

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УРСР

КРИВОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ

НАУКОВІ ЗАПИСКИ

ВИПУСК II

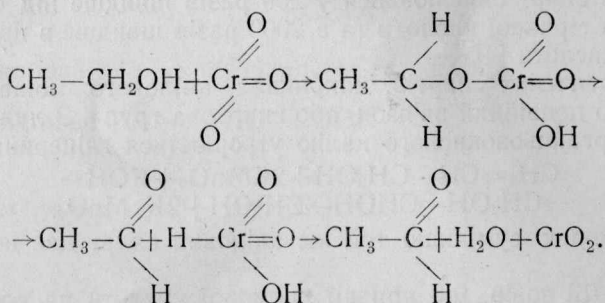
«РАДЯНСЬКА ШКОЛА»

Київ — 1957

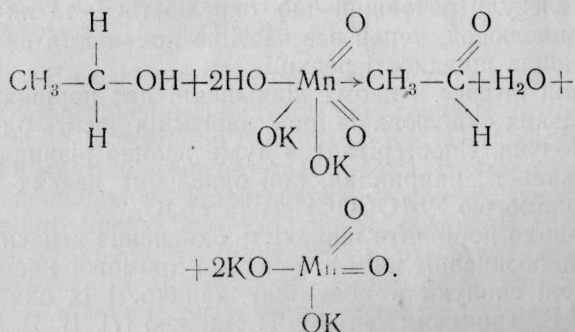
Доцент *БОНЬ М. Д.*

ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ ОКИСЛЕННЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК СОЛЯМИ ХРОМОВОЇ КИСЛОТИ В РІЗНИХ УМОВАХ

Роботи Б. В. Тронова та його співробітників [1] по вивченню дії різних окислювачів на спирти привели до висновку, що при реакції з хромовим ангідридом у спиртів у першу чергу відривається водень гідроксильної групи:



Марганцьовоокислий калій у лужному середовищі, навпаки, діє відразу на вуглеводневе кільце, заміщуючи його водень на гідроксил:



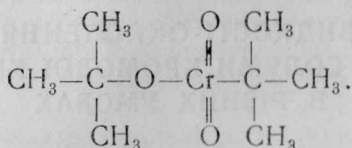
Альдегід, що утворюється, звичайно, ще легше окислюється далі у кислоту. Марганцьовоокислий калій у кислому розчині за типом своєї дії близький до хромового ангідриду. Нейтральний

розчин марганцьовоокислого калію наближається до лужного марганцьовоокислого калію.

Б. В. Тронов [2] робить припущення, що при окисленні хромовим ангідридом спочатку утворюється ефір хромової кислоти, який і розкладається з утворенням альдегіду або кетону.

Таке міркування підтверджується ще такими фактами:

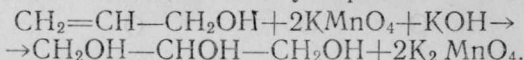
1. З безводним хромовим ангідридом спирти дійсно утворюють ефіри [3], хоч тільки у третинних спиртів ці ефіри порівняно стійкі: відомий, наприклад, ефір



Діетиловий ефір, що не має гідроксильного водню, за швидкістю реакції з марганцьовоокислим калієм у нейтральному або лужному розчині мало відрізняється від етилового спирту.

З CrO_3 спирт окислювався у 200 разів швидше від ефіру без додавання сірчаної кислоти та в 2000 разів швидше в присутності сірчаної кислоти [4].

У ненасичених спиртів, наприклад, алілового, може окислюватися або подвійний зв'язок, або спиртова група. З лужним розчином марганцьовоокислого калію утворюється гліцерин:



З хромовою сумішшю той же аліловий спирт дає переважно акролеїн.

Вольф [5] довів, що при дії хромової кислоти на корицьовий спирт кінцевим продуктом реакції є корицьова кислота, тобто окислення йде за рахунок спиртової групи.

Для вияснення механізму реакції, для вияснення того, з якою частиною молекули речовини, що окислюється, та як саме реагує даний окислювач, тепер все частіше починають використовувати визначення швидкості реакції.

Особливий інтерес в цьому відношенні дає порівняння швидкостей дії різних окислювачів іноді навіть на досить близькі одна до одної сполуки. Спостерігалася дуже велика різниця у відносній окислюваності, наприклад, при окисленні деяких циклічних діолів за допомогою $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$ та H_5JO_6 .

Нас цікавило порівняти швидкість окислення ненасичених сполук марганцьовоокислим калієм і солями хромової кислоти.

Ненасичені сполуки в розумінні швидкості їх окислення вивчалися Б. В. Троновим та М. Т. Яловою [7], Б. В. Троновим, А. А. Лукініним та І. І. Павліновим [8].

Щодо швидкості окислення ненасичених сполук солями хромової кислоти, то це питання в літературі не висвітлено. З метою поповнення цієї прогалини нами було проведене дослідження.

