ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТНЫХ ПОРЯДКОВ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ ЭТАНОЛОМ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

П.А. Николайчук

npa@csu.ru

КГУ, Курган, Российская Федерация

Аннотация

Проведено спектрофотометрическое кинетическое исследование реакции восстановления перманганата калия избытком этанола в кислой, нейтральной и щелочной средах. Реакционные смеси приготовлены из растворов перманганата калия различных концентраций (0,0004, 0,001 и 0,002 М) и растворов серной кислоты (1, 3 и 10 %), воды или растворов гидроксида натрия (0,01, 0,04 и 0,1 М). Кинетические кривые записаны с использованием спектрофотометра при длине волны 525 (в кислой среде), 400 (в нейтральной среде) и 605 нм (в щелочной среде). Начальные скорости реакций определены по угловым коэффициентам начальных линейных участков кинетических кривых. С помощью дифференциального метода Вант-Гоффа найдены частные порядки реакции. Показано, что в кислой среде частный порядок реакции по перманганату калия близок к 1,5, а по ионам водорода — к 0,6. В нейтральной и щелочной средах реакция протекает с первым частным порядком по перманганату калия, а частный порядок реакции по гидроксидионам в щелочной среде близок к 0,8. Показано также, что эффективные константы скорости реакции в кислой и щелочной средах гораздо выше, чем в нейтральной среде

Ключевые слова

Перманганат калия, этанол, кинетика реакции, спектрофотометрическое измерение, кислая среда, нейтральная среда, частные порядки реакции, дифференциальный метод Вант-Гоффа

Поступила 19.09.2022 Принята 28.02.2023 © Автор(ы), 2023

Введение. Реакция восстановления перманганата калия одноатомными спиртами, в том числе этанолом, имеет большое научное и практическое значение. Перманганат калия активно используют в различных отраслях промышленности в качестве окислителя, а этанол — в качестве растворителя. Кроме того, окисление одноатомных летучих спиртов перманганатом калия является широко используемым методом их утилизации [1–3].

Эта реакция также может использоваться в аналитической химии для чувствительного определения следового количества этанола [4]. Поэтому кинетика реакции изучена неоднократно. Предполагалось в [5–7], что при восстановлении перманганата калия избытком этанола в кислых средах наблюдается первый частный порядок реакции по перманганату калия (что аналогично реакции перманганата калия с бензиловым спиртом [1]). Показано в [2, 3], что при проведении реакции со сравнимыми начальными концентрациями перманганата калия и этанола реакция удовлетворительно описывается кинетическим уравнением второго порядка с неравными начальными концентрациями реагентов. В указанных работах реакция исследована только в кислой среде, а частные порядки определены интегральные кинетические уравнения соответствующих порядков.

Цель работы — изучение кинетики реакции восстановления перманганата калия избытком этанола в кислых, нейтральных и щелочных средах, определение частных порядков реакции по перманганату калия и ионам водорода или гидроксид-ионам с использованием дифференциального метода Вант-Гоффа.

Экспериментальная часть. Реактивы и оборудование. Растворы перманганата калия и гидроксида натрия приготовлены из стандарт-титров производства ЗАО «Уралхиминвест», растворы серной кислоты — из концентрированного реагента квалификации «х.ч» производства АО «Экос-1». Для приготовления реакционных смесей использован спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья производства ООО «Риал». Для получения растворов использована стеклянная посуда второго класса точности производства ПАО «Химлаборприбор», для отбора компонентов реакционных смесей — одноканальные пипетки переменного объема производства Thermo Fisher Scientific. Растворитель — вода, прошедшая очистку с помощью системы Arium Pro UV производства Sartorius. Для контроля pH растворов применен анализатор жидкости SevenCompact S220-Kit с рН-метрическим датчиком InLab Expert Pro-ISM производства Mettler Toledo. Запись кинетических кривых выполнена с использованием спектрофотометра UV7 производства Mettler Toledo в кюветах из оптического стекла с длиной оптического пути 1 см.

