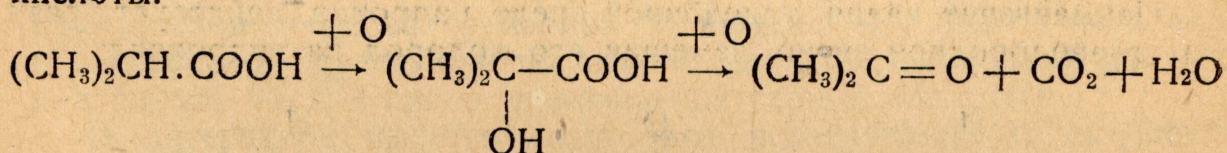


В. В. ТРОНОВ, М. Т. ЯЛОВАЯ и К. Я. БУДАНОВА.

## СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПРЕДЕЛЬНОГО РЯДА ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ В РАЗ- ЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ.

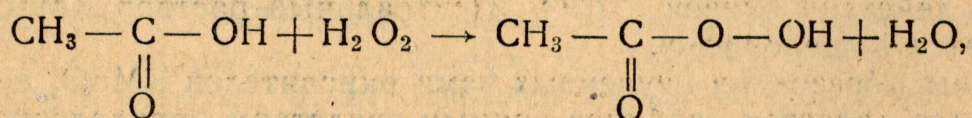
Главной целью настоящей работы было выяснение зависимости окисляемости кислот от величины и строения мелекулы.

Действие на органические кислоты различных окислителей и особенно марганцевокислого калия уже изучалось многими авторами с качественной стороны, т. е. изучались образующиеся при этом окислении продукты <sup>1)</sup>. Как общий вывод, можно отметить, что легче всего подвергается окислению углеводородное звено, соседнее с карбоксилем. Так изомазляная кислота со щелочным раствором перманганата дает  $\alpha$ -оксиизомазляную <sup>2)</sup>; в других случаях (с хромовой кислотой) из нее был получен ацетон <sup>3)</sup>, очевидно, с промежуточным образованием той же оксиизомазляной кислоты:



Кислоты нормального строения, насколько можно судить по литературным данным <sup>4)</sup>, дают с перманганатом в качестве первых продуктов окисления также по преимуществу  $\alpha$ -оксикислоты. Но одновременно подвергаются окислению и другие группы  $\text{CH}_2$ , а у кислоты изовалериановой, где в  $\beta$ -положении стоит третичное звено, оно окисляется даже легче ближайшей к карбоксилу группы  $\text{CH}_2$  <sup>5)</sup>.

Механизм реакции окисления кислот весьма различен в зависимости от природы взятого окислителя. При действии, напр., на уксусную кислоту перекиси водорода найдено <sup>6)</sup>, что в первую очередь реагирует гидроксильная группа кислоты:



<sup>1)</sup> Beilstein's Handbuch der org. Chemie. Сведения о соответствующих кислотах.

<sup>2)</sup> R. Meyer, L. A. 219, 240—241 (1883).

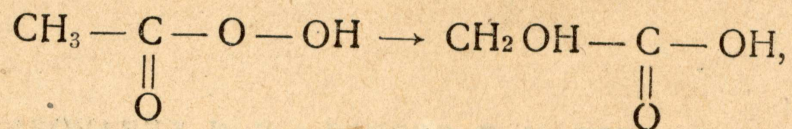
<sup>3)</sup> А. Н. Попов. Ж. Р. Х. О. 2, 310 (1870).

<sup>4)</sup> Е. С. Пржевальский. Ж. Р. Х. О. 45, 902 (1913).

<sup>5)</sup> W. Müller, L. A. 200, 274 (1880).

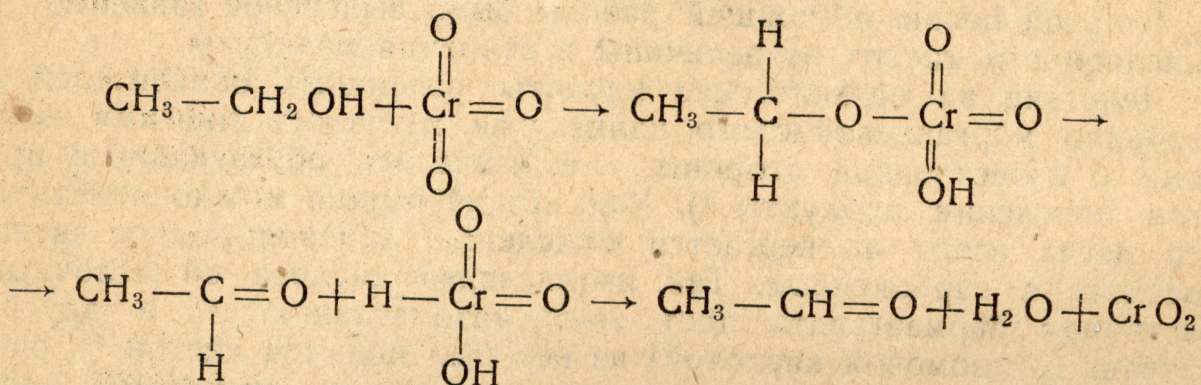
<sup>6)</sup> W. H. Hatcher. Chem. Zbl. 1927. II, 2050—52.

а затем уже происходит перегруппировка в гликолевую кислоту:

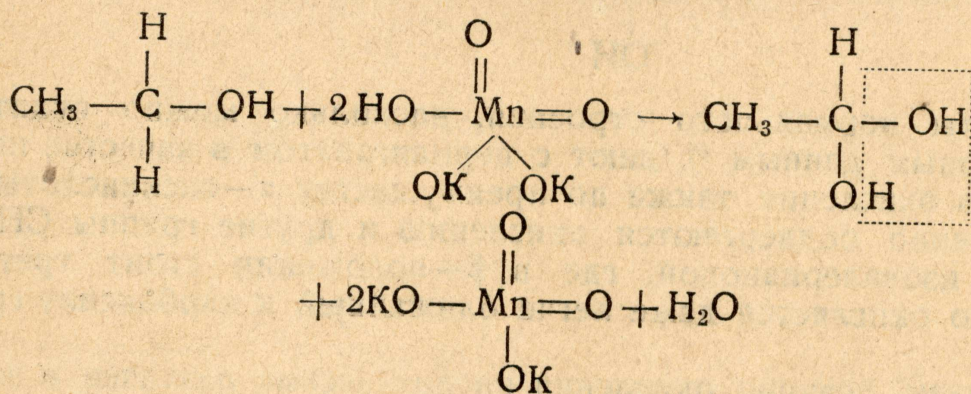


с последующим довольно быстрым окислением последней.