Для дослідження нами було взято такі речовини:

Ненасичені кислоти

- 1) Аконітова

$$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ | \quad | \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \\ \text{O} \end{array}$$
- 2) Меконова

$$\begin{array}{c} \text{CH} - \text{C} = \text{C} - \text{OH} \\ || \quad || \\ \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$$
- 3) Сорбінова

$$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$$
- 4) Цитраконова

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{COOH} \\ || \\ \text{HC} - \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$$
- 5) Ітаконова

$$\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$$
- 6) Малейнова

$$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{COOH} \\ || \\ \text{HC} - \text{COOH} \\ | \\ \text{CH} - \text{COOH} \end{array}$$
- 7) Фумарова

$$\begin{array}{c} \text{COOH} - \text{CH} \\ || \end{array}$$

Ненасичений спирт

Аліловий $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$ і для порівняння насичені спирти

Пропіловий $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$

Ізопропіловий $\text{CH}_3 - \text{OHON} - \text{CH}_3$

Експериментальна частина

Методика визначення швидкості окислення була така: як окислювач брали 0,1 н. розчинів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та K_2CrO_4 . Окислення провадилось при кімнатній температурі (16—20°). Визначення швидкості окислення провадилось відтитруванням через певні проміжки часу активного кисню, що залишився, розчином гіпосульфіту в присутності КJ, H_2SO_4 та індикатора крохмалю. Наслідки титрування наносилися на міліметровий папір: по осі абсцис — час, по осі ординат — кількість витраченого активного кисню в процентах до загальної кількості в окислювачі, що його бралось. По одержаній кривій знаходили для 2%, 4%, 10% відповідний проміжок часу. Порівняння швидкостей провадилось за проміжками часу, в які витрачалась однакова кількість активного кисню. За одиницю часу в даній роботі брали швидкість окислення аконітової кислоти.

Окислення меконової кислоти

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|----------------------------------------|---------------------------------|------------------|--------------------------|
| Меконова кислота Насичений розчин | H_2SO_4 0,1N | 4 хв. | 3,90 |
| | | 10 " | 9,59 |
| | | 15 " | 10,65 |
| | | 30 " | 15,63 |
| | | 40 " | 17,40 |
| | | 1 год. | 20,73 |
| | | 2 год. 05 хв. | 24,22 |
| | | 4 " 05 " | 27,14 |
| | | 20 " 40 " | 28,57 |
| | | 27 " 30 " | 31,42 |
| | | 1 д. 21 год. | 32,85 |
| | | 4 " 8 " | 32,85 |
| | | 5 " — | 32,85 |
| | | Меконова кислота | H_2SO_4 0,2N |
| 7 " | 10,62 | | |
| 10 " | 13,17 | | |
| 15 " | 16,45 | | |
| 25 " | 20,15 | | |
| 41 " | 24,45 | | |
| 1 год. | 26,35 | | |
| 1 " 30 хв. | 27,90 | | |
| 3 " — | 32,55 | | |
| 1 д. 18 год. | 39,53 | | |
| 18 " 2 " | 42,60 | | |
| 23 " 3 " | 42,60 | | |
| 25 " 2 " | 42,60 | | |
| Меконова кислота | H_2SO_4 0,35N | | |
| | | 3 " | 13,15 |

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|----------------------------------------|---------------------------------|--------------|--------------------------|
| Меконова кислота | H_2SO_4 0,5N | 6 хв. | 17,90 |
| | | 10 " | 21,00 |
| | | 18 " | 25,35 |
| | | 25 " | 27,58 |
| | | 35 " | 30,00 |
| | | 48 " | 32,20 |
| | | 90 " | 36,40 |
| | | 2 год. 5 хв. | 37,40 |
| | | 3 " — | 38,75 |
| | | 1 д. 22 год. | 45,75 |
| | | 1 хв. | 9,38 |
| | | 3 " | 16,60 |
| | | 6 " | 20,00 |
| | | 10 " | 23,20 |
| | | 18 " | 27,91 |
| | | 25 " | 30,23 |
| | | 48 " | 34,00 |
| 1,5 год. | 37,80 | | |
| 1,5 год. | 38,90 | | |
| 1 д. 20 год. | 48,83 | | |
| 18 " 1 " | 56,52 | | |
| 23 " — | 56,52 | | |

Таблиця 2

Окислення алілового спирту

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|----------------------------------------|---------------------------------|--------------|--------------------------|
| Аліловий спирт 0,01 м. | H_2SO_4 0,1N | 15 год. | 1,70 |
| | | 1 д. | 2,40 |
| | | 2 д. 23 год. | 5,30 |

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------|-----------------------------|
| | | 5 д. 2 год. | 7,14 |
| | | 7 " — | 8,20 |
| | | 11 " 22 " | 8,92 |
| | | 16 " 23 " | 9,30 |
| | | 18 " 2 " | 9,30 |
| | | 19 " 22 " | 9,30 |
| | | 25 " — | 9,30 |
| | H ₂ SO ₄ 0,2N | 1 д.—год. | 3,57 |
| | | 2 " 15 " | 7,80 |
| | | 2 " 23 " | 8,63 |
| | | 3 " 21 " | 11,20 |
| | | 5 " 21 " | 15,70 |
| | | 7 " 22 " | 19,80 |
| | | 10 " — | 23,20 |
| | | 11 " 22 " | 24,80 |
| | | 17 " 23 " | 25,00 |
| | | 23 " 18 " | 25,00 |
| | | 30 " — | 25,00 |
| | | 15 год. | 3,57 |
| | H ₂ SO ₄ 0,35N | 1 д. | 6,25 |
| | | 2 " 15 год. | 18,00 |
| | | 2 " 23 " | 19,40 |
| | | 3 " 21 " | 24,60 |
| | | 5 " 2 " | 28,57 |
| | | 6 " — | 32,00 |
| | | 10 " — | 39,15 |
| | | 11 " 22 " | 41,75 |
| | | 13 " 19 " | 43,00 |
| | | 17 " 23 " | 45,00 |

