

Скорость окисления многоатомных спиртов перманганатом калия.

В одной из предыдущих работ*) по окислению органических соединений было изучено действие KMnO_4 на большой ряд спиртов, главным образом одноатомных. Измерялась скорость реакции в нейтральной и частью в щелочной среде. Со спиртами многоатомными ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, пинакон, эритрит, адонит, маннит) было поставлено лишь немного опытов, притом исключительно в нейтральном растворе.

В настоящей работе затронуты большее число спиртов; изучена реакция не только в нейтральной, но и в щелочной среде, иногда еще при разных температурах и концентрациях, что особенно необходимо было ввиду очень большой разницы в окисляемости между некоторыми соединениями.

Взяты были следующие многоатомные спирты:

1. $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2\text{OH}$.
2. $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{OH}$.
3. $(\text{CH}_3)_2\text{COH}.\text{COH}(\text{CH}_3)_2$.
4. $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{OH}$.
5. $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{OH}$ (эритрит).
6. $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$.
7. $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{CHOH}-\text{CHOH} \\ \text{CHOH}-\text{CHOH} \end{cases} \text{CHOH}$ (кверцит).
8. $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{OH}$ (маннит).
9. $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{OH}$ (сорбит).
10. $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{OH}$ (дульцит).
11. Сахароза.

Исследуемые вещества перед опытом перегонялись (глицерин в вакууме) или перекристаллизовывались.

В большей части опытов концентрация каждого из компонентов (спирт, KMnO_4 и NaOH , если окисление велось в щелочном растворе) была 0,03 моля на литр. Температура от 16° до 21° или 3° . За ходом реакции следили, оттитровывая оставшийся через определенные промежутки времени окислитель.

Продукты окисления не исследовались.

*) В. В. Тронов, А. А. Луканин и И. И. Павлинов. Ж. Р. Х. О. 59, 1175—1197 (1927 года).

Результаты работы выражены в следующих таблицах, где для каждого опыта приведены концентрация всех компонентов, температура, промежутки времени (t), по истечении которых производилось титрование, % оставшегося активного кислорода (раскисление Мп при титровании шло до 2-хвалентного), количество прореагировавшего окислителя (т.-е. собственно активного кислорода), выраженное в молях KMnO_4 на литр (X), количество оставшегося окислителя в молях KMnO_4 на литр (a-x), константа скорости, вычисленная по уравнению бимолекулярной реакции:

$$K = \frac{X}{t(a-x)a}$$

для тех опытов, где концентрация спирта и KMnO_4 были одинаковы; в случае большого избытка одного из реагирующих соединений, константы вычислялись по уравнению мономолекулярной реакции.

Опыты в нейтральной среде.

1. ТРИМЕТИЛЕНГЛИКОЛЬ.

Температура 17—18°C. Концентрация KMnO_4 и спирта—0,03.

t	x	a-x	K	% %
0	0	0,029847	—	100
1	0,000127	0,029720	0,14316	99,57
10	0,000730	0,029117	0,08401	97,55
20	0,000794	0,029053	0,04579	97,34
130	0,002540	0,027307	9,02402	91,49
200	0,003366	0,026481	0,02129	88,72
260	0,004287	0,025560	0,02161	85,64
320	0,005052	0,024795	0,02133	83,08
365	0,005717	0,024130	0,02174	80,85
1320	0,012304	0,017543	0,01780	58,78
1560	0,013634	0,016213	0,01804	55,58
1740	0,014098	0,015749	0,01723	52,77
2730	0,011352	0,013495	0,01032	45,21

2. ПИНАКОН.

Температура 18—19°C. Концентрация KMnO_4 и спирта 0,03.

t	x	a-x	K	% %
0	0	0,030013	—	100
329 час.	0,000031	0,029682	0,0000017451	99,89
450 "	0,000126	0,029887	0,0000005084	99,58
616 "	0,000316	0,029697	0,0000095927	98,94

3. ПЕНТАЭРИТРИТ.