Процедура. Приготовлены растворы перманганата калия (0,0004, 0,001 и 0,002 М), растворы серной кислоты (1, 3 и 10%) и растворы гидроксида натрия (0,01, 0,04 и 0,1 М). Для получения исходных смесей реагентов 10 мл раствора перманганата калия смешивали с 10 мл раствора серной кислоты, дистиллированной воды или раствора гидроксида

натрия, после чего измеряли рН раствора. В кювету из оптического стекла с длиной оптического пути 1 см помещали 0,5 мл 96%-ного раствора этанола, затем кювету устанавливали в кюветное отделение спектрофотометра и в нее пипеткой добавляли 2,5 мл приготовленной исходной смеси реагентов, одновременно с этим начиналась запись кинетической кривой. Абсорбируемости (оптические плотности) реакционных смесей записывали в течение 2 мин с интервалом 10 с на длине волны 400, 525 и 605 нм. Запись каждой кинетической кривой повторяли три раза. Всего в работе исследована 21 реакционная смесь (табл. 1).

Таблица 1 Исследуемые реакционные смеси

Номер смеси	c [KMnO ₄], M	Среда	рН смеси после добавления среды	
1	0,0004			
2	0,001	1 % H ₂ SO ₄	1,53	
3	0,002			
4	0,0004			
5	0,001	3 % H ₂ SO ₄	1,18	
6	0,002			
7	0,0004			
8	0,001	10 % H ₂ SO ₄	0,57	
9	0,002			
10	0,0004			
11	0,001	H_2O	6,79	
12	0,002			
13	0,0004			
14	0,001	0,01 M NaOH	11,76	
15	0,002			
16	0,0004			
17	0,001	0,04 M NaOH	12,17	
18	0,002			
19	0,0004			
20	0,001	0,1 M NaOH	12,69	
21	0,002			

Обработка результатов эксперимента. Согласно данным из [1, 6, 7], окисление одноатомных спиртов перманганатом калия при большом избытке спирта быстро завершается образованием соответствующих альдегидов, их дальнейшее окисление до карбоновых кислот протекает гораздо

медленнее. Экспериментально в [5] показано наличие ацетальдегида и отсутствие уксусной кислоты в реакционной смеси после 2 ч протекания реакции. В настоящей работе для исключения влияния ацетальдегида на кинетику восстановления перманганата калия этанолом реакция проводилась в большом избытке этанола.

Максимум поглощения раствора перманганата калия соответствует длине волны 525 нм ($\varepsilon = 2440 \pm 20~\text{п/(моль·см)}$), раствора манганата калия — 605 нм ($\varepsilon = 1600 \pm 10~\text{п/(моль·см)}$) [8], суспензия диоксида марганца поглощает излучение в широкой области спектра с максимумом при 390...400 нм и имеет значительное поглощение при 525 нм [9]. Поэтому при исследовании для определения начальной скорости реакции в кислой среде использовано уменьшение абсорбируемости раствора при 525 нм, в нейтральной среде — увеличение абсорбируемости раствора при 400 нм, а в щелочной среде — увеличение абсорбируемости раствора при 605 нм (предполагалось, что в начале реакции скорость образования манганата калия много выше скорости его распада).

Начальная скорость реакции определена как угловой коэффициент начального линейного участка кинетической кривой (зависимости абсорбируемости реакционной смеси при выбранной длине волны от времени, рис. 1). Принято допущение, что она пропорциональна исходным концентрациям реагентов в растворе. Предварительный анализ кинетических кривых показал, что линейность их начальных участков в исследуемом интервале концентраций перманганата калия соблюдается в течение первых 50–100 секунд реакции, поэтому время записи каждой кинетической кривой ограничено 2 мин.

Концентрации перманганата калия в реакционной смеси в начальный момент времени найдены из концентраций исходного раствора перманганата калия с учетом его разбавления сначала средой при приготовлении исходных смесей, затем этанолом непосредственно в кювете спектрофотометра. Концентрации ионов Н⁺ (для реакции в кислой среде) и ионов ОН⁻ (для реакции в щелочной среде) в реакционной среде в начальный момент времени определены из измеренных значений рН исходных смесей после добавления среды с учетом разбавления растворов в кювете спектрофотометра. Для определения частных порядков реакции по перманганату калия и ионам Н⁺ или ОН⁻ использован дифференциальный метод Вант-Гоффа.

Результаты и обсуждение. Несмотря на то, что реакция окисления воды перманганатом калия протекает самопроизвольно, ее скорость пренебрежимо мала (период полупревращения по перманганату калия со-

ставляет примерно 200 ч) [10], поэтому самопроизвольное разложение перманганата калия не влияет на кинетические кривые реакции его восстановления этанолом.

