	2.74	0.00716	9
					0.03700	9
					0.00716	9
	$146 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$	343°	1.37	0.09203	8
					0.00197	8
					0.00189	8

Из этой таблицы вытекает, что скорость восстановления тростниковым сахаром при увеличении концентрации HCl в 2 раза, т. е. с 1.37 до 2.74 N , возрастает, примерно, в 4 раза. Скорость же восстановления фруктозой с увеличением концентрации HCl в 2 раза возрастает, примерно, в 5 раз.

Перейдем к вопросу о влиянии температуры на скорость восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами. Как правило, с повышением температуры на 10° скорость гомогенной реакции увеличивается в 2—4 раза. Как исключение, встречаются реакции, скорость которых понижается с повышением температуры. Коэффициентом, представляющим прирост скорости при повышении температуры на 10° , является $\frac{K_{t+10}}{K_t}$. Ясно, что такой способ выражения температурного коэффициента не является точным. Для более точного выражения хода изменения константы равновесия с температурой пользуются уравнением вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}.$$

Кинетический смысл этого уравнения, его необычайная точность и универсальность были в 1889 г. открыты Аррениусом (1), который нашел эмпирически, что изменение скоростей константы K с температурой можно выразить уравнением:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{A}{RT^2}.$$

Проверить это уравнение можно по графику, где логарифм константы скорости выражен в виде функции величины, обратной абсолютной температуре. Если уравнение удовлетворяется, то получается прямая линия. Наклон линии дает значение A . Количество A имеет размерность энергии, и если $R=1.98$ калорий, то A измеряется в калориях на грамм-молекулу. Уравнение Аррениуса хорошо применимо и к гомогенным и гетерогенным реакциям. Если не получается прямой линии при изображении $\ln K$ в виде функции $\frac{1}{T}$, то это почти наверное указывает на то, что наблюдаемая реакция носит сложный характер, т. е. состоит из нескольких реакций, происходящих одновременно, на которые температура оказывает различное влияние.

Для разрешения вопроса, как меняется скорость реакции восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами в зависимости от температуры, были проведены определения K -скорости при температурах (абсолютных): 333° , 343° и 353° . На основании полученных данных рассчитан температурный коэффициент — тремя способами, а именно:

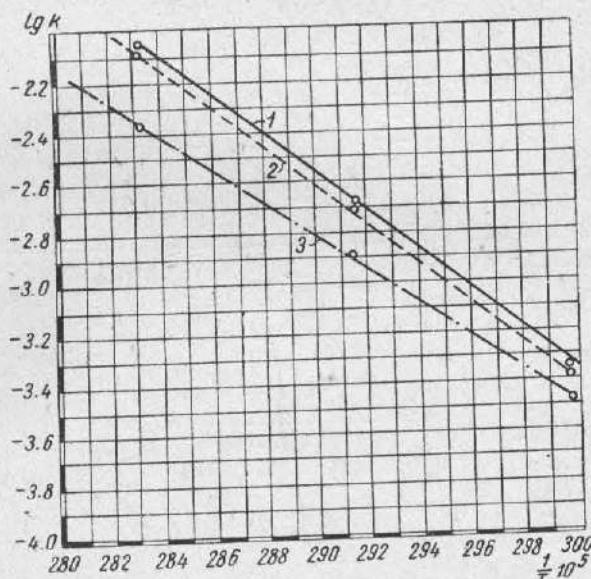
- аналитическим путем, т. е. исходя из уравнения Аррениуса;
- графическим методом, т. е. построив кривую зависимости $\ln K$ от обратной абсолютной температуры;
- методом температурного коэффициента на 10° ($\frac{K_{t+10}}{K_t}$) .

По первому способу (а) произведен расчет температурного коэффициента в пределах 343 — 333° абс. и 353 — 343° абс. По этим данным абсолютный температурный коэффициент глюкозы меньше, чем температурные коэффициенты фруктозы и тростникового сахара. Как и полагается, температурный коэффициент с повышением температуры несколько понижается (табл. 38).

Таблица 38

Наименование сахара	Температурный коэффициент в пределах	
	333—343° К	343—353° К
Глюкоза	1.5328	1.02789
Фруктоза	1.6677	1.22540
Тростниковый сахар	1.7618	1.17710

Для расчета температурного коэффициента по второму способу (б) на оси абсцисс нанесена величина, равная обратной абсолютной температуре, а на оси ординат $\ln K$. Получилась зависимость $\ln K$ от температуры, которая выражается прямой линией (фиг. 2).



Фиг. 2. Влияние температуры на скорость восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами.