Температура 21°C. Концентрация KMnO_4 —0,03 м., спирта—0,03.

t	x	a-x	K	% %
0	—	0,0301	—	100
3	0,00226	0,02784	0,8988	92,51
5	0,00897	0,02113	2,8206	70,02
7	0,01302	0,01708	3,6170	56,76
9	0,01637	0,01373	4,3988	45,64

4. МАННИТ.

Температура 21°C. Концентрация KMnO_4 , спирт 0,05.

t	x	a-x	K	% %
0	0	0,029910	—	100
1	0,000388	0,029522	0,4394	98,72
5	0,001318	0,028592	0,3082	95,59
10	0,010642	0,019268	1,8465	64,43
15	0,011298	0,018612	1,3530	62,23
21	0,019097	0,010813	2,8117	36,15
25	0,019749	0,010161	2,5993	33,09

5. СОРВИТ.

Температура 21°C.

Концентрация KMnO_4
спирта 0,03 м.

t	x	a-x	K	% %
0		0,03046	—	100
2	0,000882	0,029578	0,4792	99,36
6	0,005882	0,024478	1,3148	80,32
8	0,10456	0,020004	2,1450	65,67
10	0,01456	0,015900	3,0063	62,19
12	0,01736	0,013100	3,6255	43,00
14	0,01971	0,011750	3,9336	38,58

Опыты в щелочной среде.

6. ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ.

Температура 3°C.

Концентрация KMnO_4
гликоля, NaOH 0,03.

t	x	a-x	K	% %
0	0	0,029910	—	100
1	0,000984	0,028926	1,1374	96,71
3	0,002397	0,027513	0,97094	91,99
5	0,003381	0,026529	0,83220	88,70
10	0,004540	0,025370	0,59830	84,82
15	0,005572	0,024338	0,51030	81,37
20	0,006572	0,023338	0,47087	78,03
25	0,007525	0,022385	0,44957	74,84
30	0,008293	0,021617	0,42753	72,29
35	0,009112	0,020798	0,41850	69,53
40	0,009922	0,019988	0,41391	66,83
45	0,010525	0,019385	0,40340	64,81
50	0,011335	0,018575	0,40803	62,10
60	0,012095	0,017815	0,37826	59,66
70	0,013162	0,016748	0,37237	56,00
80	0,013960	0,015950	0,36578	53,45
90	0,014510	0,015400	0,35067	51,49
110	0,015653	0,014257	0,33370	46,53

7. ТРИМЕТИЛЕНГЛИКОЛЬ.

Температура 3°C. Концентрация $\left. \begin{array}{l} \text{KMnO}_4 \\ \text{гликоля} \\ \text{NaOH} \end{array} \right\} 0,03.$

t	x	a-x	K	% %
0	0	0,029901	—	100
3	0,001820	0,028081	0,70610	93,94
5	0,002577	0,027324	0,63080	91,38
10	0,003944	0,025957	0,50816	86,81
15	0,004946	0,024955	0,44190	83,46
20	0,005758	0,024145	0,39880	80,74
25	0,006521	0,023380	0,37300	78,19
30	0,006728	0,023173	0,32374	77,50
35	0,007316	0,022585	0,30952	75,53
45	0,008223	0,021673	0,28214	72,50
55	0,009066	0,020835	0,28034	69,69
65	0,010020	0,019881	0,25341	66,49
85	0,010815	0,019086	0,22295	63,85
105	0,011960	0,017941	0,21233	60,00
125	0,012724	0,017177	0,19810	57,45
145	0,015439	0,016462	0,13830	55,05
185	0,013857	0,016064	0,15572	53,72
205	0,015269	0,014632	0,16630	48,94
245	0,015746	0,014155	0,15180	47,34

8. ТРИМЕТИЛЕНГЛИКОЛЬ.