Работы нашей лаборатории по изучению действия различных окислителей на спирты привели к заключению <sup>1)</sup>, что при реакции с хромовым ангидридом у спиртов также в первую очередь отщепляется гидроксильный водород:



Перманганат калия в щелочной среде, напротив, действует сразу на углеводородное звено, замещая его водород на гидроксил:



Образующийся альдегид, конечно, еще легче окисляется дальше в кислоту. Марганцевокислый калий в кислом растворе по типу своего действия близок к  $\text{CrO}_3$ . Нейтральный раствор  $\text{KMnO}_4$  приближается к щелочному.

Таким образом из изученных нами окислителей  $\text{KMnO}_4$  в щелочной среде является наиболее прямым средством определения прочности связи углерода с водородом. В применении к кислотам предельного ряда мы будем иметь с этим окислителем определение прочности связи  $\text{C}$  с  $\text{H}$  в звене, соседнем с  $\text{COOH}$ .

Интересуясь главным образом именно этой стороной вопроса,

<sup>1)</sup> В. В. Тронов и А. А. Луканин. Ж. Р. Х. О. 60. 181—191 (1928).

мы провели измерение скорости действия  $\text{KMnO}_4$  в присутствии щелочи на следующие кислоты:

- 1)  $\text{HCOOH}$ .
  - 2)  $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ .
  - 3)  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ .
  - 4)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ .
  - 5)  $\text{CH}_3\text{—CH—COOH}$ .
- $$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 6)  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ .
  - 7)  $\text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\cdot\text{COOH}$
- $$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 8)  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ .
  - 9)  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\text{—CH—COOH}$ .
- $$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2\text{—CH}_3 \end{array}$$
- 10)  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ .
  - 11)  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ .
  - 12)  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ .

В общем, охвачен почти целиком (кроме  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$ ) ряд кислот нормального строения от  $\text{CH}_2\text{O}_2$  до  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  и три кислоты с разветвленной цепью. Для кислот муравьиной, уксусной, масляной, изомаляной и изовалериановой проведены еще опыты окисления в нейтральной среде (калиевая соль кислоты), свободной кислоты и в сильно кислой среде (прибавление серной кислоты).

В литературе имеется подробное исследование <sup>1)</sup> окисления перманганатом муравьиной кислоты и были указания <sup>2)</sup> на очень трудную окисляемость уксусной кислоты. Что касается других кислот этого ряда, то с ними количественных определений скорости действия данного окислителя не было (более подробно изучено только окисление аммониевых солей кислот перекисью водорода <sup>3)</sup>).

Нами были взяты по большей части Кальбаумовские препараты, которые перед опытами перегонялись. Для более трудно доступных кислот брали фракции с температурой кипения в пределах двух градусов. Все реагирующие компоненты (кислота, окислитель, щелочь и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , где последние были) применялись в концентрации 0,1 моля на литр (в реагирующей смеси), кроме специально оговоренных двух случаев. Окисление велось при обыкновенной температуре ( $17^\circ\text{—}22^\circ$ ), что конечно уменьшало точность определений. Через определенные промежутки времени брались пробы растворов, в которых оттитровывался гипосульфитом (после прибавления  $\text{KI}$  и  $\text{HCl}$ ) оставшийся окислитель.

В следующих таблицах (№№ 1—45) приведены результаты измерения скорости реакции. Для некоторых кислот даны при этом

<sup>1)</sup> Ряд работ J. Holluta.

<sup>2)</sup> Denis. Amer. Chem. Journ. 38, 572 (1916).

<sup>3)</sup> H. D. Dakin. Chem Zbl. 1908. 1, 1259, 1161.

числа, полученные разными наблюдателями (К. Я. Будановой и М. Т. Яловой), с разными препаратами и при несколько различных температурных условиях. Естественно, что разница в таких случаях была больше, чем у одного наблюдателя.

### Окисление в щелочном растворе (R. COOK+KOH).

1. HCOOH. Конц. 0,1 гр.—мол. на литр.

Продолж. опыта в мин. . . . .	0,28 м.	0,61	1,03	2	4	7
Процент прореаг. составн. кислорода . . . . .	20,9	29,87	35,27	36,84	39,02	40,76

2. HCOOH. Конц. 0,1 гр.—мол. на литр.

Продолж. опыта в мин. . . . .	0,033 м.	0,083	0,117	0,166	0,25	0,33	0,417	0,5		
В процентах . . . . .	2,14	5,71	6,43	7,14	9,28	10	13,57	17,85		
Продолж. опыта в мин. . . . .	0,583	0,667	0,833	1	1,5	2	3	4	5	7
В процентах . . . . .	19,28	20	22,14	22,84	26,42	29,28	33,57	36,42	38,57	40,7

3. CH<sub>3</sub>COOH. Конц. 0,1 гр.—мол. на литр.

Продолжен. опытов . . . . .	15 м	30 м	1 ч.	24 ч.	168 ч.	2520 ч.	2784 ч.
В процентах . . . . .	1,83	1,83	2,75	3,22	4,59	2,7	5,7
Продолжен. опытов . . . . .	3048 ч.	3312 ч.	3504 ч.	3600 ч.			
В процентах . . . . .	5,7	6,6	8,3	8,3			

4. CH<sub>3</sub>COOH. Концентрация CH<sub>3</sub>COOK и KOH=1 N  
За 158 дней прореагировало 8 проц.

5. CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.COOH. Конц. 0,1 гр.—мол. на литр.

Продолж. опыта . . . . .	3 ч.	24 ч.	72 ч.	95 ч.	120 ч.	192 ч.	264 ч.
Проц. (I опыта) . . . . .	0,43	1,30	4,76	5,19	5,62	8,65	12,55
Проц. (II опыта) . . . . .	0,43	1,30	3,9	5,19	5,62	8,65	12,55
Продолж. опыта . . . . .	528 ч.	672 ч.	816 ч.	1008	1320	1561	1801
Проц. (I опыта) . . . . .	22,51	26,66	31,60	34,63	38,52	41,12	47,25
Проц. (II опыта) . . . . .	22,51	26,66	31,34	34,63	38,96	41,12	45,45
Продолж. опыта . . . . .	2089 ч.	2359 ч.	2959 ч.				
Проц. (I опыта) . . . . .	50,38	52,81	54,45				
Проц. (II опыта) . . . . .	48,74	50,47	54,11				

6. CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.COOH. Конц. 0,1

Время . . . . .	15 м.	30 м.	1 ч.	24 ч.	96 ч.	144 ч.	240 ч.
Проценты . . . . .	3,67	4,59	4,59	5,7	6,42	9,1	11,92
Время . . . . .	288 ч.	384 ч.	456 ч.	504 ч.	528 ч.	648 ч.	1176 ч.
Проценты . . . . .	15,0	15,83	18,3	23,3	29,03	30,64	31,7
Время . . . . .	2496 ч.	2760	2856	2928	3072 ч.	3420 ч.	3312 ч.
Проценты . . . . .	52,8	54,5	57,8	58,6	60,8	61,6	61,6

7. CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.COOH. Концентр. соли и KOH=1 N

Время (час.) . . . . .	1 ч.	2 ч.	3 ч.	5 ч.	7 ч.	29 ч.	30 ч.
Проц. (I опыта) . . . . .	2,04	3,25	4,83	7,44	9,48	30,78	—
Проц. (II опыта) . . . . .	2,06	3,27	4,21	6,83	—	30,33	31,46
Время . . . . .	31 ч.	52 ч.	77 ч.	126 ч.	197 ч.	246 ч.	431 ч.
Проц. (I опыта) . . . . .	33,02	45,76	53,47	59,25	60,93	61,58	63,44
Проц. (II опыта) . . . . .	—	45,22	53,0	58,98	61,04	61,89	62,26

8.  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.COOH}$ . Концентр. 0,1 N

Время (час.) . . . . .	1 ч.	3 ч.	24 ч.	48 ч.	72 ч.	120 ч.	456 ч.
Проц. (I опыта) . . . . .	3,09	3,54	4,95	6,01	7,52	9,29	26,72
Проц. (II опыта) . . . . .	3,09	3,54	4,86	6,01	7,34	9,73	26,72
Время (час.) . . . . .	672 ч.	816 ч.	1104 ч.	1584 ч.	1896 ч.	2741 ч.	
Проц. (I опыта) . . . . .	33,89	—	42,92	50,88	53,27	62,30	
Проц. (II опыта) . . . . .	33,0	36,54	41,15	48,58	53,89	—	

9.  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.COOH}$ . Концентр. 0,1

Время . . . . .	15 м.	30 м.	1 ч.	2 ч.	3 ч.	96 ч.	192 ч.
Проценты . . . . .	4,22	4,22	6,42	7,34	8,25	11,01	11,92
Время . . . . .	264 ч.	360 ч.	408 ч.	504 ч.	672 ч.	744 ч.	1248 ч.
Проценты . . . . .	18,54	18,54	20,16	33,87	36,29	40,1	41,12
Время . . . . .	1488 ч.	2808 ч.	3024 ч.	3096 ч.	3288 ч.	34,08	
Проценты . . . . .	44,1	61,1	61,1	63,6	63,6	65	

10.  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH}-\text{COOH}$ . Концентр. 0,1 N.

Время . . . . .	2 ч.	3 ч.	48 ч.	72 ч.	120 ч.	456 ч.	675 ч.
Проц. (I опыта) . . . . .	0,26	0,60	5,63	8,67	12,40	29,31	34,95
Проц. (II опыта) . . . . .	0,26	0,60	5,63	8,50	12,40	29,14	34,95
Время . . . . .	816 ч.	1008 ч.	1200 ч.	1464 ч.	1704 ч.	1972 ч.	2596 ч.
Проц. (I опыта) . . . . .	37,55	40,58	43,62	46,74	48,04	53,42	59,41
Проц. (II опыта) . . . . .	37,55	40,93	43,88	46,83	47,96	53,42	59,23

11.  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.COOH}$  Концентр. 0,1

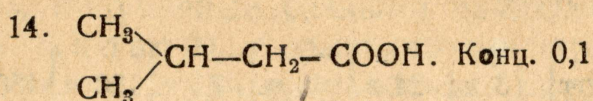
Время . . . . .	10 м.	1 ч.	24 ч.	96 ч.	192 ч.	312 ч.	456 ч.
Проценты . . . . .	1,83	4,58	4,58	10,09	15,8	29,03	35,48
Время . . . . .	624 ч.	816 ч.	888 ч.	1512 ч.	1704 ч.	1800 ч.	1848 ч.
Проценты . . . . .	39,51	45,16	47,58	57,8	59,2	60,5	61,1
Время . . . . .	1896 ч.	1992 ч.	2088 ч.	2256 ч.	2400 ч.		
Проценты . . . . .	61,1	63,6	63,6	65	67,5		

12.  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{.COOH}$ . Концентр. 0,1

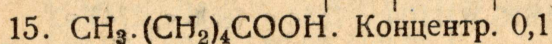
Время . . . . .	3 ч.	24 ч.	49 ч.	72 ч.	120 ч.	144 ч.	192 ч.
Проценты . . . . .	0,84	5,93	9,74	13,56	22,03	26,69	33,47
Время . . . . .	240 ч.	312 ч.	432 ч.	624 ч.			
Проценты . . . . .	37,71	44,06	52,45	56,27			

13.  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH.CH}_2\text{.COOH}$ . Концентр. 0,1

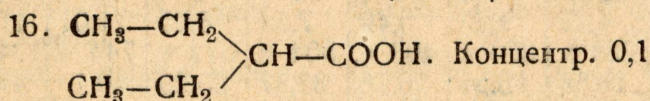
Время . . . . .	3 ч.	24 ч.	48 ч.	144 ч.	216 ч.	336 ч.	408 ч.
Проц. (I опыта) . . . . .	0,85	3,41	6,58	15,81	22,82	30,76	34,61
Проц. (II опыта) . . . . .	0,42	3,43	6,43	—	21,88	30,47	34,76
Время . . . . .	528 ч.	672 ч.	840 ч.	984 ч.	1176 ч.	1542 ч.	1975 ч.
Проц. (I опыта) . . . . .	39,91	46,15	49,31	53,07	55,89	58,97	60,08
Проц. (II опыта) . . . . .	38,28	—	48,06	52,36	55,27	59,57	59,91



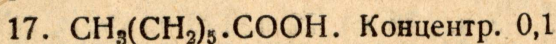
Время . . . . .	5 м.	25 м.	40 м.	24 ч.	48 ч.	96 ч.	144 ч.	192 ч.	240 ч.
Проценты . . . . .	2,4	4,9	4,9	9,9	13,2	17,3	23,1	26,4	33,05



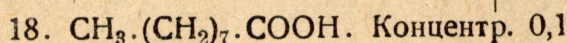
Время . . . . .	3 ч.	24 ч.	48 ч.	72 ч.	96 ч.	120 ч.	144 ч.	192 ч.
Проценты . . . . .	2,18	13,15	22,80	30,26	35,52	40,08	43,24	50,52
Время . . . . .	240 ч.	288 ч.	336 ч.	385 ч.	480 ч.	552 ч.	648 ч.	
Проценты . . . . .	53,77	57,89	61,40	61,40	61,40	63,77	65,35	