На основании данных кривых зависимости K от температуры произведен расчет изменения K при уменьшении T° на 1° . Расчет этот сделан для реакции восстановления тростниковым сахаром и глюкозой (табл. 39). Кривая зависимости K от T° для реакции с фруктозой почти совпадает с кривой зависимости K от T° тростникового сахара (фиг. 3).

Из указанных данных ясно, что в реакции восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ глюкозой, при уменьшении температуры на 1° , K уменьшается на величину, в среднем равную 0.00020, в реакции же с тростниковым сахаром эта величина равна 0.000418.

Табл. 40 указывает температурные коэффициенты реакции восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами.

Таблица 39

Зависимость скорости восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ тростниковым сахаром и глюкозой от температуры

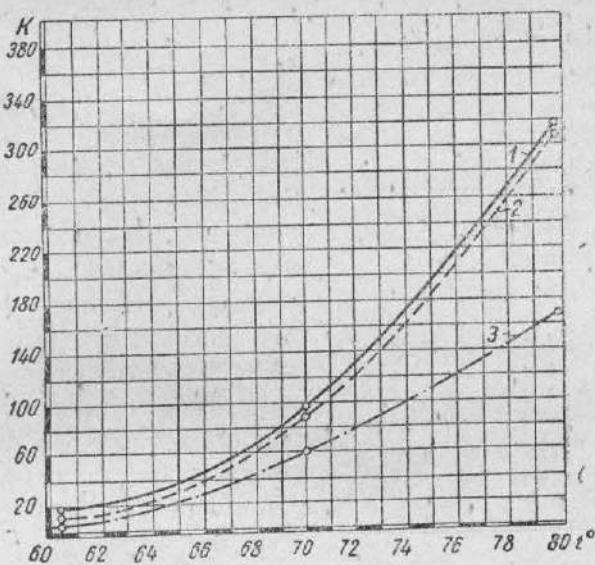
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (тростниковый сахар)	$t^\circ\text{C}$	K (г/мин.)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза)	$t^\circ\text{C}$	K (г/мин.)
79.5—78.5		0.00053	79.5—78.5		0.00025
78.5—77.5		0.00052	78.5—77.5		0.00025
77.5—76.5		0.00050	77.5—76.5		0.00028
76.5—75.5		0.00044	76.5—75.5		0.00024
75.5—74.5		0.00042	75.5—74.5		0.00023
74.5—73.5		0.00042	74.5—73.5		0.00022
73.5—62.5		0.00040	73.5—72.5		0.00020
72.5—71.5		0.00036	72.5—71.5		0.00020
71.5—70.5		0.00038	71.5—70.5		0.00020
70.5—69.5		0.00036	70.5—69.5		0.00018
69.5—68.5		0.00030	69.5—68.5		0.00018
—		—	68.5—67.5		0.00017
—		—	67.5—66.5		0.00015
—		—	66.5—65.5		0.00015

Температурные коэффициенты реакции

Наименование сахара	Концентрация сахара (моль/л)	Концентрация хлороиридата (моль/л)	Концентрация $\text{HCl} (N)$	K (г/мин.)
				333° К
Тростниковый сахар $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	$146 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$	1.37 (5%)	$33.8 \cdot 10^{-5}$
Фруктоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$138.7 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$	1.37 (5%)	$37.6 \cdot 10^{-5}$
Глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$416.2 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$	4.41 (15%)	$27.3 \cdot 10^{-5}$

Предварительное определение возможной степени окисления сахаров хлороиридатом аммония

Как уже было указано в начале данной работы, атом иридия хлороиридата аммония, восстанавливаясь из четырехвалентного состояния до трехвалентного, окисляет сахар. На какой ступени останавливается окисление, сказать трудно; необходимо произвести полный химический анализ продуктов окисления. Как известно, при окислении органических соединений получается всегда целый ряд продуктов.



Фиг. 3. Кривые зависимости скорости восстановления от температуры.

Таблица 40

восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами

при		Temperатурный коэффициент					
		на 10°		вычисленный графическим методом		по формуле вант-Гоффа	
343°K	353°K	323 333	353 343	343 333	353 343	343 333	353 343
$197 \cdot 10^{-5}$	$639 \cdot 10^{-5}$	4.762	4.777	1.562	1.372	1.7618	1.1771
$197 \cdot 10^{-5}$	$656 \cdot 10^{-5}$	1.668	1.225	1.562	1.372	1.6677	1.2254
$427 \cdot 10^{-5}$	$355 \cdot 10^{-5}$	1.533	1.027	1.357	1.281	1.328	1.0289

Если мы кратко рассмотрим окисление сахаров (с которыми нам пришлось работать) различными окислителями, то и здесь увидим, что в результате окисления получается ряд кислот, в зависимости от способа окисления.