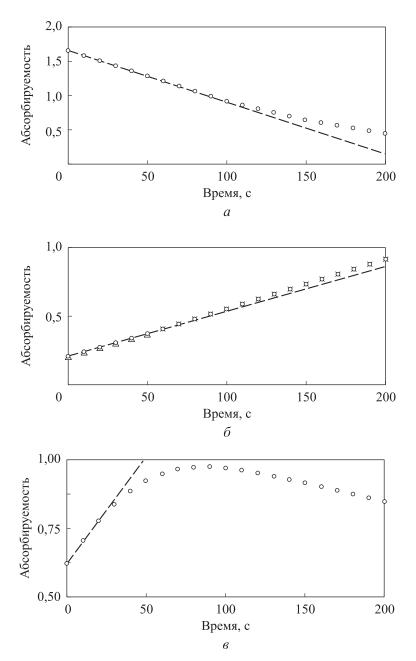


Рис. 1. Кинетические кривые реакции восстановления перманганата калия этанолом в кислой (a, λ = 525 нм), нейтральной (b, λ = 400 нм) и щелочной (b, λ = 605 нм) средах и определение начальных скоростей процесса по их начальным линейным участкам

Результаты измерений (начальные концентрации перманганата калия, ионов H^+ или OH^- и начальные скорости реакции) приведены в табл. 2. Согласно методу Вант-Гоффа, для реакции восстановления перманганата калия этанолом в кислой среде можно записать

$$\omega_0 = kc_0^{\alpha} \left(MnO_4^- \right) c_0^{\beta} \left(H^+ \right)$$

или в логарифмическом виде

$$\lg \omega_0 = \lg k + \alpha c_0 \left(MnO_4^- \right) + \beta c_0 \left(H^+ \right),$$

где ω_0 — начальная скорость реакции; k — эффективная константа скорости реакции; $c_0\left(\mathrm{MnO_4^-}\right)$, $c_0\left(\mathrm{H^+}\right)$ — начальные концентрации перманганат-ионов и ионов водорода в реакционной смеси; α , β — частные порядки реакции по перманганату и ионам водорода. Подстановка в это уравнение данных из табл. 2 для смесей № 1–9 дает переопределенную систему из девяти уравнений с тремя неизвестными ($\lg k$, α , β), которая затем может быть сведена к системе нормальных уравнений методами линейной алгебры и решена методом Крамера. В результате получены следующие значения частных порядков реакции: α = 1,39, β = 0,63, $\lg k$ = 2,58.

Таблица 2 Результаты экспериментов

Номер смеси	$-\lg \left[c_0 \left(\mathrm{KMnO_4}\right), \mathrm{M}\right]$	$-\lg\left[c_0\left(\mathrm{H}^{\scriptscriptstyle{+}}\right),\mathrm{M}\right]$	$-\lg \left[c_0\left(\mathrm{OH^-}\right),\mathrm{M}\right]$	$-\lg \left[\omega_0, c^{-1}\right]$		
Кислая среда						
1	3,778	1,609		3,679		
2	3,380			3,133		
3	3,079			2,714		
4	3,778	1,259	-	3,489		
5	3,380			2,949		
6	3,079			2,459		
7	3,778	0,649		3,065		
8	3,380			2,531		
9	3,079			2,133		
Нейтральная среда						
10	3,778			3,147		
11	3,380	-	-	2,751		
12	3,079			2,429		

Окончание табл. 2

Номер смеси	-lg [c ₀ (KMnO ₄), M]	-lg [c ₀ (H ⁺), M]	-lg [c₀ (OH⁻), M]	$-\lg \left[\omega_0, c^{-1}\right]$		
Щелочная среда						
13	3,778			3,336		
14	3,380		2,319	2,951		
15	3,079			2,626		
16	3,778			2,942		
17	3,380	_	1,909	2,574		
18	3,079			2,147		
19	3,778			2,584		
20	3,380		1,389	2,205		
21	3,079			1,840		

Восстановление марганца (VII) до марганца (II) в кислой среде протекает через несколько промежуточных соединений марганца (V) [11–13] и марганца (III) [14]. Кроме того, в кислой среде реализуются обратимые реакции гидролиза различных ионов марганца:

$$Mn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons MnOH^+ + H^+$$
 $Mn^{3+} + H_2O \rightleftharpoons MnOH^{2+} + H^+ [15],$
 $H_2MnO_4^- \rightleftharpoons MnO_4^{3-} + 2H^+ [11],$
 $MnO_3^+ + H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 2H^+ [16, 17].$