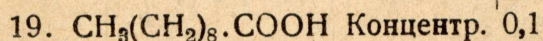
Время . . . . .	4 ч.	25 ч.	48 ч.	72 ч.	96 ч.	120 ч.	144 ч.
Проценты . . . . .	0,43	4,60	8,26	11,30	14,34	17,65	20,69
Время . . . . .	168 ч.	216 ч.	264 ч.	336 ч.	408 ч.	480 ч.	624 ч.
Проценты . . . . .	23,47	28,26	33,82	39,65	45,65	50,60	55,30
Время . . . . .	820 ч.	1444 ч.	2213 ч.				
Проценты . . . . .	59,47	62,34	64,78				



Время . . . . .	1 ч.	2 $\frac{1}{2}$ ч.	3 ч.	5 $\frac{3}{4}$ ч.	8 ч.	24 $\frac{1}{2}$ ч.	29 ч.
Проценты . . . . .	4,41	9,42	10,21	16,66	22,68	42,02	45,50
Время . . . . .	50 ч.	96 ч.	122 ч.	174 ч.			
Проценты . . . . .	56,01	62,10	63,04	63,47			

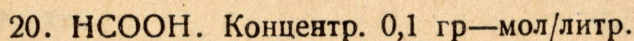


Время . . . . .	1 $\frac{1}{3}$ м.	5 м.	10 м.	1 ч.	2 ч.	21 ч.
Проценты . . . . .	5	8,57	11,07	12,95	17,33	47,32
Время . . . . .	24 ч.	31 ч.	48 ч.	72 ч.		
Проценты . . . . .	49,73	54,73	59,82	64,28		

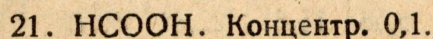


Время . . . . .	2 $\frac{2}{3}$ ч.	1 ч.	1 $\frac{1}{2}$ ч.	3 $\frac{1}{2}$ ч.	8 $\frac{1}{2}$ ч.	19 $\frac{1}{2}$ ч.	28 $\frac{1}{2}$ ч.
Проценты . . . . .	4,12	5,50	8,71	16,23	24,12	52,11	56,60
Время . . . . .	51 ч.	74 ч.	144 ч.	266 ч.			
Проценты . . . . .	62,20	62,20	63,48	64,22			

### Окисление в нейтральной среде



Время . . . . .	0,36 м.	0,78 м.	1,16 м.	2 м.	4 м.	7 м.
Проценты . . . . .	25,69	33,91	37,23	38,81	39,68	40,03



Время . . . . .	0,017 м.	0,033 м.	0,05 м.	0,067 м.	0,083 м.	0,166 м.	
Проценты . . . . .	2,10	4,86	7,02	8,10	9,72	10,81	
Время . . . . .	0,25 м.	0,33 м.	0,417	0,5 м.	0,583 м.	0,667 м.	
Проценты . . . . .	13,51	17,83	20,54	23,24	24,32	26,48	
Время . . . . .	1 м.	1 $\frac{1}{2}$ м.	2 м.	2 $\frac{1}{2}$ м.	3 м.	3 $\frac{1}{2}$ м.	4 м.
Проценты . . . . .	29,79	32,43	35,13	36,75	39,46	41,62	42,15

22.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Концентр. 0,1

Время . . . . .	15 м.	30 м.	1 ч.	2 ч.	3 ч.	24 ч.	168 ч.	288 ч.
Проценты . . . . .	3,49	3,49	3,49	3,49	3,49	4,19	8,48	10,06
Время . . . . .	1416 ч.	1512 ч.	2784 ч.	3048 ч.	3312 ч.	3480 ч.	3600 ч.	
Проценты . . . . .	10,66	11,9	12,3	12,3	12,3	17,6	17,6	

23.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ . Концентр. 0,1.

Время . . . . .	2 м.	10 м.	30 м.	24 ч.	72 ч.	120 ч.	216 ч.	
Проценты . . . . .	2,86	3,57	3,57	4,29	6,43	8	11,18	
Время . . . . .	264 ч.	360 ч.	408 ч.	456 ч.	504 ч.	552 ч.	1464 ч.	
Проценты . . . . .	13,93	14,63	15,09	17,6	19,4	21,3	28	
Время . . . . .	1680 ч.	3024 ч.	3288 ч.	3384 ч.	3456 ч.			
Проценты . . . . .	31,4	49,1	51,5	52,8	54,08			

24.  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ . Концентр. 0,1

Время . . . . .	1 ч.	3 ч.	24 ч.	48 ч.	120 ч.	456 ч.	672 ч.	
Проц. (I опыта) . . . . .	1,34	1,78	2,93	3,57	7,09	20,98	27,23	
Проц. (II опыта) . . . . .	1,34	1,78	3,03	4,46	7,59	21,42	27,50	
Время . . . . .	1008 ч.	1200 ч.	1440 ч.	1680 ч.	1896 ч.			
Проц. (I опыта) . . . . .	35,26	38,39	41,96	47,23	50,44			
Проц. (II опыта) . . . . .	35,26	37,94	42,85	47,50	50,71			

25.  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ . Концентр. 0,1.

Время . . . . .	2 м.	7 м.	15 м.	48 ч.	96 ч.	192 ч.	288 ч.	
Проценты . . . . .	5,71	6,43	6,43	10,71	11,43	18,18	22,37	
Время . . . . .	360 ч.	408 ч.	600 ч.	768 ч.	1488 ч.	1560 ч.		
Проценты . . . . .	26,66	29,09	40,61	44,84	48,7	48,7		
Время . . . . .	2808 ч.	3096 ч.	3168 ч.	3360 ч.				
Проценты . . . . .	61,6	63,5	64,1	69,1				

26.  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ . Концентр. 0,1.

Время . . . . .	3 ч.	24 ч.	48 ч.	72 ч.	120 ч.	144 ч.		
Проц. (I опыта) . . . . .	0,17	3,06	7,48	12,41	20,06	23,46		
Проц. (II опыта) . . . . .	0,17	2,97	7,47	12,30	19,77	23,17		
Время . . . . .	168 ч.	192 ч.	336 ч.	408 ч.	552 ч.	696 ч.		
Проц. (I опыта) . . . . .	26,44	28,14	40,73	44,98	50,93	54,33		
Проц. (III опыта) . . . . .	—	28,94	41,34	45,67	51,18	54,49		
Время . . . . .	864 ч.	1033 ч.	1200 ч.	1368 ч.	2165 ч.			
Проц. (I опыта) . . . . .	58,33	60,03	62,24	62,50	64,03			
Проц. (II опыта) . . . . .	58,57	—	—	62,22	63,41			

27.  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ . Концентр. 0,1

Время . . . . .	5 м.	15 м.	1 ч.	2 ч.	3 ч.	24 ч.	48 ч.	
Проценты . . . . .	2,06	2,06	5,6	7,5	7,5	10,6	11,3	
Время . . . . .	120 ч.	168 ч.	288 ч.	312 ч.	360 ч.	408 ч.	456 ч.	
Проценты . . . . .	20,1	25,1	35,8	38,3	40	40,2	48,48	
Время . . . . .	624 ч.	816 ч.	888 ч.	1152 ч.	2472 ч.	2664 ч.	2760 ч.	
Проценты . . . . .	53,93	58,78	59,39	62,6	68,5	68,5	68,5	
Время . . . . .	2904 ч.	3024 ч.	3192 ч.	3336 ч.				
Проценты . . . . .	68,5	68,5	68,5	68,5				

28.  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{COOH}$ . Концентр. 0,1.