Что касается тростникового сахара, то известно, что ничтожное количество соляной кислоты вызывает инверсию. Достаточно 0.005% HCl, чтобы произошло расщепление сахара на глюкозу и фруктозу. Таким образом, при введении тростникового сахара, в наших условиях реакции, хло-

Таблица 41

Наименьшее количество тростникового сахара, необходимое для восстановления 0.1 г $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$.
 $T = 353^\circ\text{K}$; $\text{HCl} = 4.11 \text{ N}$; объем 200 см³

Количество сахара в 200 см ³	% восстановления	Средний %
0.02 г	100 100 100	100
0.01 г	100 100 100	100
0.005 г	92.5 92 93.5	93
0.00375 г	78.5 79.5 67.9	75
0.00375 г	67.0 65 63.5	65

роиридатом аммония окисляются фруктоза и глюкоза. Конечно, продукты окисления получаются, вероятно, еще разнообразнее, чем в присутствии одной глюкозы или фруктозы. Очень трудно предвидеть, какие продукты окисления при нашей реакции восстановления хлороиридата аммония получаются. Мы же задавались целью предварительно определить возможную степень окисления сахаров хлороиридатом аммония, основываясь на количестве сахаров, необходимом для полного восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$. Для этого нами был поставлен ряд опытов, с помощью которых мы нашли наименьшее количество сахаров, необходимое для восстановления 0.1 г $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ ($113 \cdot 10^{-5}$ моль/л), и на основании найденных данных рассчитали, какое количество молекул хлороиридата аммония восстанавливается одной молекулой того или иного сахара.

Для полного восстановления 0.1 г $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ наименьшее количество тростникового сахара будет равно 0.006 г, или 1 молекула сахара восстанавливает 13 молекул хлороиридата аммония.

Для полного восстановления 0.1 г $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ необходимо минимум 0.005 г фруктозы. Значит 1 молекула фруктозы восстанавливает 7 молекул $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$.

Для восстановления 0.1 г $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ наименьшее необходимое количество глюкозы равняется 0.006 г. Одна молекула глюкозы восстанавливает 6 молекул хлороиридата аммония.

Конечно, мы нашли верхний предел. Вероятно, 1 молекула тростникового сахара восстанавливает меньше, чем 13 молекул $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$. Точно так же 1 молекула фруктозы и глюкозы восстанавливает меньше, чем 7 и 6 молекул хлороиридата аммония. Если бы молекула фруктозы окислялась до CO_2 , то 1 атом углерода мог бы восстановить 4 молекулы хлороиридата аммония. В состав молекулы фруктозы входит 6 атомов углерода. Значит, окисляясь до CO_2 , 1 молекула $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ могла бы восстановить 24 молекулы $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$: окисляясь же до щавелевой кислоты, 1 молекула фруктозы восстановит лишь 18 молекул хлороиридата аммония. Эти рассуждения относятся и к тростниковому сахару и к глюкозе.

Таблица 42

Наименьшее количество фруктозы, необходимое для восстановления 0,1 г $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$; $T = 353^\circ \text{K}$; $\text{HCl} = 4.11 N$; объем 200 см³

Количество фруктозы	% восстановления	Средний %
0.005 г	100	100
	100	
	100	
0.0043 г	95	95
	96	
	94	
0.00375 г	85	87
	89	
	87	
0.0025 г	72	74
	75	
	76	

Таблица 43

Наименьшее количество глюкозы, необходимое для восстановления

1 г $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$.
 $T = 353^\circ \text{K}$; $\text{HCl} = 4.11 N$

Количество глюкозы	% восстановления	Средний %
0.02 г	100	100
	100	
	100	
0.01 г	100	100
	100	
	100	
0.005 г	88	90
	89	
	92	
0.006 г	100	100
	100	
	100	

На основании же проведенных опытов, мы можем предполагать, что окисление сахаров останавливается раньше. Вероятно, получаются продукты окисления сахаров с большим содержанием углеродных атомов, чем в щавелевой кислоте.

Влияние разбавления на характер реакции восстановления хлороиридата аммония сахарами

Для выяснения вопроса, не является ли данная реакция восстановления мономолекулярной только из-за избытка сахаров, мы применили различное количество сахаров и хлороиридата аммония.

Количество сахаров (в миллимолях):

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	0.292	и	0.584
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (фруктоза)	0.277,		0.555 и 1.00
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза)	2.20	и	4.40
Количество $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$	0.226	и	0.452

В результате проведенных опытов оказалось, что при количестве тростникового сахара 0.292 м-моля и хлороиридата аммония 0.226 м-моля время восстановления в 400 см³ равно 40 минутам. Если увеличить количество $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ до 0.452 м-моля, оставив количество сахара тем же, то время восстановления с 40 мин. увеличится до 70 мин. При удвоении количества

сахаров, при количестве $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, равном 0.226 м-моля, время восстановления уменьшается с 40 до 18 минут.

