

A. ΚΩΝΣΤΑ

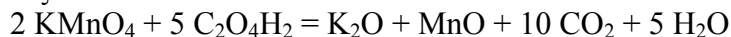
Η ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΤΟΥ ΟΞΑΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΕΠΙ ΤΟΥ ΥΠΕΡΜΑΓΓΑΝΙΚΟΥ ΚΑΛΙΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΥΣΙΑΝ ΘΕΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Όταν συνυπάρχουν εις έν διάλυμα οξαλικόν οξύ και υπερμαγγανικόν κάλιον παρουσία θεικού οξέος (ή άλλου τινος ισχυρού οξέος) εξαφανίζεται ως γνωστόν, το έντονον ιωδέρυθρον χρώμα του MnO_4^- , βραδύτερον μεν εν ψυχρώ ταχύτερον εν θερμώ. Η αντίδρασις αυτή χρησιμεύει δια τον ογκομετρικόν προσδιορισμόν του $C_2O_4H_2$ καθώς εν μέρει και του $KMnO_4$, δύναται δε να αναλυθή ως εξής:

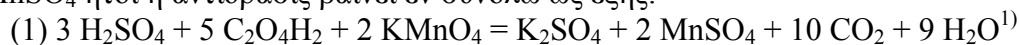
Το $KMnO_4$ δυνάμεθα να θεωρήσωμεν ότι διασπάται κατά την εξίσωσιν:



και με το οξαλικόν οξύ δίδει:



το δε προστιθέμενον θεικόν οξύ δεσμεύει το K_2O προς K_2SO_4 και το MnO προς $MnSO_4$ ήτοι η αντίδρασις βαίνει εν συνόλω ως εξής:



Όταν το προστεθέν H_2SO_4 είναι ολίγον, ή η θερμοκρασία χαμηλή ή αντί να προσθέσωμεν το διάλυμα του $KMnO_4$ εις το του $C_2O_4H_2$ προβώμεν αντιστρόφως προσθέτοντες κατά σταγόνας διάλυμα οξαλικού οξέος εις τοιούτον $KMnO_4$ τότε πολλάκις το υγρόν δεν αποχρωματίζεται αλλά χάνει το ιωδέρυθρον χρώμα και γίνεται σκοτεινόφαιον, θολόν, εξ αποβολής φαιού ίζηματος. Το ίζημα τούτο διαλύεται δια προσθήκης περισσοτέρου H_2SO_4 και θερμάνσεως. Όταν όμως δεν προστεθή H_2SO_4 ή άλλο τι οξύ ισχυρόν, τότε το αποβαλλόμενον ίζημα είναι άφθονον και διαλύεται δε μόνον εις μεγάλην περίσσειαν $C_2O_4H_2$ και με παρατεταμένην θέρμανσιν.

Θέμα της παρούσης εργασίας είναι η μελέτη των αντιδράσεων αι οποίαι συμβαίνουν εις την τελευταίαν αυτήν περίπτωσιν.