Время . . . . .	5 м.	20 м.	1 ч.	2 ч.	3 ч.	24 ч.	48 ч.
Проценты . . . . .	3,14	3,14	3,7	4,4	4,4	11,3	18,2
Время . . . . .	96 ч.	144 ч.	192 ч.	240 ч.	312 ч.		
Проценты . . . . .	24,5	32,7	37,7	43,4	48,4		

## Окисление свободной кислоты.

29.  $\text{HCOOH}$ . Концентр. 0,1.

Время . . . . .	0,42 м.	0,78 м.	1,13 м.	2 м.
Проц. (II опыта) . . . . .	17,83	31,99	36,62	—
Проц. (II опыта) . . . . .	18,70	29,72	34,26	38,54
Время . . . . .	4 м.	7 м.	10 м.	30 м.
Проц. (I опыта) . . . . .	39,68	39,68	39,68	—
Проц. (II опыта) . . . . .	41,43	39,68	40,55	39,68

30.  $\text{HCOOH}$ . Концентр. 0,1.

Время . . . . .	0,017 м	0,033 м	0,067 м	0,1 м.	0,133 м	0,166 м
Проценты . . . . .	1,43	2,5	2,6	2,95	3,22	5,01
Время . . . . .	0,20 м.	0,23 м.	0,25 м.	0,267	0,3 м.	0,33 м.
Проценты . . . . .	5,37	6,08	6,49	6,81	9,68	10,39
Время . . . . .	0,417 м	0,5 м.	0,55 м.	0,583 м	0,667 м	0,75 м.
Проценты . . . . .	11,47	14,33	18,28	20,43	22,22	25,08
Время . . . . .	0,833 м	0,916 м	1 м.	1,5 м.	2 м.	2,5 м
Проценты . . . . .	26,88	29,03	30,82	34,4	35,84	40,5

31.  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{COOH}$ . Концентр. 0,1.

Время . . . . .	15 м.	30 м.	1 ч.	2 ч.	3 ч.	48 ч.	120 ч.	312 ч.
Проценты . . . . .	0,92	0,92	1,84	3,23	3,23	3,23	3,23	4,31
Время . . . . .	384 ч.	1560 ч.	1656 ч.	2928 ч.	3192 ч.	3456 ч.	3624 ч.	3768 ч.
Проценты . . . . .	4,31	4,5	4,5	4,5	6,2	6,25	6,25	8,3

32.  $\text{CH}_3.\text{COOH}$ . Концентр. 0,1.

Время . . . . .	15 м.	30 м.	90 м.	24 ч.	48 ч.	72 ч.
Проценты . . . . .	3,76	3,76	3,76	5,16	6,10	8,30
Время . . . . .	96 ч.	120 ч.	192 ч.	240 ч.	288 ч.	360 ч.
Проценты . . . . .	9,86	9,86	16,6	19,5	19,72	22,07
Время . . . . .	408 ч.	456 ч.	600 ч.	720 ч.	864 ч.	1200 ч.
Проценты . . . . .	22,07	23	24,88	32,87	40,78	6,47
Время . . . . .	1320 ч.	1392 ч.	1464 ч.	1584 ч.	2328 ч.	2544 ч.
Проценты . . . . .	57,25	58,43	60,00	60,00	65,7	68,03
Время . . . . .	3888 ч.	4152 ч.	4248 ч.	4320 ч.	4416 ч.	
Проценты . . . . .	70,1	70,9	70,9	70,9	70,9	

33.  $\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ . Концентр. 0,1.

Время . . . . .	1 ч.	3 ч.	24 ч.	48 ч.	72 ч.	120 ч.
Проценты . . . . .	0,79	1,15	4,42	8,58	12,12	18,58
Время . . . . .	192 ч.	240 ч.	336 ч.	456 ч.	628 ч.	672 ч.
Проценты . . . . .	25,22	28,31	34,24	41,59	45,13	50,44
Время . . . . .	816 ч.	960 ч.	1104 ч.	1248 ч.		
Проценты . . . . .	54,86	57,78	59,20	60,35		



34.  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ . Концентр. 0,1.

Время . . . . .	1 м.	2 м.	3 м.		4 м.	5 м.	1 ч.	
Проценты . . . . .	7,51	7,51	7,98		7,98	7,98	8,45	
Время . . . . .	2 ч.	3 ч.	24 ч.	48 ч.	168 ч.	192 ч.	216 ч.	
Проценты . . . . .	8,92	8,92	8,92	12,6	24,88	25,82	28,17	
Время . . . . .	240 ч.	288 ч.	336 ч.		442 ч.	480 ч.	528 ч.	624 ч.
Проценты . . . . .	29,11	37,09	40,85		42,25	43,66	47,89	47,8
Время . . . . .	720 ч.	1032 ч.	1560 ч.		2760 ч.	2832 ч.	3912 ч.	
Проценты . . . . .	58,33	69,8	70,5		70,98	71,08	73,03	
Время . . . . .	4080 ч.	4200 ч.	4320 ч.					
Проценты . . . . .	73,4	74,2	74,2					

35.  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{COOH}$ . Концентр. 0,1.

Время . . . . .	0,5 ч.	1 ч.	1,5 ч.		2 ч.	3 ч.	4,5 ч.	
Проценты . . . . .	0,25	0,42	0,84		1,26	2,10	2,94	
Время . . . . .	7 ч.	10 ч.	24 ч.	27 ч.	31 ч.	34 ч.	48 ч.	
Проценты . . . . .	5,04	7,81	16,38	16,48	20,58	21,84	27,14	
Время . . . . .	58 ч.	72 ч.	120,5ч.		169 ч.	192 ч.	216 ч.	
Проценты . . . . .	29,83	33,27	40,58		45,12	47,98	49,24	

36.  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{COOH}$ . Концентр. 0,1.