Сложный механизм с большим числом одновременно протекающих в растворе обратимых и последовательных реакций приводит к тому, что наблюдаемые частные порядки реакций как по перманганату, так и по ионам водорода имеют дробные значения. Экспериментальная кинетическая кривая для смеси № 9 (см. табл. 1) и расчетная кинетическая кривая, полученная с использованием экспериментально найденного значения эффективной константы скорости реакции k в предположении первого частного порядка реакции по ионам перманганата, приведены на рис. 2. Отклонения экспериментальной и расчетной кривых незначительны, что и позволило авторам работ [6, 7] использовать кинетическую модель с псевдопервым порядком реакции по ионам перманганата.

Для реакции в нейтральной среде можно записать:

$$\omega_0 = k' c_0^{\gamma} \left(\text{MnO}_4^- \right), \text{ lg } \omega_0 = \text{ lg } k' + \gamma c_0 \left(\text{MnO}_4^- \right),$$

где k' — эффективная константа скорости реакции; γ — частный порядок реакции по перманганату калия. По данным из табл. 2 для смесей

№ 10–12 методом наименьших квадратов получено уравнение линейной регрессии. Найдено значение частного порядка реакции $\gamma = 1,03 \pm 0,02$ и $\lg k' = 0,72 \pm 0,07$.

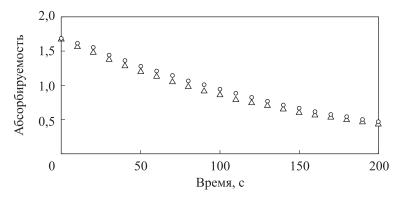


Рис. 2. Экспериментальная (∘) и расчетная (△) кинетические кривые реакции восстановления перманганата калия этанолом в кислой среде

По данным эксперимента можно предположить, что соединения марганца (V) в качестве промежуточных продуктов реакции в нейтральной среде не образуются, и реакция протекает в одну стадию, имеющую первый частный порядок по ионам перманганата. Однако значение эффективной константы скорости в нейтральной среде почти на два порядка ниже, чем в кислой, что показывает сильный каталитический эффектионов водорода на реакцию восстановления перманганата калия.

Для реакции в щелочной среде

$$\omega_0 = k'' c_0^{\delta} \left(MnO_4^- \right) c_0^{\varepsilon} \left(OH^- \right),$$

$$\lg \omega_0 = \lg k'' + \delta c_0 \left(MnO_4^- \right) + \varepsilon c_0 \left(OH^- \right),$$

где k'' — эффективная константа скорости реакции; $c_0(\mathrm{MnO_4^-})$, $c_0(\mathrm{OH^-})$ — начальные концентрации перманганат- и гидроксид-ионов; δ , ϵ — частные порядки реакции по перманганату калия и гидроксидионам. Подстановкой в это уравнение данных из табл. 2 для смесей № 13–21 получена переопределенная система из девяти уравнений с тремя неизвестными ($\lg k''$, δ , ϵ), которая затем сведена к системе нормальных уравнений методами линейной алгебры и решена методом Крамера. В результате определены значения частных порядков реакции δ = 1,07, ϵ = 0,81 и $\lg k''$ = 2,58.

В щелочной среде манганат-ион претерпевает несколько обратимых кислотно-основных и окислительно-восстановительных превращений [18]:

$$MnO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HMnO_4^{-} + OH^{-}$$

$$2HMnO_4^{-} \rightleftharpoons Mn_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons MnO_4^{-} + H_2MnO_4^{-}$$

$$H_2MnO_4^{-} + MnO_4^{2-} \rightleftharpoons MnO_4^{-} + H_2MnO_4^{2-}$$

$$H_2MnO_4^{2-} \rightleftharpoons MnO_2 + 2OH^{-}$$

Сложный механизм с большим числом одновременно протекающих в растворе обратимых и последовательных реакций приводит к тому, что наблюдаемый частный порядок реакции по гидроксид-ионам имеет дробное значение, хотя частный порядок реакции по перманганату близок к единице. Наблюдаемая эффективная константа скорости реакции по порядку сравнима с эффективной константой скорости реакции в кислой среде, и также гораздо выше эффективной константы скорости реакции в нейтральной среде, что тоже свидетельствует о каталитическом эффекте гидроксид-ионов на реакцию восстановления перманганата калия.