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача | |
|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------|-------|
| Аліловий спирт 0,01 м. | H ₂ SO ₄ 0,5N | 23 д. 18 год. | 46,60 | |
| | | 25 „ -- | 46,80 | |
| | | 15 год. | 6,25 | |
| | | 1 д. | 11,51 | |
| | | 2 „ 15 год. | 28,57 | |
| | | 2 „ 23 „ | 31,25 | |
| | | 3 „ 21 „ | 39,00 | |
| | | 5 „ 2 „ | 44,85 | |
| | | 5 „ 20 „ | 48,41 | |
| | | 7 „ 2 „ | 50,00 | |
| | | 7 „ 22 „ | 51,45 | |
| | | 11 „ -- | 53,75 | |
| | | 12 „ -- | 54,20 | |
| | | 17 „ 23 „ | 57,20 | |
| Аліловий спирт 0,1 м. | H ₂ SO ₄ 0,1N | -- 22 „ | 8,40 | |
| | | 3 „ 20 „ | 20,16 | |
| | | 4 „ 20 хв. | 24,36 | |
| | | 6 „ -- | 28,57 | |
| | | 6 „ 20 год. | 31,09 | |
| | | 8 „ -- | 33,61 | |
| | | 10 „ -- | 36,97 | |
| | | 22 год. | 24,36 | |
| | | H ₂ SO ₄ 0,2N | 3 д. 20 год. | 61,33 |
| | | | 4 „ 20 „ | 68,91 |
| 6 „ -- | 74,49 | | | |
| 6 „ 20 „ | 78,15 | | | |
| 8 „ -- | 82,35 | | | |
| 10 „ -- | 87,39 | | | |
| 12 „ 6 „ | 90,00 | | | |

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|----------------------------------------|-----------------------------------------|--------|--------------------------|
| Аліловий спирт 0,1 м. | H ₂ SO ₄ 0,35N | 1 год. | 0,84 |
| | | 2 " | 5,04 |
| | | 3 " | 7,56 |
| | | 4 " | 10,92 |
| | | 5 " | 13,44 |
| | | 6 " | 15,96 |
| | | 9 " | 25,21 |
| | | 10 " | 26,89 |
| | | 16 " | 36,97 |
| | | 19 " | 41,17 |
| | 26 " | 52,09 | |
| | H ₂ SO ₄ 0,5N | 1 " | 0,84 |
| | | 2 " | 5,88 |
| | | 3 " | 9,24 |
| | | 4 " | 14,28 |
| | | 5 " | 18,48 |
| | | 6 " | 22,68 |
| | | 9 " | 33,61 |
| | | 10 " | 36,97 |
| | | 16 " | 59,09 |
| 19 " | | 59,65 | |
| 26 " | 70,59 | | |

Таблиця 3

Окислення ізопропілового спирту

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|----------------------------------------|----------------------------------------|------|--------------------------|
| Ізопропіловий спирт | H ₂ SO ₄ 0,1N | 4 д. | 2,52 |
| | | 6 " | 3,36 |
| | | 10 " | 4,20 |

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|----------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|
| Ізопропіловий спирт | H ₂ SO ₄ 0,2N | 4 д. | 10,08 |
| | | 5 " | 11,76 |
| | | 6 " | 15,12 |
| | | 6 " 20 год. | 16,80 |
| | | 8 " — | 19,32 |
| | | 10 " — | 24,36 |
| | | 22 год. | 7,56 |
| | | H ₂ SO ₄ 0,35N | 4 д. — |
| | 5 " — | | 26,89 |
| | 6 " — | | 31,09 |
| | 6 " 20 год. | | 34,45 |
| | 8 " — | | 37,81 |
| | 10 " — | | 44,53 |
| | H ₂ SO ₄ 0,5N | — д. 22 " | 15,12 |
| | | 4 " — | 31,09 |
| | | 5 " — | 36,13 |
| | | 6 " — | 42,01 |
| | | 6 " 20 " | 47,05 |
| | | 8 " — | 51,25 |
| | 10 " — | 57,13 | |

Таблиця 4

Окислення пропілового спирту

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|----------------------------------------|----------------------------------------|--------------|--------------------------|
| Пропіловий спирт 0,01 | H ₂ SO ₄ 0,5N | — д. 14 год. | 3,57 |
| | | 1 " — | 4,46 |
| | | 2 " 14 " | 6,25 |
| | | 2 " 22 " | 8,03 |

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|----------------------------------------|-----------------------------------------|--------------|--------------------------|
| | | 3 д. 21 год. | 9,82 |
| | | 5 „ 1 „ | 11,61 |
| | | 5 „ 18 „ | 12,50 |
| | | 7 „ 21 „ | 14,28 |
| | | 7 „ 18 „ | 16,07 |
| | | 12 „ — „ | 17,85 |
| | | 12 „ 20 „ | 20,53 |
| | | 29 „ 17 „ | 21,84 |
| Пропіловий спирт 0,1 м. | H ₂ SO ₄ 0,1N | 4 „ — | 3,36 |
| | | 6 „ — | 6,72 |
| | | 10 „ — | 10,08 |
| | H ₂ SO ₄ 0,2N | 4 „ — | 18,48 |
| | | 4 „ 20 „ | 23,52 |
| | | 6 „ — | 26,05 |
| | | 6 „ 21 „ | 30,25 |
| | | 8 „ — | 35,29 |
| | | 10 „ — | 39,49 |
| | H ₂ SO ₄ 0,35N | 1 „ — | 10,92 |
| | | 4 „ — | 41,17 |
| | | 4 „ 20 хв. | 47,89 |
| | | 6 „ — | 56,29 |
| | | 6 „ 20 год. | 61,33 |
| | | 8 „ — | 67,23 |
| | | 10 „ — | 73,11 |
| | | — „ 22 год. | 17,64 |
| | H ₂ SO ₄ 0,5N | 4 д. — | 59,65 |
| | | 4 „ 20 год. | 68,91 |

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|----------------------------------------|---------------------------------|-------------|--------------------------|
| | | 6 д. — | 76,47 |
| | | 6 „ 20 год. | 80,67 |
| | | 8 „ — | 84,87 |
| | | 10 „ — | 89,91 |

Примітка. З 0,1N; 0,2N; 0,35N H_2SO_4 окислення пропілового спирту відбувається дуже повільно.