Γενικόν μέρος. Αι διάφορα δοκιμαί έγιναν με διαλύματα N/10 $C_2O_4H_2$ και $KMnO_4$ οσάκις δε αναφέρονται ματωτέρω cm^3 διαλυμάτων θα πρόκειται πάντοτε περί τοιούτων²⁾. Αι δοκιμαί εγένοντο εντός κωνικού φιαλιδίου και θερμάνσεως εις βράζον υδρόλουτρον. Όταν επρόκειτο περί μακράς θερμάνσεως τότε το φιαλίδιον εκλείετο με πάμα φέρον μικρόν ορθόν ψυκτήρα δια να μη ελαττούται ο όγκος από την εξάτμισιν. Μετά το τέλος της αντιδράσεως διηθείτο το υγρόν από ηθμόν αμιάντου επιμελώς καθαρισθέντος³⁾, επλύνετο ούτος με ύδωρ και προσδιορισμοί εγένοντο σε διά-. Κατά την αλληλεπίδρασιν $C_2O_4H_2$ και $KMnO_4$, αναλόγως των υπαρχόντων ποσών, άλλοτε μεν περισσεύει υπερμαγγανικόν, οπότε αποβάλλεται και φαιομέλαν ίζημα, άλλοτε δε οξαλικόν οξύ οπότε σχηματίζεται ή δεν σχηματίζεται ίζημα. Όταν τι διήθημα περιείχεν ακόμη $KMnO_4$ τότε η διήθησις του εγένετο μετά την ψύξιν διότι κατά την εν θερμώ διήθησιν παρατηρείται αναγωγή μέρους του περιεχομένου $KMnO_4$. ούτω $10 cm^3$ ληφθέντα δια διηθήσεως ζέοντος N/10 $KMnO_4$ κατηνάλωσαν, παρουσία H_2SO_4 , μόνον $9,6 cm^3$ N/10 $C_2O_4H_2$. Τούτο συμφωνεί και με παρατήρησιν του P. J. Czeischwili⁴⁾ κατά την οποίαν N/20 $KMnO_4$ διηθούμενον από αμιάντον χάνει από $0,025 cm^3$ ανά $10,0 cm^3$ εν εκάστη διήθησιν. Κατά τας διηθήσεις των διαλυμάτων των προελθόντων από τας διαφόρους αντιδράσεις, μετά

¹⁾ Το K_2SO_4 με την περίσσειαν του H_2SO_4 σχηματίζει $KHSO_4$.

²⁾ Εις $1 cm^3$ N/10 $KMnO_4$ περιέχονται 0,00002 γραμμομόρια (Mol) $KMnO_4$ και εις $1 cm^3$ 0,00005 Mol $C_2O_4H_2$.

³⁾ Η διήθησις δεν εγένετο από χάρτινον ηθμόν διότι ούτος επιδρά αναγωγικώς και εις το ίζημα και εις το διάλυμα, εις το διήθημα δε παρασύρονται και ινίδια αυτού.

⁴⁾ Chem. Zeitung Repertorium 1910, σελ. 533.

την ψύξιν των, η επίδρασις του αμιάντου είναι κατά τας γενομένας δοκιμάς αρκετά μικρά ώστε να δύναται να παραλειφθή.

Το εις το διήθημα υπάρχον KMnO_4 ευρίσκεται δια θερμάνσεως με γνωστήν περίσσειαν $\text{N}/10 \text{ C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ και $2-3 \text{ cm}^3$ πυκνού H_2SO_4 και ογκομετρήσεως κατόπιν με $\text{N}/10 \text{ KMnO}_4$ προς εύρεσιν του περισσεύσαντος $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$. Η διαφορά μεταξύ των $\text{cm}^3 \text{ C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ και KMnO_4 θα δίδει το μη αναχθέν κατά την αντίδρασιν KMnO_4 .

Όταν το διήθημα περιείχεν $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ευρίσκετο τούτο δια ογκομετρήσεως με KMnO_4 .

Τέλος δια τον προσδιορισμόν του εις το διήθημα Mn του υπάρχοντος υπό την μορφήν άλατος αυτού, προσετίθετο $1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ και μετά την θέρμανσιν πρώτον ευρίσκετο το ποσόν του $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ δι' ογκομετρήσεως με KMnO_4 . Κατόπιν εξουδετερούτο το H_2SO_4 με κόνιν οξειδίου ψευδαργύρου και προσδιωρίζετο το Mn ογκομετρικώς πάλιν με $\text{N}/10 \text{ KMnO}_4$ δια της μεθόδου Volhard⁵⁾ καταλλήλως τροποποιηθείσης. Από το ευρεθέν Mn αφηρείτο το περιεχόμενον εις το κατόπιν προστεθέν διάλυμα KMnO_4 το καταναλωθέν από το $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$.

Τα διάφορα αποτελέσματα παριστώσι ως επί το πλείστον τους μέσους όρους πολλών δοκιμών.

