АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ

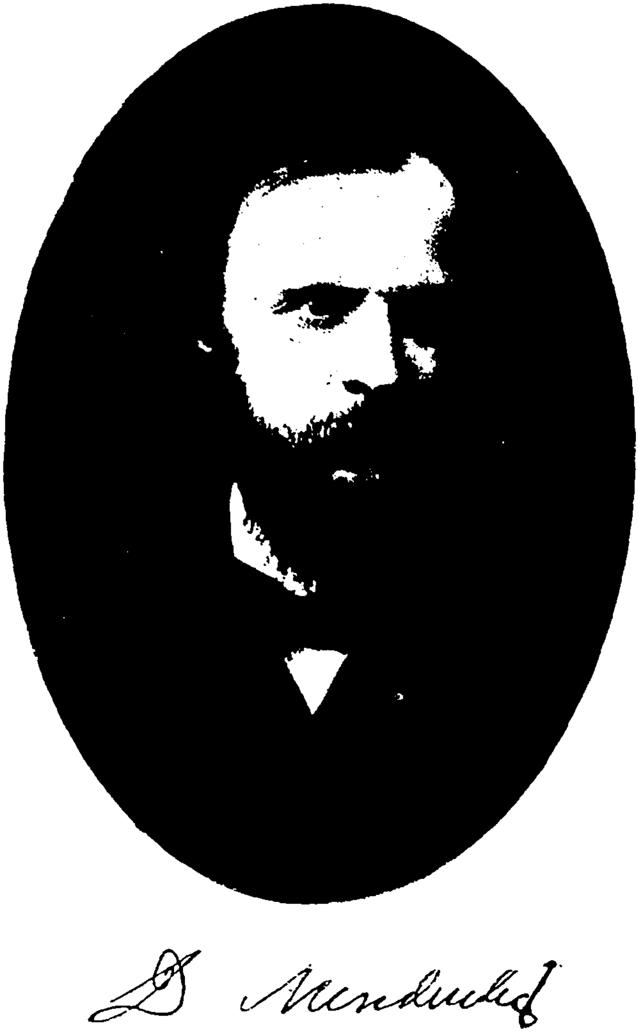
СОЧИНЕНИЯ

VIII

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Ленинград—Москва

1948



РЕДКОЛЛЕГИЯ:

Академики: В. Г. Хлопин (ответственный редактор), С. И. Вольфкович, И. В. Гребенщиков, В. С. Немчинов

Члены-корреспонденты АН СССР Т. П. Кравец, А. А. Максимов

Канд. хим. наук Е. Д. Волова (ученый секретарь)

Кураторы тома: Акад. В. Е. ТИЩЕНКО и проф. Д. В. ТИЩЕНКО

РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
От редакции	7
О сернисто-энантолевой кислоте	11
О сернисто-энантолевой кислоте	19
Опыт теории пределов органических соединений	23
Выдержки из дневника за 1861 г.	28
Органическая химия	37
О пропиловом спирте брожения	603
О нитрилах	605
О новом углеводороде из каменноугольного дегтя	611
Об удельных объемах углеводородных соединений	614
Азотные эфиры и нитросоединения	615
О соединениях, содержащих группу NO^2	617
Заметка о теплоте горения углеводородов	625
О пентане из кавказской нефти	634
О приложимости третьего закона Ньютона к механическому объяснению химических замещений и о формуле бензола	635
Попытка приложения к химии одного из начал естественной философии Ньютона	637
Два письма к проф. А. В. Пелю	662

ОТ РЕДАКЦИИ

Том VIII „Трудов" Д. И. Менделеева содержит его учебник „Органической химии", II изд. и ряд статей как полемических, так и излагающих экспериментальные работы в этой области. „Органическая химия" написана в 1861 г., когда основные начала общепринятой в настоящее время теории строения органических соединений хотя и были сформулированы А. М. Бутлеровым, но не получили еще всеобщего признания. Д. И. Менделеев и в то время и позднее не признавал теории строения и неодобрительно относился к школе „структуристов". Нет упоминания о теории строения и в его учебнике „Органической химии".

„Органическая химия" Д. И. Менделеева изложена символикой теории типов; несмотря на это, даже и современный читатель, затративший некоторое время на ознакомление с символикой этой теории, не может не отдать должной дани удивления и восхищения как блестящей систематизации излагаемого материала, так и поразительному для того времени обилию фактических сведений.

„Органическая химия" перепечатана со второго издания этого учебника, вышедшего в 1863 г. Издание это не свободно от опечаток, иногда искажающих смысл, описок и погрешностей. Мы старались везде восстановить логическое содержание дефектных мест, по возможности избегая изменения стиля автора. Некоторое несовпадение тех или иных терминов, галлицизмы и германизмы химических названий объясняются не окончательно установившейся в то время русской терминологией в области органической химии. Мы не сочли возмож-

ным и нужным проводить в этом направлении какие-либо исправления, как не решились исправлять и многочисленные славянизмы и провинциализмы, присущие слогу Д. И. Менделеева.

Перед рядом работ, о которых Дмитрий Иванович писал в „Списке моих сочинений, помещенных в этом и следующих томах", даны выписки из этого списка („Литературное наследство", 1939). „Нумера, подчеркнутые и стоящие слева,[1] относятся к тем статьям, которые я считаю настолько самостоятельными, что могу признать их своими. Два и три раза подчеркнуто то, что я считаю более важным".

16 I 1948. Февр.[аль] 1899 г. *Д. Менделеев*

---

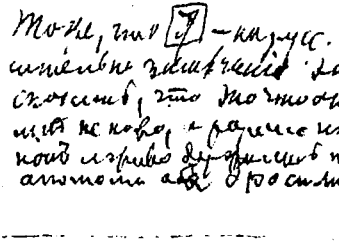
[1] На правой странице.

Списокъ.

моихъ сочиненій, помѣщенныхъ въ этомъ и слѣдующихъ номерахъ.

Номера подчеркнутые и стоящіе сначала (х) относятся къ тѣмъ статьямъ, которыя я считаю настоящими самостоятельными, что могу признавать своими. Два и три раза подчеркнуто то, что я считаю болѣе важнымъ.

Февр. 1899 г. Д. Менделѣевъ.



То же что [7] на русс[ком] языке. Относительно замечания Энгельгардта могу сказать, что то, что он говорит, было мне не ново, а хорошо известно, но я, как и он, лживо держались тогда типов Жерара, а потом оба бросили.

17 О сернисто-энантолевой кислоте. Из Химического журнала Соколова и Энгельгардта. 1859. То же, что № 16

1002/9

Химический журнал П. Соколова и А. Энгельгардта, январь 1859, т. I, кн. 1, стр. 146—158.

О СЕРНИСТО-ЭНАНТОЛЕВОЙ КИСЛОТЕ

Чтобы дополнить сведения о тех соединениях, которые происходят при действии кислых сернистокислых щелочей на алдегиды,[1] я старался получить кислоты, соответствующие этим щелочным соединениям. Для первого исследования был взят энантоль[2] или алдегид энантовой кислоты $C^7H^{14}O$.

При смешении растворов хлористого бария и сернисто-энантолевокислого натра $C^7H^{13}NaSO^3 + 2H^2O$ получается белый осадок, как показал уже Бертаньини. Осадок этот имеет вид кристаллических, блестящих чешуек, когда образуется при смешении слабых растворов, но при выделении из крепких

---

[1] Bertagnini, Annalen der Chemie und Pharmacie, 1853, T. LXXXV, S. 179 и 268. Бертаньини в 1852 г. показал, что все алдегиды ($C^n H^{2m} O^r$) одноосновных кислот ($C^n H^{2m} O^{r+1}$) легко образуют, при смешении с растворами кислых сернистокислых щелочей $RHSO^3$, соединения большею частью кристаллические, состава $C^n H^{2m+1} RSO^{r+2}$. Последующие исследования подтвердили эту общую реакцию для всех почти известных алдегидов. Так, например, Дебус (Annal[en] d. Chemie u. Pharm. CII—20) показал, что и глиоксаль $C^2H^2O^2$ — алдегид двуосновной щавелевой кислоты — образует подобные же соединения.

[2] Энантоль составляет бо́льшую часть летучего продукта сухой перегонки клещевинного (касторового) масла. Для получения чистого энантоля этот продукт сухой перегонки нагревают с раствором углекислого кали, собирают маслянистую жидкость, не растворяющуюся в реактиве, смешивают ее с раствором кислого сернистокислого натра, слабо нагревают и потом охлаждают. Образуются кристаллы $C^7H^{13}NaSO^3 + 2H^2O$. Их прожимают в бумаге и растворяют в возможно малом количестве кипящей воды. К горячему раствору должно прибавить немного крепкого раствора хлористого бария (для осаждения серно- и энантовокислых солей) и горячий же раствор процедить на плантамуровской воронке. При охлаждении полученного раствора получаются кристаллы более чистой соли. Повторивши это очищение еще раз, получим соль весьма чистую, дающую не мутный раствор и не изменяющуюся на воздухе. Нагретый раствор этой соли разлагают кипящею соляной кислотой или нагревают с содою. Тогда всплывает энантоль. Его для очищения перегоняют в струе углекислоты с хлористым кальцием.

растворов он представляет аморфную массу. Он весьма мало растворим в воде и спирте, при нагревании выше 100° легко разлагается, как и все соли сернисто-энантолевой кислоты. При нагревании с щелочами осадок выделяет энантоль, а при кипячении с кислотами образуются сернистая кислота и энантоль. Эти данные показывают, что осадок этот есть баритовое соединение, соответствующее щелочным солям, полученным Бертаньини. Анализ подтверждает это:

0.7795 г кристаллической соли дали, после нагревания с несколькими каплями серной кислоты и после прокаливания с углекислым аммиаком, 0. 3705 г сернокислого барита.

1.925 г аморфной соли тем же путем дали 0.943 г сернокислого барита.

0.8959 г кристаллической соли вторичного приготовления дали тем же путем 0.4204 г сернокислого барита.

2.4555 г кристаллической соли дали 2.3240 г сернокислого барита, после кипячения с крепким раствором едкого кали и с азотною кислотою и после прибавления хлористого бария, промывания и прокаливания осадка.

0.5943 кристаллической соли дали, при сожигании с хромокислым свинцом, 0.7423 г углекислоты и 0.2819 г воды.

0.3001 г аморфной соли (сушение производилось каждый раз над серною кислотою) тем же путем дали 0.3763 г углекислоты.

Эти числа приводят к формуле $C^7H^{13}BaSO^3$:

	По формуле	По анализу
углерода	34.219%	34.1 и 34.2
водорода	5.296	5.3
бария	27.896	27.9, 28.5 и 27.6
серы	13.035	13.0
кислорода	19.554	—

Итак, полученный осадок есть баритовая соль, отличающаяся от натровой $C^7H^{13}NaSO^3 + 2H^2O$ только двумя паями воды, которую на основании этого и можно считать кристаллизационною, а не конституционною, как предполагал Бертаньини в одном из своих способов объяснения состава полученных им солей.

Если эту баритовую соль облить слабым раствором серной кислоты (я брал кислоту, имеющую удельный вес около 1.3) и оставить эту смесь, при обыкновенной температуре, по крайней мере на сутки, то замечается изменение в осадке. Осадок содержит тогда смесь сернокислого барита и взятой баритo-

вой соли, а в растворе получается смесь серной и сернисто-энантолевой кислоты. Последняя произошла очевидно через двойное разложение:

$$2\,(C^7H^{13}BaSO^3) + H^2SO^4 = 2\,(C^7H^{13}HSO^3) + Ba^2SO^4.$$

Присутствие сернисто-энантолевой кислоты в растворе можно узнать следующим образом: если к процеженной кислой жидкости прибавить крепкого раствора хлористого натрия, то образуется осадок сернисто-энантолевокислого натра, потому что эта соль мало растворима в холодной воде, а особенно в соляной воде, и не разлагается слабою серною и соляною кислотами при обыкновенной температуре.

При этом

$$C^7H^{13}HSO^3 + NaCl = C^7H^{13}NaSO^3 + HCl.$$

Такой же точно осадок происходит при прибавлении названной смеси кислот к сернокислому и углекислому натру и крепкому раствору солей кали. Что происходящий осадок есть сернисто-энантолевокислый натр, доказательством служат свойства его и следующие анализы:

1.6418 г соли, очищенной кристаллизациею, после прокаливания с серною кислотою и потом с углекислым аммиаком, дали 0.4823 г сернокислого натра.

0.9920 г соли вторичного приготовления, тем же путем, дали 0.2943 г сернокислого натра.

0.9425 г той же соли, после слабого нагревания и прокаливания с азотною кислотою и потом с углекислым аммиаком, по анализу Г. Скиндера, дали 0.2866 г сернокислого натра.

0.4002 г той же соли, при сожигании с хромокислым свинцом, дали 0.5150 г углекислоты.

Эти числа соответствуют формуле, данной Бертаньини для натровой соли.

	По формуле	По анализу
углерода	35.593	35.5
натрия	9.746	9.5 9.6 9.86

Более чистый раствор сернисто-энантолевой кислоты получается, пропуская сернистую кислоту чрез сосуд, наполненный смесью воды и энантоля. При этом сернистая кислота

поглощается, и образующаяся сернисто-энантолевая кислота растворяется в воде:[1]

$$C^7H^{14}O + SO^2 = C^7H^{14}SO^3.$$

Этот раствор с раствором хлористого натрия дает осадок $C^7H^{13}NaSO^3 2H^2O$ (анализ осадка показывает, что он содержит 9.8 и 9.7% натрия). В процеженной жидкости, после перегонки, открывается присутствие соляной кислоты.

Мне не удалось получить сернисто-энантолевой кислоты без довольно значительного содержания воды, потому что раствор этой кислоты разлагается как от нагревания, так и при продолжительном выпаривании под колоколом воздушного насоса, а безводный энантоль поглощает гораздо меньшее количество сернистой кислоты, чем должно для образования $C^7H^{14}SO^3$.

Сернисто-энантолевая кислота растворяет водные окиси цинка и меди, вытесняет угольную, серную и соляную кислоты из натровых солей, растворенных в воде. С солями калия, а особенно аммония, сернисто-энантолевая кислота труднее вступает в двойное разложение, потому что сернисто-энантолевокислые соли калия и аммония гораздо легче растворимы в воде, чем натровая соль.

Весьма вероятно, что все алдегиды одноосновных кислот $C^nH^{2m}O^r$ образуют подобные же *сернисто-алдегидные кислоты* $C^nH^{2m}SO^{2+r}$. Я уже получил сернисто-бензо-алдегидную кислоту $C^7H^6SO^3$. Таким образом соединения, полученные Бертаньини, должно рассматривать как соли, соответствующие сернисто-алдегидным кислотам.

Существование сернисто-алдегидных кислот и солей может служить к разрешению спорного вопроса о строении алдегидов. В настоящее время существует три взгляда на этот предмет. Алдегиды, по мнению одних, суть тела водородного типа, т. е. относятся к кислотам, как водород к воде или как водородистый этиль к алкоолю. Это давнее мнение, наиболее распространенное. По мнению других, алдегиды суть тела водного типа, подобные алкоолям, т. е. гидраты, относящиеся к кислотам так, как азотистая кислота NOHO относится к азотной NO^2HO. Наконец в последнее время составилось мнение, что алдегиды суть ангидриды (простые эфиры) гликолей, относящиеся

[1] Повторяя этот опыт несколько раз, я не мог достигнуть полного превращения всего алдегида в сернисто-энантолевую кислоту; каждый раз на поверхности оставался слой маслянистой жидкости. Причину этого явления я постараюсь определить.

к гликолям (двуатомным алкоолям), как ангидриды двуосновных кислот к самим двуосновным кислотам. Эти три взгляда выражаются, в отношении к энантолю, следующими формулами:

$$1)\ \left.\begin{matrix}C^7H^{13}O\\H\end{matrix}\right\}\ \text{по типу}\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\},\quad 2)\ \left.\begin{matrix}C^7H^{13}\\H\end{matrix}\right\}O\ \text{или}\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

$$\text{и}\ 3)\ C^7H^{14}\Big\}O\ \text{по типу}\ H^2O$$

Подобно:

$$1)\ \left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\},\quad 2)\ \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O,\quad 3)\ C^4H^4O^2\Big\}O.$$

Существование сернисто-алдегидных кислот не может быть объяснено по третьему взгляду, потому что в них один пай водорода есть металлический, а по этому взгляду весь водород входит в радикал. Повидимому в пользу этого взгляда говорит то, что алдегиды получаются из гликолей так же легко, как ангидриды двуосновных кислот (например, янтарной) из самих кислот,[1] но противу этого можно возразить, что гликоли и алдегиды при действии пятихлористого фосфора дают не тождественные, а только изомерные продукты, значит в них заключаются различные радикалы. Притом рассматриваемый взгляд не дает возможности найти отношение между алдегидами и им соответствующими кислотами, тогда как главная реакция алдегидов есть легкий переход их в кислоты.

Существование сернисто-алдегидных кислот говорит в пользу второго взгляда, признающего алдегиды гидратами углеродистоводородных радикалов и уподобляющего алдегиды алкоолям. Действительно, сернисто-алдегидные кислоты аналогичны с кислыми эфирами (например серновинною и углевинною кислотами), образуемыми алкоолями. Те и другие образуются из гидрата одноосновного радикала, состоящего из углерода и водорода, и из двуосновной кислоты; обе суть одноосновные кислоты, легко распадающиеся на элементы, из которых образованы. Подобно тому как серновинная кислота относится к алкоолю

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\ \text{образует}\ \left.\begin{matrix}SO\\(C^2H^5)H\end{matrix}\right\}O^2;$$

---

[1] Вюрц (Comptes rendus, 1858, XLVII, p. 346) показал, что этиленовый гликоль $C^2H^6O^2$ при нагревании с хлористым цинком до 250° образует алдегид C^2H^4O, смешанный с другими продуктами. Еще раньше подобная реакция указана для соединений гликолей ароматического порядка.

точно так сернисто-энантолевая кислота относится к энантолю

$$\left.\begin{matrix} C^7H^{13} \\ H \end{matrix}\right\} O \text{ образует } \left.\begin{matrix} SO \\ (C^7H^{13})\,H \end{matrix}\right\} O^2.$$

В пользу того же взгляда говорит и то, что алдегиды относятся к калию и натрию точно так, как алкооли.[1] Несмотря на это, я не могу принять упомянутого взгляда до тех пор, пока не получено будет хотя несколько соединений алдегидных радикалов, относящихся к другим типам. Невозможно считать этилен и его гомологи C^nH^{2n} за водородные соединения радикалов жирных алдегидов $C^nH^{2n}O$, потому что это суть двуосновные радикалы гликолей. Образующиеся из C^nH^{2n} соединения $C^nH^{2n-1}Cl$, $C^nH^{2n-1}J$ тоже нельзя считать соединениями хлористоводородного типа, заключающими радикал алдегидов, потому что одни, как иодистый аллиль, суть соединения аллиля и, реагируя, образуют истинные тела водного типа, изомерные алдегидам, как аллилевый алкооль $(C^3H^5)HO$, а другие, как иодэтилен, не реагируют с солями серебра, а потому суть продукты металептического замещения в C^nH^{2n}. Основания Клёза и Натансона правильнее считать амидами двуосновных радикалов гликолей, чем амидами, соответствующими алдегидам, потому что они получаются из жидкости голландских химиков и ее аналогов, а они несомненно содержат двуосновные радикалы гликолей. Итак до сих пор нельзя еще допустить того взгляда, который считает алдегиды гидратами, подобно алкоолям.

Принимая алдегиды за тела водородного типа, мы можем сличить их с водородными соединениями других радикалов, например, с бензином C^6H^5H, и тогда найдем действительно много признаков, подтверждающих сходство. Образование сернисто-алдегидных кислот должно уподобить образованию сернобензиновой кислоты

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\} \text{образует } \left.\begin{matrix} (C^6H^5)\,SO^2 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Точно также энантоль

$$\left.\begin{matrix} C^7H^{13}O \\ H \end{matrix}\right\} \text{образует } \left.\begin{matrix} (C^7H^{13}O)\,SO \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

[1] Ванклин (Annalen d. Chem. u. Pharm., 1858, CVIII, S. 68 и 69) показал, что эфир, совершенно сухой, не выделяет водорода с натрием и калием даже при нагревании — как полагали прежде. Следовательно реакция алдегидов с калием противоречит взгляду, считающему алдегиды эфирами гликолей.

В обоих случаях из тела водородного типа образуется с двуосновною кислотою одноосновная кислота, содержащая радикал ($C^6H^5SO^2$ и $C^7H^{13}OSO$), состоящий из двуосновного (SO^2 и SO) и одноосновного (C^6H^5 и $C^7H^{13}O$) радикалов. Отношение энантоля к энантолевой кислоте подобно отношению водородистого этила к алкоолю. Но окисление первого происходит очень легко, а переход $(C^2H^5)H$ в алкооль еще не воспроизведен. Это кажущееся несогласие объясняется тем, что соединения кислотных радикалов, относящиеся к типам воды, хлористого водорода и водорода, гораздо более сходны с неорганическими соединениями, им соответствующими, легче вступают в реакции (что особенно видно над гидратами кислот и над хлористыми радикалами неорганических и органических кислот), чем соединения алкоольных радикалов (алкооли и хлористые соединения их радикалов, как известно, гораздо труднее вступают в реакции, чем неорганические водные основания и хлористые металлы). Потому способность алдегидов легко окисляться указывает только на сходство их с некоторыми водородными неорганическими соединениями, например с водородистым фосфором, с водородистым кремнием. Итак, я полагаю, что при настоящем состоянии наших сведений самый старый взгляд на строение алдегидов есть самый верный, ибо он объясняет все главнейшие реакции алдегидов и указывает на истинное их место в системе.

Потому, считая алдегиды соединениями водородного типа

$$\left.\begin{matrix} C^nH^{2m-1}O^r \\ H \end{matrix}\right\} = C^nH^{2m}O^r,$$

я полагаю, что сернисто-алдегидные кислоты имеют строение:

$$(C^nH^{2m-1}O^r)\,\left.\begin{matrix} SO \\ H \end{matrix}\right\} O = C^nH^{2m}SO^{r+2},$$

а соли Бертаньини соответствуют солям серно-бензиновой кислоты:

$$(C^{2n}H^{2m-1}O^r)\,\left.\begin{matrix} SO \\ M \end{matrix}\right\} O + nH^2O.$$

Справедливость приведенного выше взгляда на строение серно-бензиновой кислоты Жерар доказал многими реакциями. Для утверждения справедливости моего взгляда на строение сернисто-алдегидных кислот, конечно, должно изучить их реакции более подробно, чем известны они до сих пор.

7
1858. Энантовый алдегид получил у Фрицше в Академии. Взгляд свой на кислоту считаю и ныне близким к истине, хотя ныне выразился бы немного иначе, чем выражался тогда,

16 Ueber die Oenanthol-schweflige Säure. Сообщено (Фрицше) 26 Nov./8 Dec. 1858 г. в СПБ. Академии. Напечатано в Mélanges phys. et chim. T. III. 1002/8

16. Über die Oenanthol—schweflige Säure. Сообщено (Фрицше) 26 Nóv. 1858 г. в СПБ Академии. Напечатано в Mélanges phys[iques] et chim[iques]. т. III. 1002/8

Bulletin de la classe physico-mathématique de l'Académie Impériale des sciences de St.-Pétersbourg, 1859, t. XVII, p. 350—351.[1]

О СЕРНИСТО-ЭНАНТОЛЕВОЙ КИСЛОТЕ

Прочтена $\frac{26\text{ ноября}}{8\text{ декабря}}$ 1858 г.

Для того, чтобы пополнить сведения о тех соединениях, которые получаются при действии кислых сернистокислых щелочей на алдегиды,[2] я пытался получить кислоты, которые соответствуют этим щелочным соединениям. Для первого опыта я взял энантоль или алдегид энантовой кислоты $C^{14}H^{14}O^2$ и из него получил сернисто-энантолевую кислоту.

При действии хлористого бария на раствор чистого сернисто-энантолевокислого натрия $C^{14}H^{13}NaS^2O^6 + 2H^2O^2$ получают белый осадок, как это уже показал Бертаньини. Если смешиваются слабые растворы, то осадок образуется в виде блестящих кристаллических чешуек; из крепких же растворов получается аморфная масса. Осадок мало растворим в воде. Анализ этой бариевой соли дал следующее:

1) 0.7795 г вещества дали при нагревании с серной кислотой 0.3705 г сернокислого барита;

2) 1.925 г вещества, обработанные тем же путем, дали 0.943 г сернокислого барита;

3) 0.8959 г вещества дали 0.4202 г сернокислого барита;

4) 2.4555 г соли дали после кипячения с едким кали и азотной кислотой и после осаждения хлористым баритом (Chlor-Baryum) 2.3240 г сернокислого барита;

5) 0.5943 г соли дали при сожигании с хромовокислой окисью свинца 0.7423 г углекислоты и 0.2819 г воды;

6) 0.3001 г вещества дали 0.3763 г углекислоты. Эти цифры привели к формуле $C^{14}H^{13}BaS^2O^6$:

---

[1] Эта же заметка „Ueber die Oenanthol-schweflige Säure" имеется и в Mélanges physiques et chimiques tirés du Bulletin de l'Académie Impériale des sciences de St.-Pétersbourg, 1859, t. III, 5 et 6 livraisons, p. 547—551.

[2] Bertagnini. Annalen der Chemie und Pharmacie, 1853, T. LXXXV, p. 179 u. 268.

	Вычислено	Найдено
углерода	34.219	34.1; 34.2
водорода	5.296	5.3
бария	27.896	27.9; 28.5; 27.6
серы	13.035	13.0
кислорода	19.554	—
	100.000	

Если эту баритовую соль облить эквивалентной массой разбавленной серной кислоты и оставить стоять несколько дней при обыкновенной температуре, в осадке получается смесь из сернокислого барита и сернисто-энантолевокислого бария, в растворе же остается смесь серной кислоты и сернисто-энантолевой кислоты.

Последняя образуется посредством двойного разложения:

$$2(C^{14}H^{13}BaS^2O^6) + H^2S^2O^8 = 2(C^{14}H^{13}HS^2O^6) + Ba^2S^2O^8.$$

Присутствие сернисто-энантолевой кислоты в растворе обнаруживают посредством образования кристаллической натриевой соли (которую можно определить благодаря малой растворимости в воде, спирте и особенно в соляных растворах) при действии концентрированных растворов NaCl, $Na^2S^2O^8$ и $Na^2C^2O^6$.

При этом происходит двойное разложение:

$$C^{14}H^{13}HS^2O^6 + NaCl = C^{14}H^{13}NaS^2O^6 + HCl.$$

Образующиеся кристаллы растворяются при слабом нагревании, растут при охлаждении и вообще обладают всеми свойствами полученной Бертаньини соли. Эта очищенная кристаллизацией соль дала при анализе следующее:

1) 1.6418 г вещества дали при нагревании с серной кислотой 0.4823 г сернокислого натра (Natron), что соответствует 9.5% натрия; из формулы $C^{14}H^{13}NaS^2O^6 + H^2O^2$ получают 9.746%;

2) 0.9920 г вторично приготовленной соли дали 0.2943 г сернокислого натра, или 9.6% натрия;

3) 0.4002 г вещества дали при сжигании с хромовокислой окисью свинца 0.5150 г углекислоты, или 35.5% углерода. Вычислено 35.593%.

Более чистую сернисто-энантолевую кислоту можно получить, если пропускать сернистую кислоту в сосуд с водой и энантолем, причем энантоль соединяется с сернистой кислотой,

$$C^{14}H^{14}O^2 + S^2O^4 = C^{14}H^{14}S^2O^6,$$

и образующаяся сернисто-энантолевая кислота растворяется в воде. Ее раствор образует с концентрированным раствором хлористого натрия сернисто-энантолевокислый натр (анализ дал 9.8 и 9.7% натрия). В отфильтрованной жидкости можно легко определить свободную соляную кислоту.

Мне не удалось приготовить сернисто-энантолевую кислоту без содержания воды, так как ее раствор при нагревании, а также при выпаривании под колоколом воздушного насоса распадается на энантоль и сернистую кислоту.

Сернисто-энантолевая кислота растворяет гидраты окиси цинка и окиси меди, вытесняет углекислоту, серную и соляную кислоты из растворов натриевых солей, причем образуется $C^{14}H^{13}NaS^2O^6 + 2H^2O^2$. С солями калия и аммония (исключая только углекислые соли) реакция обменного разложения протекает с трудом, так как $C^{14}H^{13}KS^2O^6 + 2H^2O^2$ и $C^{14}H^{13}(NH^4)S^2O^6$ кристаллизуются значительно труднее, чем $C^{14}H^{13}NaS^2O^6 + 2H^2O^2$. Сернисто-энантолевая кислота и растворы ее солей образуют осадки с растворами солей бария, свинца, кальция и стронция.

Очевидно все алдегиды одноосновных кислот $C^{2n}H^{2m}O^{2p}$ способны образовывать аналогичные сернисто-алдегидные кислоты $C^{2n}H^{2m}S^2O^{(4+2p)}$. Я уже получил сернисто-бензо-алдегидную кислоту.

Присутствие сернисто-алдегидных кислот определяет в известной степени аналогию реакций между алдегидами и спиртами, так как сернисто-алдегидные кислоты ведут себя с алдегидами, как эфирные кислоты со спиртами.

Например, так же как из $C^4H^6O^2$ получают $C^4H^5HS^2O^8$, так из $C^{14}H^{14}O^2$ получают $C^{14}H^{13}HS^2O^6$. Обе кислоты одноосновны и получаются из двуосновных кислот и органических соединений. Полученные Бертаньини соединения не что иное, как щелочные соли этих сернисто-алдегидных кислот.

13 Возвратившись из заграницы и начав
1861 чтение органической химии, я стал ее писать, иногда формулировал понятие о пределах, следуя за идеями Франкланда. Думаю, что эта статья дала мне более предшествующих вес между химиками, т. е. показала самостоятельную зрелость.

