УДК 372.854

Г.А. САВИН, А.А. СИТНИКОВА, Е.Г. БИРЮКОВА (Волгоград)

(Волгогрио)

ХИМИЧЕСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ТЕМЕ «ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ»

Предложены простые, наглядные и легко воспроизводимые опыты по дикарбоновым кислотам, характеризующие их типичные химические свойства. Этот материал может быть использован учителями химии для проведения внеклассной работы со школьниками.

Ключевые слова: дикарбоновые кислоты, щавелевая кислота, янтарная кислота, оксалаты, сукцинаты, реакции замещения, реакции обмена, окислительно-восстановительные реакции.

GENNADY SAVIN, ALINA SITNIKOVA, HELEN BIRYUKOVA (Volgograd)

THE CHEMICAL EXPERIMENT BY THE TOPIC "DICARBOXYLIC ACIDS"

The article deals with the simple, visual and easily reproducible experiments of the dicarboxylic acids, characterizing their typical chemical properties. This material can be used by Chemistry teachers to conduct the extracurricular work with the schoolchildren.

Key words: dicarboxylic acids, oxalic acid, succinic acid, oxalates, succinates, substitution reactions, exchange reactions, redox reactions.

Дикарбоновые кислоты — важный класс органических соединений. Они относятся к большой группе карбоксильных органических веществ. Их значение связано, прежде всего, с тем, что они являются природными биологически активными соединениями — ключевыми метаболитами углеводного обмена. Таким образом, ознакомление школьников с этими веществами в процессе обучения химии весьма полезно. В связи со сказанным нами были разработаны методики проведения химических опытов по теме «Дикарбоновые кислоты», которые можно использовать в процессе преподавания химии в школе во внеклассной работе: в работе химического кружка, факультатива, элективного курса соответствующей тематики.

Логично в опытах использовать самые доступные и дешевые дикарбоновые кислоты. Такими являются щавелевая и янтарная кислоты [3]. В связи с чем, химический эксперимент по указанной теме нами разработан с применением именно этих гомологов.

Щавелевая кислота (этандиовая кислота) — самая простая из дикарбоновых кислот. Это первый член гомологического ряда предельных двухосновных карбоновых кислот. Ее молекулярная формула — $H_2C_2O_4$, структурная формула — $H_2O_4O_4$.

Представляет собой твердое кристаллическое вещество белого цвета, без запаха, кислого вкуса, она хорошо растворима в воде, плохо растворяется в органических растворителях. Из водных растворов кристаллизуется в виде дигидрата, имеющего состав: $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Являясь двухосновной кислотой, щавелевая кислота имеет две константы ионизации (константы диссоциации), которые значительно отличаются друг от друга: $K_1 = 5.6 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 5.4 \cdot 10^{-5}$.

1-ая ступень: $HOOC\text{-}COOH \leftrightarrows H^+ + HOOC\text{-}COO^-;$ 2-ая ступень: $HOOC\text{-}COO^- \leftrightarrows H^+ + ^-OOC\text{-}COO^-.$

Действительно, органические кислоты — довольно слабые электролиты. Большое значение K_1 для щавелевой кислоты связано с электроноакцепторным влиянием одной карбоксильной группы на соседнюю другую карбоксильную группу.

При нагревании она разлагается на монооксид углерода (угарный газ, CO), диоксид углерода (углекислый газ, CO₂), воду:

 $HOOC\text{-}COOH \rightarrow CO + CO_2 + H_2O.$

Янтарная кислота (бутандиовая кислота) — другой представитель предельных дикарбоновых кислот. Она также содержит в своем составе две функциональных карбоксильных группы, поэтому является двухосновной кислотой — гомологом щавелевой кислоты. Молекулярная формула янтарной кислоты — $C_4H_4O_4$; ее структурная формула — HOOC-CH₂-CH₂-COOH.

Представляет собой твердое, кристаллическое вещество белого цвета. Янтарная кислота хорошо растворима в воде, в спирте, эфире, легко возгоняется, имеет типичный кислый вкус, не ядовита [2].