Выводы. Согласно результатам экспериментов, реакция восстановления перманганата калия этанолом в кислой среде протекает по сложному механизму. Частный порядок реакции по перманганату близок к 1,5, однако погрешность при линеаризации кинетических кривых уравнением с первым частным порядком по перманганату калия невелика. Частный порядок реакции по ионам водорода близок к 0,6. В нейтральной среде реакция протекает с первым частным порядком по перманганату, в щелочной — по сложному механизму, в котором частный порядок реакции по гидроксид-ионам в щелочной среде близок к 0,8, однако частный порядок по перманганату близок к единице.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Banerji K.K., Nath P. Kinetics of the oxidation of benzyl alcohol by acid permanganate. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1969, vol. 42, iss. 7, pp. 2038–2040.
- DOI: https://doi.org/10.1246/bcsj.42.2038
- [2] Mahmoodlu M.G., Hartog N., Hassanizadeh S.M., et al. Oxidation of volatile organic vapours in air by solid potassium permanganate. *Chemosphere*, 2013, vol. 91, iss. 11, pp. 1534–1538. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.035
- [3] Mahmoodlu M.G., Hassanizadeh S.M., Hartog N. Evaluation of the kinetic oxidation of aqueous volatile organic compounds by permanganate. *Sci. Total Environ.*, 2014, vol. 485-486, pp. 755–763. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.066
- [4] Montalvo S.I., Ingle Jr J.D. Chemiluminescence during the oxidation of alcohols by permanganate: application to the determination of ethanol in gin. *Talanta*, 1993, vol. 40, iss. 2, pp. 167–172. DOI: https://doi.org/10.1016/0039-9140(93)80317-K

- [5] Sen P.K., Samaddar P.R., Das K. Reductivity of methanol and ethanol towards permanganate in absence and presence of Tween-20 in perchloric acid medium. Mechanism of the oxidation processes. *Transition Met. Chem.*, 2005, vol. 30, no. 3, pp. 261–267. DOI: https://doi.org/10.1007/s11243-004-6965-4
- [6] Sen Gupta K.K., Adhikari M., Gupta S.S. Kinetics of oxidation of ethanol by potassium permanganate in perchloric acid medium. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1989, vol. 38, no. 2, pp. 313–318. DOI: https://doi.org/10.1007/BF02062124
- [7] Barter R.M., Littler J.S. Hydride ion transfer in oxidations of alcohols and ethers. *J. Chem. Soc. B*, 1967, pp. 205–210. DOI: https://doi.org/10.1039/J29670000205
- [8] den Boef G., van der Beek H.J., Braaf T. Absorption spectra in the visible and UV region of potassium permanganate and potassium manganate in solution and their application to the analysis of mixtures of these compounds. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 1958, vol. 77, no. 11, pp. 1064–1070. DOI: https://doi.org/10.1002/recl.19580771110
- [9] Li W., Cui X., Zeng R., et al. Performance modulation of α -MnO₂ nanowires by crystal facet engineering. *Sci. Rep.*, 2015, vol. 5, art. 8987.

DOI: https://doi.org/10.1038/srep08987

- [10] Heckner K.-H., Landsberg R. Zur Kinetik des Sauerstoffaustauschs der Oxyanionen des Mangans mit dem Wasser I: Die Kinetik des Sauerstoffauschs zwischen Permanganat und Wasser. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, vol. 29, iss. 2, pp. 413–422 (in German). DOI: https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80045-9
- [11] Lee M.S. Analysis of oxidation-reduction equilibria in aqueous solution through Frost diagram. *J.KIRR*, 2017, vol. 26, no. 4, pp. 3–8 (in Korean).

DOI: https://doi.org/10.7844/kirr.2017.26.4.3

- [12] Webster A.H., Halpern J. Kinetics of the reduction of permanganate in aqueous solution by molecular hydrogen. *Trans. Faraday Soc.*, 1957, vol. 53, pp. 51–60.
- DOI: https://doi.org/10.1039/TF9575300051
- [13] Noda L.K., Ribeiro M.C.C., Gonçalves N.S., et al. Electronic transitions of the manganate(V) ion in aqueous solution: a resonance Raman study. *J. Raman Spectrosc.*, 1999, vol. 30, iss. 8, pp. 697–704.