Температура 17—18°C. Концентрация $\left. \begin{array}{l} \text{KMnO}_4 \\ \text{спирта} \\ \text{NaOH} \end{array} \right\} 0,03$

t	x	a-x	K	% %
0	0	0,029903	—	100
1	0,001713	0,028190	2,0321	94,26
3	0,003569	0,026234	1,5519	88,06
5	0,004521	0,025382	1,1916	86,86
10	0,006979	0,022924	1,0181	76,66
15	0,008027	0,021876	0,8371	73,16
20	0,006263	0,020640	0,7501	69,02

t	x	a-x	K	% %
25	0,010232	0,019671	0,6958	65,78
30	0,010669	0,019234	0,6183	64,32
40	0,011333	0,01757	0,3392	58,76
50	0,012913	0,016990	0,5092	57,08
60	0,013579	0,016324	0,4636	54,60
80	0,015133	0,014870	0,4254	49,73
100	0,015680	0,014223	0,3687	47,57
130	0,016650	0,013255	0,3232	44,32

9. ПИНАКОН.

Температура 18°C. Концентрация спирта $\left. \begin{matrix} \text{KMnO}_4 \\ \text{NaOH} \end{matrix} \right\} 0,03.$

t	x	a-x	K	% %
0	0	0,030013	—	100
329 час.	0,003315	0,026698	0,00020958	88,95
450 "	0,004061	0,025952	0,00019310	86,47
616 "	0,005870	0,024143	0,00021918	80,44

10. ПИНАКОН.

Температура 19—20°C. Концентрация спирта $\left. \begin{matrix} \text{KMnO}_4 \\ \text{NaOH} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} 0,03. \\ 0,30. \end{matrix}$

t	x	a-x	K	% %
0	0	0,028586	—	100
10	0,000825	0,027761	0,004271	97,11
120	0,002776	0,025810	0,00400	90,29
245	0,004791	0,023795	0,002121	83,22
340	0,006853	0,021733	0,00168	76,03
1080	0,014753	0,013833	0,00083	48,39
1200	0,014880	0,013706	0,00075	47,95
1360	0,015451	0,013135	0,00069	45,95

11. ГЛИЦЕРИН.

Температура 3°C.

KMnO₄
Концентрация спирта 0,03 мол.
NaOH

t	x	a-x	K	% %
0	0	0,029910	—	100
1	0,007222	0,022638	10,642	75,80
3	0,011128	0,018782	6,603	62,79
5	0,013488	0,016422	5,492	54,90
10	0,016326	0,013584	4 018	45,42
15	0,017442	0,012468	3,113	41,68
20	0,017777	0,012133	2,449	40,56
25	0,017963	0,011942	2,013	39,93
30	0,018110	0,011800	—	39,45

12 ЭРИТРИТ,

Температура 3°C.

KMnO₄
Концентрация спирта 0,03.
NaOH

t	x	a-x	K	% %
0	0	0,029903	—	100
1	0,009915	0,019988	16,581	66,84
3	0,016102	0,013801	13,01	46,15
5	0,017466	0,012457	9,393	41,59

13. ЭРИТРИТ.

Температура 18°C.

KMnO₄ 0,03.
Концентрация спирта
NaOH 0,003

t	x	a-x	K	% %
0	0	0,029910	—	100
5	0,005569	0,024341	0,10674	81,37
15	0,009282	0,020626	0,04297	68,97
25	0,010615	0,019295	0,02693	64,51
35	0,011504	0,018406	0,02018	61,54
55	0,012450	0,017453	0,01353	58,35
95	0,013789	0,016121	0,00850	53,90
175	0,014900	0,015010	0,00494	50,19
335	0,016232	0,013678	0,00283	45,73

14. КВЕРЦИТ.

Температура 3°C. Концентрация спирта 0,03.
 KMnO_4
 NaOH

t	x	a-x	K	% %
0	0	0,029903	—	100
1	0,010058	0,019845	16,950	66,37
3	0,015673	0,014230	12,278	47,58
5	0,017577	0,012326	9,559	41,22

15. КВЕРЦИТ.

