

Скорость окисления оксикислот жирного ряда перманганатом калия.

В настоящей работе для исследования были взяты следующие десять оксикислот и одна кетокислота:

$\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COOH}$; $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$; $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$;
 $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$; $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$; $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$;
 $\text{COOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$ (d); $\text{COOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$ (d + l);
 $\text{COOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$ (слизевая);
 $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$; $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.

|
COOH

Перед опытами твердые соединения подвергались очистке кристаллизацией; в жидких определялось действительное содержание кислоты титрованием.

Изучаемое вещество и окислитель брались в эквимолекулярных отношениях. Концентрация того и другого чаще всего была—0,03 моля на литр. При слишком большой скорости реакции (большей частью в в кислом растворе) концентрацию уменьшали до 0,003 м/л. Некоторые соединения окислены при двух концентрациях. Кроме опытов со свободными кислотами, т. е. в кислой среде, исследование проведено также при нейтральных растворах (кислоты были нейтрализованы едким натром) и в щелочной среде с прибавлением еще одной молекулы NaOH*). Температура была 17—19°. Для измерения скорости реакции пробы растворов оттитровывались гипосульфитом.

Результаты опытов выражены в таблицах 1—45, где приведены в % количества активного кислорода, истраченного за определенные промежутки времени.

Окисление в кислой среде.

1. Гликолевая кислота. Конц. 0,003 м/л.

Продолжит. опыта	15 м.	30 м.	60 м.	90 м.	120 м.	180 м.		
% истрачен. окислит.	—	0,88	2,30	4,07	8,32	21,24		
Продолжит. опыта	210 м.	225 м.	240 м.	255 м.	270 м.	300 м.	330 м.	1488 м.
% истрачен. окислит.	30,97	35,93	40,00	44,80	47,79	51,86	53,98	61,06

*) Слизевая кислота исследована только в нейтральном и щелочном растворе, так как в свободном виде она почти не растворяется в воде.

2. Молочная кислота. Конц. 0,003.

Время в мин.	5	15	20	30	40	45	50	60
%	—	3,48	5,05	9,91	17,91	21,75	25,22	33,05
Время в мин.	65	75	90	105	120	150	190	210
%	36,00	42,26	46,96	50,44	52,87	55,65	58,26	59,13

3. α -оксимасляная кислота. Конц. 0,003.

Время в мин.	10	20	30	40	50	60
%	2,16	6,48	15,31	24,32	33,33	40,18
Время в мин.	70	80	90	120	180	
%	43,42	46,85	48,47	52,43	55,31	

4. β -оксимасляная кислота. Конц. 0,003.

Время в мин.	1	3	5	7	10	20
%	25,22	29,37	33,33	34,23	36,40	41,98
Время в мин.	30	40	60	90	120	180
%	45,94	49,50	53,15	55,85	58,20	61,08

5. Яблочная кислота. Конц. 0,003.

Время в мин.	5	10	12	15	17	20
%	1,45	8,18	13,27	23,27	31,27	38,82
Время в мин.	25	30	35	40	60	80
%	44,44	50,00	54,44	58,02	60,73	63,63

6. d-Винная кислота. Конц. 0,003.

Время в мин.	10	20	25	30	33	35
%	0,89	1,77	3,54	8,50	15,93	24,43
Время в мин.	38	40	43	48	57	
%	46,55	59,65	67,25	71,68	74,87	

7. **Виноградная кислота. Конц. 0,003.**

Время в мин.	10	20	30	35	40
%	—	1,79	13,26	27,06	45,88
Время в мин.	43	45	50	63	90
%	58,78	64,87	69,17	71,35	74,55

8. **Лимонная кислота. Конц. 0,003.**

Время в мин.	15	25	28	30	32	36	38	40	54
%	2,82	5,46	9,33	12,32	19,89	47,71	62,66	66,41	84,16