Таблиця 5

Окислення аконітової кислоти

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|----------------------------------------|---------------------------------|-------------|--------------------------|
| Аконітова кислота 0,1 | H_2SO_4 0,1N | 1 д. 3 год. | 1,78 |
| | | 3 „ 1 „ | 3,57 |
| | | 5 „ 3 „ | 5,36 |
| | | 7 „ — | 6,25 |
| | | 7 „ 23 „ | 7,14 |
| | | 12 „ — | 8,92 |
| | | 30 „ 4 „ | 8,92 |
| | | 33 „ — | 8,92 |
| | H_2SO_4 0,2N | — 18 год. | 2,68 |
| | | 1 д. 3 „ | 5,36 |
| | | 2 „ 18 „ | 10,71 |
| | | 3 „ 1 „ | 12,50 |
| | | 4 „ — | 16,07 |
| | | 5 „ 3 „ | 20,53 |

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|-------------------------------------------|------------------------------------------|------------|-----------------------------|
| | | 6 д. — | 22,32 |
| | | 7 „ 4 год. | 26,78 |
| | | 7 „ 23 „ | 29,51 |
| | | 12 „ — | 38,39 |
| | | 18 „ 1 „ | 50,19 |
| | | 23 „ 20 „ | 58,20 |
| | | 30 „ — | 60,50 |
| | | 33 „ — | 68,06 |
| | | 34 „ 3 „ | 68,06 |
| | H ₂ SO ₄ 0,35 N | — 18 год. | 3,57 |
| | | 1 д. 3 „ | 7,14 |
| | | 2 „ 18 „ | 19,64 |
| | | 3 „ 1 „ | 21,43 |
| | | 4 „ — | 27,67 |
| | | 6 „ — | 40,17 |
| | | 7 „ 4 „ | 47,52 |
| | | 7 „ 23 „ | 51,97 |
| | | 12 „ — | 68,08 |
| | | 18 „ 1 „ | 82,14 |
| | | 23 „ 1 „ | 91,07 |
| | | 30 „ 4 „ | 99,99 |
| | H ₂ SO ₄ 0,5N | — 18 год. | 5,36 |
| | | 1 д. 3 „ | 11,61 |
| | | 2 „ 18 „ | 24,11 |
| | | 3 „ 1 „ | 25,89 |
| | | 4 „ — | 33,03 |
| | | 5 „ 3 „ | 40,17 |

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|----------------------------------------|---------------------------------|-------------|--------------------------|
| | | 6 д. — год. | 45,74 |
| | | 7 „ 4 „ | 53,75 |
| | | 7 „ 23 „ | 59,19 |
| | | 12 „ — | 75,20 |
| | | 18 „ — | 89,28 |
| | | 23 „ — | 96,42 |

- Примітки. 1. Аконітова кислота 0,01 м. р-р у сірчанокиислому середовищі 0,1; 0,2; 0,35; 0,5N—окислення відбувається дуже повільно.
2. Ітаконова 0,01 м. та 0,1 м. у сірчанокиислому середовищі 0,1; 0,2; 0,35N та 0,5N—окислення відбувається дуже повільно.
3. Фумарова 0,01 м. та 0,1 м. в сірчанокиислому середовищі 0,1; 0,2; 0,35N та 0,5N—окислення відбувається повільно,

Таблиця 6

Окислення сорбінової кислоти

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|----------------------------------------|---------------------------------|-------------|--------------------------|
| Сорбінова кислота 0,01 | H_2SO_4 0,1N | 1 д. 7 год. | 4,46 |
| | | 2 „ 2 „ | 8,03 |
| | | 6 „ 4 „ | 19,64 |
| | | 12 „ 4 „ | 26,78 |
| | | 18 „ 2 „ | 32,14 |
| | | 24 „ 2 „ | 37,14 |
| | | 27 „ 4 „ | 37,98 |
| | | 28 „ 6 „ | 37,98 |
| Сорбінова кислота 0,1 м. | H_2SO_4 0,1N | 1 д. 5 год. | 6,72 |
| | | 2 „ 2 „ | 11,76 |

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|----------------------------------------|---------------------------------|-------------|--------------------------|
| | | 3 д. 2 год. | 20,16 |
| | | 7 „ 1 „ | 47,89 |
| | | 8 „ — | 50,41 |
| | | 9 „ 4 „ | 54,81 |
| | | 10 „ | 57,97 |
| | | 11 „ | 61,33 |
| | | 13 „ | 66,39 |

Примітка. Окислювання сорбікової 0,1 м. р-ну в 0,1N H_2SO_4 відбувається повільно.

| | | | |
|-----------|---|-----------|-------|
| H_2SO_4 | — | 16 год. | 2,68 |
| 0,2N | — | 22 „ | 3,57 |
| | | 2 д. 12 „ | 10,71 |
| | | 2 „ 20 „ | 12,50 |
| | | 3 „ 19 „ | 16,07 |
| | | 5 „ — | 21,43 |
| | | 5 „ 20 „ | 25,00 |
| | | 6 „ 23 „ | 27,67 |
| | | 7 „ 18 „ | 30,36 |
| | | 11 „ 21 „ | 35,71 |
| | | 17 „ 20 „ | 40,17 |
| | | 23 „ 18 „ | 44,85 |
| H_2SO_4 | — | 16 „ | 3,57 |
| 0,35N | — | 22 „ | 5,36 |
| | | 2 „ 12 „ | 16,07 |
| | | 2 „ 20 „ | 16,96 |
| | | 3 „ 19 „ | 23,21 |
| | | 5 „ — | 28,57 |
| | | 5 „ 20 „ | 32,14 |
| | | 6 „ 23 „ | 35,71 |