Время . . . . .	5 м.	15 м.	35 м.	1 ч.	2 ч.	3 ч.	24 ч.	
Проценты . . . . .	1,38	1,84	1,84	6,6	7,05	7,8	19,81	
Время . . . . .	48 ч.	72 ч.	120 ч.	144 ч.	192 ч.	288 ч.	360 ч.	
Проценты . . . . .	29,05	30,58	40,78	45,8	51,6	54,51	57,51	
Время . . . . .	432 ч.	480 ч.	648 ч.	1032 ч.	1224 ч.	2544 ч.	2736 ч.	
Проценты . . . . .	58,31	59,5	59,61	60,7	61,7	63,1	63,1	
Время . . . . .	2832 ч.	2976 ч.	3096 ч.	3264 ч.				
Проценты . . . . .	63,9	64,1	64,3	64,5				

37.  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ . Концентр. 0,1

Время . . . . .	5 м.	15 м.	30 м.	1 ч.	2 ч.	4 ч.	24 ч.	48 ч.
Проценты . . . . .	2,4	2,4	2,4	3,7	4,5	12,5	25,7	36,9
Время . . . . .	72 ч.	96 ч.	144 ч.	192 ч.	240 ч.	288 ч.	406 ч.	504 ч.
Проценты . . . . .	54,3	54,3	63,9	64,5	65	66,39	66,8	67,6

Окисление в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .38.  $\text{HCOOH}$ . Концентр. 0,1.

Время . . . . .	0,116 м	0,166 м	0,25 м.	0,33 м.	0,5 м.	0,667 м.	
Проценты . . . . .	0,54	1,08	1,62	2,16	2,16	2,70	
Время . . . . .	1 м.	2 м.	3 м.	5 м.	10 м.	15 м.	
Проценты . . . . .	3,24	3,24	4,32	4,86	9,73	11,89	
Время . . . . .	25 м.	35 м.	45 м.	1 ч.	1,5 ч.	2 ч.	
Проценты . . . . .	18,91	22,16	25,40	28,10	31,89	38,91	
Время . . . . .	3 ч.						
Проценты . . . . .	40						

39.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  Концентр. 0,1.

Время . . . . .	15 м.	30 м.	1 ч.	48 ч.	120 ч.	456 ч.	1176 ч.
Проценты . . . . .	1,41	1,41	2,11	3,52	3,52	6,06	14,7
Время . . . . .	1272 ч.	2544 ч.	2808 ч.	3072 ч.	3240 ч.	3384 ч.	
Проценты . . . . .	14,7	15,5	17,6	18,2	18,2	18,8	

40.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  Концентр. 0,1.

Время . . . . .	1 м.	5 м.	10 м.	15 м.	30 м.	1 ч.
Проценты . . . . .	2,86	2,86	2,86	3,57	4,29	4,29
Время . . . . .	2 ч.	3 ч.	24 ч.	48 ч.	96 ч.	144 ч.
Проценты . . . . .	5	5	5,71	5,77	6,87	10
Время . . . . .	168 ч.	240 ч.	288 ч.	384 ч.	432 ч.	480 ч.
Проценты . . . . .	18,8	21,3	28,3	28,67	34,5	38,3
Время . . . . .	528 ч.	624 ч.	782 ч.	1152 ч.	2496 ч.	2760 ч.
Проценты . . . . .	41,5	50,3	53,33	58,9	63,5	67,9
Время . . . . .	2856 ч.	2928 ч.	3024 ч.	3120 ч.		
Проценты . . . . .	68,5	68,5	68,5	69,1		

41.  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ . Концентр. 0,1.

Время . . . . .	3 м.	10 м.	30 м.	1,5ч.	2 ч.	3 ч.
Проценты . . . . .	4,63	5,51	5,68	6,12	6,38	7,26
Время . . . . .	5 ч.	9,5ч.	22 ч.	32 ч.	48 ч.	72 ч.
Проценты . . . . .	7,61	8,57	10,06	12,24	14,43	18,81
Время . . . . .	100 ч.	120 ч.	173 ч.	216 ч.	264 ч.	360 ч.
Проценты . . . . .	23,18	26,24	34,64	40,15	45,93	55,20
Время . . . . .	504 ч.	606 ч.	1016 ч.			
Проценты . . . . .	62,81	65,44	67,62			

42.  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ . Концентр. 0,1.

Время . . . . .	1 м.	15 м.	25 м.	40 м.	1 ч.	2 ч.
Проценты . . . . .	7,14	7,14	7,14	7,14	7,14	8,57
Время . . . . .	3 ч.	48 ч.	72 ч.	144 ч.	192 ч.	240 ч.
Проценты . . . . .	10	15,71	18,8	25,71	27,04	28,57
Время . . . . .	288 ч.	336 ч.	384 ч.	432 ч.	480 ч.	696 ч.
Проценты . . . . .	34,29	42,1	44,05	47,7	50,34	57,58
Время . . . . .	1248 ч.	2808 ч.	3024 ч.	3168 ч.	3360 ч.	3528 ч.
Проценты . . . . .	67,5	67,9	67,9	67,9	68,5	68,5
Время . . . . .	3648 ч.					
Проценты . . . . .	68,5					

43.  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ . Концентр. 0,1.

Время . . . . .	0,5ч.	1 ч.	1,5ч.	2 ч.	3 ч.	4,5ч.	8 ч.
Проценты . . . . .	0,41	1,25	1,92	2,09	2,92	4,18	7,53
Время . . . . .	22,5ч.	27 ч.	31 ч.	48 ч.	75 ч.	99 ч.	120 ч.
Проценты . . . . .	20,50	23,68	25,94	35,56	45,18	51,46	54,14
Время . . . . .	168 ч.	192 ч.	241 ч.	288 ч.	336 ч.	410 ч.	482 ч.
Проценты . . . . .	60,25	62,00	64,35	65,94	66,77	68,28	70,04

44.  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ . Концентр. 0,1.

Время . . . . .	5 м.	15 м.	1 ч.	2 ч.	3 ч.	24 ч.	48 ч.
Проценты . . . . .	1,2	1,2	2,08	2,08	2,08	18,2	32,7
Время . . . . .	72 ч.	120 ч.	168 ч.	288 ч.	360 ч.	430 ч.	648 ч.
Проценты . . . . .	38,18	49,05	57,8	61,6	63,63	64,1	64,88
Время . . . . .	840 ч.	2472 ч.	2664 ч.	2760 ч.	3288 ч.	3384 ч.	3480 ч.
Проценты . . . . .	68,48	68,5	69,1	71,06	71,06	72,9	72,9
Время . . . . .	3648 ч.	3792 ч.					
Проценты . . . . .	72,9	74,8					

45.  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ . Концентр. 0,1.