Температура 19—18°C. Концентрация спирта — 0,03
 KMnO_4 — 0,03
 NaOH — 0,003

t	x	a-x	K	% %
0	0	0,029903	—	100
1	0,000778	0,029125	0,44590	97,40
3	0,003189	0,026714	0,16200	89,34
5	0,004775	0,025128	0,10340	84,03
10	0,006679	0,023224	0,05592	77,66
16	0,008233	0,021670	0,03745	73,84
20	0,009503	0,020400	0,02705	68,22
25	0,009693	0,020210	0,02570	67,59
30	0,010296	0,019607	0,02207	65,57
40	0,010740	0,019163	0,01694	64,08
50	0,011311	0,018592	0,01397	62,18
60	0,012136	0,017767	0,01218	59,41
80	0,012675	0,017228	0,01186	57,61
120	0,014357	0,015546	0,00665	51,99
255	0,017434	0,012469	0,00408	41,69

16. МАННИТ.

Температура 3°C. Концентрация спирта 0,03 м.
 KMnO_4
 NaOH

t	x	a-x	K	% %
0	0	0,029903	—	100
1	0,010708	0,019195	18,658	64,19
3	0,016633	0,013270	13,968	44,38
5	0,018323	0,011580	10,583	38,73

17. МАННИТ.

Температура 3°C.

KMnO_4 — 0,03.
 Концентрация спирта — 0,003.
 NaOH — 0,03.

t	x	a-x	K	% %
0	0	0,029903	—	100
5	0,002333	0,027570	0,09421	92,20
10	0,003411	0,026492	0,04902	88,60
15	0,007171	0,022732	0,04795	76,02
20	0,008393	0,021510	0,03019	71,92
25	0,009598	0,020305	0,02559	67,91
30	0,010327	0,019576	0,02207	65,47
40	0,011406	0,018497	0,02210	61,86
80	0,014293	0,015610	0,01040	52,20
117	0,015626	0,014277	0,00777	47,75

18. МАННИТ.

Температура 17—18°C.

KMnO_4 — 0,03.
 Концентрация спирта
 NaOH — 0,003.

	x	a-x	K	% %
0	0	0,029903	—	100
1	0,000397	0,029506	0,44014	98,67
3	0,002301	0,027602	0,16048	92,31
5	0,006583	0,023320	0,11138	78,00
10	0,009851	0,020052	0,06476	67,06
15	0,010681	0,019222	0,04503	65,78
20	0,012707	0,017196	0,03776	57,51
25	0,013500	0,016403	0,03167	54,85
30	0,014360	0,015543	0,02785	51,99
40	0,015309	0,014594	0,02224	48,81
50	0,016070	0,013833	0,01877	46,26
60	0,016324	0,013579	0,01594	45,41
80	0,017244	0,012659	0,01282	42,33
100	0,018069	0,011834	0,01012	39,58

19. ДУЛЬЦИТ.

Температура 3°C. Концентрация спирта 0,03.
 KMnO_4
 NaOH

t	x	a-x	K	% %
0	0	0,029903	—	100
1	0,009559	0,020344	15,712	62,25
3	0,016498	0,013405	13,720	44,83
5	0,018037	0,011866	10,176	39,68

20. ДУЛЬЦИТ.

Температура 17°C. Концентрация спирта 0,03.
 KMnO_4 0,03.
 NaOH 0,003.

t	x	a-x	K	% %
0	0	0,029903	—	100
5	0,006742	0,023161	0,11216	78,92
15	0,012136	0,017767	0,04873	59,41
25	0,014041	0,013862	0,03275	53,04
35	0,015183	0,014720	0,02521	49,23
55	0,016675	0,013230	0,01786	44,24
95	0,017849	0,012054	0,0034	40,31

21. САХАРОЗА.

Температура 3°C. Концентрация сахара 0,03.
 KMnO_4
 NaOH

t	x	a-x	K	% %
0	0	0,029903	—	100
1	0,008170	0,021733	12,5710	72,68
3	0,02231	0,017672	6,2735	60,48
5	0,013976	0,015927	5,8704	53,25
10	0,016736	0,013167	4,5046	44,03
15	0,017799	0,012104	3,2784	40,48
20	0,018243	0,011660	2,6160	38,99
25	0,018592	0,011311	2,1987	37,82

Как видно из таблиц, вычисление по уравнению бимолекулярной (а в соответствующих случаях мономолекулярной) реакции нигде не дало хорошей константы. Имея в виду в настоящей работе не детальное выяснение механизма реакции, а лишь определение относительной окисляемости различных соединений, мы ограничились сравнением величин K , относящихся к одной и той же стадии раскисления перманганата.