Подобно другим органическим соединениям, способным к диссоциации, она является слабым электролитом. Будучи двухосновной, янтарная кислота имеет две константы равновесия между нейтральными молекулами и ионами в водных растворах: $K_1 = 7,4\cdot 10^{-5};~K_2 = 4,5\cdot 10^{-6}$. Это соответствует двум ступеням распада этого довольно слабого электролита на ионы:

```
1-ая ступень: HOOC-(CH_2)_2-COOH \hookrightarrow H^+ + HOOC-(CH_2)_2-COO^-; 2-ая ступень: HOOC-(CH_2)_2-COO^- \hookrightarrow H^+ + ^-OOC-(CH_2)_2-COO^-.
```

Однако эти константы значительно отличаются от соответствующих констант диссоциации щавелевой кислоты. Это связано с тем, что две карбоксильные функциональные группы в янтарной кислоте разделены двумя метиленовыми фрагментами, т. е. находятся сравнительно далеко друг от друга и практически не оказывают друг на друга никакого электронного влияния. Таким образом, они по своему значению мало отличаются как друг от друга, так и от констант диссоциации монокарбоновых кислот, например, уксусной.

Учитывая то, что химия принадлежит к дисциплинам естественного цикла, ее преподавание невозможно представить без использования химического эксперимента. Особенно это важно в классах с углубленным изучением химии, где наряду с освоением профильного уровня предмета, широко практикуются внеклассные формы занятий, такие как элективные курсы, факультативы, занятия кружка и др.

В связи со сказанным предлагается разработанный нами материал для проведения химического эксперимента по органической химии по теме «Дикарбоновые кислоты» в классах с углубленным изучением предмета [1]. В описанных ниже опытах целесообразно использовать 10%-е разбавленные растворы щавелевой и янтарной кислот. В отдельных случаях описано применение индивидуальных соединений.

1. Диссоциация дикарбоновых кислот. Для этого готовят 10%-ые водные растворы щавелевой и янтарной кислот. Как уже отмечалось, эти кислоты — слабые электролиты, степень диссоциации их невелика. И тем не менее их растворы имеют кислую среду. Используют три пробирки с раствором щавелевой кислоты. В одну из них добавляют раствор лакмуса, в другую — раствор метилоранжа, а в третью — окрашенный клеточный сок растений (например, сок калины, брусники или просто экстракт крепкого черного чая, являющиеся природными индикаторами).

В результате в пробирках с растворами щавелевой кислоты появляется красное окрашивание, что свидетельствует о кислой среде этих растворов, обусловленной наличием в них свободных ионов водорода H^+ :

```
неполная диссоциация: HOOC-COOH \leftrightarrows H<sup>+</sup> + HOOC-COO<sup>-</sup>; полная диссоциация: HOOC-COOH \leftrightarrows 2 H<sup>+</sup> + <sup>-</sup>OOC-COO<sup>-</sup>.
```

Описанный опыт повторяют с раствором янтарной кислоты, и результат оказывается аналогичным:

```
неполная диссоциация: HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH \leftrightarrows H<sup>+</sup> + HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>; полная диссоциация: HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH \leftrightarrows 2 H<sup>+</sup> + ^-OOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>.
```

2. Взаимодействие дикарбоновых кислот с металлами. Подобно неорганическим кислотам щавелевая и янтарная кислоты реагируют с активными металлами. В три пробирки наливают по 2–3 мл раствора щавелевой кислоты, в одну из них помещают порошок цинка, в другую – порошок алюминия, а в третью – порошок меди. Смеси нагревают. В первых двух пробирках наблюдают выделение газа, в третьей – нет никаких изменений.

```
HOOC-COOH + Zn \rightarrow Zn(^{-}OOC-COO^{-}) + H<sub>2</sub>;
3 HOOC-COOH + 2 Al \rightarrow Al<sub>2</sub>(^{-}OOC-COO^{-})<sub>3</sub> + 3 H<sub>2</sub>.
```

Опыты повторяют с раствором янтарной кислоты и получают аналогичные результаты:

```
\text{HOOC-(CH}_2)_2\text{-COOH} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn(^-OOC-(CH}_2)_2\text{-COO}^-) + \text{H}_2;

3 \text{ HOOC-(CH}_2)_2\text{-COOH} + 2 \text{ Al} \rightarrow \text{Al}_2(\text{^-OOC-(CH}_2)_2\text{-COO}^-)_3 + 3 \text{ H}_2.
```

Следует отметить, что эти реакции протекают с небольшой скоростью, т. к. образующиеся в результате соли плохо растворимы в воде. При нагревании скорость выделения водорода возрастает.