Время . . . . .	5 м.	20 м.	45 м.	1 ч.	2 ч.	3 ч.	24 ч.
Проценты . . . . .	3,1	3,1	3,7	4,4	5,03	5,03	20,1
Время . . . . .	48 ч.	96 ч.	144 ч.	192 ч.	240 ч.	288 ч.	
Проценты . . . . .	32,08	48,4	57,2	62,2	65,4	65,4	

Вычисление константы скорости реакции по результатам сделанных нами опытов далеко не всегда приводит к хорошим результатам. Поэтому сравнение скорости окисления различных кислот и в различных условиях проведено нами, как уже делалось в целом ряде прежних работ, по промежуткам времени, в которые тратится одинаковый процент активного кислорода. За единицу сравнения приняты данные первых двух опытов окисления пропионовой кислоты в щелочном растворе (№ 5 в предыдущих таблицах). Эта кислота реагирует довольно медленно (наиболее трудно окисляемая уксусная кислота значительно хуже прослежена) и дает в данных условиях сравнительно хорошую константу бимолекулярной реакции. По формуле:

$$\frac{x}{a \cdot (a - x)} \frac{1}{t} = k,$$

выражая концентрации в молях на литр, а время в секундах, получаем:

№ от-счета	Продолжительность опыта	% истрач. активного кислорода	к. $10^6$
1	24 часа = 86400 сек. . . . .	1,30	1,53
2	72 " = 259200 " . . . . .	4,33	1,77
3	95 " = 342000 " . . . . .	5,19	1,66
4	120 " = 432000 " . . . . .	5,62	1,38
5	192 " = 691200 " . . . . .	8,65	1,44
6	264 " = 950400 " . . . . .	12,55	1,50
7	528 " = 1900800 " . . . . .	22,51	1,53
8	672 " = 2419200 " . . . . .	26,60	1,49
9	816 " = 2937600 " . . . . .	31,48	1,56
10	1008 " = 3628800 " . . . . .	34,63	1,45
11	1320 " = 4752000 " . . . . .	38,74	1,33
12	1561 " = 5619600 " . . . . .	41,12	1,24
13	1801 " = 6483600 " . . . . .	46,35	1,36
14	2089 " = 7520400 " . . . . .	49,56	1,31
15	2359 " = 8492400 " . . . . .	51,64	1,60
16	2959 " = 10652400 " . . . . .	54,28	1,17

Среднее  $k=1,46 \cdot 10^{-6}$ Среднее до 40%  $k=1,51 \cdot 10^{-6}$ 

В приводимых ниже таблицах даются величины средних относительных скоростей реакции для промежутков 0%—10%, 10%—20%, 20%—30%, 30%—40% и общие средние для 0%—40%. Очевидно, в тех опытах, где числа, полученные для разных промежутков, близки друг к другу, ход реакции таков же, как у пропионовой кислоты в щелочной среде, т. е. окисление идет по уравнению бимолекулярной реакции. Большое расхождение указывает на резкое изменение константы.

Таблица относительных скоростей реакции

Кислоты	Серия опытов	Относительная скорость реакции (в процентах) для:																			
		Щелочной среды					Нейтральной среды					Свободной кислоты					+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
		0-10	10-20	20-30	30-40	0-10	10-20	20-30	30-40	0-10	10-20	20-30	30-40	0-10	10-20	20-30		30-40			
H. COOH . . . . .	1	—	—	0,9.10 <sup>5</sup>	0,6.10 <sup>5</sup>	—	—	1.10 <sup>5</sup>	0,8.10 <sup>5</sup>	—	—	—	—	—	—	5,6.10 <sup>4</sup>	5,7.10 <sup>4</sup>	1300	1100	850	590
H. COOH . . . . .	2	6,5.10 <sup>4</sup>	4,4.10 <sup>4</sup>	3,1.10 <sup>4</sup>	1,8.10 <sup>4</sup>	1,3.10 <sup>5</sup>	7,5.10 <sup>4</sup>	6,3.10 <sup>4</sup>	3,3.10 <sup>4</sup>	2,8.10 <sup>4</sup>	4,3.10 <sup>4</sup>	5,2.10 <sup>4</sup>	3,6.10 <sup>4</sup>	0,29	0,22	—	—	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> COOH (конц. 0,1)	2	0,043	—	—	—	1,1	0,12	—	—	0,041	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> .COOH (1 п) . . .	1	0,041	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .COOH(01,N)	1	1	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .COOH . . .	2	1,54]	1,03	1,17	0,84	1,83	0,98	0,62	0,53	2,35	1,84	1,24	1,37	1,85	1,96	—	—	—	—	—	2,34
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .COOH (1N)	1	28,5	26,6	27,2	30,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .COOH . .	1	4	1,33	1,34	1,41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .COOH . .	2	3	1,62	1,37	1,82	8	2,29	1,92	2,07	4,57	4,77	3,65	3,63	70	10	—	—	—	—	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH. COOH . . .	1	3,0	1,97	1,60	1,52	3,00	3,74	3,85	4,05	14,3	15,5	14,6	12,9	19,8	20,6	21,0	22,1	—	—	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH. COOH . . .	2	2,35	1,94	2,05	2,34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .COOH . .	1	4,57	4,34	4,52	4,93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH. CH <sub>2</sub> .COOH	1	2,76	2,55	2,43	2,49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH. CH <sub>2</sub> .COOH	2	—	5,25	3,69	4,83	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .COOH . .	1	11,8	11,4	11,3	11,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH. COOH	1	3,54	3,36	3,37	3,71	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> .COOH . .	1	78,4	69,7	61,3	60,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> .COOH . .	1	2.10 <sup>3</sup>	220	105	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> .COOH . .	1	115	95	79	88	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

**Средние величины относительных скоростей реакции  
для промежутка от 0% до 40%**

К и с л о т ы	Серия опытов	С р е д а			
		Щелочн.	Нейтр.	Своб. к-та	+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
H.COON . . . . .	1	8,10 <sup>4</sup>	9,10 <sup>4</sup>	5,6.10 <sup>4</sup>	—
H.COON . . . . .	2	4,10 <sup>4</sup>	8,10 <sup>4</sup>	4,10 <sup>4</sup>	1.10 <sup>3</sup>
CH <sub>3</sub> .COON (0,1 N) . . . . .	2	0,43	0,6 (1,1-0,12)	0,041	0,25
CH <sub>3</sub> .COON (1 N) . . . . .	1	0,04	—	—	—
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .COON (0,1 N) . . . . .	1	1	—	—	—
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .COON (0,1 N) . . . . .	2	1,1	0,99	1,7	2,1
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .COON (1 N) . . . . .	1	28,2	—	—	—
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .COON . . . . .	1	1,4	1,22	3,35	6,11
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .COON . . . . .	2	1,6	2,1	4,2	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .CH.COON . . . . .	1	2,02	3,66	14,3	20,9
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .CH.COON . . . . .	2	2,17	4,01	17,8	16,7
CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .COON . . . . .	1	4,59	—	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .COON . . . . .	1	2,56	—	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .COON . . . . .	2	4,6	8,5	41,0	22,3
CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .COON . . . . .	1	11,4	—	—	—
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH.COON . . . . .	1	3,5	—	—	—
CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> .COON . . . . .	1	67,2	—	—	—
CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> .COON . . . . .	1	140	—	—	—
CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> .COON . . . . .	1	94	—	—	—

Из приведенных здесь таблиц можно сделать следующие выводы.