24 Essai d'une théorie sur les limites des combinaisons organiques. Читано в Академии Наук (Зининым) 2 авг. 1861 г. Bulletin de l'Acad. Vol V.
1002/16.

24. Essai d'une [théorie sur les limites des combinaisons organiques. Читано в Академии Наук (Зининым) 2 авг[уста] 1861 г.Bulletin de l'Acad. Vol. V.
1002/16

Перевод акад. В. Е. Тищенко. Mélanges physiques et chimiques, tirés du Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Pétersbourg, t. V, livraison 1, p. 37—43. Извлечено из Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Pétersbourg, t. IV, p. 245—250.

ОПЫТ ТЕОРИИ ПРЕДЕЛОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Известно, что реакции, при которых тела вступают в соединение путем прямого присоединения, не могли, по крайней мере во всех случаях, быть объяснены или предвидены теорией типов. Возьмем для примера самые простые случаи. В то время как бензол и нафталин прямо соединяются с галоидами, мы видим, что болотный газ лишен этой способности. Точно так же аллил C^6H^{10} и иодистый аллил C^3H^5J легко соединяются с бромом и иодом и образуют соединения $C^6H^{10}J^4$ и $C^3H^5Br^3$, тогда как этил C^4H^{10} и иодистый этил C^2H^5J не имеют этого свойства.

Сопоставляя параллельно друг другу молекулярный состав тел и их способность усложняться прямым соединением, мы замечаем, *что все те, которые выражаются общей формулой* C^nX^{2n+2} *совершенно лишены способности прямо соединяться* с хлором, бромом, водородом, хлористоводородной кислотой... или вообще с X^2.

Под буквой X надо подразумевать атомы водорода, хлора, брома, их аналогов и группу (OH), эквивалентную одному атому хлора. X^2 может быть также равно O или S, только в таком случае, если этот кислород или сера образуют часть радикала.

То, что мы здесь выдвигаем для соединений углерода с телами, выражаемыми X^{2n}, было уже замечено Франкландом и развито Кагуром для соединений металлических и металло-органических. Например, мышьяк образует соединения, принадлежащие к разрядам AsX^3 (очень прочные), AsX^5 (менее прочные) и AsX^7 (очень непрочные): X = Me (= CH^3, H, Cl, OH) и проч. Например, для ряда

AsX^5 известны такие: $AsMeCl^4$, $AsMe^2Cl^3$, $AsMe^3Cl^2$, $AsMe^4Cl$, $AsMe^4(HO)$, $AsMeO(HO)^2$, $AsMe^2O(HO)$ и проч.[1] Соединения, которые не достигли предела AsX^3 (например какодил) или предела AsX^5 (например $AsMe^3$), способны прямо соединяться с O, Cl^2, HCl, MeJ и проч. и суть металлоорганические радикалы.

Что касается соединений, принадлежащих к предельному ряду C^nX^{2n+2}, то для примера можно привести следующие вещества:

a) Углеводороды, гомологичные болотному газу C^nH^{2n+2}, и их производные, полученные путем замещения.

b) Гомологи этила и метила $(C^nH^{2n+1})^2 = C^mH^{2m+2}$ и их производные.

c) Алкоголи, гомологичные древесному спирту $C^nH^{2n+1}(HO)$. Сравнивая алкоголи с соответствующими им углеводородами, мы видим, что этот переход совершается путем замещения водорода на группу (HO). Хотя алкоголь отличается от углеводорода на лишний O, тем не менее не следует понимать это так, что этот O представляет X, потому что в этом случае он образует с водородом цельную группу (HO), которая = X, как сам H. Как известно (благодаря работам Вюртца), эта группа определяет атомность тела (гидраты, алкоголи, кислоты и пр.), это значит, что она определяет число атомов водорода, на счет которых образуются ангидриды, хлорангидриды, эфиры, амиды и проч. Таким образом здесь кислород не содержится в радикале тела. Этот кислород определяет только основность кислот и эквивалентен H^2, следовательно X^2. Наконец, чтобы в случае ангидридов не смешивать кислород типический с кислородом радикала, мы будем обозначать первый в скобках (O), потому что $он = (HO)^2 - H^2O$. Это значит, что его не следует считать, когда пишется показатель у выражения (буквы нет) X; например этиловый эфир будет выражаться формулой $(C^2H^5)^2(O)$, уксусный ангидрид $(C^2H^3O)^2(O) = C^4H^6O^2(O)$. Сообразно с этим оба они принадлежат к ряду C^nX^{2n+2}.

d) Гликоли $C^nH^{2n}(HO)^2$, их хлорангидриды $C^nH^{2n}(HO)Cl$ и $C^nH^{2n}Cl^2$, эфиры, например $C^2H^4(C^2H^5)^2(O)^2 = C^6H^{14}(O)^2$.

---

[1] Хлористый ацетил C^2H^3OCl и уксусная кислота $C^2H^3O(HO)$, глицерин $C^3H^5(HO)^3$, монохлоргидрин $C^3H^5(HO)^2Cl$, бихлоргидрин $C^3H^5(HO)Cl^2$ и трихлоргидрин $C^3H^5Cl^3$ и пр. Как видно, группа (HO) есть не что иное, как остаток типа $H^2O = H(HO)$.

Окись этилена $C^2H^4(O)$ и ее гомологи принадлежат к ряду C^nX^{2n}.

e) Глицерин $C^3H^5(HO)^3$ и его производные, имеющие формулу $C^3H^5X^3$.

f) Маннит $C^6H^8(HO)^6$.

g) Одноосновные кислоты общей формулы $C^nH^{2n-p}O(HO)^p$. Если $p=1$, мы будем иметь жирные кислоты $C^nH^{2n-1}O(HO)$; если $p=2$, будет кислота гликолевая $C^2H^2O(HO)^2$ и ее гомологи; если $p=3$, кислота глицериновая $C^3H^3O(HO)^3$ и ее гомологи и т д.

h) Кислоты двуосновные, которые принадлежат к предельному ряду, имеют общую формулу $C^nH^{2n-p-2}O^2(HO)^p$; например[1] кислота щавелевая $C^2O^2(HO)^2$, кислота яблочная $C^4H^3O^2(HO)^3$, кислота винная $C^4H^2O^2(HO)^4$, кислота слизевая $C^6H^4O^2(HO)^6$ и их гомологи.

i) Кислоты трехосновные $C^nH^{2n-p-4}O^3(HO)^p$; например лимонная кислота $C^6H^4O^3(HO)^4$.

Так как все тела, принадлежащие к вышеуказанным (предельным) рядам, как мы только что сказали, лишены способности вступать в прямые соединения с группами, обозначаемыми через X, то они подвергаются превращениям только путем разложения на целые части, например $C^nH^{2n+1}(HO) = C^nH^{2n} + H^2O$, или путем замещения X на какой-нибудь X^1, например $C^2H^5(HO)$ превращается окислением в $C^2H^3O(HO)$, $C^2H^2O(HO)^2$ и т. д. *Все тела, принадлежащие к рядам* C^nX^{2n}, C^nX^{2n-2}... C^nX^{2n-2m}, *рядам низшим, чем* C^nX^{2n+2}, кроме того, что показывают реакции разложения и замещения, могут прямо соединяться с X^2, X^4,.. X^{2m+2} и таким образом *стремятся приблизиться или достичь предела* C^nX^{2n+2} *рядов органических тел.*

К ряду C^nX^{2n} принадлежат следующие тела:

a) Этилен C^2H^4 и его гомологи C^nH^{2n}. Действительно этилен (и его гомологи) обнаруживают хорошо выраженное стремление соединяться с X^2, а именно Cl^2, Br^2, J^2, HJ, H(HO)... Во всех этих случаях получаются тела, принадлежащие к предельному ряду C^nX^{2n+2}

---

[1] В этом выражении p не равно единице, так как во всех известных случаях *число атомов кислорода, содержащихся в радикале (кислот), не превышает числа,* выражающего атомность тел, т. е. числа группы (HO) или *типического кислорода.*

b) Аллиловый спирт $C^3H^5(HO)$, его производные, имеющие формулу C^3H^5X и их гомологи. Эти тела могут соединяться с X^2; например C^3H^5J превращается, как известно, в $C^3H^5Br^3$, $C^3H^5—Hg^2J$ и пр.

c) Ангидриды гликолей, например окись этилена $C^2H^4(O)$, ангидриды двуосновных кислот, например янтарный ангидрид $C^4H^4O^2(O)$, принадлежат сюда же.

d) Может быть алдегиды кислот принадлежат к предельному ряду.

e) Кислоты одноосновные $C^nH^{2n-p-2}O(HO)^p$, например кислота акриловая $C^3H^3O(HO)$ и ее гомологи. Кислоты глиоксиловая $C^2O(HO)^2$ (?), пировиноградная $C^3H^2O(HO)^2$, рицинолова $C^{18}H^{32}O(HO)^2$ и т. д. принадлежат сюда же, и их можно рассматривать как алдегиды кислот: щавелевой, малоновой, янтарной и пр.

f) Кислоты двуосновные $C^nH^{2n-p-4}O^2(HO)^p$, например кислота фумаровая $C^4H^2O^2(HO)^2$, итаконовая $C^5H^4O^2(HO)^2$, камфорная $C^{10}H^{14}O^2(HO)^2$ и проч.

Опыты Кекуле только что показали самым блестящим образом, как легко фумаровая кислота[1] соединяется с $X^2=Br^2$, H^2, HBr и превращается в кислоту янтарную и ее производные, которые являются уже телами предельного ряда.

g) Кислоты трехосновные, например кислота аконитовая $C^6H^3O^3(HO)^3$.

Тела, принадлежащие к ряду C^nX^{2n-2}, например аллил C^6H^{10}, ацетилен C^2H^2, камфол $C^{10}H^{17}(HO)$, кислота сорбиновая $C^6H^7O(HO)$, кислота меллитовая $C^4O^2(HO)^2$ могут соединяться с X^2 или с X^4.

К телам ряда C^nX^{2n-4} принадлежит скипидар $C^{10}H^{16}$, который соединяется, как известно, с X^2, X^4 и даже с X^6. Кислоты пирослизевая $C^5H^2O(HO)^2$, хелидоновая $C^7HO^3(HO)^3$, меконовая $C^7O^3(HO)^4$, коменовая $C^6HO^2(HO)^3$ и пиромеконовая $C^5H^2O(HO)^2$ суть также члены ряда C^nX^{2n-4}. К ряду C^nX^{2n-6} принадлежит большая часть веществ, обычно известных под именем *ароматических*, например бензин C^6H^6, бензоен C^7H^8 (толуол.— *B. T.*), хлорбензоен C^7H^7Cl, бензойный алкоголь $C^7H^7(HO)$; кислоты: бензойная $C^7H^5O(HO)$, хлорбензойная $C^7H^4ClO(HO)$; салициловая $C^7H^4O(HO)^2$, галловая $C^7H^2O(HO)^4$, фталевая $C^8H^4O^2(HO)^2$, вератровая $C^9H^7O(HO)^3$, холевая

---

[1] Принимая в соображение то, что было сказано в примеч.[1] стр. 25, можно предвидеть, что кислота фумаровая и проч., подобно кислоте глиоксиловой, не достигла бы предела присоединением кислорода к радикалу.

$C^{24}H^{38}O(HO)^1$, оксифеновая $C^6H^4(HO)^2$ и проч. Способность этих тел соединяться с X^2, X^4, X^6 и X^8 до настоящего времени была хорошо показана только на бензине.

Заметим еще, что тела могут достигать предела C^nX^{2n+2}, не только присоединяя X^{2m}, но также путем потери части углерода. Например этилен, накаленный до высокой температуры, выделяет половину своего углерода и превращается в CH^4 — тело предельное. Точно также нафталин, принадлежащий к очень низкому ряду C^nX^{2n-12}, окислением превращается в кислоты щавелевую и фталевую. Первая есть тело предельное, вторая значительно приблизилась к пределу, так как принадлежит к ряду C^nX^{2n-6}.

Из всего вышеприведенного видно, что, основываясь на теории пределов органических рядов, можно во многих случаях предвидеть сродства, которыми одарены тела по отношению к тому или другому соединению.

Что касается влияния, которое может оказывать азот на предел органических соединений, то развитие этого предмета я должен отложить до другого раза.

Выдержки из дневника Д. И. Менделеева за 1861 г., относящиеся к составлению „Органической химии", — публикуются впервые.[1]

ВЫДЕРЖКИ ИЗ ДНЕВНИКА

Петербург.

22 февраля. Отправился к Пузыревскому. Предлагает переработать Вагнера и мою химию (органическую). Очень выгодно, кажется, будет... Вечером химию свою просматривал.

23 февраля. Написал для Пузыревского об издании химии.

24 февраля. Утро и вечер все писал и немного написал-то — введение в химию — понятие о частице.

25 февраля. Утром писал химию — написал о частицах.

26 февраля. Ну, берут — только сбавили за органическую химию (на половин. выгоды), дают сразу 150 руб. всего. Просят к июню приготовить. За „Технологию" за лист дают 25 руб., и то ладно.

27 февраля. Поработал *утром*, а *вечером* — с Шишковым у Зинина. Славно время прошло. У Шишкова мы толковали и о своей книге и о его лекциях.

28 февраля. Все утро писал об основности элементов и потом о радикале ничего выходит, а недоволен — боюсь в алгебру впасть.

1 марта. Утром химию писал, потом отправился к Сеченову и обедал. Эту ночь с 2 часов не спал вовсе — не спалось, вот устал — целую ночь писал.

2 марта. Пописал, получил письмо от Бородина, написал ему.

3 марта. Целый день писал и писал. Кончил введение. Нездоровится все что-то, много сижу.

---

[1] Материал собран и подготовлен к печати Т. В. Волковой.

4 марта. Опять все писал да писал химию — идет ничего — изрядно. Только сходил к Воскресенскому пообедать и за дело. Пойдет авось книга-то.

5 марта. Утро пописал. После потом у Чебышева, Страхова, Воскресенского.

6 марта. Пописал химию.

7 марта. Писал химию о замещении, о гомологии и окислении. Так и просидел все. А что и будет-то из химии?

9 марта. Опять писал и писал. Сегодня с 5 до 12 вечера сидел — так ведь сморишь себя, право.

10 марта. Утро целое писал об удельных объемах для химии, так часов с $7\frac{1}{2}$ до 2 — трудно идет, но идет. Особенно утешило меня введение, которое сегодня вечером читал у Ильина. Заходил к Сеченову — в Военно-медицинскую академию, а потом вечер сидел у Ильина, где были Скиндер и Савченко; славный он малый. Читал мою химию, и сделали много замечаний, но вообще шло лучше, чем я ожидал, — им понравилось.

14 марта. Утро целое писал об удельных объемах и точке кипения. Глазу что-то больно, и все мне кажется, что его затягивает внутрь и все двоится.

15 марта. Дописал и об теплоемкости, и об сцеплении, и об кристаллической форме, и об поляризации. Физическая часть кончена, слава богу. Отдали печатать на-днях.

16 марта. Писал письма, целых шесть, потом пописал и дописал свойства физические.

17 марта. Вечером у Савченки просидел — терминологию свою защищал.

18 марта. Утром и вечером перечитывал написанное и поправлял. Поправляя, нашел много недостатков, но их переделывать не стану, потому что надо же оставить, когда-нибудь переделаю, иначе ничего не выйдет.

20 марта. Просматривал всю свою химию, да писал об растворимости. О ней ладно выходит, кажется. Вообще полагаю довольно оригинальной обработки положено в книгу — что-то скажут? Спалось очень плохо, засиделся долго и чаю пил много.

21 марта. Кончил и растворимость и введение. Слава богу. Всего листов 6—7 печатных вышло, ведь и 1-я глава об общих свойствах. Тяжко было, когда от 7 часов до 9 просидел, голова страшно болела. Отвез после обеда Писаревскому — ведь Вольф-то ответа не имеет. Тот меня утешил — говорит 250 руб. пришлет, а не 150. Оно и хорошо.

23 марта. Окончил утром все предисловие и отвез к издателю. Милые люди, право, что все дают, что просишь, а с Вольфом — бог с ним. Это все сделано 22-го. А сегодня утром занялся и вечером тоже — надо писать скорей, чтобы сбыть и погулять.

24 марта. Утро писал... Много хлопот выходит от того, что органические соединения в частностях много сбиваются. Сбивает меня, например, теперь $C^2H^2O^2$ глиоксаль и гликолит Дебюси и Перкина, $C^2H^2Cl^3$ и др.

27 марта. Опять читал все журналы — особенно химические, и делал выноски, — тяжелая по необходимости работа. Простудился и очень нездоровилось вечером.

28 марта. Писал об алдегидах; вижу много всего-то выйдет, но не беда. Вечер тоже дома.

29 марта. Утро писал и вечер писал — нитрит, ацетоны жирного ряда кончил. Стоя пишу теперь, — оно лучше, только ноги устают.

31 марта. Сегодня мало сделал — обидно было.

1 апреля. Зато сегодня кучу написал. Хлоро-субституты[1] кончил, сернокислоты тоже, начал циановые соединения. Устал страшно под вечер.

3 апреля. Работал с 7 часов, и много сделал, кончил жирный ряд. Слава аллаху.

4 апреля. Писал об акриловом ряде и об сорбиновом начале. Пришло на ум — ведь оксипикриновая-то кислота есть гликоль ароматический, и написал статейку — надо отдать. Потом раздумал — надо попробовать.

5 апреля. Все писал и писал. Долго ночью просидел, потому что вечером у Фаминцына и Воронина был. Там меня поразил в первый раз эффект стереоскопа.

6 апреля. Писал и писал. Я работаю по $^1/_2$ листу печатному в день средним числом.

7 апреля. Утром работал до упаду. Вечером просидел долго у Ильина, а потом у Савченки, где читал об салиловой кислоте.

8 апреля. Работал опять, писал производные мочевой кислоты. Сеченов был.

10 апреля. Утром работал с Николаем Павловичем в лаборатории Павловского корпуса, получали оксифеновую кислоту.

11 апреля. Пописал дома. Отправился потом к Шишкову и прочитал ему об гремучей кислоте. Пропасть надавал он

[1] [Хлорзамещенные углеводороды. *Прим. ред.*]

мне образчиков. Заходил к Писаревскому, говорит печатать начали, но не скоро спешить станут.

12 апреля. Писал утром об молочной кислоте.

13 апреля. Хорошо очень вышло об салициловой кислоте и ее изомерах.

14 апреля. Писать уже начал о щавелевой. Часов в 12 пришел Майков, приехавший из Гейдельберга. Диво просто: Гофбауер получил уже соединения гликоля ароматического — пирокатехина.

16 апреля. Писал, писал и писал — никуда не ходил, бо погода подлая, преподлая — снег.

17 апреля. Писал об яблочной, орешковой и винной кислотах, кажется ладно будет.

20 апреля. Кончил я наконец кислоты. Выходит, что с 19 марта в два месяца — около 100 письменных листов — это довольно. Выходит листов по 7 печатных в месяц — ладно, можно бы жить так-то.

21 апреля. Утром просматривал начало. После обеда отправился к Сеченову, — на лодке доехал. Потом сидел с Ильиным и Скиндером у Радлова — славно вечер прошел. Ильин читал о диоксане. Славные планы строились в голове — отлично, право.

22 апреля. Только что начал перечитывать — Сеченов пришел, и уехали мы с ним в Академию. Рассказал он, плохо глазу-то. Правый не имеет способности приспособляться, а левому оптические приборы не помогают для ясности — плохо, нервы уж там плохи. После обеда, огорченный за глаза свои — спал отлично, и полегче стало.

24 апреля. Писать об спиртах начал.

26 апреля. Поработал утром, а после обеда так тяжко стало, из-за худой погоды, что ли, и работать не мог. Уж стала прискучивать мне эта химия, а работать надо крепко и скоро.

27 апреля. Пописал немного — и к Ильину. С ним отправились в ателье Левицкого, сняли карточку. Посмотрел на работу их — чудо просто, право, — милая и выгодная работа. Вот бы что завести.

28 апреля. Пописал немного и в церковь на похороны Куторги. Проводили его на Смоленское.

29 апреля. Писал утром спирты. Много оставил старого.

1 мая. Забыл эти дни записать, оттого ничего не помню, что там было.

4 мая. Корректуру принесли. Только это и помню.

11 мая. Отправились к Брауну. Там собрались на-

туралисты. Милое общество. Читал Семенов о брожении, я говорил об образовании белковых веществ, Любимов о звуке.

14 мая. Вечером в Петербург приехал.

15 мая. Утром поправлял корректуру первого листа и снес ее — погода диво.

16 мая. Писал ртутные, оловянные и мышьяковистые (ароматические) соединения. Нездоровится что-то — досадно право. А работать много надо.

17 мая. Утро дописал. День чудо — охота погулять; после, вечером, дождь — пыли нет. Легко так. Пописал еще. Корректуру принесли, 2-ой лист.

18 мая. Корректуру. Дописывал болотный газ, письмо Сеченову. Вечером писал. Горло болит, насморк — скверно право.

19 мая. Встал поздно и тотчас в Технологический институт. Вечером писал о бензине и гомологах.

20 мая. Утром пописал немного и отправился на экзамен студентов. Был II курс. Отвечал один — Михаэлис — о ртути чудо. По моей статье. Вечером тяжело стало.

21 мая. Пописал, день чудный.

22 мая. Писал о терпентинном масле. Пишу теперь стоя,— лучше и больше пишется.

23 мая. Написал в день все гликоли. Это хорошо. Молоко пью и чувствую себя лучше.

24 мая. Глицерин написал. Гулял. День диво. Письмо от Бородина из Гейдельберга.

25 мая. Глицерин, алкалоиды, возня страшная. Скоро заря видна. Остались сахара, белковые вещества, брожение.

26 мая. Пописал алкалоиды и отправился в почтамт. Пошел было к Шишкову, но зашел к Сеченову и с ним посидел в лаборатории.

27 мая. Писал, писал, аж мерзко стало. И вечером часа 4 писал. Кончил алкалоиды — скоро идет, право.

28 мая. Дописал алкалоиды и отправился к Протопоповым.

29 мая. Сообразил, так выходит еще кучу писать-то приходится. Эти маннниты, белок, сахара... Вечером корректура была, 4-й лист уже был, 5-й, а возможно и еще будет. Беда.

30 мая. Поработал с глюкозою — хорошо выходит.

1 июня. Пописал и не мог больше. Отправился к Краевичу.

2 июня. Кончил брожение. Чудо. И в то же время грустно. Приятная была работа.

3 июня. Корректуру целое утро пятого листа держал, а вечером просматривал кислоты. Больше работать, как я с этой книгой работал, — нельзя.

10 июня. Корректуру поправил и отвез ее.

11 июня. Писал статью о пределе органических соединений — хочу в „Bulletin Acad."; немного вышло, а кажется ясно оно, — не знаю, что выйдет в результате.

13 июня. Всё корректуру да журналы читал, да статью о пределах вырабатывал — вижу, что славно и хороша она.

14 июня. Кучу наделал: корректуру поправил да письма писал.

16 июля. Писал целый день да корректировал.

20 июля. Писал опять мало, потому поздно встал и отправился к Шишкову — свою статью о пределах отдать перевести. Нашел его в лаборатории. Важные вещи рассказал и мило — хочет перевести.

21 июля. Вечером у Шишкова пробыл — переводили вместе. Он так внимателен к каждому слову.

23—24 июля. Только что встал, отправился к Шишкову и подождал его немного. Кончили перевод — спасибо ему — и отправились в Петергоф. А велики дела должна, кажется, сделать моя статья — она удовлетворяет всему старому, современному и много впереди предсказывает. Целый день ее переписывал. И как-то не скучно это делать, — потому что так много думается об этом.

25 июля. Утром к Фриче отвез статью — понял сразу.

29 июля. Писал и корректуру держал — скучно становится и немного прихварывается. Дожди.

3 августа. Пописал немного; все время отымают, право — не знаешь что и делать, когда — то корректура, то то, то другое.

14 августа. Попишешь, покорректируешь — в том время. Поработал, да мало работается — тихо кончается все.

10 сентября. Поработал немного, — корректур куча и доправляю их.

1 октября. Отправился к Зинину, отвез ему химию свою. Он много мне говорил. Одобрил, говорит, в год все разойдется.

7 октября. Содержание дня: был в обществе (Вольно-Экономическом) — о моей химии уже объявлено, и она готова.

Там делал предложение о публичных лекциях, и к Пузыревскому. Оттуда домой.

9 октября. Утром позанимался немного. После классов нашел у себя книги — принесли 20 экземпляров. Сейчас же поехал к Воскресенскому — не застал, к Зинину — застал, он же болен, к Шишкову — нет, к Сеченову, — да у него и засиделся — все проболтали — есть теперь о чем поговорить и подумать.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМІЯ

Д. Менделѣева.

2-е изданіе.

(Исправленное и дополненное)

Цѣна 3 руб., съ перес 3 р 50 к. с.

САНКТПЕТЕРБУРГЪ.
Изданіе Товарищества «Общественная Польза.»
1863.

Титульный лист 2-го издания „Органической химии“ Д. И Менделеева.

Органическая химия моя писана тотчас по возвращении из заграницы. Она сама помещена далее см. №26 и

1816. Органическая химия моя писана тотчас по возвращении из заграницы. Она сама помещена далее, см. № 26.

14
1861

Этот курс писан мною преимущественно летом 1861 г. на основании

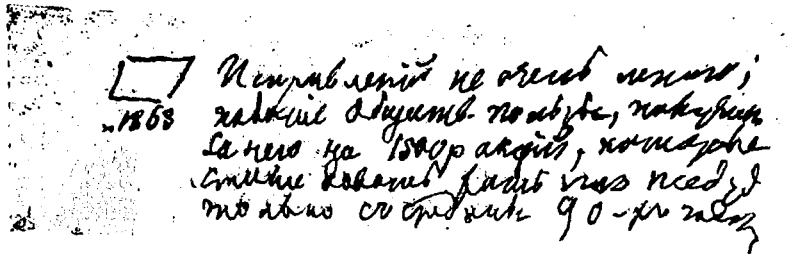
14 | Этот курс писан мною преимуще-
1861. ственно летом 1861 г. на основании

25. Программа печатного курса: Органическая химия. (Июнь, 1861 г.) (книги вышли в том же году), см. №26.
1002/17

№ 26 Органическая химия. Издание т-ва Общественная польза. 1861 г. Удостоена

№ 26. Органическая химия. Издание т-ва Общественная польза. 1861. Удостоена

того, что я читал в это время студентам университета (см. № 24—26). Тут много вложено самостоятельного, хотя существо, конечно, компилятивно. Получил доходов немного, п[отому] ч[то] издатели брали цену издания и $^1/_2$ прибыли, но книга эта составила мне имя в России, потому что пошла скоро и везде.

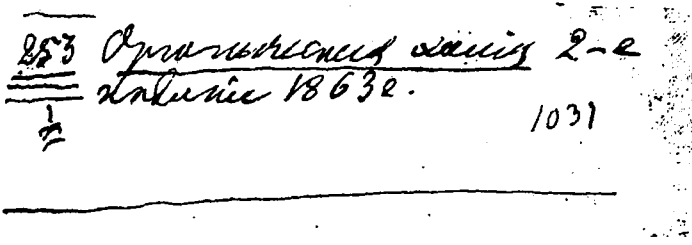


1863. Исправлений не очень много; издание Обществ[енной] пользы, получил за него на 1500 р. акций, которые стали давать хоть что-нибудь только с средины 90-х годов.

(*Продолжение*)

затем Демидовской премии в 1000 руб.

1003/1



253. Органическая химия. 2-е издание. 1863 г.

1031

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Составляя „Органическую химию", я желал пополнить ощутительный у нас недостаток в учебных руководствах по этой отрасли наук. Предлагаемая книга написана для читателей, уже знакомых с неорганическою и аналитическою частями химии, по крайней мере в том виде, в каком они изложены в большинстве современных руководств.

Во введении помещено определение некоторых теоретических и условных понятий, составляющих основание современной химии, чтобы облегчить последующее изложение и дать начинающим некоторую возможность подвести уже готовый запас сведений под начала господствующего теперь направления.

Первая глава книги посвящена описанию общих химических реакций и физических свойств органических соединений. По весьма понятной причине здесь я только затронул многие из тех вопросов, развитие которых, в частных примерах, читатель найдет в следующих главах. В них я старался обратить внимание на те частности, которые получают смысл в силу общих законов, высказанных или ранее, или при самом описании этих частностей. Относительно последовательности в изложении законов и выводов я старался предпосылать более легкое и удобопонятное — более новому и общему. Так, например, я желал во второй главе дать точное понятие о гомологии и об отношении производных к гидратам. В третьей главе развиты понятия об аналогии и изомерности; в четвертой главе объяснено различие между основностью и атомностью, что еще более уясняется примерами, описанными в пятой и шестой главах. Глава седьмая дает реальное понятие о ходе многих органических реакций. В восьмой и в девятой главах — развитие учения о пределе органических соединений и т. д.

При выборе органических соединений для частного описания я руководствовался значением их для системы и для характеристики реакций и свойств целых рядов соединений. В основание системы, для возможно полного обозрения известных соединений, взяты два начала: гомология и происхождение. Предпочесть одно из них другому мне казалось невозможным; но я должен был, для краткости и удобства изложения, соединить вместе гомологи и подле данного *порядка* гомологов расположить *ряды* производных. Для начала выбран порядок жирных кислот, потому что он отличается полнотою, и члены его, по типическим реакциям, представляют много сходства с известными уже читателям реакциями неорганических кислот.

Исторические подробности, описание аналитических и технических приемов и изложение производств, основанных на реакциях органических тел, почти совершенно исключены из этого краткого руководства, которым я желал дать возможность познакомиться с общими выводами науки и указать на способы, какими достигли этих выводов.