Ειδικόν μέρος. Δια τας κατωτέρω δοκιμάς ελαμβάνετο πάντοτε το αυτό ποσόν $\text{N}/10 \text{ KMnO}_4$ $10,0 \text{ cm}^3$, και εις ταύτα προσετίθεντο διάφορα ποσά $\text{N}/10 \text{ C}_2\text{O}_4\text{H}_2$. Κατωτέρω εκτίθενται αι κατά τας διαφόρους περιπτώσεις συμβαίνουσαι αντιδράσεις.

Περίπτωσης 1^η. Κατά την προσθήκην $1,0 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ εις τα $10,0 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$ και θέρμανσιν μεταβάλλεται μετά τινα λεπτά το χρώμα του υγρού από το ιωδέρυθρον εις σκοτεινόν ερυθρόφαιον και μετ' ολίγον αποβάλλεται ίζημα, νεφελώδες, το δε υπερκείμενον διάλυμα ανακτά το ιωδέρυθρον χρώμα του KMnO_4 . Το δι' αμιάντου διήθημα περιέχει ακόμη KMnO_4 και καταναλίσκει παρουσία H_2SO_4 $8,3 \text{ cm}^3 \text{ N}/10 \text{ C}_2\text{O}_4\text{H}_2$.

Κατά την προσθήκην $2,0 \text{ cm}^3$ θέρμανσιν κλ. Το διήθημα κατηνάλωσεν $6,75 \text{ cm}^3 \text{ N}/10 \text{ C}_2\text{O}_4\text{H}_2$.

Κατά την προσθήκην $4 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ το μίγμα παρέμενεν, επί πολλά λεπτά θερμαινόμενον, διαυγές μεν αλλά είχε χρώμα σκοτεινόν ερυθρόφαιον, δια προσθήκης όμως ενός ισχυρού ηλεκτρολύτου, ως τοιούτος δε εχρησιμοποιήθη θεικόν κάλιον (2 gr περίπου) απεβάλλετο το φαιόν ίζημα και το διαυγές υγρόν επανέκτα ανοικτότερον ιωδέρυθρον χρώμα. Άρα το ερυθρόφαιον χρώμα του διαλύματος οφείλεται εις κολλοειδή διάλυσιν του ιζήματος. Το διήθημα εχρειάσθη $3,4 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{O}_4\text{H}_2$.

Από μίγμα $6 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ και $10 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$ απεβάλλετο μετά μικράν θέρμανσιν ίζημα, χωρίς K_2SO_4 δυσκόλως, το δε υπερκείμενον υγρόν ήτο άχρουν.

Εις όλας τας ανωτέρω περιπτώσεις ουδέποτε το διήθημα περιέχει $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$. α cm^3 του $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ είναι και κατά $0,05 \text{ cm}^3$ ολιγώτερα των $6,0$ το διήθημα είναι ασθενώς ιωδέρυθρον, ενώ αν είναι οσονδήποτε περισσότερα το υγρόν είναι πάντοτε άχρουν. Ήτοι τα $10,0 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$ αποχρωματίζονται από $6,0 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{O}_4\text{H}_2$. Η αναλογία αυτή (6 προς 10) μεταξύ προστιθεμένων $\text{cm}^3 \text{ C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ και αναγωμένων $\text{cm}^3 \text{ KMnO}_4$ υπάρχει και όταν τα cm^3 του $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ είναι ολιγώτερα των $6,0$ ως φαίνεται από τα προηγούμενα αποτελέσματα εις τον πίνακα I.

⁵⁾ Analyt. Chemie F. P. Treadwell 1911, τομ. II, σελ. 510.