9. **Гликолевая кислота. Конц. 0,03.**

Время в мин.	5	7	10	15	20	25
%	2,42	5,37	9,16	21,00	40,68	56,19

10. **Молочная кислота. Конц. 0,03.**

Время в мин.	1	4	7	10	15
%	0,37	21,11	43,46	49,38	53,33

11. **α -оксимасляная кислота. Конц. 0,03.**

Время в мин.	3	5	10	15
%	20,70	28,31	38,89	48,35

12. **β -оксимасляная кислота. Конц. 0,03.**

Время в мин.	1	3	7	10	13	60
%	31,55	45,66	58,31	60,80	63,24	64,31

13. **α -оксиизомаляная кислота. Конц. 0,03.**

Время в час.	1,5	3	3,5	4	4,5	14,25	
%	0,61	11,73	15,90	19,32	21,40	24,45	
Время в час.	42,5	118	183	336,5	496,5	574,5	954
%	27,87	30,93	32,15	35,82	38,88	41,93	50,49

14. **Яблочная кислота. Конц. 0,03.**

Время в мин.	2,5	5	8	10	15
%	19,14	43,83	59,99	61,97	66,00

15. Винная кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	2	5	8	11
%	3,08	10,04	38,75	68,87

16. Виноградная кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	2,5	5	10	15	60
%	3,16	15,44	69,71	71,62	74,63

17. Лимонная кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	3	5	7	10
%	6,01	11,17	30,21	59,32

18. Левулиновая кислота. Конц. 0,03.

Время в час.	20 м.	1	3	5	17	47
%	—	1,48	2,34	3,46	8,87	22,41
Время в час.	75	122,5	146	188	264	
%	31,50	34,83	49,51	60,60	64,16	

Окисление в нейтральном растворе.

19. Гликолевая кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	10	30	50	60	90	120	248
%	7,59	20,27	25,86	28,52	36,63	44,58	52,91

20. Молочная кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	1	6	11	15	20	30	40
%	3,70	11,11	15,68	17,28	19,75	24,70	29,63
Время в мин.	50	60	70	80	168	185	210
%	35,19	40,00	43,83	46,91	61,73	65,20	68,52

21. α -оксимасляная кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	40 с.	3	5	10	20	30	60
%	4,55	10,35	11,58	14,41	17,11	20,08	27,59

21. α -оксимасляная кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	90	120	180	240	360	420	480
%	32,27	36,45	43,35	48,28	55,67	59,61	63,05

22. β -оксимасляная кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	40 с.	4	8	12	35	60
%	18,81	26,37	28,94	29,58	34,73	35,70

Время в мин.	90	120	350	480	650	1450
%	37,03	39,38	45,50	48,81	53,05	61,73

23. α -оксиизомасляная кислота. Конц. 0,03.

Время в час.	117	648	1025,5
%	—	2,44	4,33

24. Яблочная кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	40 с.	5	20	30	60	90	100
%	0,49	4,94	12,10	17,28	27,90	36,05	38,27

Время в мин.	120	150	180	210	240	1410
%	42,59	47,90	52,96	56,42	59,75	67,90

25. Винная кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	10	20	30	40	50
%	3,68	13,40	23,90	32,08	40,96

Время в мин.	60	70	90	120	300
%	48,50	54,04	62,00	62,87	65,93

26. Виноградная кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	10	20	30	40	50
%	4,96	14,89	24,89	36,15	43,65

Время в мин.	60	120	180	480	1440
%	50,96	62,23	64,45	65,91	68,52

27. Слизовая кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	10	12	15	20	25
%	10,23	15,50	28,34	42,98	52,10

28. Слизовая кислота. Конц. 0,003.

Время в мин.	10	30	45	60	75
%	0,35	5,96	13,68	21,05	33,33

Время в мин.	90	100	110	120	150
%	46,50	55,61	62,63	66,00	66,32

29. Лимонная кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	5	10	15	30	60	120
%	6,48	23,53	37,43	53,00	64,49	65,44

30. Лимонная кислота. Конц. 0,003.

Время в мин.	5	15	20	30	35	40
%	—	6,66	12,00	22,63	28,25	33,68

Время в мин.	50	60	70	80	90	120
%	43,86	51,23	57,02	60,53	61,75	63,16

31. Левулиновая кислота. Конц. 0,03.

Время в час.	1	2	3	20	33,5	60
%	—	0,61	0,86	8,25	12,54	20,32

Время в час.	72,5	92	137,5	165	190,5	239
%	23,64	29,56	38,92	46,80	52,22	58,13

Окисление в щелочном растворе.