В трудном деле терминологии я руководствовался следующими правилами:

a) Для сложных радикалов удержаны иностранные названия, с тем только изменением, которое мне казалось свойственным нашему языку, что мягкое *yl* превращено в твердое *-ил*, например: метил, ацетил, амил, сукцинил.

b) Соединения, которые по составу равны радикалу + водород, хлор, сера и т. д., названы: водородистый, хлористый, сернистый и т. д., например: хлористый этил, водородистый амил, бромистый этилен, сернистый алил.

c) Названия кислот и щелочей сохранены в прежнем виде, с тем различием в понятиях, какое указано во введении.

d) Тот огромный класс органических соединений, который называют алкоолями, я почти постоянно называю *спиртами*. Имя каждого спирта составлено из прилагательного, кончающегося на *-ый*, произведенного от названия спиртового радикала, и из существительного — *спирт*, например: метиловый спирт, этиленовый спирт или этиленовый гликоль, глицериновый спирт или глицерин, бензойный спирт и т. д.

e) Для солей я не мог оставить названий, принятых Гессом в его руководстве, потому что они составлены на основании соображений, ныне не допускаемых. Желая сделать названия солей не зависимыми от представления об их строении, я взял за образец французскую терминологию. Название соли я составляю из прилагательного, произведенного от названия кислоты, и из существительного — имени металла. Так соли азотной

кислоты суть: азотный калий, азотная медь, азотное серебро и т. д. Названия солей органических кислот весьма легко составляются на основании этого правила, например: уксусный натрий, янтарное серебро, щавелевый кальций, стеариновый натрий и т. п. Во всех тех случаях, когда подобные названия не будут довольно ясны, например, когда металл дает два ряда солей или когда имя кислоты кончается на *-истая* (азотистая, сернистая), то названия солей составляются из двух прилагательных и существительного *соль*. Первое прилагательное производится от имени кислоты, а второе от имени металла,[1] например азотистосвинцовая соль, потому что ее нельзя назвать азотистый свинец (b). Точно так же вместо ныне употребляемых названий: сернокислая закись железа, азотнокислая окись железа, кислая фосфористокислая окись калия, хромистокислая окись серебра и т. д., я говорю: серножелезистая соль, азотножелезная соль, кислая фосфористокалиевая соль, хромистосеребряная соль и т. д. Старая терминология солей, со словом *кислый*, может быть удержана только для аммиачных солей, потому что они = кислоте + аммиак, а потому можно сказать: сернокислый аммиак, азотнокислый этиламин и т. д.

f) Названия сложных эфиров составляются совершенно подобно названиям солей, только вместо металла говорится название спиртового радикала, например: уксусный этил, кислый янтарный метил и т. д. Если спирт имеет особое название, как, например, глицерин, стирон, то имена его эфиров могут быть составлены из прилагательного имени кислоты и из существительного имени спирта, например: одноуксусный глицерин, тристеариновый глицерин, бензойный стирон и т. п.

Паи, употребленные мною, отнесены к водороду и суть:

H = 1	K = 39
Cl = 35.5	Na = 23
Br = 80	Ca = 20
J = 127	Ba = 68.5
O = 16	Fe = 28
S = 32	Zn = 32.7
N = 14	Sn = 58.8
P = 31.2	Pb = 103.5
As = 75	Cu = 31.7
C = 12	Hg = 100
B = 11	Ag = 108
Si = 14	Pt = 98.8

[1] Во 2-м издании, особенно же для минеральных солей, почти исключительно удержан последний род терминологии.

Температуры указаны по термометру Цельзия.

Считаю необходимым заметить, что при составлении „Органической химии“ я руководствовался многими иностранными сочинениями и журналами, но не следовал какому-либо курсу, потому что не мог найти книги, удовлетворяющей тем требованиям, какие по моему мнению условливают пользу учебного руководства.

Ко 2-му изданию я сделал некоторые дополнения, сообразные с новыми открытиями, но общий план оставил прежний.

С.-Петербург, август 1863 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Введение. Понятие о частице и изменение в паях, на нем основанное. — Переход от старых паев к новым. — Химические реакции. — Атомность элементов. — Сложные радикалы. — Типы и типические реакции. — Современное понятие о кислотах, основаниях и солях. — Понятие о гидратах, ангидридах, хлорангидридах и соединениях аммиачного типа . . . . . 44—76

Глава 1. *Общие свойства органических соединений.* Состав, число паев, малая прочность, изомерия, сочетания, синтез органических соединений. — Значение органических веществ для жизненных отправлений организмов. — О питании и непременных составных частях организмов. — Извлечение, анализ и нахождение эмпирической формулы органических соединений. — Понятие о рациональных формулах и строении в нескольких примерах. — Металепсия. Реакции продуктов металепсии. — Гомология. Общие формулы гомологов. — Реакции прямого и непрямого окисления. — Восстановление. — Физическая химия. — О плотности паров. — Удельный вес и удельные объемы. Их изменение. Выводы Коппа. Удельные объемы при обыкновенных температурах. — Температуры плавления и кипения. Общий закон последних. — Теплоемкость, скрытое тепло и сцепление органических соединений. — Количество тепла, отделяющееся при горении. — Кристаллическая форма. — Показатель преломления и действие на плоскость поляризации. — Законы растворимости 77

Глава 2. *Кислоты жирного порядка и их производные.* Отношение между кислотами и спиртами. — Муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная и др. кислоты жирного порядка. — Отношение их по свойствам. — Их соли. — Хлорангидриды жирных кислот и рациональная формула кислот. — Ангидриды, перекиси, тиокислоты и амиды жирных кислот. — Альдегиды, их свойства и реакции. — Распадение кислот на элементы углекислоты и спиртов. — Кетоны. — Радикалы жирных кислот. — Нитрилы и их реакции. — Гремучие соединения. Дву- и тринитроацетонитрил. — Продукты металепсии жирных кислот и их реакции. — Сульфокислоты жирного порядка, их основность. — Аналогия сульфокислот и кислот, образованных углекислотою. — Развитие понятия о порядках (гомологах) и рядах (производных). — Производные низшего члена порядка. — Цианистый водород или формонитрил и его производные 169

Глава 3. *Кислоты с двумя паями кислорода, аналогические жирным, и их производные.* Кислоты акрилевого порядка: акри-

левая, ангеликовая, олеиновая и другие. — Кислоты, повидимому, принадлежащие порядку $C^n H^{2n-4} O^2$: сорбиновая, камфиновая (о камфоре и эфирных маслах) и льняная. — Ароматические кислоты: колловая, бензойная, толуиновая и куминовая. — Их хлорангидриды, альдегиды, кетоны, бензоин, бензил, хлоробензойная, нитробензойная и азотобензойная (Гриса) кислоты. — Салиловая кислота. — Об изомерии ароматических производных. — Коричная или перуанская кислота. — Смоляные кислоты 231

Глава 4. *Кислоты с тремя паями кислорода, переход от одноосновных кислот к двуосновным.* Характеристика тех и других. — Порядок гликолевых или оксижирных кислот. — Ряд углекислоты. — Мочевина, цианамид, цианурова я и циановая кислоты; аллофановая, тригеновая и родановая кислоты. — Ряд мочевой кислоты. Гликолевая кислота и ее производные. — Гликоколь, гиппуровая кислота. — Молочная, лейциновая, ацетоновая, рицинолиновая и т. п. кислоты. — Три порядка изомерных кислот из ароматического ряда; оксибензойная, салициловая и анисовая кислоты — есть их представители. — Индиго и его производные. — Кумаровая кислота 267

Глава 5. *Двуосновные кислоты с четырьмя паями кислорода и их производные.* Щавелевая кислота, глиоксаль, оксамид, оксаминовая кислота и циан. — Малоновая кислота, янтарная кислота, ее нитрил, ангидрид, хлорангидрид, амид, имид, сульфо- и бромоянтарные кислоты и их превращения. — Гомологи щавелевого порядка. — Строение глицериновой кислоты. — Камфорная и нафталиновая кислоты 315

Глава 6. *Многоатомные кислоты с 5, 6, 7 и 8 паями кислорода.* Понятие о них и о пирокислотах. — Аспарагин, яблочная кислота, ее атомность и основность. — Малеиновая и дымянковая кислоты. — Орешковая кислота, пирогаллин. — Винная кислота. Атомность ее. — Бензовинная кислота. — Винные соли, винный ангидрид. — Пировинные кислоты. — Хинная кислота, гидрохинон, хинон, хлоранил. — Лимонная кислота и ее производные. — Меконовая кислота. — Законы основности. — Сахарная и слизевая кислоты. — Дезоксалевая кислота 334

Глава 7. *Одноатомные спирты и их эфиры.* Характеристика спиртов и эфиров. — Оксиспирты. — Хлорангидриды, серно-кислоты и металлические производные спиртов. — Образование простых, смешанных и сложных эфиров совершенно сходно, так же как и многие их реакции и свойства. Причина различия. — Жирные спирты. — Метиловый спирт. Непрямое окисление болотного газа сходно с полученнем оксикислот. — Гаультеровое масло. — Этиловый спирт. Его свойства, образование из маслородного газа, реакции. — Галонидангидриды этилового спирта и их реакции. Этионовая и исетионовая кислоты, таурин. — Действие обыкновенной серной кислоты на спирт. — Сернованная кислота и эфир, серный этил. — Меркаптан, сернистый, селенистый и теллуристый этил. Этиловые эфиры неорганических и органических кислот. — Гомологи этилового спирта и их эфиры. Воск. — Алиловый спирт и его производные. — Ароматические спирты. — Фенол, крезол и тимол, изомерные им. — Стирон и холестерин 357

Глава 8. *Углеродистые водороды и металлоорганические соединения; теория пределов.* Реакция цинка с иодистым этилом. — Три рода углеродистых водородов, изомерия их. — Этил и его аналоги. — Способ получения металлоорганических соеди-

ений и их реакции. — Понятие о пределе соединения. — Калиум, натриум и цинкэтил. — Приготовление цинкэтила. — Меркурэтил. Различие его химического характера от цинкэтила. — Оловянно- и мышьяковоэтиловые и метиловые соединения, рассмотренные по отношению к пределам. — Боратил. — Болотный газ, хлористый метил, хлороформ, хлористый углерод, иодоформ, хлорпикрин, нитроформ. — Четыренитроболотный газ. — Гомологи болотного газа и их хлоропродукты. — Понятие о пределе органических соединений. — Углеродистые водороды, происходящие из спиртов чрез отнятие элементов воды. — Этилен и его гомологи и их реакции. — Иодистый метилен. — Хлористые углероды. — Парафин. — Ацетилен и алилен. — Углеродистые водороды, изомерные терпентинному маслу. Камфорный ряд. Природные и искусственные изомеры терпентинного масла. Три главные их класса. — Искусственная камфора и соединения терпентинного масла с водою и хлористым водородом. — Каучук и гутта-перча. — Бензин и его гомологи и их производные. — Отличие и сходство их с болотным газом. — Циннамен, нафталин и ретен. — Сульфосоединения углеродистых водородов 425

Глава 9. *Дву- и трехатомные спирты и их эфиры. — Гликоли, глицерин и жиры.* Предел органических соединений. — Гликоли жирного ряда. — Получение и свойства этиленового гликоля. — Действие хлористого водорода. — Ангидриды этиленового гликоля, окись этилена и полиэтиленовые гликоли. — Сочетание гликолей с кислотами. — Оксифенол или пирокатехин. — Жиры. Глицерин есть спирт. Его производные: хлорангидриды, эфиры и др. — Естественные жирные вещества, их свойства и состав. — Стеарин и олеин. Глицерины других рядов. — Понятие о стадиях 488

Глава 10. *Алкалоиды.* Природные алкалоиды опия, хинной коры, челибухи, семян гармала, кофе, какао и табака. — Алкалоиды сухой перегонки. — Искусственные алкалоиды. — Способы Зинина, Вурца и Гофмана для получения искусственных алкалоидов. — Циановые эфиры. — Горчичное масло. — Сложные мочевины. — Одио-, дву- и триамины. — Гидраты тетрааммония. — Алкалоиды жирного и ароматического рядов. — Алкалоиды, относящиеся к гликолю 512

Глава 11. *Сахаристые вещества.* Многоатомные спирты, которых можно было ожидать, — суть сахаристые вещества. — Три рода их. — Маннит, его аналоги и производные. — Глюкоза обыкновенная и левая. — Превращение кристаллического сахара. Он есть ангидрид глюкоз. — Мелитоз, трегалоз, мелицитоз и лактин. — Клетчатка, ее растворимость и разные ее виды. — Крахмал и его распадение. — Декстрин. — Камеди. — Пектиновые соединения. — Глюкозиды, или сахариды, искусственные и природные 536

Глава 12. *О белковых веществах и брожении.* Белковина, фибрин и казеин. — Их превращения и отношение к сахаристым веществам. — Роговое вещество, осеин, желатина и хондрин. — Два вида брожений. — Действие диастаза, эмульсина и т. п. — Спиртовое брожение. — Сложность обыкновенного процесса спиртового брожения и более простые опыты, показывающие причину брожения. — Состав и природа дрожжей. — Продукты спиртового брожения. — Другие виды брожений. 567

Алфавитный указатель 590

Введение

Химия, как наука не только описательная, но и физическая, занимается не только изучением и сравнением форм и свойств химических видов, не только строит их систему, но и определяет законы тех химических изменений, каким подвергается вещество. Она соединяет в себе, так сказать, физиологию и анатомию мертвых тел. Как для сравнения и систематического описания, так и для изучения реакций тел, необходимо для каждого из них найти тот пайный вес,[1] при котором всего удобнее производить сравнения, построить систему и обобщить реакции. Формулы, выражающие один элементарный состав, недостаточны для этого. Лучшим примером того могут служить тела полимерные, т. е. имеющие совершенно одинаковый состав, но различающиеся весом, выражающим количество тел, вступающих в реакции, плотностью пара и многими свойствами. Так элементарному составу CH (употребляя обыкновенные старые паи, H=1, C=6) соответствует множество тел. Упомянем о двух: *этилен*, или маслородный газ, и *бутилен*, тело жидкое при обыкновенной температуре, оба имеют состав CH. Плотность первого=0.97, пары второго имеют плотность 1.93, т. е. в 2 раза более, чем этилен. Употребляя для выражения состава обоих этих соединений формулу CH, мы бы не видели того различия, какое существует между ними. Чтобы выразить это различие, состав первого выражают формулою C^4H^4, а второго C^8H^8 (пайный вес, соответствующий первой формуле, есть 28, а второй 56); потому что тогда до некоторой степени объясняются свойства этих тел и их реакции. Укажем хоть на одно: оба тела, и этилен, и бутилен, прямо соединяются с бромом. Этилен образует при этом тело $C^4H^4Br^2$, а бутилен $C^8H^8Br^2$. Значит в первом случае реагирует вдвое меньший вес, чем во втором. Очевидно, что формулы

[1] Пайным весом я называю вес, соответствующий химической формуле.

CH, C^4H^4 и C^8H^8 или вообще C^nH^n выражают один и тот же процентный состав. Итак, простейшие формулы, изображающие один элементарный состав, недостаточны, и пайный вес, соответствующий этим формулам, не удовлетворяет требованиям и целям науки. Для удовлетворения им и служит понятие о химической частице (molécule). *Частицею тела называют количество его, вступающее в реакции.* Весами частиц называют пайные веса, пропорциональные этим количествам. Частичною формулою тела называют химическую формулу, которая выражает состав и вес частицы тел. Так эмпирическая формула этилена, или маслородного газа, есть CH, а частичная C^4H^4.

То направление химии, основанием которого служит понятие о химической частице, получило название унитарного (système unitaire), потому что химическая частица тела есть нечто цельное, есть единица (unité) для сравнения и для системы. Так как понятие о частице составляет основание всем выводам этой системы, то мне кажется удобнее было бы назвать ее частичною (молекулярною).

Ампер и Жерар (Gerhardt) показали, что *химические частицы тел занимают в парах (приблизительно) равные объемы*, если сравнивать пары тел при равных условиях, т. е. при равных температурах и под одинаковыми давлениями.

Должно заметить, что до понятия о частице тел доходят, независимо от знания объемов пара, чрез одно многостороннее изучение реакций. Но это долгий путь. Надеюсь, он будет ясен для тех, кто даст себе труд прочесть это введение и некоторые главы книги и попробует сличить многие реакции какого-нибудь тела, хотя бы воды, водорода и хлора. Чрез это сравнение получатся частные примеры, подтверждающие то положение, что понятие о количестве тела, вступающего в реакции (или об весе частицы), получится одно и то же, — пойдем ли мы путем изучения реакций или будем руководиться вышеуказанным началом. В этом согласии обоих путей видны признаки несомненности вывода.

Принимая высказанное понятие о частице, нашли многие законные отношения в физических свойствах тел, усовершенствовали систему и не только объяснили и обобщили множество реакций, но и получили строгую их классификацию, правильно предугадали многие новые реакции. Читатель общей и специальной частей органической химии увидит на каждом шагу плодотворность утвердившегося понятия о частице.

Теперь покажем, насколько это понятие способствовало уяснению первоначального понятия об пае или атоме простых

тел. Для этого рассмотрим некоторые прямые следствия закона Ампера и Жерара.

Этот закон выражается формулою:

$$\frac{P}{D} = M,$$

где P есть вес частицы какого-либо тела, D — плотность его паров (или газа) и M есть величина, постоянная для всех тел. Покажем, как вывести эту формулу из закона Ампера и Жерара.

Плотностью пара или газа называют вес данного объема газа или пара, деленный на вес того же объема воздуха, если оба веса взяты при равных температурах и давлениях. Опыты показали, что плотность газов и паров (нагретых выше точки кипячения и далеких от насыщения) остается почти постоянною при разных температурах, или другими словами — законы Гэ-Люссака и Мариотта равно применимы к парам и газам, как и к воздуху. Итак, для каждого тела D есть величина постоянная. Так для водяных паров плотность $D = 0.625$, для кислорода 1.10564, для водорода 0.06926 и т. д. Из понятия о плотности паров и газов следует, что *плотности газов и паров относятся между собою как веса равных объемов паров и газов*. А по понятию Ампера и Жерара химические частицы занимают в парах равные объемы, — следовательно: *веса частиц относятся между собою, как веса равных объемов паров и газов*. Сравнивая оба предложения (написанные курсивом), как две пропорции, видим, что вторые части их равны, следовательно и первые равны, т. е.: плотности газов и паров относятся между собою, как веса химических частиц.[1] Если чрез D, D_1, D_2... означим плотности паров нескольких тел и чрез P, P_1, P_2... весá частиц тех же тел, то последняя пропорция выразится:

$$D : D_1 : D_2 : \ldots = P : P_1 : P_2 : \ldots$$

или

$$\frac{P}{D} = \frac{P_1}{D_1} = \frac{P_2}{D_2} = \ldots;$$

[1] Следовательно, приняв за единицу для сравнения веса частиц и для сравнения плотностей одно какое-либо тело — проще всего водород — мы получим, что плотности паров = весу частиц. Так, приняв плотность водорода = 1, получим, что плотность кислорода = 16, хлора = 35.5, воды = 9 и т. д. Принимая вес частицы водорода = 1, действительно получим, что все частицы кислорода = 16, хлора = 35.5 и т. д.

т. е. это частное равно постоянной величине, которую и назвали мы чрез M. Следовательно

$$\frac{P}{D} = M.$$

Здесь M выражает объем пара, соответствующий весу P.

Возьмем пока общепринятые паи (H = 1, O = 8, C = 6, N = 14, Cl = 35.5 и т. д.) и эмпирические формулы,[1] выражающие состав тел, и посмотрим, какие величины получаются при делении веса пая на плотность паров, т. е. определим M, или объемы пара, соответствующие паям:

водород H	$\frac{1}{0.069} = 14.5$
кислород O	$\frac{8}{1.106} = 7.2$
азот N	$\frac{14}{0.973} = 14.4$
хлор Cl	$\frac{35.5}{2.475} = 14.3$
вода HO	$\frac{9}{0.625} = 14.4$
эфир C^4H^5O	$\frac{37}{2.586} = 14.3$
хлористый водород HCl . .	$\frac{36.5}{1.270} = 28.7$
аммиак NH^3	$\frac{17}{0.597} = 28.5.$

Полученные частные, выражающие объемы, соответствующие паям, приближенно равны или 7.2, или 7.2×2, или 7.2×4. Это же самое повторяется и для всех известных тел. Разделивши их пай на плотность пара, получим $7.2 \times n$, где $n = \ldots \frac{1}{4}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, 2, 4, но не больше 4, по крайней мере для тех тел, которые не разлагаются при переходе в пары. Так как вес частицы должен быть равен весу пая, умноженному на какое-либо целое число,[2] то значит и M должно быть равно 7.2,

[1] Т. е. формулы, простейшим образом выражающие процентный состав тела.

[2] Если бы вес частицы был равен весу пая, умноженному на дробь, то в частичной формуле были бы дробные количества паев простых тел.

умноженному на какое-либо целое число. Какое же число из $n \times 7.2$ выбрать для M? Вопрос решится очень просто, если примем то начальное правило химии, что число паев простых тел в соединении не должно быть дробным. Полагая $M = 14.5$, мы должны были бы HO, H, N и др. считать частицами, а HCl и NH^3 за 2 частицы, — потому что для них пай, деленный на D, около $= 28.8$; следовательно частицы их были бы $H^1/_2Cl^1/_2$ и $N^1/_2H^3/_2$. Итак для избежания дробных коэффициентов должно положить $M = 28.8$, или 4×7.2. Тогда частицы вышеназванных тел будут: H^2, O^4, N^2, Cl^2, H^2O^2, $C^8H^{10}O^2$, HCl и NH^3, потому что тогда для всех тел объем пара M почти $= 28.8$. Итак условимся считать частицею тела такое его количество, которое при делении на D даст величину, близкую к 28.8. Такие частичные формулы называются четырехобъемными, потому что при этом объем паров каждой частицы в 4 раза больше объема пая кислорода.

Общепринятые в неорганической химии паи основаны на весьма многих началах. Для одних тел паем называют количество элемента, входящее в низшую степень окисления (например так найден пай N, C, Fe, Mn), этой низшей степени окисления придали общую формулу RO (например NO, CO, FeO, MnO); для других определили пай на основании изоморфизма (так, например, нашли пай меди, глиния); для третьих элементов, по недостатку многих степеней окисления и по отсутствию изоморфизма их соединений с хорошо известными другими соединениями, — до сих пор не могли утвердить пая: и на тех или других, более или менее шатких основаниях принимали те или другие паи. Так было с кремнием, с висмутом, сурьмою и др. Выходя из понятия о частице как из основного, легко достичь общего решения вопроса о паях элементов. *Пай элемента* — или вес его химического атома, как называют многие, — *есть наименьшее количество элемента, входящее в частицы его соединений* (Жерар, Каницаро). Посмотрим, как применяется это правило к определению паев углерода, кислорода, хлора, водорода и азота.

Если объем частицы какого-либо соединения $= 28.8$, то, зная плотность его паров, легко отыскать вес частицы (потому что $P = M \cdot D$); зная же процентный состав этого вещества, определим и содержание каждого элемента в частице данного сложного тела. Например, болотный газ имеет плотность пара $= 0.57$, следовательно его частица весит 28.8×0.57 или 16. Зная, что во 100 частях болотного газа (по анализу) 75 частей углерода и 25 частей водорода, по пропорции находим, что в 16 частях (или в частице) болотного газа заключаются

12 частей углерода и 4 части водорода. Подобным образом, т. е. зная объем частицы M, плотность пара и процентный состав, составлены нижеприведенные таблицы:

	Вес частицы	Количество элементов в частице вещества
Вода	18	2 водорода, 16 кислорода
Этилен	28	4 „ 24 углерода
Хлористый водород .	36.5	1 „ 35.5 хлора
Аммиак	17	3 „ 14 азота
Азотная кислота . .	63	1 „ 14 азота и 48 кислорода

Из этих чисел видим, что наименьшее количество водорода, входящее в частицу, весит 1, т. е. пай водорода есть 1.

	Вес частицы	Количество элементов в частице вещества
Закись азота . . .	44	16 кислорода, 28 азота
Окись азота	30	16 „ 14 „
Вода	18	16 „ 2 водорода
Окись углерода . .	28	16 „ 12 углерода
Углекислота	44	32 „ 12 „
Сернистый газ . .	64	32 „ 32 серы
Безводная серная кислота или серный ангидрид	80	48 „ 32 „ и т. д.

Из этого видно, что наименьшее количество кислорода, входящее в частицы, весит 16, т. е. равно двум общепринятым паям $= O^2$. То же должно заметить об сере и углероде. Нигде в частицу не входит 6 частей углерода, — всегда 12 или 2, 3, 4... $\times$ 12. Другими словами (закон четных паев Жерара): *в четырехобъемной частичной формуле тел всегда находится четное число паев углерода, кислорода и серы.* Например: C^2O^2, C^2O^4, NO^2, H^2O^2, $C^4H^6O^2$, H^2S^2, C^2S^4, $C^8H^{10}O^2$, C^4H^5Cl и т. д. Следовательно истинный пай (атом, т. е. наименьшее количество, входящее в частицу) углерода весит не $C = 6$, а $C^2 = 12$; пай кислорода $= O^2 = 16$, пай серы $= S^2 = 32$. Эти измененные паи часто обозначают $\overline{C} = 12 = C^2$, $\overline{O} = 16 = O^2$, $\overline{S} = 32 = S^2$, для того чтобы отличить эти новые паи от старых. Но мы вместе со многими другими, принимая новое значение для паев, удержим обыкновенные знаки, т. е. $H = 1$,

O=16, C=12, S=32, Cl=35.5. Идя указанным путем, найдем, что пай Cl=35.5, N=14, P=31, и т. д. Паи, принятые в этом руководстве, перечислены в начале книги.[1]

Частичные формулы, выраженные новыми паями, носят название двуобъемных, потому что при них объем, занимаемый частицею паров $\left(\frac{P}{D}=28.8\right)$, в два раза более объема, занимаемого паем кислорода $\left(\frac{16}{1.160}=14.4\right)$ или паем водорода $\left(\frac{1}{0.069}=14.5\right)$.

В предлагаемом руководстве, как во всех почти современных исследованиях, употреблены новые паи и двуобъемные формулы. Чтобы перейти от обыкновенных формул, со старыми паями, к новым двуобъемным формулам, должно превратить первые в четырехобъемные и потом число паев углерода, кислорода и серы разделить пополам, число же паев остальных тел должно оставить то же самое. Например, дана старая формула эфира C^4H^5O со старыми паями. По ней $\frac{P}{D}=14.3$, следовательно частичная четырехобъемная формула (по которой требуется, чтобы $\frac{P}{D}=28.8$) должна быть (при старых паях) $C^8H^{10}O^2$, а потому двуобъемная частичная формула эфира (при новых паях) есть $C^4H^{10}O$.

Приводим таблицу, в которой соединены различные формулы нескольких органических и неорганических тел. Эти примеры

---

[1] Следуя принципу, высказанному выше, Канницаро (1858) весьма последовательно изменил паи многих металлов, подобно тому, как Жерар изменил пай кислорода и углерода. Например, судя по тому, что в частицах (летучих) кремниевых соединений всегда заключаются два пая кремния (например Si^2Cl^4, $C^8H^{20}Si^2O^2$, где Si=14), в ртутных — два пая ртути (например: каломель Hg^2Cl, сулема Hg^2Cl^2, меркурэтил $Hg^2C^4H^{10}$, где Hg=100), в цинковых — два пая цинка и т. д., должно за пай ртути принимать 200, за пай кремния 28, за пай цинка 65.5 и т. д. Преимущество этого изменения в паях состоит не только в его последовательности, но и в том, что, принимая его, мы имеем общий закон для всех твердых тел и для многих сложных тел: произведение из веса частицы на теплоемкость, деленное на число паев, равно постоянной величине, изменяющейся около 6 и 7. Вот одно из следствий строгого проведения понятия о частице. Вполне согласный со многими изменениями, предлагаемыми Канницаро, я не решился ввести их в курс органической химии, особенно потому, что их место в неорганической химии. Притом эти изменения столь недавно обратили на себя внимание, что не успели войти в общее употребление. Более подробное изложение самого принципа и следствий, из него выводимых, я постараюсь изложить в приготовляемой мною теоретической химии.

должны дать привычку легко переходить от одних формул к другим.

Определить вес частицы, следовательно и частичную формулу (зная эмпирическую), легко, если известна плотность паров тела:

$$\frac{P}{D} = 28.8,$$

следовательно:

$$P = 28.8 \times D,$$

т. е. должно умножить плотность пара или газа на 28.8. Например, зная, что эмпирическая формула бутилена есть $CH^2 = 14$ и плотность его паров $= 1.93$, имеем, что $1.93 \times 28.8 = 55.6$. Это число в четыре раза больше пая CH^2, следовательно частичная формула бутилена в четыре раза больше эмпирической и $C^4H^8 = 55.6$. Зная, что элементарный состав бромистого глиния есть Al^2Br^3, а плотность его паров $= 18.62$, получаем, что частица его есть Al^4Br^6.

Вопрос о практическом определении веса частицы становится несравненно более сложным, когда тело не переходит в пары или практически трудно или невозможно определить плотность паров (например: платина, фтор, калий, NaCl, сахар, щавелевая кислота, крахмал, селитра и др.). Строго говоря, до сих пор нет общего способа, положительно решающего вопрос; но все пути, которые употребляет химия для изучения тел (определение и сравнение физических свойств, изучение реакций, аналогия в реакциях и в составе с известными уже телами и т. д.), более или менее содействуют решению вопроса об весе частицы нелетучих тел или тел, которых плотность пара не определена.

Неорганическая химия в настоящее время медленно движется вперед, между прочим именно потому, что большинство неорганических соединений не переходит в пары, и потому мы не имеем простых путей для определения веса их частиц.

Что же касается до определения веса частиц многих нелетучих органических веществ, то мы об нем скажем при описании таких групп органических тел. Теперь же, в немногих словах, упомянем о тех изменениях в некоторых химических понятиях, которые введены в унитарную химию, потому что эти изменения были следствием развития учения о частице.