Πίναξ I

Προσθεθέντα (α) cm ³ C ₂ O ₄ H ₂	cm ³ KMnO ₄ εις το διήθημα	αναχθέντα cm ³ KMnO ₄	(α) x 10/6=
1,0	8,3	1,7	1,66
2,0	6,75	3,25	3,33
4,0	3,4	6,6	6,66
6,0	0	10,0	10,0

Η διαφορά μεταξύ των αριθμών της 3^{ης} και 4^{ης} στήλης είναι τόσον μικρά ώστε να δύναται να αποδοθή εις σφάλματα παρατηρήσεως. Άρα 6 cm³ C₂O₄H₂ αποχρωματίζουν 10,0 cm³ KMnO₄, απομένει δε πάντοτε ολιγότερον ή περισσότερον πηκτώδες, σκοτεινόφαιον ίζημα. Η σύστασις τούτου εξητάσθη ως κατωτέρω.

Εξέτασις του ιζήματος. Το ίζημα το αποβλήθην από μίγμα 10 cm³ KMnO₄ και 6 C₂O₄H₂ ελήφθη δια διηθήσεως ως επί ηθμού αμιάντου, ζυγισμένου μετά ξήρανσιν εις 105°. Ούτω ευρέθη το βάρος του ξηρού ιζήματος ίσον προς 0,0201 gr.

Το διήθημα εξετασθέν δεν περιείχε καθόλου Mn. Μικρόν μέρος του ιζήματος παρέμενε προσκολληθέν επί των παρειών του ποτηρίου εις το οποίον έγινε η αντίδρασις. Τούτο διελύθη εις ολίγον HNO₃ (?) και προσδιορίσθη χρωματομετρικώς κατά H. E. Walters⁶⁾. Το εις αυτό περιεχόμενον μαγγάνιον ευρέθη περιέχον 0,00033 gr Mn. Τα 10,0 cm³ N/10 περιέχουν 0,0002 γραμμομόρια KMnO₄ ήτοι 0,0002 γραμμοάτομα Mn δηλαδή 0,0002 × 54.93 = 0,01986 gr Mn. Αν από αυτά αφαιρεθούν τα 0,000330 η διαφορά 0,010656 παριστά το Mn το οποίον οφείλει να περιέχη το ίζημα.

[Δ]ια να παραχθή το ίζημα επέδρασαν 10 cm³ KMnO₄ επί 6 cm³ C₂O₄H₂ αντιστοιχούντα εις αναλογίαν μορίων 10,0 × 0,00002 = 0,0002 KMnO₄ και 6,0 × 0,00005 = 0,0003 ή 2 KMnO₄ προς 3 C₂O₄H₂ μεταξύ δε αυτών είναι δυνατή η αντίδρασις:



κατά την οποίαν οξειδούται όλον το C₂O₄H₂ αποχρωματίζεται όλον το KMnO₄ και σχηματίζεται MnO₂. Άρα το ίζημα θα είναι ή MnO₂ ή ένυδρος ένωσις αυτού. Το ίζημα είχε βάρος 0,0201 gr. Επανάληψις της εργασίας έδωσε 0,0202 gr ιζήματος, άρα το βάρος ελάχιστα διαφέρει του MnO₂ · H₂O ή H₂MnO₃.

Είς τούτο συμφωνεί και το εξής: Αν το ίζημα διαλυθή εις H₂SO₄ αραιόν περιέχον 10,0 cm³ N/10 C₂O₄H₂, αποδίδει το οξυγόνον του και οξειδώνει 4,0 cm³ C₂O₄H₂ ήτοι τόσον όσον χρειάζεται να προστεθή εις τα προηγουμένως οξειδωθέντα 6,0 δια να γίνουν 10,0. Επομένως το ίζημα περιέχει όλον το διαθέσιμον O το μη λαβόν μέρος κατά την πρώτην οξείδωσιν.

Εκ των ανωτέρω καταφαίνεται ότι το ίζημα έχει τον τύπον H₂MnO₃ και η αντίδρασις (2) γίνεται:



Ως ίδομεν το ίζημα έχει την ιδιότητα να διαλύεται εις κολλοειδή μορφήν. Κολλοειδές διάλυμα λαμβάνεται σπανιώτατα και δι' αναγωγής του KMnO₄ με αρσενικώδες νάτριον⁸⁾ και όχι MnO₂ ως αναγράφεται εκεί.