Это же явление наблюдается и в реакции с глюкозой и фруктозой (табл. 25).

Данный факт говорит за то, что, по всей вероятности, реакция восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами относится, по существу, к бимолекулярным реакциям.

С другой стороны, при разбавлении солянокислого раствора хлороиридата аммония кислотой той же концентрации с 200 см³ до 400 см³, время восстановления остается почти одним и тем же (табл. 35). В качестве примера приводим реакцию восстановления фруктозой:

Время восстановления в 400 см ³	Время восстановления в 200 см ³
11.5 мин.	11.5 мин.
37 »	36 »
18 »	18 »
9 »	9 »

Точно так же, опыты изменения скорости восстановления с разбавлением говорят за то, что K -скорости практически одинаковы в 200 и в 100 см³ (табл. 24). Здесь уже мы имеем дело с реакцией мономолекулярной, так как от разбавления скорость реакции не меняется. Да к тому же, электрическая константа скорости увеличивается со временем, что, конечно, свидетельствует о том, что относительно хлороиридита аммония имеется видимость мономолекулярной реакции. Отнести отсутствие влияния разбавления, при сохранении кислотности среды, за счет того потемнения, которое наблюдается в начале реакции, мы не можем, так как влияние потемнения, очевидно, будет сдвигать реакцию к более высокому порядку. По самой сути методики нашей работы, мы определили только непрореагировавшее количество хлороиридата аммония. Ясно, что потемнение будет только увеличивать количество $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, замедляя этим самым кажущуюся скорость реакции, т. е. сдвигая ее к более высокому порядку.

Окончательное решение вопроса о порядке реакции восстановления хлороиридата аммония сахарами настолько сложно, что требует дальнейшей работы в этой области.

ВЫВОДЫ

1. Время восстановления хлороиридата аммония сахарами обратно пропорционально концентрации сахаров.
2. Восстанавливющая способность фруктозы и тростникового сахара, при одинаковых молярных концентрациях, почти одинакова. Глюкоза обладает меньшей восстанавливающей способностью в солянокислой среде, по сравнению с фруктозой и тростниковым сахаром. Время восстановления глюкозой несколько больше времени восстановления фруктозой и тростниковым сахаром.

3. При увеличении концентрации соляной кислоты время восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами увеличивается приблизительно следующим образом:

C 0.27N	до 1.37N	в 7 раз
» 1.37N	» 2.7N	» 4 раза
» 2.7N	» 4.11N	» 3 »
» 4.11N	» 5.28N	» 2 »

4. В интервале концентрации от 0.0014N до 0.27N происходит замедление восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами. Начиная же с концентрации HCl, равной 0.27N и выше, соляная кислота действует на процесс восстановления ускоряющим образом.

5. С увеличением температуры с 333° абс. до 353° абс. время восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами уменьшается в среднем в 14—15 раз.

6. Реакция восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ тростниковым сахаром, фруктозой и глюкозой протекает относительно хлориридата аммония согласно закону реакции первого порядка. Порядок определен по методу изолирования Оствальда.

7. Скорость восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами есть прямая функция от концентрации сахаров и соляной кислоты и температуры. Скорость восстановления глюкозой в солянокислой среде значительно меньше скорости восстановления фруктозой и тростниковым сахаром.

8. Температурный коэффициент для реакции с тростниковым сахаром

$$\begin{array}{ll} \text{при } 343 - 333^\circ \text{ абс. равен } 5.8, \\ \quad \quad \quad \text{» } 353 - 343^\circ \text{ » } \quad \quad \quad 3.2; \end{array}$$

для реакции с фруктозой:

$$\begin{array}{ll} \text{при } 343 - 333^\circ \text{ абс. равен } 5.3, \\ \quad \quad \quad \text{» } 353 - 343^\circ \text{ » } \quad \quad \quad 3.3; \end{array}$$

для реакции с глюкозой:

$$\begin{array}{ll} \text{при } 343 - 333^\circ \text{ абс. равен } 4.65, \\ \quad \quad \quad \text{» } 353 - 343^\circ \text{ » } \quad \quad \quad 2.79. \end{array}$$

9. Сахара, вероятно, окисляются до продуктов, содержащих число углеродных атомов большее, чем шавелевая кислота.

10. Время восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ сахарами при разбавлении остается почти то же самое, что и до разбавления, при неизменной кислотности среды.

(Поступило в редакцию 19 марта 1937)