Прежде и ныне все реакции разделяются на три главные вида: на *соединение* (composition, Zusammensetzung), *замещение* или двойное разложение (substitution ou double décomposition, Ersetzung oder doppelte Zersetzung) и *разложение* (décompo-

	Эмпирические формулы, выражающие состав тела		Формулы, которыми выражали состав атома		Плотность пара, найденная по опытам	Частичные четырехобъемные формулы: $\frac{P}{D}=28.8$ Паи старые: H = 1, C = 6, O = 8, S = 16, N = 14 и т. д.	Частичные двуобъемные формулы: $\frac{P}{D}=28.8$. Паи новые: H = 1, O = 16, C = 11, S = 32, N = 14 и т. д.
	старые паи: C=6, H=1, O=8...	новые паи: C=12, H=1, O=16...	паи старые: C=6, H=1, O=8...	объем, соответствующий этим формулам			
Окись углерода	CO	CO	CO	2	0.957	C^2O^2	CO
Углекислый газ	CO^2	CO^2	CO^2	2	1.529	C^2O^4	CO^2
Болотный газ	CH^2	CH^4	C^2H^4	4	0.571	C^2H^4	CH^4
Этилен	CH	CH^2	C^4H^4	4	0.975	C^4H^4	C^2H^4
Амилен	CH	CH^2	$C^{10}H^{10}$	4	2.53	$C^{10}H^{10}$	C^5H^{10}
Этил	C^4H^5	C^2H^5	C^4H^5	2	2.004	C^8H^{10}	C^4H^{10}
Метиловый спирт	CH^2O	CH^4O	$C^2H^4O^2$	4	1.102	$C^2H^4O^2$	CH^4O
Этиловый спирт	C^2H^3O	C^2H^6O	$C^4H^6O^2$	4	1.613	$C^4H^6O^2$	C^2H^6O
Эфир	C^4H^5O	$C^4H^{10}O$	C^4H^5O	2	2.586	$C^8H^{10}O^2$	$C^4H^{10}O$
Уксусная кислота (при 320°)	CHO	CH^2O	$C^4H^4O^4$	4	2.083	$C^4H^4O^4$	$C^2H^4O^2$
Щавелевый этил	$C^6H^5O^4$	$C^3H^5O^2$	$C^6H^5O^4$	2	5.037	$C^{12}H^{10}O^8$	$C^6H^{10}O^4$
Альдегид	C^2H^2O	C^2H^4O	$C^4H^4O^2$	4	1.532	$C^4H^4O^2$	C^2H^4O
Анилин	$C^{12}H^7N$	C^6H^7N	$C^{12}H^7N$	4	3.219	$C^{12}H^7N$	C^6H^7N
Этиламин	C^4H^7N	C^2H^7N	C^4H^7N	4	1.59	C^4H^7N	C^2H^7N
Уксусный ангидрид	$C^4H^3O^3$	$C^4H^6O^3$	$C^4H^3O^3$	2	3.47	$C^8H^6O^6$	$C^4H^6O^3$
Цинкэтил	C^4H^5Zn	C^2H^5Zn	C^4H^5Zn	2	4.26	$Zn^2C^8H^{10}$	$Zn^2C^4H^{10}$
Двутреххлористый углерод	C^2Cl^3	CCl^3	C^4Cl^6	4	8.157	C^4Cl^6	C^2Cl^6

	Эмпирические формулы, выражающие состав тела		Формулы, которыми выражали состав атома		Плотность пара, найденная по опытам	Частичные четырехобъемные формулы: $\frac{P}{D}=28.8$. Паи старые: H=1, C=6, O=8, S=16, N=14 и т. д.	Частичные двуобъемные формулы: $\frac{P}{D}=28.8$. Паи новые: H=1, O=16, C=12, S=32, N=14 и т. д.
	старые паи: C=6, H=1, O=8...	новые паи: C=12, H=1, O=16...	паи старые: C=6, H=1, O=8 ..	объем, соответствующий этим формулам			
Кислород	O	O	O	1	1.106	O^4	O^2
Водород	H	H	H	2	0.069	H^2	H^2
Азот	N	N	N	2	0.973	N^2	N^2
Хлор	Cl	Cl	Cl	2	2.475	Cl^2	Cl^2
Фосфор (до 1000°)	P	P	P	1	4.45	P^4	P^4
Сера (до 800°)	S	S	S	1/3	6.62	S^{12}	S^6
Сера (после 1000°)	S	S	S	1	2.2	S^4	S^2
Вода	HO	H^2O	HO	2	0.625	H^2O^2	H^2O
Хлористый водород	HCl	HCl	HCl	4	1.270	HCl	HCl
Аммиак	NH^3	NH^3	NH^3	4	0.597	NH^3	NH^3
Сернистый водород	HS	H^2S	HS	2	1.184	HS^2	H^2S
Закись азота	NO	N^2O	NO	2	1.505	N^2O^2	N^2O
Азотная кислота	NHO^6	NHO^3	NHO^6	4	1.62	NHO^6	NHO^3
Хлористый кремний	$SiCl^2$	$SiCl^2$	$SiCl^2$	2	5.939	Si^2Cl^4	Si^2Cl^4
Сулема	HgCl	HgCl	HgCl	2	9.8	Hg^2Cl^2	Hg^2Cl^2
Серный ангидрид	SO^3	SO^3	SO^3	2	2.891	S^2O^6	SO^3
Сернистый газ	SO^2	SO^2	SO^2	2	2.235	S^2O^4	SO^2

sition, Zersetzung). Соединениями называли такие реакции, при которых из двух тел происходит одно новое, например из хлора и водорода — хлористый водород. Замещением называли те случаи, когда из двух тел происходят два новых, как из треххлористого фосфора и воды происходит фосфористая кислота и хлористый водород. Разложением, как понятно уже само собой, будет та реакция, при которой одно тело дает два или более новых тел. В настоящее время понятие об этих реакциях изменилось сообразно понятию о частице как об единице веса тел, вступающих в реакции. *Соединение* или *присоединение* есть реакция, при которой из двух частиц (а не тел) происходит одна или из данного количества частиц происходит *меньшее* количество. Например бром прямо соединяется с этиленом:

$$C^2H^4 + Br^2 = C^2H^4Br^2;$$

две частицы действовали, образовалась одна. Здесь произошло прямое соединение.

Так как частицы тел имеют в парах равные объемы, то очевидно, что при соединении сумма объемов пара действующих тел больше суммы объемов пара происходящих тел. При *замещении* или *перемещении* обе суммы равны — значит, при этом объем пара остается неизменным, и из данного числа частиц происходит вновь *то же* количество их. При *разложении* — из данного числа частиц происходит *бо́льшее* количество частиц; следовательно при этом объем пара увеличивается, т. е. сумма объемов пара действующих меньше суммы объемов пара происходящих. Из этого видно, что *все* случаи должны подойти под эти три. Решить, какого рода реакция в данном случае — легко, если мы знаем вес частиц входящих и образующихся тел или, что все равно, если наблюдаем реакцию между газами или парами. Возьмем примеры.

Образование воды из водорода и кислорода есть соединение, потому что

$$2H^2 + O^2 = 2H^2O,$$

т. е. из трех частиц (O^2, H^2 и H^2) происходят две (H^2O и H^2O), или из шести объемов ($O^2 = 2$ объема. $2H^2 = 2 \times 2$ объемам) происходят четыре объема.

Реакция между хлором и водородом есть замещение, потому что

$$H^2 + Cl^2 = HCl + HCl;$$

т. е. из двух частиц произошли вновь две, или из четырех объемов — снова четыре объема. Из прямого опыта известно, что при этой реакции объем газов не изменяется (если сравнить, конечно, при равных условиях). Пропуская пары безводной серной кислоты чрез накаленный предмет, получаем сернистую кислоту и кислород. Это есть разложение, потому что

$$2SO^3 = 2SO^2 + O^2;$$

т. е. из четырех объемов получаются шесть объемов.

Для получения полного понятия о химических изменениях тела, конечно, необходимо обобщить все те реакции, вследствие которых оно происходит и в какие вступает. Но чем сложнее тело, тем разнообразнее реакции соединения, при которых образуется данное тело, и тем многочисленнее разные виды его разложений. Обобщить их еще не вполне удалось современной химии, особенно в неорганической своей части, а потому она выбрала реакции замещения как характеристические для тела и на основании их построила свою систему. На этом пути унитарная химия достигла многих эмпирических законов. Должно заметить, что выбор замещений как характеристических реакций очень удачен, потому что замещения и в теоретическом смысле — самые ясные и самые простые реакции, в особенности между реакциями, которым подвергаются столь сложные тела, как органические. Практика показала, что эти реакции в большинстве случаев — реакции чистые, т. е. при них происходит мало побочных продуктов и их легко выразить точным уравнением. Притом они самые обыкновенные реакции и наиболее известные. Образование и определение состава металлических солей основано в большинстве случаев на замещениях. В теоретическом смысле замещения — самые простые и ясные реакции, потому что при них мы имеем уравнение не только для веса действующих и происходящих тел (что справедливо для всех реакций, почему их и выражают уравнением), но то же уравнение прилагается и для объемов пара, для определения химического характера тела или для многих физических свойств, как мы покажем это впоследствии.

Выбравши реакции замещения для характеристики тел, особенно вследствие изучения органических тел, химики употребили тот же прием и для определения неорганических тел. При этом, конечно, должно было избрать некоторые тела за исходные и посредством реакций замещения их характеризовать остальные. Выбор пал на водород и его соединения. Выбор опять таки удачный, потому что водород, будучи схо-

ден с металлами, соединяется со всеми почти металлоидами и дает с ними летучие соединения. Притом водород, как элемент с низшим паем, уже выбран для сравнения паев и, наконец, его соединения участвуют в большей части хорошо изученных реакций. Выбравши водород для сравнения, увидим тотчас, что хлористый водород есть тот же водород, в котором хлор заместил один пай водорода. Если частица водорода есть HH, то частица хлористого водорода есть HCl: и реакция образования и простое сравнение частичных формул обоих приводят к этому заключению. Идя тем же путем, увидим, что вода есть удвоенный водород ($2H^2$), в котором два пая водорода замещены паем кислорода. Если во всех других случаях, где из тела выделяется водород и на место его вступает кислород, сравним, сколько паев водорода замещается кислородом, то всегда почти заметим, что на место двух паев водорода входит один пай кислорода. Например, при окислении этилового (обыкновенного) спирта C^2H^6O образуется сперва C^2H^4O (алдегид), т. е. сперва выделяются два пая водорода, а потом чрез присоединение одного пая кислорода тбразуется $C^2H^4O^2$ (уксусная кислота). Итак хлор есть простое оело — элемент или, что гораздо лучше, *радикал*, способный замещать водород пай за пай, тогда как пай кислорода замещает два пая водорода. Пай азота замещает три пая водорода и т. д. Следовательно все радикалы, при сравнении их с водородом, можно разделить на такие, которые замещают 1, 2, 3, 4... 6... и т. д. паев водорода. Так как паи называют еще химическими атомами, то, судя по предыдущему, радикалы делят на одноатомные, двуатомные, трехатомные и т. д. Понятие это служит просто кратким выражением состава множества тел. Чтоб судить об атомности радикалов, лучше всего сравнивать их соединения с одноатомными радикалами, например с водородом, хлором, бромом и т. п. Разумеется при сравнении должно всегда брать частичные формулы. Число одноатомных радикалов, находящееся в таком соединении, покажет атомность радикала. Так как из одноатомных радикалов хлор соединяется почти со всеми другими телами и часто образует вещества летучие (что важно для определения веса частицы), то обыкновенно по количеству хлора и судят об атомности радикала. Вот несколько примеров, показывающих возможность этого.

Частица хлористого водорода . . . HCl;
„ каломели . . . . . Hg^2Cl;
„ двухлористой серы . . . . SCl^2;
„ хлористого фосфора . . . PCl^3;

Частица хлористого мышьяка . . . $AsCl^3$;
„ хлористого олова . . . . Sn^2Cl^4;
„ хлористого кремния . . . Si^2Cl^4;
„ бромистого глиния . . . . Al^4Br^6.

Сличая подобным образом простые тела, нашли, что к одноатомным относятся (их обозначают обыкновенно R′):

$$R' = H,\ Cl,\ Br,\ J.$$

Туда же причисляли долгое время все металлы, потому что не обратили внимания на частичные формулы их летучих хлористых соединений. В настоящее время одноатомными металлами мы можем, с некоторою вероятностью, считать следующие металлы:

$$R' = K,\ Na,\ Li,\ Ag,\ Hg^2 \text{ (ртуть в солях закиси).}$$

Двуатомные радикалы:

$$R'' = O,\ S,\ Hg^2 \text{ (ртуть в солях окиси).}$$

Туда же относят многие металлы:

$$Zn^2,\ Ca^2,\ Fe^2 \text{ (в солях закиси) и др.}$$

Из трехатомных простых радикалов назовем:

$$R''' = P,\ As,\ Bo.$$

Из четырехатомных:

$$R^{IV} = Si^2,\ Sn^2.$$

Глиний и железо (в соединениях, соответствующих железной окиси) могут служить примером шестиатомных радикалов.

Чтобы видеть практическую сторону этого деления радикалов, должно припомнить, что оно основано на сравнении с водородом. В частице H^2 водорода или в нескольких частицах $nH^2 = H^{2n}$ замещают $1, 2, 3 \ldots n$ половину атомов водорода атомом другого радикала и об атомности судят по числу замещенных паев водорода. Следовательно, частицы всех тел сравнивают с $1, 2, 3 \ldots$ частицами водорода. А как в частице водорода два атома его, то значит: *сумма атомностей всех радикалов, входящих в частицу сложного тела,— число четное.* Не должно забывать, что понятие об атомности

заключает в себе много условного — и служит, как мне кажется, главнее только для облегчения системы, не заключая в себе ничего абсолютного. Лучшим доказательством этого служит то, что один и тот же радикал, например азот, можно считать или трехатомным, судя по составу $N^{III}H^{3}$, или пятиатомным, судя по $N^{V}H^{I}Cl$, $N^{2}O^{V}$ и др. В иных случаях несомненно, что один и тот же радикал может иметь разную атомность в различных своих соединениях. Так ртуть Hg^{2} (это — истинный пай или атом ртути) в каломели и соединениях, соответствующих закиси ртути, есть радикал одноатомный. Соединения его потому суть:

$$(Hg^{2})Cl,\ (Hg^{2})J,\ (Hg^{2})HO,\ (Hg^{2})NO^{3}\ \text{и т. д.},$$

соответствующие соединениям водорода

$$HCl,\ HJ,\ HHO,\ HNO^{3}.$$

В сулеме же и в солях окиси тот же элемент становится двуатомным:

$$(Hg^{2})Cl^{2},\ (Hg^{2})J^{2},\ (Hg^{2})O,\ (Hg^{2})N^{2}O^{6},$$

т. е. замещает два пая водорода в его соединениях:

$$2HCl,\ 2HJ,\ H^{2}O,\ 2HNO^{3}.$$

Понятие об атомности радикалов может быть выведено и другим путем, считая атомность за величину сродства (Verwandschaftsgrösse). Атом (пай) одноатомного радикала соединяется с одним атомом H или другого также одноатомного радикала и потому образует соединения:

R′R′, например (HCl, HJ, H(Cu²), KCl и т. д.

Атом двуатомного радикала для образования частицы сложного тела требует или два пая одноатомного элемента, или один пай двуатомного:

R″R′R′, например OHH, SHH, $(Hg^{2})ClCl$ и т. д.

R″R″, например OO, $O(Hg^{2})$ и т. д.

Атом трехатомного элемента вступает в соединения с тремя паями одноатомного:

R‴R′R′R′, например NHHH, PClClCl.

Что сказано об атомности простых тел, то же самое относится и до сложных групп элементов. Многие группы как аммоний NH^4 и синерод CN, справедливо уподобляют элементам, потому что многие их соединения имеют, по реакциям и свойствам, большое сходство с соединениями простых тел. Такие группы, как известно, называют *сложными радикалами*, в отличие от простых радикалов, какими правильнее называют элементы. Наиболее точное понятие о радикале дано Жераром. Оно может быть выражено следующим образом: радикал тела есть та часть его элементов, которая остается неизменною при простейших реакциях тела, особенно при замещениях;[1] потому вместо слова радикалы часто употребляют слово остатки (résidus, Reste). Возьмем нашатырь и посмотрим на реакции замещения, которым он подвергается:

$$\underset{\text{Едкое кали}}{NH^4Cl + KHO} = \underset{\text{Едкий аммиак}}{NH^3O} + KCl;$$

$$\underset{\text{Азотная кислота}}{NH^4Cl + NHO^3} = \underset{\text{Азотно-аммонийная соль}}{N^2H^4O^3} + HCl;$$

$$\underset{\text{Серная кислота}}{NH^4Cl + H^2SO^4} = \underset{\text{Кислая серно-аммонийная соль}}{NH^5SO^4} + HCl.$$

Из этого видим, что группа NH^4 остается во всех реакциях как нечто целое, потому она есть сложный радикал нашатыря и тому подобных аммиачных соединений. Возьмем реакции, в которых участвует серная кислота:

$$\underset{\text{Серная кислота}}{H^2SO^4 + Zn^2} = H^2 + \underset{\text{Серно-цинковая соль}}{Zn^2SO^4};$$

$$\underset{\text{Второй серный хлорангидрид}}{SO^2Cl^2} + 2H^2O = H^2SO^4 + 2HCl;$$

$$\underset{\text{Первый серный хлорангидрид}}{HSO^3Cl} + H^2O = H^2SO^4 + HCl.$$

Из этого видим, что радикал серной кислоты есть SO^2. Точно так же найдем, что радикал фосфорной кислоты есть

[1] Из всех видов замещений, могущих служить для вывода понятия о радикале, должно исключить один вид — металептического замещения, о котором мы будем говорить впоследствии, потому что он составляет особенность органических соединений.

PO. Этот способ определения сложных радикалов особенно ясно выводится при изучении органических соединений.

Атомность сложных радикалов определяется тем же путем, как и атомность простых радикалов. К одноатомным сложным радикалам относятся, например, радикал аммиачных соединений — аммоний NH^4, радикал азотной кислоты — NO^2, радикал циановых соединений — CN, потому что их хлористые соединения содержат один пай хлора:

нашатырь . . . . . NH^4Cl;
так называемая хлороазотная кислота . . . NO^2Cl;
газообразный хлористый циан . . . . . NCCl.

Радикалы SO^2 и CO серной и углекислоты суть двуатомные, потому что их хлористые соединения:

так называемая хлоросерная кислота или
второй хлорангидрид серной кислоты . . SO^2Cl^2
и фосген . . . . . $COCl^2$

содержат два пая хлора в одной частице.

Радикал PO фосфорных солей есть трехатомный, потому что хлорокись фосфора $POCl^3$ содержит в одной частице три пая хлора. Исчисленные хлористые соединения посредством реакций замещения дают другие соединения тех же радикалов. Так хлорокись фосфора с водою дает фосфорную кислоту:

$$POCl^3 + 3H^2O = PH^3O^4 + 3HCl.$$

Зная атомность радикалов, легко предугадать их обыкновеннейшие соединения, наблюдая всегда, чтобы сумма атомностей всех радикалов была четное количество.

Простейшие виды соединений будут:

$$R'R', \quad R'^2R'', \quad R'^3R'''.$$

Потому водород образует следующие типические соединения.

Главные типы:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}; \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \text{ и } N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right..$$

Производные типы:

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}; \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S; \qquad P\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.;$$

$$\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}; \qquad As\left\{\begin{matrix}H\\H.\\H\end{matrix}\right.$$

Все другие простые и сложные тела можно произвести, заменяя в этих телах водород разными радикалами. Например:

$$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}; \qquad \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O; \qquad N\left\{\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\right.;$$

$$\left.\begin{matrix}K\\\overline{Cl}\end{matrix}\right\}; \qquad \left.\begin{matrix}Ca^2\end{matrix}\right\}O; \qquad N\left\{\begin{matrix}H\\(CO)''\end{matrix}\right.,$$

$$\left.\begin{matrix}Cl\\CN\end{matrix}\right\}; \qquad \left.\begin{matrix}K\\CN\end{matrix}\right\}S; \qquad As\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.;$$

$$\left.\begin{matrix}NH^4\\Br\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}K\\NO^2\end{matrix}\right\}O \qquad P\left\{\begin{matrix}N\end{matrix}\right.$$

и т. д. и т. д. и т. д.

Не распространяясь более об этом предмете, заметим только, что, принимая их, необходимо вместе с Жераром и Кекуле допустить, что существуют прямые соединения таких простых типов. Нашатырь есть соединение типов HCl и NH^3. Особенно легко происходят соединения по таким сложным типам, когда вместо водорода вступает в соединение двуатомный радикал. Так, например, серная и нордгаузенская серная кислоты должны быть произведены от сложных типов, потому что в них заключается двуатомный радикал SO^2:

$$\text{тип} \quad \left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} \qquad \text{серная кислота} \quad \left.\begin{matrix}H\\SO^2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix};$$

тип $\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ \\ O \\ \\ O \end{matrix}$ нордгаузенская серная кислота $\begin{matrix} H \\ \\ SO^2 \\ \\ SO^2 \\ \\ H \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \\ O \\ \\ O \\ \\ O. \end{matrix}\right.$

Очевидно, что одно и то же тело можно производить при этом из разных комбинаций типических тел, потому что все они сами производятся от одного общего типа — водорода.

Введение таких типов весьма облегчает изучение реакций, потому что реакции тел, относимых к данному типу, происходят параллельно, или, иначе выражаясь, к одному типу относят тела, имеющие параллельные реакции. Так, например, при действии пятихлористого фосфора на тела водного типа всегда образуется хлорокись фосфора и соответствующие данному телу соединения хлористоводородного типа. Сама вода

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O$$ дает при этом HCl и HCl,

а тело

$$\left.\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\right\}O$$ дает при этом R_1Cl и R_2Cl.

Тела хлористоводородного типа RCl или вообще ACl^n способны выделять хлор в виде металлического соединения:

Например

$$ACl^n + n\,KB = AB\,n + n\,KCl$$

или

$$AJ^n + n\,AgB = ABn + n\,AgJ.$$

При описании органических соединений мы не раз вернемся к типическому способу представления о составе тел и увидим его достоинства (главы 2-я и 7-я) и недостатки (главы 4-я, 5-я, 6-я и 8-я). Скажем здесь вкратце, что подобное типическое представление о составе тел, как видно и по самому существу его происхождения, имеет свою силу только для изъяснения реакций замещения, при которых не произошло изменения радикалов; оно вовсе не уясняет ни реакций присоединения, ни тех реакций, при которых происходят изменения в самых радикалах, например, когда радикал меняет

атомность или когда он изменяется в составе. Недостаточность типического представления о составе тел побудила меня ввести представление о составе тел, выводимое из понятия о пределе. Сообразно с общим планом книги, читатели мало-помалу познакомятся с этим взглядом, вполне выраженным в главе 8-й. Предлагаемый мною взгляд на состав органических соединений может быть приложен и к неорганическим соединениям и заключает в себе все выводы, какие представляет типическое представление о составе тел, но сверх того ясно объясняет, т. е. дает возможность предугадывать реакции изменения атомности радикалов и реакции прямого присоединения.

Обратимся теперь к развитию понятий, выработанных преимущественно частичною химиею и особенно при типическом представлении о составе тел.

Водород типических тел H^2O, HCl, NH^3 и др. называют типическим, сочетательным или металлическим. Последнее название происходит оттого, что этот водород действительно часто прямо замещается металлами. Так, например, при действии калия:

типические соединения

$$H^2O,\ HCl \text{ и } NH^3$$

образуют металлические производные

$$KHO,\ KCl \text{ и } NKH^2.$$

Здесь произошло замещение водорода металлом. Если после замещения части типического водорода металлом или каким-либо другим остатком (простым или сложным радикалом) в типе остался еще водород, то его можно вновь заместить металлом или другим радикалом, например из KHO можно получить $K(NO^2)O$, т. е. азотнокалиевую соль или селитру. Тела, происходящие чрез подобное замещение, относятся к одному типу, так KHO и $K(NO^2)O$ относятся к типу воды.

Способность оставшегося типического водорода замещаться именно металлическими (щелочными, как, например, K, NH^4, Ca) или неметаллическими (кислотными, например, SO^2, Cl, NO^2) радикалами зависит от того, каковы свойства радикалов, уже находящихся в соединении. Если часть типического водорода уже замещена металлическим радикалом, то остальная часть типического водорода легче заменяется

кислотными, чем металлическими радикалами, и наоборот. Так из едкого кали KHO легко получить KClO, $K(NO)^2O$ и т. п., соединения же KNaO, KAgO и т. п. должны получаться с трудом.

Из этого следует, что не все типические реакции равно легко удобны для соединений каждого радикала. Так одни из тел водного типа реагируют с хлористым водородом, а другие не реагируют. Это зависит конечно от особенностей, свойственных каждому радикалу. Так, несмотря на то, что едкое кали и азотная кислота

$$\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix} NO^2 \\ H \end{matrix}\right\}O$$

принадлежат одному типу и оба имеют по одному типическому или металлическому водороду, все-таки их реакции отличаются, например, хоть бы тем, что хлор действует на едкое кали, замещая в нем водород:

$$\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}.$$

При действии же хлора на азотную кислоту не происходит подобной реакции.

Мало того, что столь различные тела, как едкое кали и азотная кислота, принадлежа одному типу, имеют некоторые особенности в реакциях — тела столь аналогичные, как хлор, бром и иод, и те каждый раз представляют свои особенности. Так хлор реагирует с водородом и HCl не разлагается кислотами, а иод — обратно. Эти особенности радикалов дают повод расположить их в ряд, состоящий из многих групп. Крайними членами ряда одноатомных радикалов будут хлор и калий. Чем дальше в этом ряду стоят радикалы друг от друга, тем труднее замещают они друг друга и тем легче образуют друг с другом прочные соединения. Но невозможно установить такой ряд всех реакций. Так, например, по отношению к хлору радикалы должно расположить в другом порядке, чем по отношению к сере или фосфору. Притом один и тот же элемент в разных своих соединениях представляет иногда весьма различные реакции. Достаточно указать на то, что обыкновенные реактивы на железо не открывают его в двойных синеродистых соединениях и что из аммиачных соединений платины едкое кали не выделяет аммиака.

Между особенностями тел, характеризующими их реакции, наибольшего внимания заслуживают особенности кислот и оснований, или щелочей. Они так давно замечены в науке и практике и притом так удобны для обозначения резких особенностей, что их удержала и новая химия, хотя смысл слов и не остался старый. Он сделался более близким к практике. В практике примерами кислот служат серная, азотная и соляная, примерами щелочей — KHO, NaHO и $(NH^4)HO$. Для нас серная кислота есть H^2SO^4, а не SO^3, едкое кали есть KHO, а не окись калия K^2O. Смешивать ангидриды кислот или безводные кислоты (например: SO^3, CO^2, уксусный ангидрид $C^4H^6O^3$ и т. д.) с кислотами столь же неверно, как смешивать понятия об этилене, эфире и спирте, об одно-, дву- и трехосновных фосфорных кислотах. Придавать ангидриду свойства кислот — противно фактам. Уже одно то, что существуют жидкие ангидриды, не дающие кислой реакции на лакмусовую бумажку, доказывает непоследовательность тех, кто называл SO^3, CO^2 и др. кислотами. Например, уксусный ангидрид есть жидкость средняя в отношении к реактивной бумажке. Сличая тела, которым дают название кислот на основании кислого вкуса, кислой реакции на лакмус и др. признаков, ясно можно заметить, что они имеют только одно общее: во всех кислотах есть водород, способный легко замещаться металлами (или радикалами щелочей, например аммонием) и чрез то давать соли. Другими словами: кислота есть водородная соль, Na^2SO^4 — серная соль натрия, а H^2SO^4 — серная соль водорода, или кислота. Точно так же щелочь для нас есть такое соединение, которое имеет водород, легко заменяемый радикалами кислот (например SO^2, NO^2, CO и др.), и дающее при этом соль. Имеется множество соединений, особенно органических, в которых есть водород, замещаемый металлами или радикалами кислот, но их не называют ни кислотами, ни щелочами, если они, по общепринятым признакам, не заслуживают этого, т. е. не действуют на лакмус и не имеют особого вкуса — признаков, столь важных для практики и так мало значащих для сущности дела. Так спирт во многих реакциях сходен со щелочами, но никто не назовет его щелочью. Условившись в понимании слов: щелочь и кислота, мы должны сказать еще о солях, тем более, что в обоих условиях мы о них упомянули. Выводя из практических признаков понятие о кислотах и щелочах, солью должно назвать тело, происходящее при такой реакции кислоты со щелочью, при которой часть или весь типический водород (обыкновенно в виде воды) выделяется и из

кислоты, и из щелочи. Соль можно определить еще и так: это есть кислота, в которой водород замещен металлом или радикалом щелочи. Или соль есть щелочь, в которой водород замещен радикалом кислоты. Прежде чем скажем что-нибудь о солях, заметим, что все соли имеют тот особенный общий вид, которого типом служит поваренная соль, а потому солями иногда называют тела, которые никогда еще не получали из соответствующих щелочи и кислоты. Таков, например, красный двухромовый калий, углецинковая соль и т. п. Но всегда солью называли только то, что содержало металл или остаток щелочи (т. е. сложный щелочной радикал, например аммоний) и радикал кислоты. Но есть много тел, содержащих и то, и другое, не носящих имени соли. Так соединение $Cr^2O^2Cl^2$, называемое хлорохромовою кислотою, никто не назовет солью, потому что это темнобурая летучая жидкость. Итак, по возможности уяснив понятие о соли, кислоте и щелочи, мы все-таки должны удержать эти понятия почти в прежнем их виде, хотя и видим их недостатки. Особенности кислот и оснований распространяются на многие соединения, происходящие из них или содержащие их радикалы. Так, например, хлористые соединения кислотных радикалов легко реагируют с водою (например: SO^2Cl^2, $Cr^2O^2Cl^2$, $COCl^2$, $POCl^3$), тогда как хлористые соединения щелочных радикалов или не разлагаются водою или реагируют с нею очень трудно.