Περίπτωσης 2^α. Αν εις τα 10,0 cm³ KMnO₄ προστεθούν περισσότερα από 6,0 cm³ C₂O₄H₂ τότε μετά βραχείαν θέρμανσιν αποβάλλεται και πάλιν μαγγανιώδες οξύ και παραμένει εις το άχρουν διάλυμα μέρος του C₂O₄H₂, το οποίον ελαττούται δια περαιτέρω θερμάνσεως του υγρού. Ο πίναξ II δεικνύει τα αποτελέσματα τα ληφθέντα δια αμέσου διηθήσεως (μετά την παρουσία K₂SO₄ αποβολήν του ιζήματος) και

⁶⁾ Treadwell 1911, II, σελ. 108

⁸⁾ Chem. Zeit. Repertorium 1910, σελ. 218

ευρέσεως του περισσεύσαντος $C_2O_4H_2$ με N/10 $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4 . Εις την 1^η στήλην αναγράφονται τα εις εκάστην δοκιμήν προστεθέντα $cm^3 C_2O_4H_2$, εις την 2^η τα δια το διήθημα καταναλωθέντα $cm^3 KMnO_4$ και επομένως τα μη οξειδωθέντα $cm^3 C_2O_4H_2$ και εις την 3^η η διαφορά των δύο πρώτων ήτοι τα οξειδωθέντα τοιαύτα.

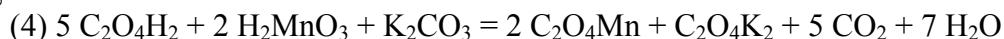
Πίναξ II

Προστεθέντα $cm^3 C_2O_4H_2$	δια το διήθημα $cm^3 KMnO_4$	Οξειδωθέντα $cm^3 C_2O_4H_2$
6,0	0	6,0
8,0	1,3	6,7
10,0	2,5	7,5
12,0	3,65	8,35
14,0	4,75	9,25
15,0	5,4	9,6
15,5	5,6	9,9
16,0	6,0	10,0
17,0	7,0	10,0 κ. τ. λ.

Ἐφ' ὅσον τα $cm^3 C_2O_4H_2$ γίνονται περισσότερα το ἴζημα ελαττοῦται και κατά την προσθήκην 16,0 cm^3 δεν αποβάλλεται καθόλου ἴζημα και το υγρόν γίνεται διαυγές και ἄχρουν. Εκ τούτου φαίνεται ότι εφ' ὅσον αυξάνουν τα προστιθέμενα $cm^3 C_2O_4H_2$ αυξάνουν και τα μη οξειδούμενα και όταν προστεθούν 16 cm^3 ή και περισσότερα τότε μετά την αντίδρασιν απομένει τόσον $C_2O_4H_2$ ὅσον περιέχεται εις τα προστεθέντα ηλαττωμένα κατά 10,0. Δηλαδή εις την περίπτωσιν αὐτήν ἔχομεν γινομένην με 16 $cm^3 C_2O_4H_2$ και 10 $cm^3 KMnO_4$. Από τα 16 τα 6 οξειδούνται ως ἴδομεν κατά την αντίδρασιν (3), ἄρα η νέα αντίδρασις γίνεται με τα μένοντα 10 $cm^3 C_2O_4H_2$ αντιστοιχούντα εις 5 $C_2O_4H_2$ και τα προϊόντα της (3), κυρίως 2 H_2MnO_3 + K_2CO_3 , παραμένουν δε μετά ταύτην και 6,0 $cm^3 C_2O_4H_2$ αντιστοιχούν εις 3 $C_2O_4H_2$. Επομένως θα γίνεται κατά την εξίσωσιν:



Αλλά επειδή δεν αποβάλλεται ἴζημα ἔπεται ότι το MnO διαλύεται ως MnC_2O_4 ως εξής:



Κατά ταύτην το Mn ανάγεται εις διδύναμον και αποδίδει το οξυγόνον το οποίον οξειδώνει τα 2/5 του απωλεσθέντος $C_2O_4H_2$, ενώ από τα απομένοντα 3/5, το 1/5 εκδιώκει το CO_2 από το K_2CO_3 και σχηματίζει $C_2O_4K_2$ και τα ἄλλα 2/5 δεσμεύουν το MnO ως C_2O_4Mn ⁹⁾.