3. Взаимодействие дикарбоновых кислот с оксидами металлов. Проводят реакции взаимодействия раствора щавелевой кислоты с оксидом меди (II), при этом черный оксид меди (II) реагирует со щавелевой кислотой только при нагревании с образованием оксалата меди голубого цвета (соль плохо растворима в воде):

```
HOOC-COOH + CuO → Cu(¬OOC-COO¬) + H_2O.
Опыт повторяют с раствором янтарной кислоты при нагревании:
HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH + CuO → Cu(¬OOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COO¬) + H_2O.
```

4. Взаимодействие дикарбоновых кислот с основаниями. В качестве оснований использую щелочи: гидроксид натрия NaOH или гидроксид калия КOH. Реакции протекают довольно энергично, т. к. образующиеся оксалаты и сукцинаты натрия и калия хорошо растворимы в воде. Для того чтобы визуально наблюдать реакции дикарбоновых кислот со щелочами, щелочи подкрашивают фенолфталеином (раствор приобретает малиновый цвет, указывающий на щелочную среду раствора). В пробирку наливают 1–2 мл раствора щавелевой кислоты и добавляют 1–2 мл подкрашенного раствора гидроксид натрия NaOH или гидроксид калия КОН. Результатом реакции является исчезновение малиновой окраски и образование солей, причем в недостатке щелочи образуется кислая соль, в избытке — средняя соль:

```
НООС-СООН + NaOH → NaOOC-СООН + H_2O – кислая соль;
НООС-СООН + 2 NaOH → NaOOC-СООNa + 2 H_2O – средняя соль.
Опыт повторяют с раствором янтарной кислоты:
НООС-(CH_2)_2-СООН + NaOH → NaOOC-(CH_2)_2-СООН + H_2O – кислая соль;
НООС(CH_2)_2-СООН + 2 NaOH → NaOOC((CH_2)_2)-СООNa + 2 H_2O – средняя соль.
```

5. Взаимодействие дикарбоновых кислот с солями. Щавелевая и янтарная кислоты способны реагировать с солями более слабых кислот, например, угольной – карбонатами. В две пробирки помещают по несколько кристалликов карбоната натрия и небольшими порциями добавляют в одну из них раствор щавелевой кислоты, а в другую – раствор янтарной кислоты. В результате в обеих пробирках наблюдают выделение углекислого газа:

Вместо карбоната натрия можно использовать гидрокарбонат натрия (пищевую соду) или карбонат кальция (мел или мрамор).

6. Специфические свойства щавелевой кислоты. Щавелевая кислота в отличие от других дикарбоновых кислот способна легко окисляться, например, раствором перманганата калия (сходство с муравьиной кислотой). Это свойство позволяет ее использовать в качестве восстановителя в аналитической химии. В пробирку наливают 1–2 мл раствора щавелевой кислоты, к которому добавляют 1–2 мл 3–5%-го раствора перманганата калия (марганцовки) и 1–2 мл 10%-го раствора серной кислоты, смесь нагревают. Наблюдают обесцвечивание раствора перманганата и выделение углекислого газа – продукта окисления щавелевой кислоты:

```
5 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{ KMnO}_4 + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 10 \text{ CO}_2\uparrow + 2 \text{ MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8 \text{ H}_2\text{O}.
```

Предложенные экспериментальные методики по теме «Дикарбоновые кислоты», несомненно, окажут действенную помощь учителям химии в организации внеклассной работы с учащимися. Используя их, учителя могут спланировать и провести экспериментальные исследования по синтезу производных щавелевой и янтарной кислот, например: «Синтез оксалата меди», «Получение сукцината цинка», «Изучение взаимодействия янтарной кислоты с этанолом» и др.

Хорошо организованная экспериментальная работа по этой тематике позволит также выполнить хорошую исследовательскую работу в рамках научного общества учащихся (НОУ).

Литература

- 1. Еремин В.В., Кузьменко Н.Е., Теренин В.И. [и др.] Химия. 10 класс. Углубленный уровень. / под ред. Лунина В.В. М.: Дрофа, 2022.
- 2. Справочник химика. Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений. 2-е изд. Ред.: Никольский Б.П., Рабинович В.А. М.-Л.: Химия, 1964.
 - 3. Травень В.Ф. Органическая химия: в 2-х т. М: ИКЦ «Академкнига», 2005. Т. 2.