DOI: https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199908)30:8<697::AID-JRS435>3.0. CO;2-U

- [14] Diebler H., Sutin N. The kinetics of some oxidation-reduction reactions involving Manganese (III). *J. Phys. Chem.*, 1964, vol. 68, iss. 1, pp. 174–180.
- DOI: https://doi.org/10.1021/j100783a029
- [15] Baes Jr C.F., Mesmer R.E. The hydrolysis of cations. Wiley, 1976.
- [16] Royer D.J. Evidence for the existence of the permanganyl ion in sulphuric acid solutions of potassium permanganate. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, vol. 17, iss. 1-2, pp. 159–167. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80202-9
- [17] Lobachev V.L., Rudakov E.S., Zaichuk E.V. Kinetics, kinetic isotope effects, and substrate selectivity of alkylbenzene oxidation in aqueous permanganate solutions. VI. Reaction with MnO_3^+ . *Kinet. Catal.*, 1997, vol. 38, no. 6, pp. 754–761.

[18] Heckner K.-H., Landsberg R. Zur Kinetik des Sauerstoffaustauschs der Oxyanionen des Mangans mit dem Wasser — II: Die Kinetik des Sauerstoffauschs zwischen Manganat (VI) und Wasser. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, vol. 29, iss. 2, pp. 423–430 (in German). DOI: https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80046-0

Николайчук Павел Анатольевич — д-р естеств. наук (Германия), младший научный сотрудник лаборатории «Перспективные материалы для индустрии и биомедицины» КГУ (Российская Федерация, 640020, Курган, ул. Советская, д. 63, стр. 4).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Николайчук П.А. Определение частных порядков реакции восстановления перманганата калия этанолом в различных средах. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки, 2023, № 3 (108), с. 118–130. DOI: https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-3-118-130

DETERMINATION OF PARTIAL REACTION ORDERS OF THE REDUCTION OF POTASSIUM PERMANGANATE BY ETHANOL IN VARIOUS ENVIRONMENTS

P.A. Nikolaychuk

npa@csu.ru

Kurgan State University, Kurgan, Russian Federation

Abstract

A spectrophotometric kinetic study of the reaction of the potassium permanganate reduction by excess ethanol in acidic, neutral and alkaline environments was performed. The reaction mixtures were prepared from the solutions of potassium permanganate of different concentrations (0.0004, 0.001 and 0.002 M) and either the solutions of sulphuric acid (1, 3 and 10 %), water, or the solutions of sodium hydroxide (0.01, 0.04 and 0.1 M). The kinetic curves were recorded with the spectrophotometer at the wavelengths of 525 nm (in acidic environment), 400 nm (in neutral environment) and 605 nm (in alkaline environment). The initial reaction rates were determined from the slopes of the initial linear parts of the kinetic curves. Using the differential van't Hoff method, the partial reaction orders were determined. It was shown that in the acidic environment the partial reaction order with respect to permanganate is close to 1.5, and that with respect to hydrogen ions is close to 0.6. In the neutral and alkaline environments the reaction obeys the first partial order with respect

Keywords

Potassium permanganate, ethanol, reaction kinetics, spectrophotometric measurement, acidic medium, neutral medium, alkaline medium, partial reaction orders, Van't Hoff differential method to permanganate, and the partial order of the reaction in alkaline environments with respect to hydroxyl-ions is close to 0.8. It was also shown that the effective rate constants of the reaction in acidic and alkaline environments are significantly higher than that in neutral environment