Коснувшись понятия о солях, кислотах и щелочах, нельзя пропустить случая применить к ним высказанные на прошлых страницах начала об атомности радикалов и об типических формулах. Во всяком случае соли, кислоты и щелочи — тела наиболее знакомые нам, и над ними первыми развились почти все наши химические сведения. Прежде всего должно сказать об основности кислот.

Количество паев водорода, заключающихся в частице кислоты и способных замещаться металлами, показывает *основность кислоты*. Одноосновною называют такую кислоту, которая имеет только один пай такого водорода; двуосновная — два, трехосновная — три и т. д. Например HCl, HNO^3, HPO^3 (метафосфорная кислота), HJ и т. п. — одноосновные. Кислоты H^2SO^4, $H^2Cr^2O^4$, H^2SO^3, H^2CO^3 — двуосновные; фосфорная H^3PO^4 кислота может служить примером трехосновных кислот. Такое разделение кислот основано на способности кислот давать различное количество солей. Одноосновные дают только один ряд солей, двуосновные же кислоты образуют по крайней мере два рода солей и чаще всего с K, Na и NH^4. Первый ряд солей происходит чрез замеще-

ние в кислоте одного пая водорода металлом. Например, $HKSO^4$ (кислая сернокалиевая или сернопоташная соль), $HNaSO^3$ (кислая сернистонатриевая соль) и т. д. Эти соли называют кислыми, потому что они имеют еще один пай водорода, способный замещаться металлами. Второй ряд солей двуосновных кислот образуется чрез замещение металлом обоих паев водорода. Например: Na^2SO^4, K^2CO^3, $AgCr^2O^4$,[1] и т. д. Такие соли называются средними, потому что средними солями называют такие, в которых уже вовсе нет водорода, способного замещаться металлами. Из сказанного очевидно, что трехосновная кислота дает три рода солей, например: KH^2PO^4, K^2HPO^4 и K^3PO^4. В большинстве случаев основность кислот совпадает с их атомностью, т. е. с атомностью их радикалов. Другими словами: одноосновные кислоты обыкновенно заключают одноатомный радикал кислоты и суть видоизменения простого типа или воды H^2O, или хлористого водорода HCl. Например азотная кислота есть видоизменение простого типа воды:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad\qquad \left.\begin{matrix} NO^2 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Тип воды — Азотная кислота

Бромистоводородная кислота есть видоизменение типа HCl, и т. д. Таким же образом двуосновные кислоты обыкновенно содержат двуатомный радикал и могут быть представлены как продукт замещения, происшедший в двух паях воды:

$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Удвоенный тип воды — Серная кислота

Трехосновные кислоты обыкновенно производят по утроенному типу:

$$\left.\begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3 \qquad\qquad \left.\begin{matrix} PO \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3.$$

Утроенный тип воды — Фосфорная кислота

[1] Должно заметить, что серебро дает всегда почти одни средние соли, а потому анализ серебряных солей может служить в большинстве случаев легким путем определения эмпирической формулы солей, а следовательно и кислоты. Калий и натрий, напротив, легко образуют и кислые соли. Свинец и медь легко образуют основные соли. Причину этого можно объяснить атомностью этих металлов, как это будет объяснено в теоретической химии.

Но иногда заметны отступления от этого, что впрочем очень понятно само собою, потому что, как мы уже сказали, одно и то же тело можно производить из многих типов. Примером может служить метафосфорная кислота. Она — одноосновная, но заключает трехатомный радикал и может быть произведена от удвоенного типа воды:

H^1O^2 — Удвоенный тип воды

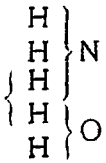
$H(PO)'''O^2$. — Метафосфорная кислота

Таким образом она произошла чрез замещение трех паев водорода в типе H^1O^2 — трехатомным радикалом. Допустив радикал PO^2, можно подвести и метафосфорную кислоту под общее правило:

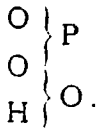
Тип

Метафосфорная кислота

Но допустить одноатомный радикал PO^2 мы не имеем основания, потому что не знаем других случаев замещения этим радикалом. Чтобы показать, как возможно видоизменять взгляд на тип, к которому относится данное тело, произведем метафосфорную кислоту от смешанного типа:



Смешанный тип. Едкий аммиак



Метафосфорная кислота

Подобно тому, как по количеству металлического водорода различают основность кислот, точно так по количеству водорода, замещаемого кислотными радикалами, можно различить одно-, дву- и т. д. кислотные щелочи или основания. Это разделение есть плод недавних исследований, и потому предмет этот еще мало обработан. Поводом для подобного разделения оснований послужили органические соединения, способные насыщать кислоты и образовать с ними средние тела, заключающие радикалы кислот на место типического водорода. Такие органические соединения называются спир-

тами, или алкоолями, а продукты, происходящие из них (при действии кислот) чрез замещение в них типического водорода радикалами кислот, называют эфирами. Есть спирты с 1, 2, 3... типическими водородами. Так же точно должны быть и металлические щелочи с 1, 2, 3... водородами, способными замещаться 1, 2, 3... радикалами кислот. Едкое кали, едкий натр и едкий аммиак принадлежат к однокислотным основаниям. Они и происходят из простого типа воды:

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O, \qquad \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O, \qquad \left.\begin{matrix}NH^{I}\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Действительно, с одноосновными кислотами они дают обыкновенно один ряд солей. Радикалы их — одноатомные.

Есть повод считать многие другие основания двукислотными, например известь, едкий барит. По общему правилу их должно производить из удвоенного типа:

$$\left.\begin{matrix}Ca^{2}\\H^{2}\end{matrix}\right\}O^{2} \qquad \left.\begin{matrix}Ba^{2}\\H^{2}\end{matrix}\right\}O^{2}.$$

Хотя мало известны два ряда солей, отвечающих этим основаниям [не известна $Ca^{2}H(NO^{2})O^{2}$, а известна только $Ca^{2}(NO^{2})^{2}O^{2}$], но зато известно, что эти основания с серной кислотою дают только один род солей, именно:

$$\left.\begin{matrix}Ca^{2}\\SO^{2}\end{matrix}\right\}O^{2} \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix}Ba^{2}\\SO^{2}\end{matrix}\right\}O^{2}.$$

Кислые соли не происходят потому вероятно, что при этом должно было бы произойти удвоение частицы, как видно по формуле:

$$\left.\begin{matrix}Ca^{2}H^{2}\\(SO^{2})^{2}\end{matrix}\right\}O^{4}.$$

Главным же поводом к допущению таких двукислотных щелочей служит то, что металлы, их образующие, должно считать двуатомными. Ca^{2}, Ba^{2}, Zn^{2}, Hg^{2} и т. д. должно считать атомами, т. е. наименьшими неделимыми количествами, входящими в частицы, как замечено было о том в начале этого введения. Меняя атомность, элементы дают то, что

называется разными степенями окисления. Так ртуть Hg^2 (атом весит 200) в закиси и в солях ее есть одноатомный радикал Hg^2, потому хлористое соединение есть $(Hg^2)Cl$, закись ртути есть $(Hg^2)^2O$, азотная соль $(Hg^2)NO^3$ и т. д. В солях окиси ртуть становится двуатомным радикалом (Hg^2), сохраняя тот же вес атома ($=200$). Примеры: $(Hg^2)O$, $(Hg^2)Cl^2$, $(Hg^2)SO^4$, $(Hg^2)N^2O^6$ и т. д.

Унитарная химия, в свою очередь, кроме вышеуказанных, выработала еще несколько новых общих названий, как-то: ангидриды, хлорангидриды, тела аммиачного типа, амидные кислоты и т. п. Постараемся в немногих словах дать понятие о смысле этих названий, тем более, что с этими словами придется постоянно встречаться далее.

Общее название гидратов придают всем тем соединениям, которые, относясь к типу воды, следовательно оказывая сходные с нею типические реакции, имеют половину водорода не замещенным, а способным замещаться радикалами. Например, гидрат калия KHO, серная кислота $(SO^2)H^2O^2$, гидрат серебра. Гидраты можно определить еще лучше следующим образом: они суть соединения, заключающие в своем составе остаток воды (HO), способный замещаться другими остатками, например хлором, водородом и т. п., и, сверх того, способный выделять свой водород на место других радикалов. Так, например, спирт $C^2H^5(HO)$ есть гидрат и потому образует тела C^2H^5Cl, C^2H^5H, $C^2H^5(KO)$ и т. п.

Ангидридом называют соединение, содержащее кислород (и относимое к типу воды) и дающее от реакции с водою основание или кислоту или вообще соединение (водного типа), заключающее типический водород и называемое гидратом. Другими словами: если из гидрата выделить типический водород в виде воды, то получится ангидрид. Если возьмем, например, тело типа воды $\left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O$, например едкое кали, азотную кислоту, уксусную кислоту, одноатомный спирт и т. д., то по формуле его видим, что частица его не может прямо выделить частицу воды H^2O; потому что заключает один только пай типического водорода, а в воде H^2O два пая водорода. Следовательно, для образования ангидрида в этом случае должно употребить две частицы гидрата и из суммы обоих отнять одну частицу воды:

$$\left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O - \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \text{ангидриду } \left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}O.$$

Следовательно общая формула гидратов одноатомных радикалов есть:

$$\left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\}O;$$ например: $\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix} NO^2 \\ H \end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\}O$,

Спирт — Уксусная кислота

а их ангидридов:

$$\left.\begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix}\right\}O;$$ например: $\left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix} NO^2 \\ NO^2 \end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}O.$

Окись калия — Азотный ангидрид — Эфир или этиловый ангидрид — Уксусный ангидрид

Такие ангидриды очень редко (например ангидрид иодной кислоты) происходят прямо при нагревании гидрата; большею же частью они образуются при реакции двух разнородных частиц, содержащих те же радикалы. Так Вильямсон показал, что эфир (ангидрид этилового спирта) происходит при такой реакции:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ K \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ J \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} K \\ J \end{matrix}\right\},$$

а Жерар получил подобным же путем уксусный ангидрид.

Короче сказать, ангидриды одноатомных радикалов происходят только чрез замещение.

Напротив того, гидраты двуатомных радикалов

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2,$$ например: $\left.\begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2$; $\left.\begin{matrix} Ca^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2$; $\left.\begin{matrix} CO \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2$

могут образовать ангидрид прямым распадением:

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2 = R''O + H^2O.$$

Мы имеем много примеров на это. Гидрат углекислоты $(CO)H^2O^2$ столь непостоянен, что и неизвестен в чистом состоянии. Серная кислота при нагревании уже выделяет ангидрид (Мариньяк):

$$\left.\begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2 = (SO^2)''O + H^2O.$$

Двуатомные гидраты иногда относятся как одноатомные. Потому различают первые и вторые ангидриды двуатомных радикалов. Состав их обоих виден по формулам происхождения: первый ангидрид

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} R'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 - H^2O = R''^2H^2O^3,$$

второй ангидрид

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 - H^2O = R''O.$$

Первый ангидрид, заключая водород, имеет обыкновенно свойства гидрата и потому дает соответствующие соли. Так, например, хромовой кислоте (гидрату) $H^2Cr^2O^4$ должен соответствовать первый ангидрид $H^2Cr^4O^7$ и второй ангидрид Cr^2O^3. Этому первому ангидриду хромовой кислоты соответствует соль $K^2Cr^4O^7 = K^2(Cr^2O^2)^2O^3$, известная под именем двухромокислого кали (красная или двухромокалиевая соль).

Ангидриды трехатомных радикалов бывают трех родов:

$$2\left(\left.\begin{matrix} R''' \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3\right) = R'''^2H^1O^5 + H^2O;$$

$$\left.\begin{matrix} R''' \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3 = R'''HO^2 + H^2O;$$

$$2\left(\left.\begin{matrix} R''' \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3\right) = R'''R'''O^3 + 3H^2O.$$

Таковы, например, ангидриды фосфорной кислоты: пирофосфорная $(PO)'''^2H^4O^5$, метафосфорная $(PO)'''HO^2$ кислоты и фосфорный ангидрид $(PO)'''(PO)'''O^3$. Первые два ангидрида, заключая водород, суть кислоты.

Хлорангидридом называют соединение, происходящее из гидрата чрез замещение группы HO хлором. Оттого одноатомный гидрат $R'HO$ образует один хлорангидрид RCl, двуатомный гидрат $R''H^2O^2$ — два хлорангидрида $R''HOCl$ и $R''Cl^2$. Первый из этих хлорангидридов по составу (а обыкновенно и по реакциям) = ангидриду $R''O + HCl$. Понятно, что трехатомный гидрат $R'''H^3O^3$ даст три хлорангидрида. Если гидраты относят к типу воды, то хлорангидриды должно отнести к типу хлористого водорода (водорода) или к смешан-

ному типу воды и HCl, потому что хлористый водород есть хлорангидрид воды.

$$\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O \text{ по типу } \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O;\ RCl \text{ по типу } HCl;$$

$$\left.\begin{matrix}R''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 \text{ по типу } \left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\;\\O\end{matrix};\quad \left.\begin{matrix}H\\R''\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix} \text{ по типу } \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\;\\Cl\end{matrix};$$

$$R''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. \text{ по типу } \left.\begin{matrix}HCl\\HCl\end{matrix}\right\} \text{ и т. д.}$$

Например: хлористый калий есть хлорангидрид едкого кали; хлорангидриды серной кислоты суть $(SO^2)''HOCl$ и $(SO^2)''Cl^2$; хлорокись фосфора $(PO)'''Cl^3$ есть третий хлорангидрид фосфорной кислоты и т. д.

Хлорангидриды щелочей получают при действии соляной кислоты на гидраты:

$$KHO + HCl = HHO + KCl;$$

$$\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O + HCl = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + RCl.$$

Общий способ получения хлорангидридов кислот состоит в действии на них пятихлористого фосфора. Это действие параллельно действию на воду:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + PCl^5 = POCl^3 + HCl + HCl;$$

$$\left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O + PCl^5 = POCl^3 + R'Cl + HCl;$$

$$\left.\begin{matrix}R''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + PCl^5 = POCl^3 + R''HOCl + HCl;$$

$$\left.\begin{matrix}R''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2PCl^5 = 2POCl^3 + R''Cl^2 + 2HCl \text{ и т. д.}$$

Реакции хлорангидридов отличаются чистотою и ясностью. С телами водного типа, например с водою или едким кали, хлорангидриды дают гидраты, причем:

$$R'Cl + H^2O = RHO + HCl;$$
$$R'Cl + KHO = RHO + KCl.$$

Лучше всего реагируют хлорангидриды (иодангидриды и бромангидриды) с металлическими соединениями следующим образом: если возьмем какое-либо тело AK, содержащее калий, и BCl, содержащее хлор, то получим KCl, а остатки образуют при этом тело AB. Подобно тому имеем:

$$AAg + BJ = AgJ + AB.$$

Эти реакции замещений суть типические и ими пользуются для получения множества органических и минеральных соединений. Типом для них служат реакции хлора с водородом:

$$HH + ClCl = HCl + HCl.$$

Весьма многие реакции основаны также на образовании хлористого водорода:

$$AH + BCl = HCl + AB.$$

Примеры всех этих типических реакций на каждом шагу встречаются в органической химии; они весьма обыкновенны и в минеральной химии.

$$AgNO^3 + KCl = AgCl + KNO^3;$$
$$KHO + HCl = KCl + HHO;$$
$$(SO^3)HOCl + H^2O = HCl + (SO^2)H^2O^2 \text{ и т. д.}$$

Под именем типических реакций, вообще, разумеют такие несложные реакции, при которых образуются, с одной стороны, столь прочные тела, как H^2O, NH^3, HCl, KCl, AgJ и т. д., и с другой стороны происходят вследствие того тела, имеющие простое отношение к первоначально взятым телам, т. е. отношение между взятым и происшедшим телом подобно отношению между разными типами. Например образование из гидратов — ангидридов, хлорангидридов, солей, эфиров, амидов и т. п. суть типические реакции.

Взявши гидраты $R'HO$, $R''H^2O^2$, $R'''H^3O^3$ и др. за исходный пункт, мы должны сказать, что тела аммиачные по составу, а иногда и по происхождению (для кислот) = гидрату + аммиак — вода. Гидраты одноатомных радикалов дают три таких соединения:

$R'H^2N = R'HO + NH^3 - H^2O$ . . . амид или амин;

$HR'^2N = 2R'HO + NH^3 - 2H^2O$ . . . двуамид — двуамин;

$R'^3N = 3R'HO + NH^3 - 3H^2O$ . . . триамид — триамин.

Например KH^2N, K^3N, J^2HN и др. Из самого состава этих тел видно, что их можно рассматривать как аммиак, в котором 1, 2 или 3 пая водорода замещены одноатомными радикалами. Впрочем во многих случаях весьма удобно рассматривать аммиачные производные как гидраты, в которых HO (остаток воды) замещен NH^2, т. е. остатком аммиака.

Двуатомные гидраты могут образовать много подобных тел аммиачного типа, например:

1) $R''H^2O^2 + NH^3 - H^2O = R''NH^3O$.

Если гидрат $R''H^2O^2$ была двуосновная кислота, то тело $R''NH^3O$ есть одноосновная кислота, называемая амидною кислотою, например серноамидная кислота $(SO^2)''NH^3O$, или $(SO^2)''(NH^2)HO$.

2) $R''H^2O^2 + NH^3 - 2H^2O = R''NH$ . . . имид.

Для кислот такие тела называют имидами.

3) $R''H^2O^2 + ?NH^3 - 2H^2O = R''N^2H^4$ . . . амид.

Это суть амиды двуосновных кислот и т. д.

Все тела аммиачного типа можно произвести из 1, 2, 3... частиц аммиака или из смешанного типа (едкого аммиака) аммиака и воды, замещая в них 1, 2, 3... водорода радикалами R', R'', R'''..., подобно тому, как все хлорангидриды можно произвести из типа HCl или из смешанного типа H^2OClH; и т. п.

Амиды кислот происходят при нагревании их аммиачных солей. Аммиачные соли = кислоте + NH^3. При нагревании аммиачных солей обыкновенно выделяется вода, и образуется тело аммиачного типа. Но в большинстве случаев тела аммиач-

ного типа легче всего происходят при действии аммиака на хлорангидриды. Например

$$R'Cl + NH^3 = NR'H^2 + HCl.$$

Так происходят, например, амины, соответствующие спиртам (как гидратам) и имеющие свойство прямо соединяться с кислотами, как аммиак. Например этиламин $(C^2H^5)H^2N$, двуэтиламин $(C^2H^5)^2HN$ и т. д.

Первая глава

Общие свойства органических соединений

§ 1. Углеродистые соединения, типом которых служат вещества, образующие тело животных и растений (т. е. организмов), называются *органическими*. Эти соединения являются в самых разнородных видах, с весьма разнообразными физическими и химическими свойствами. Одни из них газообразны, другие жидки или тверды, кристалличны или аморфны. Необходимо, впрочем, заметить, что главную массу организмов составляют вода или, правильнее, водные растворы и тела некристаллические и даже неспособные кристаллизоваться, как вещества, образующие мясо, ткань растений и т. п. Одни из органических веществ суть кислоты, как лимонная в соке лимонов, муравьиная, выделяемая муравьями и крапивой. Другие сходны с неорганическими основаниями и способны реагировать с кислотами или как едкое кали или как аммиак, например: глицерин — сладкое вещество, получающееся из жиров; хинин в противолихорадочной коре хинного дерева; теин в чае и кофе. Третьи суть тела средние, сходные с солями, например жиры. Подобно тому, как из едкого кали и азотной кислоты можно сделать селитру, из глицерина и органических кислот можно произвести жиры. Впрочем бóльшая часть органических соединений не имеет сходства ни с основаниями, ни с кислотами, ни с солями. Сюда относятся, например, скипидарное масло, болотный газ, летучее масло горьких миндалей и т. п. Многие из таких соединений, судя по составу, а иногда и по свойствам, относятся к органическим кислотам и основаниям точно так, как калий к едкому кали или как сера к серной кислоте, или как водород к воде и аммиаку, или как фосфористый водород к фосфорной кислоте.

Хотя общие законы химического притяжения, каковы законы паев, двойного разложения, объемов и т. п., имеют одинаковое приложение к органическим и неорганическим соединениям, тем не менее, обыкновенно отделяют изучение первых в особый отдел науки, под названием органической химии. Так поступают потому, что при всем сходстве между органическими и неорганическими веществами первые представляют некоторые особенности.

1) Органические вещества всегда содержат *углерод*, соединенный с одним или несколькими элементами, обыкновенно с водородом и азотом. Эти четыре простые тела потому и назвали *органогенами*.

Обыкновенно по составу органические соединения разделяют на: a) углеродистые водороды, содержащие только углерод и водород, например лимонное масло, маслородный газ, парафин; b) кислородные соединения, содержащие кроме углерода и водорода еще и кислород (таких больше всех), как камфора, сахар, крахмал; c) азотистые вещества, содержащие азот; например мочевина состоит из углерода, водорода, кислорода и азота; синерод — из азота и углерода. Органические соединения, встречающиеся в растениях и животных, часто содержат кроме того серу (реже фосфор). Так называемые протеиновые или белковые вещества, весьма распространенные в организмах, состоят из углерода, водорода, азота, серы и кислорода. Вещество, придающее запах горчице, есть соединение углерода, водорода, азота и серы. Кроме того можно получить искусственно многие органические вещества, содержащие другие элементы: хлор, мышьяк, цинк и т. п.

В составе всех этих тел одно общее: содержание углерода.

В организмах обыкновенно органические вещества смешаны с неорганическими. Так кости состоят из студенистого азотистого вещества, проникнутого известковыми солями. Оба рода веществ очень часто могут образовать взаимные соединения: есть соли, образованные органическою кислотою и неорганическим основанием, и обратно: органическим основанием и минеральною кислотою и т. п. Так можно получить сернохининовую соль, уксусносвинцовую соль, или, по обыкновенной терминологии, уксуснокислую окись свинца. Многие из подобных соединений находятся и в самых организмах. Так в виноградном соке находится кислая виннокалиевая соль (кремортартар), в желтке яиц находится фосфорноглицериновая кислота.

2) Частица органических соединений обыкновенно содержит большое число паев простых тел, что особенно видно

из соединений неорганических веществ с органическими. Так состав стеариновокалиевой соли есть $C^{18}H^{35}KO^2$, азотного амила—$C^5H^{11}NO^3$, хлористоводородного хинина—$C^{20}H^{24}N^2O^2HCl$. Сравнивая эти соединения с неорганическими, например с селитрой KNO^3, нашатырем NH^4Cl и т. п., легко видеть, в чем заключается та разность, о которой мы упомянули. Изучение состава органических тел привело к выводу относительно числа паев простых тел, в них заключающихся. Эти выводы и послужили главным поводом к изменению веса паев, введенному в последнее время в науку и употребляемому в нашем руководстве. Должно заметить, что в формуле, выражающей величину частицы органических тел, сумма числа паев водорода, азота, фосфора, галоидов и металлов всегда есть число четное, например спирт C^2H^6O, эфир $C^4H^{10}O$, хинин $C^{20}H^{24}N^2O^2$, трихлороуксусный калий $C^2Cl^3KO^2$, хлористый этил C^2H^5Cl и т. д.

3) Органические соединения имеют малую прочность, малопостоянны, сравнительно с бóльшею частью неорганических соединений. Многие из последних могут существовать при значительном нагревании, тогда как органические соединения при этом разрушаются. Различные влияния — нагревание, свет, действие кислорода, воды, многих химических реагентов — более или менее быстро их изменяют и разрушают, и притом обыкновенно быстрее, чем бóльшую часть минеральных веществ. И чем сложнее частица, тем обыкновенно легче разрушается соединение. Множество органических соединений разрушается уже ранее 200°. Особенно ясно это свойство в белковых веществах, о которых мы уже упомянули. Эти вещества, составляющие главную часть мяса животных, входящие в состав крови, яичного белка, хлебных зерен и т. п., эти вещества в присутствии воздуха, влажности и при обыкновенной температуре легко сами по себе[1] начинают изменяться. Оттого животные вещества легко портятся, гниют. Непостоянство органических соединений имеет очевидную связь с их сложностью: обыкновенно чем сложнее тело, тем оно непостояннее. При разрушении органических соединений всегда происходят вещества, более простые по составу и более постоянные. Так, например, при известном условии разложения, называемом брожением (с дрождями), патока $C^6H^{12}O^6$ разлагается на спирт C^2H^6O и углекислый газ CO^2; щавеле-

[1] Собственно говоря, не сами по себе, а под влиянием влажности и организмов, развивающихся в них, как о том будет сказано подробнее в последней главе.

вая кислота $C^2H^2O^4$ от нагревания разлагается на угольный ангидрид CO^2, окись углерода CO и воду H^2O.

4) Ни одно органическое вещество не содержит столько кислорода, чтобы его было достаточно для образования углекислоты, воды и NO^2 из C, H и N, заключающихся в данном органическом веществе. Так молочная кислота содержит в 100 граммах:

40.00 г углерода,
6.67 г водорода,
53.33 г кислорода.

Для превращения 40.00 г углерода в углекислоту, нужно 106.67 г кислорода и для образования воды из 6.67 г водорода нужно еще 53.33 г кислорода, всего 160.00 г кислорода, а находится только 53.33 г. Это можно видеть и по формуле органических соединений. Например формула молочной кислоты есть $C^3H^6O^3$. Чтобы из C^3 образовать углекислоту, нужно O^6 и для превращения H^6 в воду нужно O^3 — всего O^9, а есть только O^3. От этого зависят некоторые из отличительных реакций органических соединений. Все почти органические вещества могут *при доступе воздуха* и при накаливании гореть, причем обыкновенно углерод превращается в углекислоту и водород в воду. Это горение совершается еще легче при накаливании с сильно окисляющими веществами, например с селитрою и азотною кислотою, с бертолетовой солью, хромовою кислотою, хромовосвинцовою солью, окисью меди. Весьма многие органические вещества в присутствии крепкой серной кислоты и фосфорного ангидрида, особенно при нагревании с ними, обугливаются. Это происходит от того, что примешанные вещества отнимают от органического соединения часть водорода и кислорода в виде воды — оставляя или уголь или вещество, богатое углеродом. Почти все органические вещества при накаливании *без доступа воздуха*, разлагаясь, выделяют летучие вещества и оставляют *уголь*, потому что уголь не находит в самом органическом теле достаточно кислорода, чтобы сгореть вполне. При нагревании без доступа воздуха, конечно, весьма многие органические вещества улетучиваются, но пары таких летучих соединений, проходя через сильно накаленный предмет, например чрез накаленную фарфоровую трубку, тоже разлагаются, оставляя уголь. От этой причины дерево, сгорая при малом притоке воздуха или при накаливании в ретортах, оставляет уголь. Только весьма немногие органические вещества, богатые

кислородом, при накаливании не оставляют угля, ибо углерод образует углекислоту и окись углерода. Таковы, например, щавелевая кислота $C^2H^2O^4$ ($=CO^2+CO+H^2O$), муравьиная кислота CH^2O^2 ($=CO+H^2O$), пироксилин (или хлопчатобумажный порох) $C^6H^7N^3O^{11}$. Упомянутые свойства органических веществ могут служить для их открытия и для определения их состава. Сожигая органическое вещество, например с окисью меди, и определяя количество происходящей воды и углекислоты, можно судить о количестве углерода и водорода, заключающихся в данном органическом веществе. Накаливая испытуемое вещество без доступа воздуха и замечая образование угля, можно судить о том, что испытуемое вещество содержит органическое соединение.

5) Между органическими соединениями встречается весьма много *изомерных*. Изомерными называются такие вещества, которые при одинаковом элементарном составе различаются физическими свойствами и химическими реакциями. Немногие примеры таких веществ встречаются и между неорганическими соединениями. Растворимая и нерастворимая (в сернистом углероде) сера, кислород и озон (?), два соединения (Sulfat-Ammon и Para-Sulfat-Ammon), полученные Розе при действии сухого аммиака на безводную серную кислоту (оба имеют состав $N^3H^6SO^3$), и несколько других — представляют примеры немногих изомерных соединений между неорганическими телами. Между органическими веществами мы встречаем на каждом шагу примеры изомерности. Так маслородный газ или этилен имеет одинаковый элементарный состав с жидким амиленом и твердым церотеном. Крахмал, клетчатка растений (например, очищенная хлопчатая бумага) и камедь, уксусный метил, муравьиный этил и пропионовая кислота и множество других — представляют примеры изомерности. Эта способность органических веществ образовать изомерные соединения весьма часто проявляется при исследовании органических веществ, потому что очень часто для превращения одного органического вещества в другое, ему изомерное, необходимы весьма небольшие внешние влияния. Так при нагревании синеродистый аммоний легко превращается в мочевину, крахмал в декстрин, а под влиянием спиртового раствора синеродистого калия летучее масло горьких миндалей превращается в изомерный ему твердый бензоин. Несомненно, что и в организмах происходят подобные превращения органических веществ, называемые часто игрою изомерности (jeu d'isomérie). По этому выражению, сделавшемуся термином, не должно впрочем

предполагать, что наука смотрит на подобные химические реакции как на случайность; она изучает их, обобщает, старается определить их причину, старается предугадать их и, успевая в этом хотя только в некоторых случаях, приобретает новые драгоценные указания на пути своего развития.

Между изомерными телами различают полимерные и метамерные. Изомерные тела, имеющие неодинаковый вес частицы, называются полимерными. Например этилен C^2H^4, амилен C^5H^{10}, церотен $C^{27}H^{54}$ — суть тела полимерные. Масло горьких миндалей C^7H^6O полимерно с бензоином $C^{14}H^{12}O^2$, и т. д. Метамерные же тела имеют равные веса частиц, например: уксусный метил, муравьиный этил и пропионовая кислота суть $C^3H^6O^2$, хлористый хлороэтил метамерен с хлористым этиленом $C^2H^4Cl^2$, и т. д.