32. Гликолевая кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	1	10	22	30	50	60
%	1,47	10,98	17,56	22,26	31,02	34,56

Время в мин.	90	120	150	240	270	1650
%	43,26	47,12	50,26	54,83	56,15	62,05

33. Молочная кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	5	10	15	20	25	30	35	40	50
%	8,64	17,65	27,16	37,03	45,80	52,72	56,18	58,27	59,26

34. α -оксимасляная кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	3	5	10	15	20	30
%	4,18	6,16	10,35	14,04	17,86	27,95

Время в мин.	40	45	50	60	75	85	120
%	39,04	43,72	48,28	53,20	59,36	60,60	61,09

35. β -оксимасляная кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	1	4	13	19	32	60
%	25,22	38,60	48,90	54,05	58,60	65,66

36. β -оксимасляная кислота. Конц. 0,015.

Время в мин.	40 с.	3	5	7	10	12
%	19,95	23,40	27,34	[29,55	[32,51	34,12

Время в мин.	20	42	53	60	90
%	36,82	40,89	42,98	43,35	48,89

37. α -оксиизомасляная кислота. Конц. 0,03.

Время в час.	105	5617
%	—	3,94

38. Яблочная кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	5	18	30	45	60	90
%	2,23	6,79	10,12	14,81	19,75	28,27

Время в мин.	120	150	180	240	300	360
%	35,68	41,36	46,17	51,85	55,56	57,04

39. Винная кислота. Конц. 0,03.

Время в час.	10 м.	1	2	3	4	4,5
%	0,81	5,67	10,76	17,69	26,97	32,87
Время в час.	5	5,5	6	7	29	30
%	37,44	42,37	46,87	54,90	65,22	65,36

40. Виноградная кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	10	30	60	120	130	180	210
%	0,83	1,93	5,77	12,79	17,39	22,25	27,29
Время в мин.	240	270	300	330	390	450	4800
%	32,82	37,13	41,61	46,12	54,91	58,61	65,27

41. Слизевая кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	40 с.	6	9	60
%	1,67	57,15	68,35	71,92

42. Слизевая кислота. Конц. 0,003.

Время в мин.	5	15	30	60	120	150
%	—	1,23	3,51	6,66	12,28	15,80
Время в мин.	180	300	360	420	540	1770
%	19,30	30,35	34,21	37,37	44,40	58,81

43. Лимонная кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	15	30	60	75	90
%	2,92	6,25	13,82	22,07	30,96
Время в мин.	105	120	150	180	270
%	41,03	48,01	55,15	60,59	62,13

44. Левулиновая кислота. Конц. 0,03.

Время в мин.	1	5	10
%	13,79	45,20	58,74

45. Левулиновая кислота. Конц. 0,003.

Время в мин. . .	5	10	30	40	60	90	120
%	1,70	3,39	8,48	10,85	15,25	20,34	25,43
Время в мин. . .	150	180	210	240	300	390	1230
%	29,66	33,90	36,44	38,99	44,07	47,80	59,32

Вычисление констант скорости не дало удовлетворительного результата. Поэтому сравнение окисляемости изучаемых соединений было проведено по промежуткам времени, в течение которых тратится одинаковый процент окислителя*). Вычисленные таким образом величины средней относительной скорости реакции приведены в таблице 46. За единицу принята скорость окисления левулиновой кислоты в нейтральной среде. Таблица 47 содержит числа относительной окисляемости различных кислот при одинаковых условиях; здесь за единицу везде принята скорость окисления простейшей оксикислоты—гликолевой. В таблице 48 сопоставлены величины окисляемости каждой кислоты в кислой, щелочной и нейтральной среде; единица во всех случаях—наименьшая величина. Таблица 49 дает отношения скоростей реакции при разных концентрациях.

46. Таблица средних относительных скоростей реакции.

ОКИСЛЯЕМЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	Среда	Конц. в молях на литр	Средняя относит. скорость реакции
$\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COOH}$	Кисл.	0,03	296
"	"	0,003	20,6
"	Нейтр.	0,03	105
"	Щел.	0,03	138
$\text{CH}_3\text{CHON}\cdot\text{COOH}$	Кисл.	0,03	871
"	"	0,003	77,8
"	Нейтр.	0,03	257
"	Щел.	0,03	330
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHON}\cdot\text{COOH}$	Кисл.	0,03	894
"	"	0,003	94
"	Нейтр.	0,03	229
"	Щел.	0,03	180

*) При этом принят во внимание только ход реакции до 45%, так как дальше для большинства кислот окисление очень замедляется, что сглаживает разницу.

ОКИСЛЯЕМЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	Среда	Конц. в молях на литр	Средняя относит. скорость реакции
$\text{CH}_3 \cdot \text{CHON} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	Кисл.	0,03	3640
"	"	0,003	824
"	Нейтр.	0,03	183
"	Щел.	0,03	1983
"	"	0,015	369
$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CON} \cdot \text{COOH}$	Кисл.	0,03	6,2
"	Нейтр.	0,03	0,013
"	Щел.	0,03	0,0023
$\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHON} \cdot \text{COOH}$	Кисл.	0,03	1325
"	"	0,003	242
"	Нейтр.	0,03	102
"	Щел.	0,03	58
$\text{COOH} \cdot \text{CHON} \cdot \text{CHON} \cdot \text{COOH}$ (d)	Кисл.	0,03	565
"	"	0,003	114
"	Нейтр.	0,03	125
"	Щел.	0,03	19,2
$\text{COOH} \cdot \text{CHON} \cdot \text{CHON} \cdot \text{COOH}$ (d+1)	Кисл.	0,03	627
"	"	0,003	115
"	Нейтр.	0,03	134
"	Щел.	0,03	21
$\text{COOH} \cdot (\text{CHON})_4 \text{COOH}$ (слизевая)	Нейтр.	0,03	264
"	"	0,003	62
"	Щел.	0,03	2765
"	"	0,003	18,0
$\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{COOH}}{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \text{COOH}$	Кисл.	0,03	598
"	"	0,003	122
"	Нейтр.	0,03	335
"	"	0,003	122
"	Щел.	0,03	52,5
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{COOH}$	Кисл.	0,03	1,5
"	Нейтр.	0,03	1
"	Щел.	0,03	2170
"	"	0,003	40,7

47. Относительная окисляемость в одинаковых условиях.

ОКИСЛЯЕМЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	Кисл. среда конц.		Нейтр. среда конц.		Щелоч. среда конц.	
	0,03	0,003	0,03	0,003	0,03	0,003
$\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COOH}$	1	1	1	(1)	1	(1)
$\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$	3,0	3,8	2,5	—	2,4	—
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$	3,1	4,6	2,2	—	1,3	—
$\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$	13	41	1,7	—	14,4	—
$(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COH}\cdot\text{COOH}$	0,022	—	$1,3\cdot 10^{-4}$	—	$1,7\cdot 10^{-5}$	—
$\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$	—	—	0,98	—	0,42	—
$\text{COOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$ (d)	2,0	5,6	1,2	—	0,14	—
„ (d+1)	2,16	5,6	1,3	—	0,15	—
Слизевая к-та	—	—	2,5	(7,9)	20	(8,2)
Лимонная к-та	1,1	—	3,2	(3,2)	0,38	—
$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$	0,0051	—	0,096	—	24	(24)

48. Окисляемость оксикислот в зависимости от реакции среды.

ОКИСЛЕН. СОЕДИНЕНИЙ	Конц.	Отношен. скор. реакции		
		Кислот.	Нейтр.	Щел.
$\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COOH}$	0,03	2,8	1	1,3
$\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$	0,03	3,4	1	1,3
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$	0,03	3,9	1	—
„	0,003	1	—	1,9
$\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$	0,03	20	1	14
$(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COH}\cdot\text{COOH}$	0,03	2700	5,6	1

ОКИСЛЕН. СОЕДИНЕНИЙ	Конц.	Отношен. скор. реакции		
		Кислот.	Нейтр.	Щел.
COOH.CH ₂ .CHON.COON	0,03	23	1,8	1
COOH.CHON.CHON.COON (d)	0,03	29	6,5	1
COOH.CHON.CHON.COON (d+1)	0,03	29	6,4	1
Слизевая кислота	0,03	—	1	10,4
" "	0,003	—	3,4	1
Лимонная кислота	0,03	11	6,4	1
" "	0,003	1	1	—
CH ₃ .CO.CH ₂ .CH ₂ .COON	0,03	1,5	1	2170

49. Влияние концентрац. реагирующих компонентов.

ОКИСЛЯЕМЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	Среда	Концентрация	Отношен. скоростей реакции
CH ₂ OH.COON	Кисл.	0,03 : 0,003	14
CH ₃ .CHON.COON	"	0,03 : 0,003	11
CH ₃ .CH ₂ .CHON.COON	"	0,03 : 0,003	9,5
CH ₃ .CHON.CH ₂ .COON	"	0,03 : 0,003	4,4
" "	Щел.	0,03 : 0,015	5,4
COOH.CH ₂ .CHON.COON	Кисл.	0,03 : 0,003	5,5
COOH.CHON.CHON.COON (d)	"	0,03 : 0,003	5,0
COOH.CHON.CHON.COON (d+1)	"	0,03 : 0,003	5,5
Слизевая кислота	Нейтр.	0,03 : 0,003	4,3
" "	Щел.	0,03 : 0,003	154
Лимонная кислота	Кисл.	0,03 : 0,003	4,9
" "	Нейтр.	0,03 : 0,003	2,8
CH ₃ .CO.CH ₂ .CH ₂ .COON	Щел.	0,03 : 0,003	53

В ы в о д ы:

Из результатов наших опытов пока можно сделать следующие выводы:

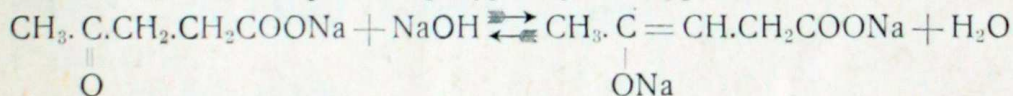
1) Ход окисления перманганатом исследованных кислот не может быть выражен уравнением бимолекулярной реакции. Большей частью окисление по мере хода процесса ускорялось. Это вообще бывает с перманганатом*), но здесь проявляется особенно ярко. Ускорение наиболее резко выражено при опытах в кислотной среде и у многоосновных кислот.

Так винная кислота за 20 минут раскислила KMnO_4 на 1,77%; за 30 м.—8,50%; 40 м.—59,65%. Лимонная кислота: 15 м.—2,82%; 30 м. 12,32%; 32 м.—19,89%; 36 м.—47,71%; 38 м.—62,66%. Возможно, что здесь имеет значение и константа электролитической диссоциации (может быть, концентрация водородных ионов в растворе); последние две кислоты, как раз наиболее диссоциированы; слабые кислоты—

β -оксимасляная и левулиновая показывают более равномерный ход реакции.

Зависимость скорости от концентрации реагирующих компонентов так-же довольно сложна, что видно хотя-бы из большой разницы в отношении скоростей при концентрациях—0,03 и 0,003. Эта разница колебалась от 2,8 (лимонная кислота в нейтральном растворе) до 53 и 154 (левулиновая и слизевая кислоты в щелочной среде).

2) Почти все взятые нами оксикислоты быстрее окисляются в кислой среде. Минимум скорости у некоторых (большей частью одноосновных монооксикислот) наблюдается при реакции в нейтральной среде, у других—при щелочном растворе. Кетокислота—левулиновая чрезвычайно быстро окисляется в присутствии щелочи, что может обуславливаться тавтомерной перегруппировкой:



В кислой среде эта кислота, напротив, реагирует очень медленно (медленнее даже оксиизомасляной).

3) Из оксикислот медленнее всех окисляется α -оксиизомасляная (с третичным радикалом), значительно быстрее другая β -оксимасляная.

У остальных разница не велика: в кислом растворе отношения колеблются от 1 до 5,6; в нейтральном—от 1 до 3,2; в щелочном от—0,14 до 2,4 (кроме еще слизевой кислоты).

В щелочном растворе многоосновные кислоты окислялись вообще (кроме слизевой) медленнее одноосновных.

4) Оптическая изомерия не оказывает влияния на скорость окисления (винная и виноградная кислоты).

5) Сравнивая, на имеющихся немногочисленных примерах, полиспиртокислоты с многоатомными спиртами**), мы видим, что прибавление двух карбоксильных групп (к углеродной цепи спирта (этиленгликоль и винная кислота) не оказывает большого влияния на окисляемость; замена двух спиртовых групп карбоксилатами (эритрит и винная кислота) очень замедляют реакцию с KMnO_4 .

*) Каталистическое влияние продуктов раскисления.

**) Б. В. Тронов и М. П. Синявин „Скорость окисления многоатомных спиртов перманганатом калия“.