Received 19.09.2022 Accepted 28.02.2023 © Author(s), 2023

REFERENCES

- [1] Banerji K.K., Nath P. Kinetics of the oxidation of benzyl alcohol by acid permanganate. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1969, vol. 42, iss. 7, pp. 2038–2040. DOI: https://doi.org/10.1246/bcsj.42.2038
- [2] Mahmoodlu M.G., Hartog N., Hassanizadeh S.M., et al. Oxidation of volatile organic vapours in air by solid potassium permanganate. *Chemosphere*, 2013, vol. 91, iss. 11, pp. 1534–1538. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.035
- [3] Mahmoodlu M.G., Hassanizadeh S.M., Hartog N. Evaluation of the kinetic oxidation of aqueous volatile organic compounds by permanganate. *Sci. Total Environ.*, 2014, vol. 485-486, pp. 755–763. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.066
- [4] Montalvo S.I., Ingle Jr J.D. Chemiluminescence during the oxidation of alcohols by permanganate: application to the determination of ethanol in gin. *Talanta*, 1993, vol. 40, iss. 2, pp. 167–172. DOI: https://doi.org/10.1016/0039-9140(93)80317-K
- [5] Sen P.K., Samaddar P.R., Das K. Reductivity of methanol and ethanol towards permanganate in absence and presence of Tween-20 in perchloric acid medium. Mechanism of the oxidation processes. *Transition Met. Chem.*, 2005, vol. 30, no. 3, pp. 261–267. DOI: https://doi.org/10.1007/s11243-004-6965-4
- [6] Sen Gupta K.K., Adhikari M., Gupta S.S. Kinetics of oxidation of ethanol by potassium permanganate in perchloric acid medium. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1989, vol. 38, no. 2, pp. 313–318. DOI: https://doi.org/10.1007/BF02062124
- [7] Barter R.M., Littler J.S. Hydride ion transfer in oxidations of alcohols and ethers. *J. Chem. Soc. B*, 1967, pp. 205–210. DOI: https://doi.org/10.1039/J29670000205
- [8] den Boef G., van der Beek H.J., Braaf T. Absorption spectra in the visible and UV region of potassium permanganate and potassium manganate in solution and their application to the analysis of mixtures of these compounds. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 1958, vol. 77, no. 11, pp. 1064–1070. DOI: https://doi.org/10.1002/recl.19580771110
- [9] Li W., Cui X., Zeng R., et al. Performance modulation of α -MnO₂ nanowires by crystal facet engineering. *Sci. Rep.*, 2015, vol. 5, art. 8987.
- DOI: https://doi.org/10.1038/srep08987
- [10] Heckner K.-H., Landsberg R. Zur Kinetik des Sauerstoffaustauschs der Oxyanionen des Mangans mit dem Wasser I: Die Kinetik des Sauerstoffauschs zwischen Permanganat und Wasser. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, vol. 29, iss. 2, pp. 413–422 (in German). DOI: https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80045-9

[11] Lee M.S. Analysis of oxidation-reduction equilibria in aqueous solution through Frost diagram. *J.KIRR*, 2017, vol. 26, no. 4, pp. 3–8 (in Korean).

DOI: https://doi.org/10.7844/kirr.2017.26.4.3

[12] Webster A.H., Halpern J. Kinetics of the reduction of permanganate in aqueous solution by molecular hydrogen. *Trans. Faraday Soc.*, 1957, vol. 53, pp. 51–60. DOI: https://doi.org/10.1039/TF9575300051

[13] Noda L.K., Ribeiro M.C.C., Gonçalves N.S., et al. Electronic transitions of the manganate(V) ion in aqueous solution: a resonance Raman study. *J. Raman Spectrosc.*, 1999, vol. 30, iss. 8, pp. 697–704.

DOI: https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199908)30:8<697::AID-JRS435>3.0. CO;2-U

[14] Diebler H., Sutin N. The kinetics of some oxidation-reduction reactions involving Manganese (III). *J. Phys. Chem.*, 1964, vol. 68, iss. 1, pp. 174–180. DOI: https://doi.org/10.1021/j100783a029

- [15] Baes Jr C.F., Mesmer R.E. The hydrolysis of cations. Wiley, 1976.
- [16] Royer D.J. Evidence for the existence of the permanganyl ion in sulphuric acid solutions of potassium permanganate. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, vol. 17, iss. 1-2, pp. 159–167. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80202-9
- [17] Lobachev V.L., Rudakov E.S., Zaichuk E.V. Kinetics, kinetic isotope effects, and substrate selectivity of alkylbenzene oxidation in aqueous permanganate solutions. VI. Reaction with MnO₃⁺. *Kinet. Catal.*, 1997, vol. 38, no. 6, pp. 754–761.
- [18] Heckner K.-H., Landsberg R. Zur Kinetik des Sauerstoffaustauschs der Oxyanionen des Mangans mit dem Wasser II: Die Kinetik des Sauerstoffauschs zwischen Manganat (VI) und Wasser. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, vol. 29, iss. 2, pp. 423–430 (in German). DOI: https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80046-0

Nikolaychuk P.A. — Dr. Sc. (rerum naturalium) (Germany), Junior Researcher, Laboratory of Advanced Materials for Industry and Biomedicine, Kurgan State University (Sovetskaya ul. 63, str. 4, Kurgan, 640020 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Nikolaychuk P.A. Determination of partial reaction orders of the reduction of potassium permanganate by ethanol in various environments. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 3 (108), pp. 118–130 (in Russ.). DOI: https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-3-118-130