б) Достаточно нагреть смесь калия, серы и кислорода, чтобы получить целый ряд их соединений; но из нагретой смеси угля, водородного и кислородного газов не происходит органического вещества, — образуются только вода, окись углерода и углекислота. Этот факт, равно как и непостоянство органических соединений, обыкновенно объясняют (или выражают) малым сродством органогенов между собою. Углеродистые водороды не происходят при накаливании алмаза с водородом оттого, что сродство углерода с водородом весьма невелико. По той же самой причине, накаливая углеродистые водороды, мы можем разложить их на уголь и водород. Должно заметить, что этот способ объяснения есть не что иное, как гипотеза, потому что все наши сведения о степени сродства различных веществ между собою еще весьма незначительны. В настоящее время, в особенности после классических работ Бертело́, есть возможность, исходя из неорганических, произвести многие органические вещества. Приведем некоторые примеры. Пропуская сильный гальванический ток чрез два отстоящие друг от друга угольные электрода, получают ярко светящуюся дугу, в которой переносятся сильно раскаленные частицы угля. Если чрез сосуд, в котором происходит такое явление, пропустить водород, то углерод соединяется с водородом (уголь горит в водороде) и дает пахучее газообразное соединение, названное ацетиленом. Он имеет состав C^2H^2. Его можно превратить в этилен C^2H^4, а этот последний — в спирт C^2H^6O, уксусную кислоту $C^2H^4O^2$ и т. д.

При 100° едкое кали поглощает окись углерода (если смесь обоих была заключена в запаянный сосуд), причем

происходит муравьинокалиевая соль $KHO + CO = CHKO^2$. Перегоняя эту соль с слабою серною кислотою, получим в приемнике муравьиную кислоту CH^2O^2 (в водяном растворе). Эта же самая кислота находится в муравьях, в крапиве. Этилен, или маслородный газ C^2H^4, вместе с несколькими другими углеродистоводородами, можно получить, пропуская чрез трубку с накаленною медью смесь паров сернистого углерода и сернистого водорода. Накаленная медь отнимает серу от обоих: из первого остается углерод, от второго водород, которые соединяются в момент отделения. В подобных обстоятельствах проявляется сродство органогенов.

Этот способ образования химических соединений из *остатков* — есть один из обыкновенных и постоянно употребляемых. Он столь же часто употребляется и в неорганической химии, как и в органической. Его называют *сочетанием* (copulation), двойным разложением или замещением по остаткам (substitution par résidus). Так хлористый натрий с азотносеребряною солью образует хлористое серебро и азотнонатриевую соль; едкое кали и азотная кислота образуют азотнокалиевую соль и воду. Точно так же уксусносеребряная соль $C^2H^3AgO^2$ и иодистый этил C^2H^5J образуют иодистое серебро AgJ, а остатки дают уксусный этил $C^4H^8O^2$. Сочетанным соединением называют такое органическое соединение, которое произошло из двух веществ, причем выделилось какое-либо постоянное неорганическое соединение, например вода H^2O, хлористый водород, хлористое серебро и т. п. Так вышеназванный уксусный этил есть сочетанное соединение, ибо произошел из C^2H^5J и $C^2H^3AgO^2$ с выделением AgJ. То же самое соединение можно получить, нагревая в запаянном сосуде смесь уксусной кислоты $C^2H^4O^2$ и этилового спирта C^2H^6O, с выделением воды H^2O. Следовательно сочетания суть виды типических реакций (смотри введение). Такие реакции выражают уравнением: $C^2H^4O^2 + C^2H^6O = C^4H^8O^2 + H^2O$, равно как и самое сочетанное соединение: $C^4H^8O^2 = C^2H^4O^2 + C^2H^6O - H^2O$. Точно так же селитра может быть представлена в виде сочетанного соединения: $KNO^3 = KHO + HNO^3 - H^2O$. Но сочетания, в которых не участвуют органические соединения, называются обыкновенно двойными разложениями. Сочетание отличается от двойного разложения еще и тем, что первое редко происходит так легко, как второе. Это есть одно из свойств, постоянно замечаемых в большинстве органических соединений. Для производства сочетанных соединений часто потребно долгое время или для сокращения его употребляют нагревание

в запаянных трубках (т. е. при высоких температурах и сильном давлении), потому что от прямого смешения не происходит часто никакой реакции. Для характеристики сочетанных соединений необходимо добавить, что они, при известных обстоятельствах, посредством новых химических реакций, способны легко вновь образовать те же вещества, из которых произошли. Так уксусный этил при нагревании с едким кали (особенно со спиртовым его раствором) образует уксусный калий и этиловый спирт. Из уксусного калия уже легко получить уксусную кислоту. По этому свойству узнали, например, что жиры суть сочетания глицерина и органических кислот, что подтвердилось впоследствии и искусственным образованием жиров из глицерина и кислоты с выделением воды.

7) Многие типические реакции неорганических веществ, повидимому, не повторяются над органическими веществами. Одна из самых характерных реакций — хлора с металлами, например серебром, — во многих органических соединениях не удается при простом смешении соединений (A)Cl с Ag(B). Так при смешении растворов хлороуксусного калия $C^2H^2ClKO^2$ и азотносеребряной соли не происходит хлористое серебро. При смешении спиртовых растворов бромистого этилена $C^2H^4Br^2$ и уксуснокалиевой соли $2C^2H^3KO^2$ выделяется очень мало бромистого калия. Эта давно замеченная особенность органических тел должна быть объяснена отсутствием условий, необходимых для реакции. Самые энергические реакции при известных условиях идут очень медленно или даже вовсе приостанавливаются. Так сухой кислород не действует на калий, и серная кислота при низких температурах не разлагает поташа. Но при других условиях эти реакции идут. Новейшие исследования дают повод думать, что *всегда* хлор органического вещества реагирует с металлами — только в иных случаях это идет легко при обыкновенных условиях (так уксусный хлорангидрид реагирует на соли натрия), в других случаях реакция идет очень медленно, или требует слабого нагревания (например, при двух вышеуказанных реакциях достаточно нагревания до 100°), для третьих необходимо долгое и сильное нагревание в запаянных трубках (например для реакции цинка на бромистый этил). Когда узнали некоторые примеры подобных реакций, происходящих при высоких давлениях и при нагревании (в запаянных трубках), стали получать совершенно неожиданные до тех пор реакции, и многие известные прежде органические соединения добыли из неорганических. Исходными пунктами служили: сернистый

углерод CS^2, синильная кислота CNH и окись углерода CO, которые получают, как известно, из угля — при действии серы, аммиака и кислорода. Добывши этилен C^2H^4, мочевину CN^2H^4O, муравьиную кислоту CH^2O^2 и болотный газ CH^4, легко уже было получить множество самых сложных органических соединений, превративши их, с одной стороны, в хлорные соединения, а с другой — в металлические, и подвергая те и другие взаимной реакции. Например, болотный газ дает с хлором хлористый метил CH^3Cl, этот с цианистым калием дает цианистый метил C^2H^3N. Цианистый метил с едким кали дает уксусную кислоту $C^2H^4O^2$, из нее получается уже целый ряд соединений. Этилен соединяется с HCl и дает хлористый этил C^2H^5Cl; хлористый этил с CNK дает цианистый этил, который легко превратить в пропионовую кислоту $C^3H^6O^2$, и т. д. Этилен соединяется прямо с бромом и дает $C^2H^4Br^2$, из которого можно получить цианистый этилен $C^2H^4(CN)^2 = C^4H^4N^2$. Его можно превратить в янтарную кислоту $C^4H^6O^4$. Из нее получаются целые ряды новых соединений. Одним словом, — исходя из неорганических тел, можно получить уже множество органических соединений. Нет сомнения, что со временем и все органические соединения можно будет получить тем же путем.

§ 2. Совокупность исчисленных свойств или признаков органических соединений дает некоторую возможность отличить их от неорганических. Черноземные кислоты, смолы каменного угля, составные вещества янтаря и т. п. относятся к органическим соединениям, хотя они, входя в состав мертвой коры земной, встречаются как минералы. Спирт относят туда же, хотя он и не встречается как составная часть организмов. Так поступают потому, что по составу и реакциям названные вещества относятся к органическим. Из характеристики органических тел будет также ясно, что фосфорно- и углеизвестковые соли, вода и т. п. не составляют предмета органической химии, хотя и встречаются в организмах. Не должно, впрочем, забывать, что неорганическая и органическая химии составляют только отделы одной науки. Общие законы, общие приемы изучения и взаимные соединения органических веществ с неорганическими, — все это тесно связывает оба названные отдела химии.

На основании этого предмет излагаемой нами науки мы можем определить следующими словами: органическая химия есть отдел химии, занимающийся изучением свойств и изменений (реакций) непостоянных (§ 1—3, 4 и 6) углеродистых (§ 1—1) соединений. Постояннейшие неорганические вещества,

заключающие в себе органогены, например: вода, хлористый водород, аммиак, углекислота, сернистый углерод и т. п. — типы или крайние пределы, к которым более или менее приближаются все органические соединения, потому что все они из них образуются и в них легко переходят и притом не сразу, а постепенно, мало-по-малу изменяясь.

§ 3. Вышеисчисленные свойства органических соединений дают возможность в некоторой мере уяснить значение органических веществ в жизненных отправлениях организмов.

Органическая жизнь обусловливается постоянным движением или изменением веществ, составляющих тело организмов. Простейшие виды этого движения — механическое и химическое.[1]

Для облегчения первого, все организмы пропитаны водою — жидкостью весьма постоянною, легко подвижною, всюду находящейся. Опыты показали, что вода имеет наибо́льшую противу всех других жидкостей силу сцепления, что она подымается в волосных трубках выше всех других жидкостей. Это свойство воды сообщается органическим сокам. Они находятся в постоянном движении (эндосмозируют), восходя по тонким волосным сосудам и клеточкам растений. Испаряемая вода вознаграждается поглощаемою. Так как степень теплоты имеет сильное влияние на скорость движения воды в волосных трубках, то и понятно, почему теплота, при прочих равных обстоятельствах, благоприятствует жизни, т. е. движению. Таким образом ни один организм не живет без воды, постоянно ею питается для дополнения испаряющейся в воздух. Так животные содержат около 70 сотых по весу воды.

Способность органических веществ легко изменяться под влиянием различных деятелей природы придает организмам — содержащим эти вещества — возможность поддерживать непрерывный ряд химических изменений. Без этих изменений нет жизни. Те части организмов, в которых не происходит этих химических изменений, суть мертвые части. Так в дереве внутренняя часть древесины мертва: в ней нет движения, нет химических изменений. Она служит только для поддержки растения. Ее можно вырезать и вставить вместо нее что-либо другое, и дерево не пострадает. Дупла деревьев служат тому доказательством. Точно так же в наружной части раковины слизняка нет изменений, — она мертва, служит только для прикрытия тела; точно такую же роль занимают в нашем теле

[1] Химическим движением называют то молекулярное движение частей, вследствие которого изменяется химический состав тела.

волоса, ногти и др. В живой части организма происходит постоянный ряд химических изменений. Вода, увлажняя органы, растворяя многие вещества, делает их более способными к химическому изменению, а потому присутствие ее весьма важно и для химических изменений, происходящих в организмах. Нет возможности проследить те превращения, каким подвергаются неорганические вещества, входящие в растение, как они там соединяются и сочетаются, образуют сложнейшие органические вещества и вновь изменяются, пока не сделаются теми же постоянными неорганическими веществами, из которых были образованы. Даже минеральные вещества, например фосфорноизвестковая соль костей, и те в живых частях организма находятся в постоянном изменении, приносятся соками, отлагаются, вновь растворяются и выбрасываются. Если взрослое млекопитающее станем кормить пищею, не содержащею фосфора и извести, то все-таки найдем в извержениях этого животного фосфорноизвестковую соль: она произошла от того постоянного изменения частей тела, о котором только что говорили.

Из органических веществ общи всем организмам протеиновые или белковые вещества, отличающиеся, как мы уже сказали, сложным составом, способностью легко изменяться и даже способствующие изменению других веществ. Их легкая изменяемость и делает их всегдашними спутниками жизни. Все части тела животных содержат белковые вещества. Мясо, кровь, кожа, кости — содержат растворимые или нерастворимые белковые вещества. Все живущие, т. е. изменяющиеся и растущие, части растений постоянно заключают хотя малое количество тех же самых соединений. Известно, что организмы состоят из клеточек или ячеек. Растительная клеточка есть пузырек, наполненный жидкостью. Стенки его состоят из двух оболочек. Наружная безазотная или клетчатая оболочка состоит из клетчатки $C^6H^{10}O^5$. Она покрыта с внутренней стороны азотистою, белковою оболочкою. Часто эта внутренняя оболочка заменяется азотистою жидкостью или студенистым белковым веществом. Из какого бы растения мы ни взяли живущую клеточку, она всегда имеет названные части. Самое первое начало жизни — зародыш — содержит непременно белковые вещества. Семенные нити (spermatozoa) и оплодотворяемые ими яички у животных и в тайнобрачных растениях состоят из веществ белковых. В первые моменты жизни, даже в растительной клеточке преобладает белковое вещество. Возьмем для примера обыкновенную нитчатку (conferva), одно из низших растений (водорослей), из тины стоячей воды. Нить

этого растения под микроскопом окажется состоящею из ряда клеток. В каждой из них можно наблюдать образование новых клеточек, назначенных для размножения нитчатки. Такие внутренние клеточки со временем прорывают стенку той клетки, в которой выросли, выходят в воду и в ней свободно плавают. Эти клеточки называются живыми крупинками или зооспорами (zoosporae), потому что движутся и имеют вид низших животных — инфузорий. Оболочка зооспоры состоит первоначально из белкового вещества, как и всякий зародыш в первое время развития. Со временем зооспора перестает двигаться, падает, растет и мало-помалу становится нитчаткою. Это прекращение движения в зооспоре сопровождается появлением на поверхности ее новой оболочки — именно наружной, клетчатой. Клетчатка есть вещество гораздо более постоянное, чем белковые вещества. Лишь только она прикрыла белковое вещество от внешних влияний — химические его изменения или стали медленнее, или приняли другую форму, и движение зооспоры прекратилось. При всяком образовании новой растительной клеточки первоначально образуется азотистая масса или азотистая оболочка, а потом уже клетчатая, и клеточка может жить только до тех пор, пока в ней есть белковая оболочка или белковое содержание. Сущность многих жизненных отправлений сосредоточена в этой составной части организмов. Можно полагать, что ясные жизненные проявления животных, особенно их движение, зависят от того, что в них гораздо больше белковых веществ, обусловливающих всякую жизнь.

Твердые вещества, образующие главную живую массу тела организмов, отличаются отсутствием способности кристаллизоваться. Это весьма характерно для них. От этой причины они отлагаются в разнообразных формах, отличающих животных и растения от минералов. Другая особенность, свойственная большей части твердых составных образующих тело организмов, состоит в способности их образовать с водою гидраты весьма вязкие, легко меняющие форму при слабых внешних влияниях, но в то же время способные и сохранять приданную им форму. Они как бы составляют переход от жидкостей к твердым; они подобны разбухшей камеди, клею, крахмальному клейстеру и крутому белку. Эти гидраты и служат для строения органических форм. Такие гидраты слабо удерживают свою воду, легко переходят в твердые оболочки, и тогда составляют уже не живущие или слабо действующие части организмов, например образуют кожу, оболочки, ствол стенки клеток и т. п. Не имея видимых отверстий, они, однако,

способны пропускать влажность, различные растворы, способны служить прибором для всачиваний и высачиваний, на которых основано питание частей органического тела. Эти вещества, кроме того, обладают способностью легко переходить, без изменения в составе, из растворимого состояния в нерастворимое и обратно. Часто самое ничтожное количество кислоты или соли или щелочи способно произвести подобное превращение. Так белковое вещество, находящееся в молоке, легко свертывается, т. е. делается нерастворимым от прибавления кислоты, а нерастворимые в воде белковые вещества обыкновенно легко растворяются в слабых щелочах, а также в некоторых кислотах. Эта способность переходить из растворимого состояния в нерастворимое обусловливает целый ряд питательных процессов и дает возможность одной части тела образовываться и жить на счет другой части. Совокупностью этих и некоторых других свойств характеризуется твердая материя организмов. Тела, обладающие вышеуказанными свойствами, носят название *коллоидов*, т. е. подобных клею. От них отличаются кристаллоиды, способные кристаллизоваться.

Кроме воды и белковых веществ каждый организм содержит еще многие вещества, органические и неорганические. Откуда же все они происходят? Они или поглощаются в готовом виде, или вырабатываются из неорганических веществ. Растение берет из почвы, воздуха и воды только неорганические вещества: углекислоту, воду, кислород, азот, аммиак, азотные, фосфорные и другие минеральные соли. Из этих элементов слагается все разнообразие веществ, образующих тело растений, начиная от самых низших одноклетчатых водорослей гнилой воды, до огромнейших и наиболее сложных растений. До сих пор не известен путь, которым идет это образование, или, другими словами, — мы не можем в лаборатории приготовить из названных неорганических элементов всех органических веществ. Но несомненно, что образование их идет по тем же законам, как и образование всяких других химических соединений; несомненно, что настанет время, когда все эти разнообразные органические вещества можно будет получить искусственно, вне живого организма, из тех же веществ, из которых слагаются они и в организмах. На эту мысль наводят уже существующие в настоящее время способы превращения многих неорганических веществ в органические, как мы указали ранее (§ 1—6 и 7).

Образовательный процесс растительной жизни обусловливается поглощением названных питательных неорганических веществ. Искусство разведения растений — главная задача

агрономии — состоит в доставлении растениям этих питательных веществ в надлежащей мере и при условиях, наиболее благоприятствующих восприятию и переработке их. В почву кладут удобрение для того, чтобы сделать ее рыхлою, гигроскопическою (способною удерживать воду), удобопроницаемою, чтобы внести в почву те соли (особенно щелочные, азотные, фосфорные и угольные соли), которые необходимы растениям; наконец, для того, чтобы гниющее удобрение, разрушаясь, давало углекислоту и аммиак, столь важные для питания.

Животные (по крайней мере высшие), сколько то известно до сих пор, не способны образовать органических веществ из неорганических элементов, что составляет характер растений. Животные для образования частей тела и для химических процессов, обусловливающих жизнь, берут материал из растений. Животные питаются или растениями, или другими животными, или, наконец, веществами, происшедшими от животных и растений. Так некоторые инфузории питаются, всасывая поверхностью своего тела органические вещества, растворенные в воде, в которой гниют растения или животные. Как в растениях преобладает образовательный процесс, так в животных — разрушительный процесс в отношении к органическим, т. е. углеродистым веществам. Действительно растения поглощают из воздуха углекислоту и выделяют кислород,[1] и выделяют его именно столько, сколько заключается в углекислоте.[2] Следовательно в растении остается углерод — общий элемент всех органических соединений. Мы уже говорили, что в растениях много клетчатки $C^6H^{10}O^5$. Кроме того, много и других соединений, имеющих состав $C^6H^{2n}O^n$. Эти соединения называются углеводами или гидратами углерода, ибо по составу представляют углерод и воду, $C^6H^{2n}O^n = C^6 + n\,H^2O$. К таким гидратам углерода относятся: клетчатка $C^6H^{10}O^5$, крахмал $C^6H^{10}O^5$, сахар $C^{12}H^{22}O^{11}$, патока $C^6H^{12}O^6$, камедь $C^6H^{10}O^5$ и др. соединения. Наибольшая часть растения состоит обыкновенно из этих гидратов углерода. Происхождение их обусловливается тем, что растения, как мы уже сказали, поглощают углерод и всегда содержат воду. Углерод + вода и равны по составу

---

[1] Такой процесс происходит днем при действии света, ночью — обратно: растение выделяет углекислоту, поглощая кислород. Но последний процесс гораздо медленнее первого. Достаточно одного часа света, чтобы вознаградить количество углерода, утраченного в течение ночи.

[2] Т. е. объем поглощенной углекислоты равен объему выделяющегося кислорода: $CO^2 = 2$ объемам и O^2 равно 2 объемам.

углеводам. Итак в растениях преобладает образование органических веществ. В животных — напротив. Они поглощают из воздуха кислород и выделяют углекислоту, т. е. они выделяют существенный элемент органических соединений — углерод. Этот химический процесс необходим для жизни животных. Жизни и ее проявлений нет, когда нет этого процесса. Животным потому необходим свободный кислород, будет ли он в воздухе или в водяном растворе. На основании этого непременные составные части их органической пищи суть вещества двух родов: 1) *азотистые*, или белковые вещества. Эти вещества служат для образования частей тела животных. Процентное содержание этих веществ в растительной пище незначительно, но в животных они скопляются мало-по-малу и составляют их главную массу. Потому-то эти составные части пищи называются *образовательными* или пластическими. Мясо, клейковина хлеба, яичный белок, творожина (или казеин) молока составляют примеры пластической пищи человека. Конечно и эти части пищи, служа сперва для пластического образования частей тела (мускулов, хрящей, тканей и т. п.), со временем окисляются кислородом воздуха, разносимым по всему организму кровью; но главнейшие вещества, служащие для окисления, для этого процесса разрушения, суть 2) вещества *безазотистые*, по преимуществу углеводы (крахмал, сахар и т. п.), жиры, спирт и т. п. Эти вещества только иногда и немногие (например жиры) входят в состав тела животных, но необходимо должны быть в их пище. Они служат животным для указанной реакции окисления или разрушения. Их углерод и выделяется в виде углекислоты при дыхании. Такой процесс окисления или горения служит для производства теплоты, свойственной телу животных, и для произведения движения, как горение топлива служит причиною движения парохода. Если животное имеет способность быстро изменять безазотистую пищу, т. е. если у него процесс дыхания весьма деятелен, то и теплота его тела больше, чем у животных, дышущих медленнее и имеющих слабое развитие дыхательных органов. Теплокровные, особенно птицы, отличаются сильною деятельностью дыхательных органов, и теплота их тела не зависит от теплоты той среды, в которой они находятся. Рыбы и другие хладнокровные имеют мало развитые дыхательные органы, и температура их тела немногим только выше температуры окружающей среды — воды или воздуха. Так как безазотистая пища служит преимущественно для дыхания и теплоты, то ее и называют, в отличие от пластической пищи, *дыхательною* или пищею, производящею

теплоту. В пище человека постоянно смешиваются оба рода упомянутых веществ: например мясо приготовляют на масле. Животное умирает при продолжительном недостатке одного из этих родов пищи. Обыкновеннейшие виды питательных веществ содержат смесь обоих родов пищи. Так пшеничный и ржаной хлеба содержат около 50% воды, около 5% клейковины (вещества азотистого или пластичного) и до 45% крахмала (вещества безазотистого, служащего для дыхания и теплоты).

Как для растений, так и для животных необходимы в пище соли или вообще минеральные вещества. Растения берут их в виде растворов из почвы, а животные — из растительной пищи или в воде или прямо употребляют минеральные вещества. Так человек употребляет соль. Чтобы видеть, каково может быть отношение между различными составными частями тела организмов, укажем на состав тела взрослой мыши (по Бецольду). 100 частей ее содержат 71.3 части воды, 25.2 органических веществ и 3.5 частей веществ, образующих при сожигании пепел. В сухопутных растениях преобладают соли калия, в водяных — соли натрия. Во всех почти найдены фосфорные соли и часть кремнеземных солей. Из других солей в растения входят соли извести, серной кислоты, хлористые и др. Минеральных кислот в растениях всегда меньше того, сколько необходимо для насыщения оснований; потому что часть минеральных оснований соединяется с органическими кислотами. При сожигании растений эти кислоты разлагаются, и основания остаются в виде поташа, соды и т. п. Присутствие известных солей необходимо для жизни известного растения. Так для получения хороших и зрелых плодов злаков (ржи, пшеницы и т. п.) необходимо, чтобы в почве были фосфорные соли, потому что зерна злаков всегда содержат соли этой кислоты в значительном количестве. Вероятно соли способствуют некоторым химическим процессам, происходящим в организмах, но сущность этих процессов нам не известна. Либих обратил особенное внимание на минеральные составные части растений и показал необходимость их для жизни растений, на основании чего новая агрономия стала обращать большое внимание на минеральные удобрения, особенно на удобрение фосфорными соединениями (костями).

Для поддержания жизни необходимы не только вода, питательные вещества (углекислота, аммиак и др. для растений и азотистые и безазотистые вещества для животных) и соли как материалы, служащие для изменения в теле, для жизни необходимы также и известные физические условия. Как

механическое движение жидкостей,[1] так и химические процессы изменяются под влиянием различных физических условий. Подобно тому, как для брожения виноградного сока необходима температура между 0° и 50°, как для разложения воды железом нужен известный жар, точно так же для совершения химических процессов в живом организме необходима известная степень теплоты. Подобно тому, как для вытечения жидкости из капиллярной трубки необходима теплота бо́льшая 0° и известное давление, так точно и для движения соков и вообще для механических изменений в организмах необходимы известные условия. Так как при 0° и ниже 0° вода — необходимая принадлежность всякого живого существа — перестает быть жидкою, т. е. теряет подвижность — одно из необходимейших своих свойств, то ниже 0° жизни быть не может. Другой крайний предел теплоты, дальше которого жизнь уже прекращается (или приостанавливается), есть 100°, потому что при этой температуре вода испаряется, и белковые вещества изменяются в своих свойствах. Не только теплота, но и свет и другие деятели имеют влияние на жизнь, потому что имеют влияние на химические и механические движения. Так для поглощения углерода растением необходим свет. Молешот доказал, что дыхание животных усиливается от действия света.

Пища, степень влажности, температура, количество света и др. физические условия различны в разных странах, в разные времена года, на разных высотах гор, а потому различна и органическая жизнь в разных странах и в разное время года. Одно и то же растение при разных условиях местности вырабатывает различные вещества. От различия в физических условиях зависит географическое распределение животных и растений.

Многие из тех процессов и тех веществ, какие производятся организмами, мы можем воспроизвести искусственно, вне организма. Так белковые вещества, разрушаясь в животных под влиянием кислорода, поглощенного кровью, превращаются в аммиачные соли, мочевину, слизевый сахар, бензойную кислоту и др. вещества, обыкновенно выделяющиеся мочею. Но из белковых веществ, при действии на них окисляющих и других соединений, в лаборатории можно получить

[1] Многочисленные исследования Гагена и Пуазейля показали, например, что скорость истечения жидкости из тонкой волосной трубки прямо пропорциональна давлению и четвертой степени радиуса трубки и обратно пропорциональна ее длине и увеличивается с увеличением температуры. Движение же по тонким трубкам совершается во всех почти организмах.

все эти продукты или прямым или косвенным путем. Прямо получаются: бензойная кислота, аммиачные соли, слизевый сахар. При накаливании белковых веществ со щелочами можно получить аммиачные соли и синеродистые соединения, а из них приготовить мочевину. Все тождество процессов, совершающихся в живом организме и вне его, можно видеть из того, что движение мышц подчиняется тем же условиям, как и движение паровой машины. Подобно тому, как движение паровой машины зависит от горения углерода на очаге, точно так же движение мускулов зависит от химического изменения безазотистых веществ, происходящего при дыхании, которое издавна сравнено с медленным горением. Маттеучи показал, что мускул, подымая известную тяжесть на известную высоту, отделяет столько же углекислоты, сколько может отделить ее наилучшая паровая машина из своего очага, подымая ту же тяжесть на ту же высоту в то же время.

Сказанное выше показывает, что отдельно взятое каждое жизненное явление не есть следствие какой-либо особой силы, каких-либо особых причин, но совершается по общим законам природы. То, что связывает все эти отдельные явления, заставляет служить природные силы одной общей цели и придает материи особую форму: только это и можно считать особенною принадлежностью живых существ, действующею только в живых организмах.

§ 4. Общие приемы изучения органических соединений те же, что и в неорганической химии. Первый прием есть *извлечение* отдельного органического вещества (вида) из той смеси (или из того соединения), в которой оно находится, будет ли эта смесь природная, взятая из организма, например сок растения, жир из-под кожи животного, или будет она смесью, полученною при обработке природного продукта, например при разложении от жара или при действии щелочей и т. п., или будет она приготовлена искусственно из других веществ. Приемы, употребляемые для этого, в общих чертах те же, какие употребляются и для извлечения и очищения минеральных веществ: перегонка, растворение, осаждение, повторенная кристаллизация, разрушение примесей и т. п. При всех манипуляциях с органическими веществами должно иметь в виду их легкую изменяемость. Чем изменчивее органическое вещество, тем обыкновенно труднее извлечь его и подвергнуть дальнейшему изучению. Белковые вещества от того так мало и изучены, что легко изменяются. Точно так, как отделение друг от друга двух или нескольких неорганических соединений, сходных по свойствам, например двух

изоморфных солей, представляет некоторое затруднение, так точно и между органическими соединениями есть много весьма сходных между собою соединений, встречающихся вместе, и отделение их друг от друга представляет много трудностей. Таковы, например, жиры и масла растительного происхождения. Они состоят из смеси многих сочетаний глицерина с разными кислотами. Полное и совершенное отделение их друг от друга есть дело невозможное до сих пор, потому что жиры не перегоняются (иначе мы могли бы их отделить перегонкою, хотя и она не всегда дает удовлетворительные результаты), при кристаллизации выделяются вместе, как изоморфные соли; все они довольно легко изменяются от реактивов и жара и вообще представляют много сходства. В организмах весьма много подобных смесей, и потому многие вещества, находящиеся в организмах, плохо изучены. При изучении природных органических веществ чаще всего пользуются следующими общими способами отделения. 1) Отделяют вещества твердые от жидких, растворимые (в воде, спирте, эфире, кислотах и щелочах) от веществ нерастворимых. Так, например, вымачиванием в спирте высушенной свекловицы извлекают из нее сахар. Так из жирных семян извлекают масла (например льняное), вымачивая семена в сернистом углероде или просто прессованием. 2) Второй общий способ извлечения состоит в отделении летучих веществ от нелетучих. Так, например, из живицы (серы), вытекающей из трещин или надрезов хвойных дерев, выделяют летучий скипидар (терпентинное масло) и нелетучий смолистый остаток (канифоль). 3) Для отделения часто пользуются также способностью исследуемых веществ образовать кристаллические соединения или осадки с разными реактивами. Так, например, весьма многие органические вещества дают соли, способные кристаллизоваться, другие осаждаются раствором уксусносвинцовой соли и т. п. 4) Многие органические вещества, особенно же особый отдел горьких на вкус, мало еще исследованных, органических соединений, извлекаются на основании способности угля поглощать их из раствора. Животный и растительный уголь употребляется еще чаще для очищения растворов от красящих веществ. 5) Грэм (Graham) дал недавно общий способ отделения (из водяного раствора) *кристаллоидов*, т. е. веществ кристаллических, легко просачивающихся чрез перепонки, от *коллоидов*, т. е. веществ некристаллических, весьма трудно проницающих чрез перепонки. Для этого пользуются различною способностью этих веществ к просачиванию, как о том будет подробнее сказано в последних главах, где будут

описаны многие коллоиды. Этим способом можно, например, получить чистую белковину (коллоид) из смеси ее с солями, какая находится в белке куриных яиц. Способ отделения посредством просачивания коллоидов от кристаллоидов называется диализом.