1) Общий ход реакции.

Почти для всех изученных нами кислот ход окисления в щелочной и сильно кислой (с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) среде довольно хорошо выражается уравнением бимолекулярной реакции (очень резкое падение к 40% для муравьиной кислоты не должно приниматься во внимание, так как 40% раскисления перманганата соответствуют полному окислению в угольную кислоту).

Больше меняются константы (хотя и не для всех кислот) в нейтральной среде и для свободной кислоты. Вероятно, это надо объяснить очень заметным здесь изменением реакции среды с накоплением новой щелочи при раскислении перманганата.

## 2) Влияние среды.

Принимая за единицу для каждой кислоты скорость окисления в нейтральном растворе (калиевая соль), получаем следующую таблицу:

Кислоты	Среда			
	Нейтр.	Щелочн.	Своб. к-та	+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
H.COON . . . . .	1	0,84	0,69	0,19
CH <sub>3</sub> .COON . . . . .	1	0,1	0,1	0,2
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .COON . . . . .	1	1,1	1,7	2,1
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .COON . . . . .	1	0,76	2	0,2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.COON . . . . .	1	0,53	4,4	4,2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.CH <sub>2</sub> .COON . . . . .	1	0,54	4,8	2,6

Мы видим, что для всех кислот, кроме муравьиной, скорость окисления в кислой среде заметно больше, чем в нейтральной. Прибавление серной кислоты обыкновенно довольно мало влияет. У муравьиной кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> сильно замедляет реакцию, у уксусной ускоряет. Присутствие свободной щелочи почти везде несколько замедляет окисление (кроме уксусной кислоты, где наблюдалось большое замедление; впрочем, уксусную кислоту трудно сравнивать с другими, так как при ней реакция прослежена далеко не так полно.

## 3) Влияние длины цепи.

Относительные скорости окисления кислот нормального строения (за единицу везде принята скорость окисления пропионовой кислоты в тех же условиях).

Кислоты	Среда			
	Нейтр.	Щелочн.	Своб. к-та	+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
H.COON . . . . .	7.10 <sup>4</sup>	6.10 <sup>4</sup>	2,3.10 <sup>4</sup>	460
CH <sub>3</sub> .COON . . . . .	0,6 <sub>2</sub>	0,04	0,04	0,25
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .COON . . . . .	1	1	1	1
CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .COON . . . . .	1,6	1,5	2,5	0,2
CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .COON . . . . .		4,6		
CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .COON . . . . .		11,4		
CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> .COON . . . . .		67		
CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> .COON . . . . .		140		
CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> .COON . . . . .		94		

Таблица показывает, что в гомологическом ряду одноосновных предельных кислот с прямой цепью скорость окисления в общем возрастает с увеличением молекулы. Очень легко окисляющаяся муравьиная кислота является, конечно, исключением, как альдегидокислота. Кроме того, результаты наших опытов дают некоторое

указание на периодичность. Кислоты с нечетным числом звеньев окисляются несколько легче (прослежено пока только в щелочной среде).

#### 4) Влияние разветвления цепи.

Сравнение кислот с одинаковой величиной молекулы (напр., изомасляной с масляной, изовалериановой с валериановой, диэтилуксусной с капроновой) не приводит к определенному результату, так как здесь накладываются друг на друга два влияния: разветвление и удлинение цепи. Получается, что, напр.,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$ , имея третичное звено, окисляется медленнее  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$ . Лучше заметно влияние ответвления при одинаковой главной цепи.

#### Пропионовая и изомасляная кислоты

	Относит. скор. окисл. в среде:			
	Нейтр.	Щелочн.	Своб. к-ты	+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . . . . .	1	1	1	1
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$ . . . . .	4	2,1	10	8
на 1 Н . . . . .	8	4,2	20	16

#### Масляная, изовалерьяновая и диэтилуксусная кислоты:

	Относит. скор. окислен. в среде:			
	Нейтр.	Щелочн.	Своб. к-ты	+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . . . . .	1	1	1	1
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . . . . .	4	2	24	10,5
$(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$ . . . . .	—	2,5	—	—
на 1 Н . . . . .	—	5	—	—

Кислоты с третичным звеном окисляются во всех условиях, особенно в кислой среде, легче. Наиболее заметной становится разница, если вычислить окисляемость на один водородный атом, что лучше характеризует прочность связи углерода с водородом. Цифры этой таблицы (сравнение изовалериановой кислоты с масляной), как и результаты качественного испытания (см. выше о направлении окисления изовалериановой кислоты), показывают также, что третичное звено в β-положении окисляется легче даже группы  $\text{CH}_2$ , стоящей рядом с карбоксилем.

B. W. Tronow, M. T. Jalowaja und K. Ja. Budanowa.

## Oxydationsgeschwindigkeit der Monocarbonsäuren der Grenzreihe mittels Kaliumpermanganat in verschiedenen Bedingungen.

Es ist die Oxydationsgeschwindigkeit der Reihe von Grenzmonocarbonsäuren von  $C_1$  bis  $C_{10}$  bestimmt. Die Säuren wurden einfach in Wasserlösung, als Salz, bei der Anwesenheit des Überflusses von Laugen und Schwefelsäure genommen. Die wichtigsten Schlussfolgerungen sind:

1) Bei allen von uns genommenen Säuren (auszer Ameisensäure) vergeht die Oxydation in saurerer Lösung leichter (freie Säure oder mit  $H_2SO_4$ ). Der Zusatz der Laugen hemmt die Reaktion.

2) Die Ameisensäure zeichnet sich durch ihre leichte Oxydirbarkeit aus. Bei anderen Säuren wächst die Oxydationsgeschwindigkeit mit der Länge der Kette; dabei oxydieren sich die Säuren mit tertiären Kohlenstoffatomen leichter als bei der Normalstruktur.