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|----------------------------------------|---------------------------------|--------------|--------------------------|
| Сорбінова 0,1 м. р-н | H_2SO_4 0,5N | 7 д. 18 год. | 37,50 |
| | | 11 " 21 " | 42,84 |
| | | 17 " 20 " | 48,41 |
| | | 23 " 18 " | 51,97 |
| | | 1 д. 5 год. | 8,40 |
| | | 2 " 2 " | 19,32 |
| | | 3 " 2 " | 32,77 |
| | | 7 " 1 " | 67,23 |
| | | 8 " — | 70,59 |
| | | 9 " 4 " | 75,64 |
| | | 10 " — | 78,99 |
| | | 11 " 4 " | 82,35 |
| | | 13 " — | 86,51 |

Таблиця 7

Окислення цитраконової кислоти

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|----------------------------------------|---------------------------------|--------------|--------------------------|
| Цитраконова 0,01 м. | H_2SO_4 0,1N | 2 д. 15 год. | 1,78 |
| | | 2 " 22 " | 2,68 |
| | | 3 " 21 " | 3,57 |
| | | 5 " 2 " | 3,57 |
| | | 23 " 18 " | 3,57 |
| | H_2SO_4 0,2N | 2 " 22 " | 1,78 |
| | | 3 " 21 " | 4,46 |
| | | 5 " 2 " | 4,46 |
| | | 5 " 20 " | 5,36 |
| | | 7 " 1 " | 5,36 |

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|-------------------------------------------|------------------------------------|---------------|-----------------------------|
| | | 11 д. 19 год. | 7,14 |
| | | 23 „ 18 „ | 13,39 |
| | | 30 „ 2 „ | 18,48 |
| | | 32 „ 21 „ | 18,48 |
| | | 33 „ 23 „ | 19,32 |
| | | 34 „ 23 „ | 19,32 |
| | H ₂ SO ₄ | — 23 „ | 1,78 |
| | 0,35N | 2 „ 15 „ | 2,68 |
| | | 2 „ 22 „ | 3,57 |
| | | 3 „ 21 „ | 4,46 |
| | | 5 „ 2 „ | 7,14 |
| | | 5 „ 20 „ | 7,14 |
| | | 7 „ 1 „ | 8,03 |
| | | 11 „ 19 „ | 13,39 |
| | | 35 „ — | 27,82 |
| | H ₂ SO ₄ | 3 „ — | 3,36 |
| | 0,2N | 4 „ 3 „ | 5,04 |
| | | 5 „ 2 „ | 7,56 |
| | | 6 „ — | 8,40 |
| | | 7 „ 2 „ | 10,08 |
| | | 8 „ 3 „ | 12,60 |
| | | 9 „ 2 „ | 15,96 |
| | | 11 „ — | 17,64 |
| | | 12 „ — | 21,00 |
| | | 17 „ — | 29,41 |
| | | 18 „ — | 29,41 |
| | | 19 „ — | 30,25 |

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|----------------------------------------|---------------------------------|----------|--------------------------|
| | H_2SO_4 | — 4 год. | 2,52 |
| | 0,35N | 1 д. 3 " | 5,88 |
| | | 2 " 2 " | 10,08 |
| | | 3 " — | 16,80 |
| | | 4 " 2 " | 27,73 |
| | | 5 " — | 35,29 |
| | | 7 " — | 46,21 |
| | | 8 " 5 " | 52,09 |
| | | 9 " — | 56,29 |
| | | 10 " — | 62,17 |
| | | 14 " — | 77,31 |
| | | 15 " — | 80,67 |
| | H_2SO_4 | — 4 " | 1,68 |
| | 0,5N | 1 " 3 " | 10,92 |
| | | 2 " 2 " | 21,84 |
| | | 3 " — | 31,93 |
| | | 4 " 2 " | 43,69 |
| | | 5 " 3 " | 54,61 |
| | | 7 " — | 66,39 |
| | | 8 " 5 " | 73,95 |
| | | 9 " — | 78,15 |
| | | 10 " — | 82,35 |
| | | 15 " — | 95,79 |
| | | 16 " — | 97,43 |

Примітки. 1. Цитраконова 0,01 м. в 0,5N H_2SO_4 , дані одержано майже збіжні 0,35N H_2SO_4 .

2. Цитраконова 0,1 м. та 0,1N H_2SO_4 — окислення відбувається дуже повільно.

Окислення малеїнової кислоти

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача | |
|----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------|------|
| Малеїнова кислота 0,01 | H ₂ SO ₄ 0,1N | 1 д. 22 год. | 0,89 | |
| | | 2 " 13 " | 2,68 | |
| | | 2 " 21 " | 4,46 | |
| | | 3 " 20 " | 7,14 | |
| | | 2 " 22 " | 9,82 | |
| | | 5 " 20 " | 10,71 | |
| | | 7 " — | 16,07 | |
| | | 7 " 16 " | 16,96 | |
| | | 11 " 20 " | 17,85 | |
| | | 17 " 18 " | 23,21 | |
| | | 23 " 17 " | 23,21 | |
| | | H ₂ SO ₄ 0,2N | 2 " 16 " | 7,14 |
| | | | 3 " — | 8,03 |
| | 3 " 20 " | | 11,61 | |
| | 4 " 22 " | | 14,28 | |
| | 5 " 20 " | | 16,96 | |
| | 7 " — | | 17,85 | |
| | 7 " 16 " | | 19,64 | |
| | 11 " 20 " | | 23,21 | |
| | 17 " 18 " | | 24,11 | |
| | 23 " 17 " | | 25,00 | |
| | H ₂ SO ₄ 0,35N | — 16 " | 0,89 | |
| | | 1 " 1 " | 2,68 | |
| | | 2 " 16 " | 5,36 | |
| | | 3 " — | 8,03 | |
| | | 3 " 20 " | 9,82 | |
| | | 4 " 22 " | 12,50 | |
| | | 5 " 20 " | 14,28 | |
| | | 7 " — | 17,85 | |
| | | 7 " 16 " | 18,75 | |
| | | 11 " 22 " | 21,43 | |
| | | 17 " 18 " | 25,00 | |
| | | 33 " 18 " | 27,67 | |
| 25 " 17 " | 30,34 | | | |