Таблица 22 содержит эти величины (найденные интерполяцией) для стадий процесса, отвечающих 10%, 20% и 40% истраченного активного кислорода. В таблицах 23 и 24-й даны числа относительной окисляемости различных спиртов при опытах в нейтральном (№ 23) и в щелочном (№ 24) растворе. Все числа взяты для одной концентрации и приведены к одинаковой температуре. За единицу, вообще, принята скорость реакции с триметиленгликолем. Только сравнивая результаты опытов с концентрациями 0,03 KMnO_4 и 0,003 спирта и NaOH , брали за 1 окисляемость маннита.

22. КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ДЛЯ 10%, 20% И 40% ИСТРАЧЕННОГО АКТИВНОГО КИСЛОРОДА.

Окисляемые вещества	Концентрация в мол. на литр			Температура	Константы для		
	KMnO_4	Спирт	NaOH		10%	20%	40%
$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \dots$	0,03	0,03	—	17,5°	0,02253	0,02117	0,0178
$(\text{CH}_3)_2\text{СОН} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{ОН}^*$	0,03	0,03	—	18,5°	(8.10 ⁻⁵)	—	—
$\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4 \dots$	0,03	0,03	—	21°	1,112	1,967	3,385
Маннит	0,03	0,03	—	21°	0,583	—	1,469
Сорбит	0,03	0,03	—	21°	0,658	1,320	2,512
$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \dots$	0,03	0,03	0,03	3°	0,8987	0,4940	0,3837
$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \dots$	0,03	0,03	0,03	3°	0,5938	0,3866	0,2123
$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \dots$	0,03	0,03	0,03	17,5°	1,703	1,065	0,5568
$(\text{CH}_3)_2\text{СОН} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{ОН} \dots$	0,03	0,03	0,03	18°	2,166.10 ⁻⁴	2,216.10 ⁻⁴	—
$(\text{CH}_3)_2\text{СОН} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{ОН} \dots$	0,03	0,3	0,3	19,5°	3,923.10 ⁻³	1,924.10 ⁻³	1,19.10 ⁻³
$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{СНОН} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \dots$	0,03	0,03	0,03	3°	—	(11,98)	6,210
Эритрит	0,03	0,03	0,03	3°	—	—	15,34
Эритрит	0,03	0,003	0,003	18°	—	0,0997	0,01696
Кверцит	0,03	0,03	0,03	3°	—	—	15,37
Кверцит	0,03	0,003	0,003	19,5°	0,1852	0,07344	0,01256
Маниит	0,03	0,03	0,03	3°	—	—	17,666
Маннит	0,03	0,003	0,03	3°	0,0666	0,04829	0,0198
Маннит	0,03	0,003	0,003	16,5	0,1526	0,1183	0,03995
Дульцит	0,03	0,03	0,03	3°	—	—	15,455
Дульцит	0,03	0,003	0,003	17°	—	0,1157	0,05065
Сахароза	0,03	0,03	0,03	3°	—	(16,466)	6,246

*) Реакция прослежена только до 1,06%.

23. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ОКИСЛЯЕМОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ СПИРТОВ В НЕЙТРАЛЬНОМ РАСТВОРЕ*).

Окисляемые соединения	Относител. скорость реакции для		
	10%	20%	40%
$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \dots \dots \dots$	0,902	1,01	1,38
$\text{CH}_3\text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \dots \dots \dots$	1,71	1,94	2,73
$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \dots \dots \dots$	1	1	1
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH} \dots \dots \dots$	$(8 \cdot 10^{-5})$	—	—
$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \dots \dots \dots$	2,29	3,57	7,25
$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \dots \dots \dots$	11,5	17,1	10,7
$\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4 \dots \dots \dots$	39,4	72,9	155
Алонит $\dots \dots \dots$	—	—	110
Маннит $\dots \dots \dots$	20,7	—	67,1
Сорбит $\dots \dots \dots$	23,3	45,2	115

24. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ОКИСЛЯЕМОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ СПИРТОВ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ.