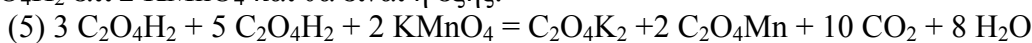
Η αντίδρασις (4) δεν γίνεται μόνον με 10 και 16 cm^3 αλλά και εις ὅλας τα ενδιαμέσους μεταξύ 10 προς 6 και 10 προς 16 αναλογίας ως δεικνύει ο κατωτέρω πίναξ. Δηλαδή το εις το διήθημα $C_2O_4H_2$ είναι πάντοτε τα 3/5 του επί πλέον των 6,0 cm^3 προστεθέντος $C_2O_4H_2$.

⁹⁾ Το οξαλικόν Mn διαλύεται αρκετά εις ὕδωρ. Ούτω (Musspratt, τομ. σελ. 1182) διαλύεται εις 2640 (ή εις 900;) μέρη ψυχροῦ και 1250 θερμοῦ ὕδατος.

Πίναξ III

Προσθεθέντα (β) cm ³ C ₂ O ₄ H ₂	3/5 (β-6)=	Από την 2 ^{av} στήλην του πίν. Π περισσεύοντα cm ³ C ₂ O ₄ H ₂
8	1,2	1,3
10	2,4	2,5
12	3,6	3,65
14	4,8	4,75
15	5,4	5,4
16	6,0	6,0

Μετά την αποβολήν του ιζήματος έχουν λάβει ήδη χώραν και αι δύο αντιδράσεις (3) και (4) (εφ' όσον περισσεύει C₂O₄H₂) επομένως η (4) θα γίνεται κατά την στιγμήν του σχηματισμού του H₂MnO₃ και K₂CO₃ η εξίσωσις δε η παριστώσα την όλην αντίδρασιν, την γινομένην όταν επιδρούν 10 cm³ KMnO₄ επί 16 cm³ C₂O₄H₂ θα παράγεται δια συνδυασμού των (3) και (4), ήτοι κατά την επίδρασιν 8 C₂O₄H₂ επί 2 KMnO₄ και θα είναι η εξής:



Η εξίσωσις αυτή, ως είναι γραμμμένη, ομοιάζει με την (1) με μόνην την διαφοράν ότι εδώ το H₂SO₄ αντικαθίσταται από το C₂O₄H₂.

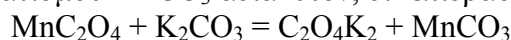
Ήτοι όταν κατά την επίδρασιν του KMnO₄ επί C₂O₄H₂ δεν υπάρχει άλλο οξύ, τότε αυτό το οξαλικό, εάν υπάρχει εις περίσσειαν, διαλύει τα προϊόντα της αντιδράσεως.

Συμφώνως προς τα ανωτέρω πρέπει εις τα διηθήματα να υπάρχει ένα ορισμένον ποσόν Mn. Το ποσόν τούτο είναι πάντοτε ολιγώτερον από το υπό των ανωτέρω εξισώσεων προβλεπόμενον. Εις τον κατωτέρω πίνακα αναγράφονται αι σχέσεις των ευρεθέντων (ως είπομεν εις το γενικόν μέρος) ποσών Mn προς εκείνα τα οποία έπρεπε να είναι κατά των (4).