Примітка. Окислення з 0,5N H₂SO₄ відбувається повільніше, ніж з 0,35N H₂SO₄.

| Окислювана речовина та її концентрація | Середовище та його концентрація | Час | % витраченого окислювача |
|----------------------------------------|---------------------------------|-------------|--------------------------|
| Малеїнова кислота 0,1 м. | H_2SO_4 0,2N | 1 д. — год. | 0,84 |
| | | 2 " 2 " | 0,84 |
| | | 4 " — " | 3,36 |
| | | 5 " 3 " | 5,04 |
| | | 11 " — " | 21,00 |
| | | 12 " — " | 21,84 |
| | | 13 " — " | 23,52 |
| | 14 " — " | 24,36 | |
| | 17 " — " | 29,41 | |
| | H_2SO_4 0,35N | 1 — " | 7,56 |
| | | 2 " 2 " | 31,09 |
| | | 4 " — " | 65,51 |
| | | 5 " 3 " | 77,31 |
| | | 6 " — " | 33,19 |
| | | 7 " — " | 88,23 |
| | | 11 " — " | 94,11 |
| | | 12 " — " | 94,95 |
| | H_2SO_4 0,5N | 1 д. — " | 20,16 |
| | | 2 " 2 " | 58,81 |
| | | 4 " — " | 87,39 |
| | | 5 " 3 " | 94,11 |
| 6 " — " | | 96,63 | |
| 7 " — " | | 99,31 | |
| 11 " — " | | 99,15 | |
| 12 " — " | | 99,99 | |

Примітка. Малеїнова кислота 0,1 м. в 0,1N H_2SO_4 окислюється дуже повільно.

Для порівняння окислюваності ми користувалися таким методом: наслідки титрування наносили на міліметровий папір. По осі абсцис відкладали час, по осі ординат — кількість витраченого активного кисню в процентах до загальної кількості його у взятому окислювачі. З одержаної кривої знаходили для кожного процента або для кожних 2, 4, 6, 8, 10, 15 і т. д. процентів відповідний проміжок часу.

Порівняння швидкостей проводилося по проміжках часу, в які витрачався однаковий процент активного кисню. Беручи проміжки в 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 і т. д., маємо час в годинах.

| Окислювані сполуки | Концентр. кислоти | Конц. окислюваної речовини | П р о ц е н т и | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|-------------------|----------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|------|------|
| | | | 24 | 4 | 6 | 8 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
| Меконова кислота | 0,1N | Насич. | 0,041 | 0,070 | 0,105 | 0,158 | 0,233 | 0,466 | 0,916 | — | — | — | — | — | — |
| | 0,2N | P-p | 0,016 | 0,030 | 0,041 | 0,075 | 0,105 | 0,208 | 0,403 | 0,733 | — | — | — | — | — |
| | 0,35N | " | — | — | — | — | — | 0,066 | 0,141 | 0,291 | 0,583 | 1,233 | — | — | — |
| | 0,5N | " | — | — | — | — | 0,008 | 0,033 | 0,100 | 0,216 | 0,416 | 0,933 | — | — | — |
| Аліловий спирт | 0,1N | 0,01 м. | 20 | 45 | 84 | 156 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 0,2N | " | 15,6 | 30 | 48 | 64,8 | 84 | 134,4 | 192 | — | — | — | — | — | — |
| | 0,35N | " | 6 | 15 | 21 | 27 | 34 | 54 | 75 | 98 | 126 | 180 | 258 | 432 | — |
| Аліловий м. р.р. 0,1 м. | 0,1N | 0,1 м. | 6 | 9 | 13 | 24 | 30 | 57 | 90 | 126 | 156 | 204 | 520 | — | — |
| | 0,2N | " | 2 | 4 | 5 | 6 | 8 | 12 | 18 | 24 | 30 | 39 | 48 | 57 | 66 |
| | 0,35N | " | 0,8 | 1,5 | 2,25 | 3 | 3,75 | 5,5 | 7,2 | 9 | 11,5 | 14,5 | 18 | 21,5 | 25 |
| | 0,5N | " | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 | 2,5 | 4 | 5 | 6,5 | 8 | 9,5 | 11 | 12,5 | 14,5 |
| Аконітова кислота 0,1 м. | 0,1N | 0,1 м. | 36 | 34 | 132 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 0,2N | " | 10 | 18 | 30 | 42 | 54 | 90 | 120 | 159 | 192 | 246 | 300 | 365 | 432 |
| | 0,35N | " | — | 12 | 18 | 24 | 30 | 43,5 | 62 | 84 | 102 | 120 | 140 | 166 | 186 |
| | 0,5N | " | — | 6 | 12 | 15 | 18 | 32 | 48 | 66 | 84 | 102 | 120 | 144 | 162 |
| Сорбінова 0,01 м. | 0,1N | 0,01 м. | 12 | 24 | 36 | 48 | 64 | 108 | 156 | 240 | 354 | 504 | — | — | — |
| | 0,2N | " | — | — | 31 | 42 | 54 | 82 | 108 | 144 | 192 | 264 | 384 | 588 | — |
| | 0,35N | " | — | 14 | 18 | 24 | 30 | 51 | 72 | 96 | 126 | 166 | 228 | 330 | 508 |
| | 0,5N | " | — | 11 | 14 | 18 | 26 | 42 | 51 | 72 | 90 | 114 | 148 | 183 | 252 |
| Сорбінова 0,1 м. | 0,2N | 0,1 м. | 10 | 18 | 24 | 30 | 36 | 56 | 72 | 86 | 104 | 122 | 140 | 162 | 186 |
| | 0,35N | " | 6 | 12 | 15 | 21 | 27 | 38 | 48 | 57 | 66 | 75 | 87 | 99 | 114 |