Окисляемые соединения	Относит. скорость реакц. при концентрации 0,03 KMnO_4 , спирт, NaOH			Относит. скорость реакции при 0,03 KMnO_4 ; 0,003 спирт и NaOH		
	10%	20%	40%	10%	20%	40%
$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \dots \dots \dots$	1,5	1,3	1,9	—	—	—
$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \dots \dots \dots$	1	1	1	—	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{H}_3)_2\text{OH} \dots \dots \dots$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—
$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \dots \dots \dots$	—	31	29	—	—	—
$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \dots \dots \dots$	—	—	72	—	0,77	0,39
Кверцит $\dots \dots \dots$	—	—	72	1,08	0,56	0,29
Маннит $\dots \dots \dots$	—	—	83	1	1	1
Дульцит $\dots \dots \dots$	—	—	73	—	0,91	1,19
Сахароза $\dots \dots \dots$	—	43	29	—	—	—

*) В таблице использованы также результаты прежних опытов (Б. В. Тронов, А. А. Луканин и И. И. Павлинов, л. с.).

ВЫВОДЫ:

1. ВЛИЯНИЕ ЧИСЛА СПИРТОВЫХ ГРУПП.

Скорости окисления многоатомных спиртов и в нейтральной и в щелочной среде возрастает с увеличением числа спиртовых групп. Однако, средняя окисляемость на одну спиртовую группу до глицерина изменяется мало. Резкое ускорение реакции наблюдается при переходе к эритриту, затем к пентаэритриту и адониту. Дальше (у гекситов) окисляемость опять мало меняется и как-будто несколько даже падает.

2. ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ГИДРОКСИЛОВ В МОЛЕКУЛЕ.

а) третичные гликоли (пинакон) окисляются много медленнее первичных и первично-вторичных;

б) первичные спиртовые группы, разделенные звеном CH_2 (сравнение гликоля и триметиленгликоля) окисляются несколько медленнее, чем находясь рядом друг с другом; однако, в $\text{C}/\text{CH}_2\text{OH}/_4$ при таких же группах и также разделенных одним звеном, окисляемость чрезвычайно возрастает.

3. ВЛИЯНИЕ СТЕРЕОИЗОМЕРИИ, повидимому, незначительно. Маннит и дульцит в щелочном растворе окисляются почти с одинаковой скоростью; сорбит в нейтральном растворе реагировал с перманганатом несколько быстрее маннита.

4. САРАРОЗА, несмотря на наличие 8 спиртовых групп, реагирует с перманганатом (в щелочной среде) заметно медленнее спиртов с 4-мя, 5-ю и 6-ю гидроксилами.

5. ВЛИЯНИЕ РФАКЦИИ СРЕДЫ можно видеть на таблице 25.

25. ОТНОШЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ В ЩЕЛОЧНОМ И НЕЙТРАЛЬНОМ РАСТВОРЕ.

Окисляемые вещества	Отношение констант при		
	10%	20%	40%
$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \dots\dots\dots$	137	67	44
$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \dots\dots\dots$	95	61	39
$(\text{CH}_3)_2\text{CON} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH} \dots\dots\dots$	(23)	—	—
$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \dots\dots\dots$	—	223	110
$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \dots\dots\dots$	—	—	270
Маннит $\dots\dots\dots$	—	—	41

Так же, как у одноатомных спиртов, прибавление щелочи, даже в эквимолекулярном количестве, увеличивает скорость реакции в десятки и сотни раз. Однако, отмеченная раньше правильность, что ускорение тем больше, чем труднее окисляется спирт, здесь не оправдывается. Наименьший коэффициент ускорения дал трудно окисляемый пинакон, наибольший—сравнительно легко окисляющиеся эритрит и глицерин; при манните разница опять уменьшилась, так что никакой определенной зависимости между влиянием щелочи и относительной скоростью окисления различных спиртов пока установить не удастся.