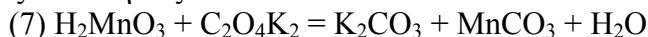
Πίναξ IV

Προσθεθέντα cm ³ KMnO ₄	Mn
8,0	1/5 περίπου
10,0	1/2 »
12,0	3/4 »
14,0	7,5/8 »
16,0	1

Ταύτα όμως μόνον φαινομενικώς αντιβαίνουν προς τα αντιδράσεις (4) και (5), διότι προέρχονται εκ σχηματισμού MnCO₃ αδιάλυτον, δι' επιδράσεως του K₂CO₃,



Οπότε ελαττούται μεν το εν διαλύσει Mn χωρίς όμως να βλάπτεται και το C₂O₄H₂. Και όταν μεν τα cm³ C₂O₄H₂ είναι ολίγον περισσότερα από 6,0, το K₂CO₃ είναι ακόμη πολύ, διότι υπερτερεί η (3) και ένεκα τούτου σχηματίζεται πολύ MnCO₃ πολύ βραδύτερον όμως κατά την εξίσωσιν:

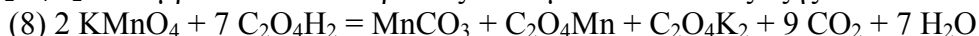


οπότε ως οξύ δρα το κατά την αντίδρασιν παραγόμενον CO₂. Ο πίναξ V δεικνύει τα απομένοντα ποσά C₂O₄H₂ μετά πολύωρον θέρμανσιν.

Πίναξ V

Προστεθέντα cm ³ C ₂ O ₄ H ₂	Απομένοντα cm ³ C ₂ O ₄ H ₂
8	0,4
10	1,5
12	2,75
14	4,0

Επομένως δια μακράς θερμάνσεως γίνεται τελεία αναγωγή των 10 cm³ KMnO₄ και από 14 cm³ μόνον C₂O₄H₂. Επειδή δε εις την περίπτωση αυτήν τα υπάρχοντα ποσά C₂O₄H₂ και KMnO₄ αντιστοιχούν εις αναλογίαν μορίων 2 KMnO₄ προς 7 C₂O₄H₂ αι συμβαίνουσαι αντιδράσεις θα συμπτύσσονται ως εξής:



Το αποβαλλόμενον ίζημα έπρεπε να είναι λευκόν, δηλαδή να αποτελείται από MnCO₃, αλλά κατά την μακράν θέρμανσιν υδρολύεται τούτο εν μέρει και γίνεται φαιόν (ίδε και Treadwell II σελ.).

Συμπέρασμα. Ως βλέπομεν εκ των προηγουμένων, η επίδρασις του οξαλικού οξέος επί υπερμαγγανικού καλίου ακολουθεί, κατά την απουσίαν άλλου οξέος, διαφόρους αντιδράσεις, εξαρτωμένας από τα αλληλεπιδρώντα ποσά και από τον χρόνον. Όταν εις 2 μόρια KMnO₄ αντιστοιχούν 3 C₂O₄H₂ ή ολιγότερα τότε λαμβάνει χώραν η αντίδρασις (2), και όλον το Mn αποβάλλεται ως H₂MnO₃. Εφ' όσον το οξαλικόν οξύ αυξάνει ελαττούται το αποβαλλόμενον H₂MnO₃ και όταν αντιστοιχούν 8 μόρια C₂O₄H₂ δεν αποβάλλεται ίζημα και λαμβάνει χώραν η αντίδρασις (5). Δια μακράς δε θερμάνσεως γίνεται πλήρης αναγωγή των 2 KMnO₄ και από 7 C₂O₄H₂ μόνον.

Όλαι αι ανωτέρω αντιδράσεις γίνονται αντιληπταί κυρίως εν θερμώ, εις συνήθη δε θερμοκρασίαν κατά γενομένας παρατηρήσεις βαίνουν βραδύτατα, απαιτούσαι πολλάς ημέρας.

Ιανουάριος 1917

[αντιγραφή από φωτοτυπία (από 9/12/1986) του χειρογράφου 12/2006 Θ.Τ.]