| Окислювані сполуки | Концентр. кислоти | Конц. окислюваної речовини | П р о ц е н т и | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------------|----------------------------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | 24 | 4 | 6 | 8 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
| Цитраконова 0,01 м. | 0,5N | 0,1 м. | 3 | 8 | 12 | 15 | 18 | 24 | 33 | 42 | 48 | 58 | 66 | 74 | 86 |
| | 0,1 | 0,01 м. | 54 | 96 | 132 | 204 | 276 | 528 | — | — | — | — | — | — | — |
| | 0,2 | " | 36 | 72 | 108 | 150 | 192 | 312 | 450 | 624 | — | — | — | — | — |
| Цитраконова 0,1 м. | 0,35 | " | 24 | 58 | 84 | 108 | 144 | 174 | 210 | 252 | — | — | — | — | — |
| | 0,2 | 0,1 м. | 24 | 42 | 54 | 66 | 80 | 114 | 147 | 174 | 210 | 252 | — | — | — |
| | 0,35 | " | 6 | 10 | 15 | 20 | 24 | 33 | 39 | 46 | 51 | 60 | 69 | 81 | 93 |
| Малеїнова 0,01 м. | 0,5 | " | 3 | 6 | 8 | 10 | 12 | 17 | 21 | 27 | 32 | 36 | 42 | 48 | 54 |
| | 0,1 | 0,01 м. | 60 | 72 | 84 | 106 | 120 | 160 | 264 | — | — | — | — | — | — |
| | 0,2 | " | 24 | 42 | 54 | 72 | 87 | 126 | 192 | 552 | — | — | — | — | — |
| Малеїнова 0,1 м. | 0,35 | " | 12 | 24 | 38 | 56 | 72 | 120 | 180 | 336 | — | — | — | — | — |
| | 0,2 | 0,1 м. | 48 | 84 | 106 | 138 | 162 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 0,35 | " | — | — | — | — | 24 | 30 | 36 | 42 | 48 | 51 | 54 | 60 | 72 |
| Пропіловий 0,01 м. | 0,5 | " | — | — | — | — | 12 | 18 | 20 | 22 | 24 | 27 | 34 | 38 | 42 |
| | 0,5 | 0,01 м. | 12 | 24 | 48 | 72 | 102 | 188 | 432 | — | — | — | — | — | — |
| Пропіловий 0,1 м. | 0,1 | 0,1 м. | 48 | 90 | 138 | 180 | 240 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 0,2 | " | 12 | 20 | 30 | 42 | 54 | 78 | 108 | 138 | 168 | 204 | 245 | 294 | — |
| | 0,35 | " | 6 | 9 | 15 | 18 | 22 | 33 | 42 | 54 | 66 | 80 | 90 | 105 | 120 |
| Ізопропіловий 0,1 м. | 0,5 | " | 3 | 6 | 9 | 10 | 14 | 21 | 26 | 33 | 39 | 46 | 55 | 65 | 74 |
| | 0,1 | 0,1 м. | 78 | 156 | 276 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 0,2 | " | 19 | 37 | 57 | 76 | 96 | 144 | 198 | 264 | — | — | — | — | — |
| | 0,35 | " | 6 | 12 | 18 | 26 | 33 | 54 | 78 | 108 | 138 | 171 | 204 | 243 | 288 |
| " | 0,5 | " | 3 | 6 | 9 | 12 | 16 | 30 | 45 | 69 | 87 | 114 | 132 | 156 | 180 |

Звідси одержуємо такі значення відносних швидкостей (швидкість окислення аконітової кислоти прийнята за одиницю).

Відносна швидкість окислення 0,2N H₂SO₄

| Окислювана речовина | 2% | 4% | 6% | 8% | 10% | 15% | 20% | 25% |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Аконітова кислота | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Меконова „ | 625 | 600 | 600 | 560 | 514 | 432 | 394 | — |
| Сорбінова „ | 1 | 1 | 1,25 | 1,4 | 1,5 | 1,6 | 1,66 | 1,84 |
| Цитраконова „ | 0,41 | 0,42 | 0,55 | 0,63 | 0,67 | 0,78 | 0,81 | 0,91 |
| Малеїнова „ | 0,20 | 0,21 | 0,27 | 0,30 | 0,33 | — | — | — |
| Аліловий спирт | 0,64 | 0,60 | 0,62 | 0,64 | 0,64 | 0,66 | 0,63 | — |
| Пропіловий „ | 0,83 | 0,90 | 1 | 1 | 1 | 1,15 | 1,11 | 1,15 |
| Ізопропіловий спирт | 0,52 | 0,48 | 0,52 | 0,55 | 0,56 | 0,62 | 0,60 | 0,60 |
| Аліловий 0,1 м. | — | — | — | 7 | 6,75 | 7,5 | 6,66 | 6,62 |