Для отделения наиболее удобны вещества летучие, могущие перегоняться без разложения, и вещества легко кристаллизующиеся. Признаками чистоты препарата считают: 1) постоянство точек плавления или кипения; 2) постоянство удельного веса; 3) одинаковость состава; 4) постоянство реакций разных порций данного вещества; 5) микроскопическое исследование чистого препарата всегда показывает однообразие в строении разных частей. Многие соли органических кислот, летучие эфиры, кислоты и т. п. изучены лучше других органических соединений, прежде всего потому, что их легко очистить, извлечь. Если данное органическое вещество происходит вследствие чистой реакции,[1] то обыкновенно оно известно очень хорошо, потому что извлечение его не представляет трудностей. Сказанное выше объясняет практическую причину, по которой (между прочим) химики последнего времени занимаются по преимуществу искусственными соединениями, получающимися при более или менее чистых реакциях, а не природными веществами, извлечение которых представляет много трудностей.

За извлечением и очищением от примесей, с которыми, конечно, соединяют уже определение важнейших физических свойств, следует обыкновенно *анализ* изучаемого вещества или определение его элементарного состава. Приемы, употребляемые для этого, описаны в каждой количественной аналитической химии; они особенно хорошо изложены в переводимой ныне на русский язык аналитической химии Жерара и Шанселя (во 2-ой части) и в книжке Либиха, переведенной на русский язык (Руководство к анализу органических веществ

---

[1] Мы будем называть реакцию чистою, когда при ней происходят только те продукты, образование которых видно по формуле. Например реакция: $C^2H^3OCl + 2NH^3 = C^2H^5NO + NH^4Cl$ есть реакция чистая; или $C^7H^{14}O + NaHSO^3 = C^7H^{13}NaSO^3 + H^2O$. По уравнению, выражающему чистую реакцию, можно весьма близко вычислить количество происходящих веществ. Действие NaCl на $AgNO^3$ и образование $AgCl + NaNO^3$ есть реакция чистая. При нечистой реакции получается несколько других продуктов, не указываемых формулою реакции. Это происходит оттого, что несколько реакций совершаются в одно и то же время. Так, например, следующие реакции суть нечистые: действие азотной кислоты на спирт (образуется $C^2H^5NO^2$, $C^2H^5NO^3$, C^2H^4O, $C^2H^4O^3$, $C^2H^2O^2$ и др.), действие хлора на древесный спирт, действие аммиака на медный купорос и т. п.

Юстуса Либиха. Перевод Струбинского. Брауншвейг, 1858), потому мы и не описываем их в нашем курсе. Заметим только об анализе органических веществ следующее: при анализе весь водород органического вещества превращают в воду и весь углерод в углекислоту. Таким образом органический анализ состоит в *сожигании*. Этого достигают, накаливая органическое вещество с окисью меди или с хромистосвинцовою солью или сожигая в струе кислорода. Всю воду собирают в трубке с хлористым кальцием, а весь углекислый газ в Либиховом приборе с раствором едкого кали.[1] Прибыль веса обоих приборов покажет количество воды и углекислоты, а следовательно и количество водорода и углерода. Присутствие азота в органических веществах узнают, накаливая (в тонкой трубочке) тело в парах калия или натрия. При этом всегда образуется цианистый калий, если тело содержит азот. Присутствие его узнают, растворяя остаток в воде и прибавляя смесь солей закиси и окиси железа, а потом немного соляной кислоты. Если был азот, получается синий осадок. Азот органических веществ определяют или по объему газообразного азота при сожигании органических веществ происходящего, или по количеству аммиака, происходящего при накаливании органического вещества со смесью едкого натра и негашеной извести. При этом аммиак поглощают соляною кислотою и осаждают в виде нашатырной платины. Прокаливая ее, получают платину и по количеству ее судят о количестве азота, бывшего в данном веществе. Количество серы в органических веществах определяют, окисляя их или чрез накаливание со смесью едкого кали (или поташа) с селитрою, или чрез нагревание с раствором марганцовистокалиевой соли, или окисляя нагреванием (в запаянной трубке) с азотною кислотою. Во всяком случае серу окисляют, превращая ее в серную кислоту. Ее осаждают в виде сернобаритовой соли и по количеству ее судят о количестве серы Точно так окисляют фосфор органических веществ и определяют его в виде пирофосфорной соли магния. Делая предварительно подобные опыты, можно определить — содержит ли органическое вещество серу и фосфор или нет. Для определения хлора, иода и брома органическое вещество накаливают

[1] Вместо этого прибора, по совету Мульдера, лучше употреблять трубочку (в виде буквы U), с одной стороны которой лежит натристая известь (для поглощения CO^2), а с другой CaCl (для поглощения воды, могущей отделиться от натристой извести). Если позволят мне обстоятельства, то к переводу аналитической химии Жерара и Шанселя будет приложена мною подробное описание новейших способов органического анализа.

с известью, получают галоиды в виде CaCl, CaBr, CaJ[1] и осаждают в виде серебряных солей или, нагревая (в запаянной трубке) с азотною кислотою (или со смесью ее с хромистокалиевою солью) или с NHO^3 и $AgNO^3$, окисляют органическое вещество и получают галоиды в виде неорганических соединений, которые анализируют обыкновенным способом. Кислород определяют из остатка, зная количество всех других элементов.

Если мы взяли для анализа M частей (граммов) органического вещества и получили A частей по весу углекислого газа, B частей воды, C кубических сантиметров азота (при t° Ц при упругости паров f мм, соответствующей температуре t°, и при h мм барометрического давления), D частей (граммов) платины от накаливания $PtCl^2NH^4Cl$, или D′ частей самой нашатырной платины, E частей сернобаритовой соли, F частей пирофосфорного магния, G частей AgCl, H частей AgBr и J частей AgJ, то в ста частях данного органического вещества заключается (вычисляя по паям):

$$\text{углерода}(\%) \ldots = \frac{300 \cdot A}{11 \cdot M}^2$$

$$\text{водорода} \ldots = \frac{100 \cdot B}{9 \cdot M}$$

$$\text{азота} \ldots = \frac{C \cdot (H - f)}{M \cdot 6051 \cdot (1 + 0.00367t)}$$

$$\text{—} \ldots = \frac{14.2 \cdot D}{M}$$

$$\text{—} \ldots = \frac{6.33 \cdot D'}{M}$$

$$\text{серы} \ldots = \frac{13.76 \cdot E}{M}$$

$$\text{фосфора} \ldots = \frac{27 \cdot 93 \cdot F}{M}$$

$$\text{хлора} \ldots = \frac{24 \cdot 78 \cdot G}{M}$$

$$\text{брома} \ldots = \frac{41.7 \cdot H}{M}$$

$$\text{иода} \ldots = \frac{54 \cdot J}{M}$$

---

[1] [Здесь и в последующих обозначениях в формулах приняты атомные веса 1863 г. *Прим. ред.*].

[2] Это уравнение выведено следующим образом: если известно, что в 44 частях (в CO^2) углекислоты заключается 12 (т. е. C) частей углерода, то в A частях углекислоты будет углерода (из пропорции $x : A = 12 : 44$) $\frac{A \cdot 12}{44}$.

Во всех этих формулах M означает вес анализированного вещества. Например, по анализам Штедлера хлораль дал следующие результаты:

1) $M = 0.2965$; $A = 0.1773$ и $B = 0.024$,

2) $M = 0.244$; $G = 0.706$ г.

Следовательно в 100 частях хлораля содержится:

$$\text{углерода} \ldots \frac{300 \times 0.1773}{11 \times 0.2965} = \frac{53.19}{3.2615} = 16.3$$

$$\text{водорода} \ldots \frac{100 \times 0.024}{9 \times 0.2967} = \frac{2.4}{2.6703} = 0.9$$

$$\text{хлора} \ldots \frac{24.78 \times 0.706}{0.244} = \frac{17.5088}{0.244} = 71.7.$$

Так как в хлорале нет ни азота, ни серы и т. п., то значит недостающее (т. е. 100—16.3—0.9—71.7=11.1) число процентов показывает содержание кислорода. Таким образом в 100 частях хлораля содержится:

углерода	16.3
водорода . . .	0.9
хлора	71.7
кислорода . . .	11.1
	100.0.

По общим способам определяют и другие элементы, если они содержатся в органических соединениях, например серебро в серебряных солях органических кислот, серную кислоту в серных солях органических оснований. Для анализа газов их также сожигают с кислородом и определяют количество происшедшей CO^2 и H^2O. Все различие от обыкновенного анализа состоит только в том, что об весе взятых и происшедших тел судят по объемам, потому что это представляет многие удобства. Следовательно для анализа газообразного органического вещества определяют его плотность, его объем и количество объемов примешанного кислорода, производят взрыв смеси[1] в эвдиометре, определяют количество образовавшейся

Если M частей вещества содержат $\frac{A \cdot 12}{44}$ углерода, то 100 частей содержат $\left(\text{по пропорции } x : 100 = \frac{A \cdot 12}{44} : M\right) \frac{A \cdot 12 \cdot 100}{44 \cdot M}$, или, сокративши, получим $\frac{300 \cdot A}{11 \cdot M}$. Подобным же образом составлены все остальные формулы.

[1] Кроме кислорода примешивают еще воздух, чтобы сделать взрыв не сильным. Если примешано много воздуха и взрыв не происходит, то прибавляют гремучего газа. Объем воздуха измеряют по прибавлении.

углекислоты, поглощенного кислорода, образовавшейся воды и оставшегося азота. При всех измерениях объемов, конечно, наблюдают давление, под которым находится газ, и его температуру. Эти данные достаточны для определения состава газа, содержащего C, H, N и O. Подробности изложены в книге Бунзена „Gasometrische Methode", в аналитической химии Шанселя и Жерара и в др. руководствах.

После определения процентного состава органического соединения, состав его *выражают* простейшею или ближайшею *эмпирическою формулою*. Так как способы органического анализа весьма точны, то формула должна весьма близко выражать состав органического соединения. Хороший анализ чистого продукта должен давать числа, различающиеся от чисел, определенных по формуле, не более как на 0.5% в углероде и на 0.2% в водороде. Обыкновенно количество углерода немного менее вычисленного, а количество водорода, находимое из анализа, немного более вычисленного по формуле. Первое происходит от того, что весьма малая часть углерода может не сгореть, часть углекислоты может остаться в трубке с хлористым кальцием и часть воды может испариться из прибора с едким кали и др.; увеличение же в количестве водорода происходит от того, что при всех предосторожностях в приборе остается несколько влажности, которая и переходит в аппарат с хлористым кальцием, и притом хлористый кальций может удержать несколько углекислоты.[1] Для определения эмпирической формулы из процентного содержания руководствуются общим приемом, т. е. процентное количество каждого элемента делят на его пай и находят простейшее отношение между найденными частными. Анализы Вурца показали, что бутиловый спирт содержит в 100 частях:

углерода . . .	64.5
водорода . .	13.7
кислорода . .	21.8.

Для определения формулы его поступаем так:

$$\text{углерод} \ldots \frac{64.5}{12} = 5.37$$

[1] Пропуская кислород и постоянно вытягивая аспиратором из сожигательной трубки газы и пары, Пириа сделал ошибку органического анализа еще меньшею, потому что уменьшил давление внутри прибора.

$$\text{водород} \ldots \frac{13.7}{1} = 13.7$$

$$\text{кислород} \ldots \frac{21.8}{16} = 1.41.$$

Принимая 1.41 за единицу, находим, что 5.37 : 13.7 : 1.41 почти как 4 : 10 : 1. Разделяя 5.37 на 4 и 13.7 на 10, получаем действительно 1.34 и 1.37, числа близкие к 1.41. Потому простейшая формула бутилового спирта есть $C^4H^{10}O$. Для поверки по этой формуле вычисляют состав вещества:

углерода C^4, т. е. 48, или во 100 частях	$\frac{48 \times 100}{74} = 64.86$
водорода $H^{10} - 10$	$\frac{10 \times 100}{74} = 13.52$
кислорода $O - 16$	$\frac{16 \times 100}{74} = 21.62.$
Пай $C^4H^{10}O - 74$	100.00.

Сравнивая вычисленный состав с определенным по анализу, видим, что принятая формула близка к анализу. Разница анализа от формулы —0.34% углерода и +0.2 водорода. Но во многих случаях анализ не может решить элементарного состава тела. Это зависит иногда от невозможности получить совершенно чистый продукт, иногда от большой сложности состава. Так, например, никакой анализ не может точно определить различия между телами, имеющими состав C^7H^6O и $C^{21}H^{17}O^3$; потому что первое тело должно содержать 79.24 углерода и 5.66 водорода, а второе 79.50 углерода и 5.36 водорода.

В помощь анализу для утверждения состава тела служит изучение реакций тела. Иногда аналогия указывает уже на состав. Иногда тело образуется при чистой реакции из тел уже известных или само дает тела известные. Тогда, взвесивши взятые и полученные тела, можно уже узнать состав неизвестного тела. Так, например, весьма трудно определить из анализов формулу стеарина, потому что это тело имеет состав $C^{57}H^{110}O^6$. Многие близкие формулы могут удовлетворить анализу, давшему C = 76.3 и H = 12.1. Но аналогия и реакции дали возможность придти к истинной формуле. Так, например, нашли, что стеарин с водою или едким кали распадается на стеариновую кислоту и глицерин, образуя 95.6% стеариновой кислоты. Составы стеариновой кислоты $C^{18}H^{36}O^2$ и глицерина

$C^3H^8O^3$ известны, следовательно можно было определить и состав стеарина. Действительно, распадение его идет по формуле:

$$C^{57}H^{110}O^6 + 3H^2O = C^3H^8O^3 + 3C^{18}H^{36}O^2.$$

По этому уравнению 100 частей стеарина должны дать 95.7% стеариновой кислоты. Следовательно, допущенная формула проверена в этом случае реакциею.

§ 5. Знание одного элементарного состава вовсе недостаточно для определения известного химического соединения.[1] Для доказательства этого яснее всего может служить огромное количество изомерных (§ 1 — 5) соединений, имеющих одинаковый элементарный состав. Например элементарному составу C^2H^4O соответствуют следующие соединения: уксусный алдегид, паралдегид, металдегид, масляная кислота, уксусный этил, муравьиный пропил, пропионовый метил, лейциновая кислота и др. Потому для определения данного соединения необходимо знать, кроме его элементарного состава, химические его реакции и его физические свойства, которыми оно сходствует или отличается от других соединений. Тщательное изучение реакций и физических свойств особенно необходимо при изучении органических соединений, потому что они составлены из немногих элементов, часто подвергаются изомерности и имеют много сходных признаков. Все отличие медного купороса от железного уже до некоторой степени становится ясным, когда мы знаем, что в одном медь, в другом железо, что обе соли заключают различное число паев воды, — с различием состава нам естественно связать и различие в свойствах. Для характеристики же органических соединений совершенно недостаточно одного точного определения состава, — необходимо точное определение физических свойств и химических реакций, потому что большинство тел содержит одни и те же элементы и притом, как мы вскоре покажем (§ 6), часто, при весьма большом различии в составе, свойства остаются сходными.

---

[1] Определение элементарного состава есть ни что иное, как изучение окончательной (в настоящее время) реакции распадения данного соединения. Если мы говорим, что маслородный газ (этилен) имеет состав CH^2, то это значит: a) что из него мы ни при каких обстоятельствах никаких других простых тел получить не можем, кроме углерода и водорода; b) что из 14 частей этого вещества мы можем получить 12 частей углерода и 2 части водорода.

Выводы, основанные на изучении *состава, свойств и изменений* данного соединения и на *сравнении* его с другими типическими соединениями, необходимо должны быть выражены на химическом языке, т. е. химическими формулами и химическою номенклатурою. *Формула*, в которой выражены (конечно условным образом) упомянутые выводы, называется *рациональною* (или *типическою*). Определить химическое строение данного соединения значит дать ему рациональную формулу, основанную на изучении реакций тела. Если мы знаем вес тела, вступающий в реакцию, т. е. вес частицы; далее, если мы знаем реакции, которыми данное тело связывается с известными уже нам телами (например, происходит из них или их образует); если из изучения реакций данного тела найдено сходство его с известными уже нам соединениями и, наконец, когда точно определены физические свойства тела — тогда, по современным понятиям, тело считается изученным. Оно найдет свое место в системе и послужит ранее или позднее для полноты представления о единстве и разнообразии химических видов и реакций.

Простейший способ определить вес частицы летучих или газообразных тел состоит в определении плотности (удельного веса) пара. Для того же самого служит изучение реакций, особенно реакций замещения, а потому скажем об разных видах реакций, каким подвергаются органические вещества, имея постоянно в виду цель, с какою заговорили мы об этом предмете. Изучение реакций и дает возможность определить вес частицы и сходство данного тела с другими, уже известными нам телами, принятыми за типические. Зная вес частицы и тип, к которому относится тело, мы, значит, знаем его строение и можем предугадать многие из его реакций.

Простейший вид реакций есть двойное (соляное) разложение. Этот вид замещения изучен особенно над солями и состоит в мене между водородом, металлами и радикалами кислот. Не должно забыть, что при всяком замещении из равного числа частиц происходит такое же число частиц, и потому, если мы не знаем веса частицы одного из входящих тел, мы узнаем его, изучивши несколько двойных соляных разложений, каким подвергается это тело.

Если это тело — кислота, то чрез такое двойное разложение ее со щелочами получится 1, 2, 3... соли, состав которых уже дает возможность определить вес частицы самой кислоты; потому что ведь соль = кислоте, в которой водород замещен металлом. Изучивши многие другие реакции тела, найдем тип,

к которому оно принадлежит, и тем предугадаем многие соединения, которые может образовать данное тело. Лучше всего объяснить это примерами.

Пример 1-й. Анализ уксусной кислоты дает эмпирическую формулу CH^2O. С окисью серебра уксусная кислота дает серебряную соль, по анализу которой состав ее есть $C^2H^3AgO^2$. Следовательно,

$$2\ (CH^2O) + AgX = C^2H^3AgO^2 + HX.$$

Следовательно, частица уксусной кислоты по крайней мере в два раза более CH^2O, т. е. $= C^2H^4O^2$. Но может быть она $= C^4H^8O^4$ или $C^6H^{12}O^6$..., и уксусносеребряная соль есть $C^4H^9Ag^2O^4$ или $C^6H^9Ag^3O^6$...? Другими словами: спрашивается, уксусная кислота есть одно- или дву- или трехосновная кислота? Многие реакции, как мы уже знаем, служат для определения степени основности кислот. Все они приводятся к тому, что уксусная кислота есть одноосновная. Упомянем хоть о том, что она дает только один ангидрид по типу $R'R'O$ и не прямо чрез отделение воды, а чрез двойное разложение уксусного хлорангидрида с уксусною солью хоть бы серебра:

$$C^2H^3ClO + C^2H^3AgO^2 = C^4H^6O^3 + AgCl.$$

А если она одноосновная, то соль ее заключает один пай металла $= C^2H^3AgO^2$, следовательно, сама кислота есть $C^2H^4O^2$. Приводим несколько реакций уксусной кислоты, чтобы видеть, что в реакции входит частица, определенная нами из двух-трех реакций:

$$C^2H^4O^2 + PCl^5 = C^2H^3ClO + POCl^3 + HCl;$$
$$C^2H^4O^2 + Cl^2 = C^2H^3ClO^2 + HCl;$$
$$C^2H^4O^2 + 3Cl^2 = C^2HCl^3O^2 + 3HCl;$$
$$C^2H^4O^2 = CH^4 + CO^2;$$
$$C^2H^4O^2 + KHO = C^2H^3KO^2 + H^2O.$$

Ни одно из этих уравнений нельзя представить в более простом виде, потому что в каждом есть хоть одно тело с нечетным числом паев и везде реагирует 1 частица кислоты. Если это так, то какова должна быть плотность пара уксусной кислоты? По формуле $\frac{P}{D} = 28.8$ вычисляем, что $D = \frac{60}{28.8} = 2.08$. Следовательно, если $C^2H^4O^2$ есть частица уксусной кислоты, то ее плотность пара должна быть $= 2.08$. Опыты показали, что около 130° плотность паров ее $= 2.9$, около 160° $= 2.5$,

около 200° = 2.25, около 240° = 2.09, при 270° = 2.038, при 300° = 2.086, при 320° = 2.083 и далее остается уже постоянною. А мы знаем, что D есть величина постоянная для газообразных тел, следовательно, до 250° уксусная кислота еще не следует законам газов, потому плотность паров тогда и различается от вычисленной. Лишь только пары стали следовать законам газов, и D стало постоянным — получилось согласие между теоретическою плотностью и плотностью, определенною практикой. Итак на основании реакций и плотности пара частица уксусной кислоты есть $C^2H^4O^2$, и она есть одноосновная кислота. Чтоб определить атомность радикала, в ней заключающегося, получим хлорангидрид ее. Хлорангидриды кислот получаются проще всего при действии на них пятихлористого фосфора

$$C^2H^4O^2 + PCl^5 = C^2H^3OCl + POCl^3 + HCl.$$

Соединение C^2H^3OCl есть действительно хлорангидрид уксусной кислоты, потому что с водою дает вновь уксусную кислоту, с уксусною солью дает ангидрид, с аммиаком дает амид. Притом его частица есть именно C^2H^3OCl. При дальнейшем действии пятихлористого фосфора может получиться другое соединение, дающее вновь уксусную кислоту:

$$C^2H^4O^2 + 2PCl^5 = C^2H^3Cl^3 + 2POCl^3 + HCl.$$

Но это не есть истинный хлорангидрид, потому что при образовании хлорангидридов из гидрата,[1] реакция параллельна реакции RHO, т. е. всегда на каждый пай кислорода выделяется и пай водорода в виде соляной кислоты. Количество же хлористого водорода, выделившееся при второй реакции, = = тому, что выделилось при первой. Другими словами: хлорангидрид есть гидрат — nHO + nCl. То самое произошло при первой реакции, при второй же реакции не выделилось соответствующего количества водорода, потому истинный хлорангидрид уксусной кислоты, образованный по типической реакции, есть C^2H^3OCl. Следовательно, радикал уксусной кислоты есть одноатомный $C^2H^3O = R^1$. Его называют ацетилом. Теперь нам ясно будет множество типических реакций уксусной кислоты, и мы предугадаем соединения, какие дает эта

[1] Если бы уксусная кислота была ангидридом, то она соединялась бы с водою.

кислота. Эти соединения будут сходны с соединениями водорода, в которых C^2H^3O замещает пай за пай H:

HH	C^2H^3OH	алдегид уксусный, или водородистый ацетил;
HCl	C^2H^3OCl	хлористый ацетил, или уксусный хлорангидрид;
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$	гидрат ацетила, или уксусная кислота, или уксусноводородная соль;
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$	окись ацетила, или уксусный ангидрид;
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O$	уксуснокалиевая, или уксуснопоташная соль, иначе называемая уксуснокислое кали, уксусный калий и пр.;
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	ацетамид и т. д.

Конечно водород как простой радикал не может сам изменяться в своем составе, но ацетил C^2H^3O может сам подвергаться дальнейшим изменениям, потому что составлен из других более простых радикалов.

До сих пор нет возможности в одной формуле выразить все реакции данного соединения. Типическая формула должна дать понятие об реакциях замещения, и чем больше таких реакций успеет выразить она, тем лучше. Многие из остальных реакций стараются выразить, раздробляя сложный радикал на части, но не должно забыть, что формула уже выражает, что радикал состоит из элементов, из которых и есть возможность разными путями приготовить данное соединение.

Пример 2-й. Возьмем теперь кислоту, которая не переходит в пары, хотя бы янтарную. Эмпирическая формула этой кислоты есть $C^2H^3O^2$. Уже из нечётности числа паев водорода можно заключить, что частица ее есть или $C^4H^6O^4$, или $C^8H^{12}O^8$... Изучив реакции, видим, что ее частица $=$ $=C^4H^6O^4$. Например:

$$C^4H^6O^4 + KHO = C^4H^5KO^4 + H^2O;$$
$$C^4H^6O^4 + 2KHO = C^4H^4K^2O^4 + 2H^2O;$$
$$C^4H^6O^4 = C^4H^4O^3 + H^2O;$$
$$C^4H^4N^2 + 2KHO + 2H^2O = C^4H^4K^2O^4 + 2NH^3;$$
$$C^4H^6O^4 + NH^3 = C^4H^9NO^4;$$
$$C^4H^6O^4 + 2PCl^5 = C^4H^4O^2Cl^2 + 2POCl^3 + 2HCl \text{ и т. д.}$$

Следовательно, это есть двуосновная кислота, и радикал ее $C^4H^4O^2$ (сукцинил) есть двуатомный.

Так:

$\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ янтарная кислота;

$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\KH\end{matrix}\right\}O^2$ кислая янтарнокалиевая соль;

$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$ средняя янтарнокалиевая соль;

$H^2O \cdot C^4H^4O^2O$ окись сукцинила, или янтарный ангидрид;
$H^2Cl^2 \cdot C^4H^4O^2Cl^2$ хлористый сукцинил, или второй янтарный хлорангидрид;
$NH^3 \cdot NC^4H^4O^2H$ янтарный имид, или сукцинимид;
$N^2H^6 \cdot N^2C^4H^4O^2H^4$ сукцинамид и т. д.

Допустив этот радикал $C^4H^4O^2$, мы, следовательно, предугадаем множество соединений, и потому-то именно и полезно и важно отыскать тип, к которому подходит данное соединение.

Пример 3-й. Анализ бутилового спирта дает эмпирическую формулу $C^4H^{10}O$. Удельный вес пара показывает, что эта формула есть частичная, потому что соответствует двум объемам. Реакции подтверждают то же самое

$$C^4H^{10}O + HCl = C^4H^9Cl + H^2O;$$
$$C^4H^{10}O + NHO^3 = C^4H^9NO^3 + H^2O;$$
$$C^4H^{10}O + H^2SO^4 = C^4H^{10}SO^4 + H^2O.$$

Из этого видим, что бутиловый спирт, подобно едкому кали, вступает в двойное соляное разложение с кислотами, а именно с одним их паем, следовательно содержит один пай сочетательного или типического водорода. Тотчас уже можно предположить, что строение его соответствует простому типу воды:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \cdot\ \cdot \left.\begin{matrix}C^4H^9\\H\end{matrix}\right\}O;$$
$$HCl\ .\ .\ C^4H^9Cl.$$

Следовательно, C^4H^9 есть одноатомный радикал — бутил. Если это все так, то мы угадаем многие соединения, которые происходят из бутилового спирта. Именно из типа воды:

$\left.\begin{matrix}C^4H^9\\H\end{matrix}\right\}O$ бутиловый спирт или гидрат бутила;

$\left.\begin{matrix}C^4H^9\\C^4H^9\end{matrix}\right\}O$ бутиловый эфир или бутиловый ангидрид;

$\left.\begin{matrix}C^4H^9\\K\end{matrix}\right\}O$ бутиловый калий;

$\left.\begin{matrix}C^4H^9\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$ уксусный бутил.

И действительно, эти соединения легко образуются из бутилового спирта и могут вновь давать его. Из водородного и аммиачного типов мы можем ожидать:

$\left.\begin{matrix}C^4H^9\\H\end{matrix}\right\}$ водородистый бутил; $\left.\begin{matrix}C^4H^9\\C^4H^9\end{matrix}\right\}$ дибутил и т. д.

$N\left\{\begin{matrix}C^4H^9\\H\\H\end{matrix}\right.$ бутиламин; $N\left\{\begin{matrix}C^4H^9\\C^4H^9\\H\end{matrix}\right.$ двубутиламин; $N\left\{\begin{matrix}C^4H^9\\C^4H^9\\C^4H^9\end{matrix}\right.$ трибутиламин.

Несколько таких соединений уже известны.