Таблиця 11

0,35N H₂SO₄

| Окислювана речовина | 4% | 6% | 8% | 10% | 15% | 20% | 25% | 30% | 35% | 40% | 45% | 50% |
|---------------------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Аконітова кислота | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Меконова „ | — | — | — | — | 658 | 439 | 288 | 174 | 97 | — | — | — |
| Сорбінова „ | 1 | 1,2 | 1,14 | 1,11 | 1,18 | 1,25 | 1,47 | 1,54 | 1,60 | 1,60 | 1,67 | 1,63 |
| Цитраконова „ | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,25 | 1,36 | 1,53 | 1,82 | 2 | 2 | 2,02 | 2,04 | 2 |
| Малеїнова „ | — | — | — | 1,25 | 1,5 | 1,66 | 2 | 2,22 | 2,35 | 2,59 | 2,76 | 2,59 |
| Аліловий спирт | 8 | 8 | 8 | 8 | 7,9 | 8,6 | 9,3 | 8,8 | 8,4 | 7,77 | 7,72 | 7,04 |
| Пропіловий „ | 1,33 | 1,2 | 1,33 | 1,36 | 1,36 | 1,42 | 1,55 | 1,54 | 1,50 | 1,55 | 1,56 | 1,55 |
| Ізопропіловий спирт | 1 | 1 | 0,92 | 0,99 | 0,83 | 0,77 | 0,77 | 0,79 | 0,70 | 0,68 | 0,68 | 0,64 |

0,25N H₂SO₄

| Окислювана речовина | 4% | 6% | 8% | 10% | 15% | 20% | 25% | 30% | 35% | 40% | 45% | 50% |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|
| Аконітова кислота | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Меконова „ | — | — | — | 2250 | 970 | 480 | 259 | 201,9 | 109 | — | — | — |
| Сорбінова „ | 0,75 | 1 | 1 | 1 | 1,33 | 1,45 | 1,57 | 1,75 | 1,75 | 1,81 | 1,94 | 1,92 |
| Цитраконова „ | 1 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,88 | 2,28 | 2,44 | 2,62 | 2,83 | 2,85 | 3 | 3 |
| Малеїнова „ | — | — | — | 1,5 | 1,77 | 2,4 | 3 | 3,5 | 3,77 | 3,53 | 3,78 | 3,85 |
| Аліловий спирт | 6 | 8 | 7,5 | 7,2 | 8 | 9,8 | 10,1 | 10,5 | 10,7 | 10,9 | 11,5 | 11,17 |
| Пропіловий „ | 1 | 1,33 | 1,5 | 1,21 | 1,52 | 1,84 | 2 | 2,15 | 2,21 | 2,18 | 2,21 | 2,18 |
| Ізопропіловий спирт | 1 | 1,33 | 1,25 | 1,12 | 1,06 | 1,06 | 0,95 | 0,96 | 0,89 | 0,90 | 0,92 | 0,90 |

З наведених тут таблиць можна зробити такі висновки:

1. З усіх окислених нами сполук найбільшу швидкість окислення мала меконова кислота. Це пояснюється наявністю в складі її двох груп, що прискорюють процес окислення, — гідроксилу і третинного кільця, а також складністю складу, тому що із збільшенням молекули швидкість окислення збільшується.

2. На другому місці за швидкістю окислення знаходиться аліловий спирт, активність якого пояснюється присутністю в його складі груп OH і CH, що прискорюють процес окислення. Крім того, присутня гідроксильна група розхитує подвійний зв'язок.

3. Всі інші кислоти мають приблизно однакові швидкості окислення.

4. Вплив цис-транс-ізомерії дуже помітний. Малеїнова кислота в наших спробах окислювалась, в той час як фумарова в цілком однакових умовах не окислювалась. За даними Б. В. Тронова та Ялової [7] фумарова кислота нейтральним марганцьовоокислим калієм окислюється в 23 рази швидше від малеїнової, в присутності лугу — в 35 разів. В сірчанокислому середовищі фумарова кислота не окислюється ні слабким калієм марганцьовоокислим, ні слабким хромовим ангідридом.

5. Хромової кислота діє не на подвійний зв'язок, а на інші активні групи, що особливо наочно доведено порівнянням окислюваності цитраконової та ітаконової кислот. Якщо припустити, що окислення хромовою кислотою відбувається за місцем подвійного зв'язку, то в окислюваності цитраконової та ітаконової кислот не повинно бути помітної різниці, тому що обидві кислоти мають по одному подвійному зв'язку та однакове число кілець. В наших

спробах цитраконова кислота окислювалась, що говорить за те, що цитраконова кислота окислюється дещо швидше від атоконової. Якщо ж ми будемо розглядати окислення хромовою кислотою не за місцем подвійного зв'язку, а за місцем активної групи, тоді зрозуміла велика активність цитраконової кислоти — вона містить більш активну групу СН, а ітаконова менш активну групу СН₂.

6. Швидкість окислення ненасичених сполук солями хромової кислоти залежить від умов реакції: а) із збільшенням концентрації кислоти швидкість реакції збільшується; б) в нейтральному та лужному середовищі окислення не помічено.

ЛІТЕРАТУРА

1. Тронов Б. В. и Луканин А. А., Ж.Р.Х.О. **60**, 181—191 (1928).
2. Тронов Б. В., Труды Томского государственного университета, т. **94**, 28 (1938).
3. Gomberg M., Ber., **35**, 2402 (1902);
Wienhaus H., Ber., **47**, 322—331 (1914);
Wienhaus H., Treibs W., Chem. Zbl., 1928 III(V) 759.
4. Тронов Б. В. и Луканин А. А., Ж.Р.Х.О., **59**, 1157—1172 (1927).
5. Wolf An. n., **75**, 300.
6. Grieges R., Chem. Zbl., 1934, II 2515.
7. Тронов Б. В. и Яловая М. Т., Труды Т.Г.У., т. **94**; 37—43 (1938).
8. Ж.Р.Х.О., **59**, 1179—1197 (1927).