Пример 4-й. Анализ гаультерового летучего масла дает формулу $C^8H^8O^3$. Плотность пара (5.42) показывает, что эта формула есть двуобъемная. Это масло имеет свойства слабой кислоты, образует ряд солей, подобных $C^8H^7KO^3$, и только один ряд. Можно бы предположить, что это есть тело типа воды, заключающее одноосновный радикал $C^8H^7O^2$, но простые типические реакции не подтверждают этого: при нагревании с едким кали выделяется метиловый спирт, и образуется салициловый калий:

$$C^8H^8O^3 + KHO = C^7H^5KO^3 + CH^4O.$$

С пятихлористым фосфором опять образуются соединения, соответствующие салициловой кислоте и метиловому спирту:

$$C^8H^8O^3 + PCl^5 = C^7H^5O^2Cl + CH^3Cl + POCl^3.$$

Из этих реакций мы заключаем, что в гаультеровой кислоте есть один пай водорода сочетательного, есть радикал метилового спирта — метил CH^3 и есть радикал салициловой кислоты, который при изучении этой кислоты оказывается двуатомным $= C^7H^4O$. А потому должно предполагать, что гаультеровое масло образовано по удвоенному типу воды:

$$\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 \qquad \left.\begin{matrix}C^7H^4O\\H(CH^3)\end{matrix}\right\}O^2.$$

Тогда все исчисленные реакции объясняются очень просто. Предполагая это строение гаультеровой кислоты, мы можем произвести ее из салицилового и метилового спиртов.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^4O\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^7H^4O\\H(CH^3)\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

И в самом деле она образуется этим путем. Следовательно, строение ее подобно строению кислой сернокалиевой соли.

$$\left.\begin{matrix}(SO^2)''\\H(K)'\end{matrix}\right\}O^2 \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix}(C^7H^4O)''\\H(CH^3)'\end{matrix}\right\}O^2.$$ [1]

Разумеется, когда тело не вступает в типические реакции, тогда мы и не можем судить о строении его. Если же тело вступает в одну, две типические реакции, то все-таки этого недостаточно, чтобы предугадать все типические реакции тела.

Пример 5-й. Возьмем для примера тело очень сложное, как виноградный сахар. Лишенный своей кристаллизационной воды, он имеет состав CH^2O. Он не переходит в пары; реагируя с едким кали, пятихлористым фосфором и др. сильными реактивами, он дает продукты, не стоящие в типическом отношении к нему и не дающие при известных условиях вновь легко и тот же сахар. Каков же вес его частицы? Из всех его реакций самая чистая есть распадение на спирт и углекислый газ при действии дрожжей. Реакция идет таким образом:

$$3CH^2O = C^2H^6O + CO^2.$$

Из этого заключаем, что в реакцию входит по крайней мере $C^3H^6O^3$. Сверх того известно соединение того же сахара с окисью свинца. Отняв кристаллизационную воду, состав этого соединения есть $C^6H^9Pb^3O^6$. Из этого можно думать, что частица сахара есть $C^6H^{12}O^6$. С хлористым натрием получено соединение $C^{12}H^{24}O^{12}NaCl$, оттого можно полагать, что частица $= C^{12}H^{24}O^{12}$. Так бы и осталось это дело нерешенным, если бы Бертело́ не удалось получить сочетаний этого сахара с кислотами. Из них видно, что частица сахара есть $C^6H^{12}O^6$, потому что 1 частица его вступает последовательно в реакции с 1, 2, 3, 4, 5 и 6 частицами кислот, образуя среднее тело

[1] [У Менделеева O^3 — явная опечатка. Все последующие замеченные опечатки исправлены и в примечаниях не отмечаются. *Прим. ред.*]

и 1, 2, 3, 4, 5 или 6 частиц воды. Из этого сверх того можно заключить, что в сахаре 6 паев сочетательного водорода, а потому можно полагать, что его строение есть

$$\left.\begin{matrix} C^6H^6 \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^6.$$

Но нельзя быть уверенным в этом, пока не будет известно несколько соединений, соответствующих шестиатомному радикалу C^6H^6. Следует из этого прямое заключение: строение тел определяется из его реакций, и верно предугадывать реакции (основываясь на теории типов) можно, только зная уже несколько типических реакций.

Пример 6-й. Анализ синей краски, индиго, дает состав C^8H^5NO. Удельный вес пара не известен. Индиго не подвергается типическим реакциям водного типа, ни реакциям амидов, имидов и тому подобных тел, известных нам из аммиачного типа. Строение его потому мы и не знаем и не можем предугадывать его реакций. Все же известные реакции дают право думать, что формула C^8H^5NO есть формула частицы. Действительно, с окисляющими веществами индиго дает $C^8H^5NO^2$ (исатин), а с раскисляющими C^8H^7NO (белое индиго), с едким кали дает, между прочим, анилин C^6H^7N и углекислоту $2CO^2$ и т. д. Следовательно, всегда реагирует C^8. Хотя нам не известно строение индиго, но из реакций его мы знаем, что он содержит радикал, близкий к радикалу салициловой кислоты: потому что многие продукты, образующиеся из индиго, происходят и из салициловой кислоты.

Пример 7-й. Анализ хинина дает его формулу $C^{10}H^{12}NO$. Плотность пара не известна. Изучение реакций приводит к формуле $C^{20}H^{24}N^2O^2$ и показывает, что это тело соединяется прямо с кислотами, как аммиак, например, с соляною кислотою $C^{20}H^{24}N^2O^2HCl$, с серною $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4$, с азотною $(C^{20}H^{24}N^2O^2)HNO^3$ и т. д. Кроме того известно, что хинин прямо соединяется с иодистым этилом C^2H^5J: $(C^{20}H^{24}N^2O^2)C^2H^5J$. Это соединение по своим реакциям весьма сходно с соединением $N(C^2H^5)^4J$, получающимся из триэтиламина $N(C^2H^5)^3$ и иодистого этила; потому можно полагать, что хинин сходен с триэтиламином, который уже не заключает типического водорода. Но каковы радикалы хинина — нам не известно, потому что не известны двойные разложения, в которые входил бы хинин.

Из приведенных примеров уже отчасти видно, в чем должно состоять изучение реакций и какие выводы оно может дать.

Строение тела и сходство с известными минеральными соединениями, очевидно, определяется только из простых реакций, сходных с реакциями минеральных тел, с реакциями, в которых участвуют только цельные радикалы.

Эти реакции суть или *двойные разложения*, подобные реакциям солей, кислот, оснований, аммиака, воды, хлористого водорода, или *соединения*, которые происходят также и между телами типическими (например, образование воды из водорода и кислорода, образование нашатыря из аммиака и хлористого водорода), или, наконец, они подобны *разложениям* типических тел. Но кроме этих общих реакций, известных уже и в минеральной химии, есть несколько особых видов реакций, которые долгое время считались принадлежностью одних органических соединений. В настоящее время можно полагать, что все эти особенные реакции зависят только от того, что органические соединения более сложны, чем неорганические, и заключают углерод, которого индивидуальные особенности довольно резко отделяют его от металлов и металлоидов, исследованных в настоящее время. Другими словами — должно надеяться, что со временем все реакции углеродистых соединений объяснятся параллелизмом с реакциями неорганических тел, и удастся получить все органические соединения путями, которыми получаются и минеральные соединения. Но в настоящее время этого еще не достигли, хотя путь к тому и указан. Оттого в органической химии нельзя еще всегда следовать синтетическому пути, и нужно признать, кроме типических реакций, еще некоторые другие. Опишем некоторые виды этих реакций.

§ 6. Одна из наиболее известных реакций, свойственных органическим веществам, есть так называемое *металептическое* замещение. Это есть замещение радикального водорода хлором, бромом, иодом, радикалом азотной кислоты и др. одноатомными неметаллическими (большею частью кислотными) радикалами.[1] Металепсия открыта и уяснена главнейшим образом работами Лора́на и Дюма́. Особенность металептического замещения состоит в том, что продукт замещения обыкновенно имеет все почти химические свойства первоначально взятого соединения. Заместивши водород кислоты хлором, не изменим ни ее основности, ни ее типических реакций. Чаще всего металепсия состоит в замещении водорода хлором и другими

[1] Вероятно металептическое замещение может быть произведено и многоатомными радикалами (O, S, As), но эти случаи замещения еще не обобщены до сих пор.

галоидами. Общий способ получения этих продуктов металепсии состоит в действии хлора или брома (иод так реагирует редко) на органическое вещество: тогда часть Cl и Br дает с водородом HCl и HBr, а другая часть Cl и Br становится на место водорода:

$$\underset{\text{Частица органического вещества}}{AH^m} + \underset{m\text{ частиц хлора}}{mCl^2} = \underset{\text{Продукт металепсии, одна частица}}{ACl^m} + \underset{m\text{ частиц хлористого водорода}}{mHCl}.$$

Хлорные и бромные продукты металепсии при нагревании с KJ часто дают иодный продукт металепсии, потому что образуется KCl, а J становится на место Cl. Действие света и нагревание помогают реакции хлора на органические вещества, что зависит, конечно, от того, что эти условия помогают реакции хлора с водородом. Подмесь иода также помогает реакции хлора на органические соединения. Чтобы ближе видеть особенности металептического замещения, возьмем несколько примеров. Для примера изберем сперва кислоты, как соединения, наиболее близкие к неорганическим по ясности своих типических реакций.

Уксусная кислота при действии хлора (особенно под влиянием солнечных лучей) дает хлористый водород и продукты хлорного металептического замещения:

$$C^2H^4O^2 + Cl^2 = C^2H^3ClO^2 + HCl$$
$$C^2H^4O^2 + 3Cl^2 = C^2HCl^3O^2 + 3HCl.$$

Последний пай водорода не замещается этим путем. Этот пай и есть именно пай водорода металлического, или сочетательного. Реакции металептического замещения идут только на счет водорода радикального, который потому и назван водородом металептическим. Мы знаем уже, что уксусная кислота есть одноосновная и что радикал ее содержит 3 пая водорода, потому и продукт металептического замещения заключает в себе не более 3 паев хлора. Первый продукт называют хлороуксусною кислотою, второй — трихлороуксусною кислотою. Обе они суть кислоты одноосновные, как сама уксусная, обе дают ряд типических реакций и ряд соединений, соответствующих уксусным. Потому строение их подобно строению самой уксусной кислоты:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O, \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^2ClO \\ H \end{matrix}\right\} O \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix} C^2Cl^3O \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Хлор этих кислот при обыкновенных условиях нельзя открыть, как открывают хлор в металлических соединениях или в хлорангидридах кислот. Другими словами, растворы обеих кислот не реагируют с серебряными солями при простом смешении. Но при других условиях, именно при нагревании, хлор обеих кислот можно заставить реагировать с металлами. Так из хлороуксусного калия можно получить хлористый калий:

$$C^2H^2ClKO^2 = KCl + C^2H^2O^2.$$

Последнее соединение называется гликолидом. Соединяясь с водою, он дает гликолевую кислоту $C^2H^4O^3$. Следовательно, выделивши хлор с металлом, хлороуксусная кислота дает новые продукты, не связываемые простыми типическими реакциями с уксусною кислотою. Оно и понятно, потому что типические реакции происходят между цельными радикалами, и, выделивши из радикала хлор, мы, значит, разрушили радикал. Вся сущность различия металептического замещения от обыкновенных замещений, происходящих на счет водорода металлического, очевидна из того, что в недавнее время Шютценбергеру удалось заменить в уксусной кислоте металлический водород хлором. Он получил тело $C^2H^3ClO^2$, по составу (метамерное; §1) одинаковое с хлороуксусною кислотою. Но свойства их различны. Первое тело есть среднее, не имеет металлического водорода, а второе есть кислота. Первое легко разлагается водою на уксусную и хлорноватистую кислоты, тогда как хлороуксусная кислота без разложения растворяется в воде. Из этого можно заключить, что в первом случае замещен металлический водород, а во втором радикальный. Потому строение обоих метамерных тел можно выразить рациональными формулами:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\}O \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix} C^2H^2ClO \\ H \end{matrix}\right\}O.$$

Первое соединение есть ангидрид уксусной и хлорноватистой кислот. Соли последней, как известно, имеют состав ClMO. Следовательно сама кислота есть:

$$\left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\}O.$$

Мы уже знаем из введения, что ангидриды, соответствующие одноатомным радикалам, образуются из двух частиц, заключа-

ющих эти радикалы. Так уксусный ангидрид образуется при действии хлористого ацетила на уксусный калий:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + C^2H^3OCl = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + KCl.$$

Взявши вместо хлористого ацетила другое хлористое соединение одноатомного радикала, мы получим подобную же реакцию; только тогда произойдет смешанный ангидрид:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + RCl = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\R\end{matrix}\right\}O + KCl.$$

Хлор Cl и есть радикал хлорноватистой кислоты,[1] потому тело, полученное Шютценбергом, можно считать за смешанный ангидрид, именно хлорноватистоуксусный, или окись ацетила и хлора, подобно тому, как существуют окиси ацетила и этила, ацетила и бензоила и многие другие. Это утверждается тем, что хлорноватистоуксусный ангидрид, подобно всем другим ангидридам кислот, легко реагирует с водою и дает две кислоты.

При действии хлора, брома и азотной кислоты на нафталин получены, между прочим, следующие соединения:

нафталин . . . . . $C^{10}H^8$;
хлоронафталин . . . . . $C^{10}H^7Cl$;
бромонафталин . . . . . $C^{10}H^7Br$;
двухлоронафталин . . . . . $C^{10}H^6Cl^2$;
трихлоронафталин . . . . . $C^{10}H^5Cl^3$;
четырехлоронафталин . . . . $C^{10}H^4Cl^4$;
двубромодвухлоронафталин . $C^{10}H^4Cl^2Br^2$;
шестихлоронафталин . . . . . $C^{10}H^2Cl^6$;
восьмихлоронафталин . . . . $C^{10}Cl^8$;
нитронафталин . . . . . $C^{10}H^7(NO^2)$;
двунитронафталин . . . . . $C^{10}H^6(NO^2)^2$;
тринитронафталин . . . . . $C^{10}H^5(NO^2)^3$.

---

[1] По современной номенклатуре весьма легко смешать тело с радикалом. Тело для нас есть нечто делимое (частица), радикал есть неделимое, целое (атом). Это последнее понятие есть теоретическое представление. Радикал есть остаток, как говорено было об этом во введении. Слово „хлор" употребляют и для обозначения хлорного газа Cl^2, т. е. тела, и для обозначения радикала Cl.

Все эти соединения сходны с нафталином и, как он, суть тела летучие, легко кристаллизующиеся призмами или пластинками ромбической системы, все более или менее растворимы в эфире, все нерастворимы в воде. Это суть продукты металептического замещения нафталина. Подобно самому нафталину, многие из них соединяются с Cl^2 или с Cl^4.

По своим реакциям особенно интересны продукты металептического замещения радикалом азотной кислоты. Они образуются из органических веществ при действии на них азотною кислотою или обыкновенною, или дымящеюся, или смешанною с серною. Общая формула реакции есть:

$$AH^m + mHNO^3 = A(NO^2)^m + mH^2O.$$

Такие продукты называются *нитропродуктами* замещения, например нитробензин $C^6H^5(NO^2)$ и двунитробензин $C^6H^4(NO^2)^2$ происходят из бензина C^6H^6. Зинин показал, что при действии восстановляющих веществ нитропродукты дают тела аммиачного типа, подобно тому, как сама азотная кислота дает в этих случаях аммиак. Для такого восстановления можно употреблять сернистый водород или сернистоводородный сернистый аммоний (при этом выделяется сера, а водород идет на восстановление) или смешивать тело с кислотой и железом или цинком (отделяющийся водород и действует раскисляющим образом) и т. п. Общий вид этой реакции есть следующий:

$$A(NO^2) + 3H^2 = ANH^2 + 2H^2O.$$

Словом, вместо тела, содержащего NO^2, получается тело, содержащее NH^2. Так из нитробензина $C^6H^5NO^2$ получается анилин C^6H^7N, из двунитробензина $C^6H^4(NO^2)^2$ получается сперва нитроанилин $C^6H^6(NO^2)N$, потом азофениламин $C^6H^8N^2$; из нитробензойной кислоты $C^7H^5(NO^2)O^2$ получается оксибензаминовая кислота $C^7H^7NO^2$.

В большинстве случаев реакции продуктов металептического замещения сходны с реакциями первоначально взятых соединений. Это относится не только до сочетаний (замещений), но и до соединений и разложений. Это свойство металептических продуктов выражается обыкновенно в такой формуле: при металептическом замещении химическое отправление соединений и свойства радикалов не изменяются. Это относится, впрочем, не ко всем случаям металепсии. Так как радикалы, замещающие в этом случае водород (Cl, Br, NO^2), суть радикалы, образующие кислоты, то характер радикалов с замеще-

нием более и более приближается к характеру радикалов кислот. Так, например, анилин NC^6H^7 есть тело аммиачного типа, с радикалом C^6H^5. Анилин имеет все свойства аммиака: с водой дает щелочную жидкость, соединяется с кислотами и т. д. Продукты его замещения: хлороанилин NC^6H^6Cl и двухлороанилин $NC^6H^5Cl^2$, имеют уже менее сильные щелочные свойства, а трихлороанилин $NC^6H^4Cl^3$ уже вовсе не соединяется с кислотами. Фенол C^6H^6O имеет слабые свойства кислоты, а тринитрофенол $C^6H^3(NO^2)^3O$ есть кислота (пикриновая), с ясными уже свойствами кислот, так же как и двунитрофенол $C^6H^4(NO^2)^2O$.

Итак продукты металепсии можно рассматривать, как продукты замещения в радикале 1, 2... паев водорода хлором, бромом...

В последнее время открыты многочисленные реакции, в которых металептический хлор, бром... реагируют, как и всегда, выделяясь в виде металлических соединений, образуя чрез то новые продукты. Это происходит в большинстве случаев только при нагревании. Эти реакции показали, что металептический хлор, подобно хлору хлорангидридов, можно заместить остатком воды и получить гидрат. Подобно тому как из хлористого ацетила (уксусного хлорангидрида) C^2H^3OCl происходит уксусная кислота $C^2H^3O(HO)$, так из хлороуксусной кислоты $C^2H^2ClO(HO)$ образуется гликолевая кислота $C^2H^2O(HO)^2$.

§ 7. Продукты металептического замещения во многом сходны с продуктами изоморфного замещения, потому что вследствие обоих, с изменением состава, свойства мало изменяются. В этом отношении с обоими из них сходна *гомология*. Гомологи также имеют одинаковое химическое отправление, вступают в одинаковые типические реакции, и продукты этих реакций суть тоже гомологи. При этом сходстве в свойствах, гомологи имеют различие в составе на CH^2 или на $n \times CH^2$. Гомологи открыты Шилем. Жерар[1] развил понятие о них

[1] Важнейшими трудами Жерара, из которых можно познакомиться с его взглядами и работами, должно считать: Précis de Chimie Organique par Charles Gerhardt. Paris, два тома, 1844 и 1845; Introduction à l'étude de chimie par système unitaire. Paris, 1848. Это изложение системы Жерара переведено Аверкиевым и Алексеевым на русский язык. (Введение к изучению химии по унитарной системе). Особый род журнала (статьи из журнала Quesneville) под названием: Comptes rendus des travaux de chimie par Laurent et Gerhardt содержит ряд критических, теоретических и описательных статей Лорана и Жерара. Важнейшее же и самое капитальное творение Жерара есть его органическая химия (Traité de Chimie organique) в четырех томах. Последние главы 4-го тома изданы были уже после смерти автора, в 1856 г.

и применил его к системе и изучению органических соединений. Чтобы дать понятие о гомологах, приведем пример:

Кислоты: муравьиная . . . . $C^2H^2O^2$;
уксусная . . . . . $C^2H^4O^2$;
пропионовая . . . . $C^3H^6O^2$;
масляная . . . . . $C^4H^8O^2$;
валериановая . . . $C^5H^{10}O^2$

и т. д. суть гомологи. Все они одноосновны, летучи, все при нагревании с избытком щелочей дают углекислую щелочь и гомологические между собою продукты:

$CHNaO^2 + NaHO = Na^2CO^3 + H^2$ водород;
$C^2H^3NaO^2 + NaHO = Na^2CO^3 + CH^4$ водородистый метил;
$C^3H^5NaO^2 + NaHO = Na^2CO^3 + C^2H^6$ водородистый этил;
$C^4H^7NaO^2 + NaHO = Na^2CO^3 + C^3H^8$ водородистый пропил.

Продукты их типических реакций отличаются таким сходством, что строение всех гомологов должно считать одинаковым. Все различие состава зависит, значит, от различия в составе радикалов. Состав как исчисленных, так и всяких гомологов можно выразить общею формулою. Положим, что дан порядок гомологов, и один из них имеет состав

$$C^nH^{2n\pm b}A^a$$

(при H стоит четное число паев $2(n \pm b)$ по закону четных паев). Мы уже говорили, что гомологи отличаются по составу на CH^2 или на CH^2, взятое несколько раз. Следовательно: 1) для данного порядка гомологов число паев кислорода и других радикалов A^a остается постоянным; 2) для данного порядка величина b и знак пред нею (+ или —) остаются также постоянными; 3) изменяется только n. Изменяя n, получим все члены порядка гомологов. Так для гомологов муравьиной кислоты CH^2O^2 постоянные величины $A^a = O^2$, тогда как $b = 0$, следовательно общая формула, выражающая состав всех ее гомологов, есть:

$$C^nH^{2n}O^2.$$

Сделавши $n = 1$, получим CH^2O^2;
$n = 2$, „ $C^2H^4O^2$;
$n = 3$, „ $C^3H^6O^2$

и т. д.

Если гомологи имеют сочетательный водород, как, например, кислоты, то низший возможный гомолог данного порядка должен содержать этот сочетательный водород, иначе химические реакции этого гомолога не будут одинаковы с реакциями других гомологов. Так гомологи двуосновных кислот содержат по крайней мере 2 пая водорода, и низший гомолог должен содержать по крайней мере 2 пая водорода. Так низший гомолог двуосновной янтарной кислоты $C^4H^6O^4$ есть щавелевая кислота $C^2H^2O^4$. Общая формула этого порядка есть $C^nH^{2n-2}O^4$, для него $A^a=O^4$ и $b=-1$. Низшие гомологи с одним паем углерода возможны только для тех порядков, где $b=0$ или положительной величине, и число сочетательного водорода не более $2+2b$ (потому что $n=1$). Так в порядке щавелевой кислоты невозможен гомолог с одним паем углерода, потому что $b=-1$. Понятие о гомологах имеет весьма большое значение для изучения органических соединений, потому что гомологи представляют сходство в реакциях и известное отношение в физических свойствах, как о том будет говорено в этой же главе, и потому их легко приводить в систему. Дать описание одного члена гомологического порядка, описать производные от него соединения — значит дать общий очерк для множества гомологов и их производных, дать систему для огромного ряда тел. Не должно впрочем забывать, что кроме общих свойств существуют особенности, свойственные отдельным членам гомологического порядка. Это подобно тому видоизменению типических реакций, которое зависит от состава сложных радикалов (как о том мы говорили во введении) и сходно с теми случаями металепсии, когда продукт не имеет некоторых реакций первоначального соединения, о чем сказано в конце прошлого параграфа. Особенности эти ясно проявляются в различии самых низших и высших гомологов. Низшие гомологи по преимуществу интересны для науки, потому что в них ясно выражаются характеристические и типические реакции целого порядка. Они суть простейшие соединения каждого порядка. Самые высшие гомологи уже по одной своей сложности представляют менее ясные реакции, обыкновенно легко распадаются и потому трудно изучаемы. В указанном порядке гомологов муравьиной кислоты высшие гомологи, как стеариновая кислота $C^{18}H^{36}O^2$, имеют, например, весьма слабые кислые свойства, отчасти распадаются при перегонке, при действии многих реактивов и т. п. Но и эти особенности гомологов часто можно не только обобщить, но и предсказать, потому что *изменение в свойствах членов гомологического порядка идет обыкновенно последовательно*

с увеличением количества углерода и, следовательно, с увеличением веса частицы. Во многих случаях гомологи получаются единовременно при одинаковых условиях. Так при брожении сахаров получаются многие гомологи этилового спирта, при окислении жиров — многие гомологи щавелевого ряда. При сухой перегонке каменного угля получаются гомологи бензина C^6H^6, и т. д. В некоторых случаях удается высшие гомологи превращать в низшие и обратно, но еще нет общих способов, служащих для этого.

Есть поводы изъяснять взаимное отношение гомологов (металептическим) замещением водорода *в их радикале* одноосновным радикалом спиртов, например метилом CH^3.[1] Отношение в составе гомологов точно выражается этим предположением $CH^3 — H = CH^2$. При этом замещении, как и при других металептических замещениях, свойства продукта близки свойствам первоначального соединения. Параллелизм обоих замещений виден и из того, что в кислоте возможно заместить сочетательный водород метилом или хлором — получится среднее тело:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O; \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\} O; \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ CH^3 \end{matrix}\right\} O.$$

Уксусная кислота — Хлорноуксусный ангидрид — Уксусный метил

Заменивши же водород радикала, получим кислоту, изомерную среднему продукту:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O; \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^2ClO \\ H \end{matrix}\right\} O; \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^2(CH^3)O \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Уксусная кислота — Хлороуксусная кислота — Пропионовая кислота

Конечно до сих пор не удалось прямым путем получить металептического замещения метилом; но должно заметить,

[1] В этом отношении весьма интересно исследовать действие металлоорганических соединений (см. главу 8-ю) на продукты металепсии, например цинкметила $Zn(CH^3)$ на какой-либо средний (не кислый, ибо тогда отделится CH^4 и получится цинковая соль кислоты) продукт металепсии C^nH^mClX, соответствующий соединению $C^nH^{m+1}X$. Если произойдет реакция, то должен получиться, повидимому, гомолог $C^nH^m(CH^3)X$. Либен и Байер в 1862 г. действовали цинкэтилом на хлороэфир $(C^2H^4Cl)^2O$, и в запаянной трубке получили продукт $(C^2H^4C^2H^5)^2O$; но избранный ими путь нехорош, потому что продукты, соответствующие простым эфирам, трудно реагируют. Лучше было бы испытать реакцию цинкэтила и цинкметила на продукты металепсии сложных эфиров.

что сочетательное замещение водорода хлором в уксусной кислоте стало тоже известно только в 1861 году.

Вот всяком случае открытие и обобщение гомологии дало твердую опору системе и помогло обобщению реакций. Понятие о гомологах есть одно из точнейших понятий, выработанных в органической химии.

§ 8. Из ряда характеристических реакций, которым подвергаются органические соединения, особенного внимания заслуживают реакции *окисления*, потому что продукты окисления обыкновенно имеют или другие типические реакции или другую основность, словом, другой химический характер. Не говоря о тех глубоких окислениях, при которых выделяется углерод (обыкновенно в виде углекислоты или щавелевой кислоты) или тело совершенно распадается на неорганические простые соединения, будем рассматривать только те случаи окисления, при которых количество углерода в продукте окисления осталось то же самое, какое заключалось в окисляемом веществе. Эти случаи можно разделить на два главные вида:

1) Когда к частице тела присовокупляется пай кислорода и чрез то образуется частица продукта. Это присоединение совершенно подобно образованию воды из водорода. При окислении водорода H^2 в воду H^2O, 2 объема водорода + 1 объем кислорода дают 2 объема воды. Точно такие же отношения весьма обыкновенны в ряду органических соединений. Так особый ряд органических тел, носящий название алдегидов, окисляясь, дает кислоты. Уксусный алдегид C^2H^4O превращается в уксусную кислоту $C^2H^4O^2$, бензойный C^7H^6O в бензойную $C^7H^6O^2$, салициловый алдегид $C^7H^6O^2$ в салициловую кислоту $C^7H^6O^3$, глиоксаль $C^2H^2O^2$ сперва в глиоксалевую $C^2H^2O^3$, а потом в щавелевую $C^2H^2O^4$ и т. д. Это окисление идет или просто в прикосновении с воздухом, или при действии озонированного воздуха, или в прикосновении с кислородом и губчатою платиною, или от азотной и хромовой кислот, или от действия марганцовокалиевой соли, от прикосновения с водою и хлором и т. д., совершенно как окисление неорганических соединений. Указанное окисление алдегидов и некоторые другие их реакции дали повод считать их принадлежащими типу водорода. Подобное прямое присоединение кислорода есть, впрочем, довольно редкий случай между окислениями органических тел. Обыкновенно оно происходит только от присутствия минеральных элементов. Так цианистый калий KCN превращается в циановокалиевую соль KCNO, цинкэтил $Zn^2(C^2H^5)^2$ в окись его $Zn^2(C^2H^5)^2O^2$. Судя по составу органических соединений, их можно представить продуктами окисле-

ния углеродистых водородов. Так, например, этилен C^2H^4 можно было бы рассматривать как первоначальное тело, чрез окисление которого произошли алдегид C^2H^4O и уксусная кислота $C^2H^4O^2$; водородистый пропил C^3H^8 телом, дающим пропиловый спирт C^3H^8O, пропиленовый гликоль $C^3H^8O^2$, глицерин $C^3H^8O^3$ и т. д. Прямые переходы в подобные продукты окисления, как мы уже сказали, очень редки. Но их возможно иногда получить косвенным путем. Так, например, замещая в бензоене C^7H^8 водород хлором C^7H^7Cl и действуя на это соединение металлическими солями, получим соединение радикала C^7H^7 и между другими бензойный спирт C^7H^8O, который по составу есть продукт окисления бензоена C^7H^8. Прямая связь дает здесь некоторое право считать C^7H^8O продуктом окисления C^7H^8. В других же случаях, где эта связь еще не известна, должно быть весьма осторожным при подобных соображениях. Вот примеры, подтверждающие это. Кроме бензойного спирта, составу C^7H^8O соответствует тело, называемое крезолем: его тоже можно считать продуктом прямого окисления C^7H^8. Многие углеводороды, как этилен, хотя и не соединяются прямо с кислородом, но соединяются с HCl, с Br^2 и др., и они дают часто производные тела изомерные, а не тождественные с телами, которые можно было бы по составу считать прямо происходящими из данного углеродистого водорода чрез окисление. Так из этилена получили косвенным путем окись этилена C^2H^4O, изомерную, но не тождественную с C^2H^4O алдегидом. Это различие иногда видно и по способу происхождения, потому что кажущаяся реакция прямого окисления часто распадается на две, три и более отдельных реакций. Существование множества изомерных соединений заставляет быть весьма осторожным при всех соображениях, основанных только на сходстве состава. Оттого в настоящее время невозможно основать систему органических соединений на окислении, как это делается в неорганической химии.

2) Второй вид окисления, встречающийся гораздо чаще, состоит в выделении водорода, именно кислород окисляющего вещества отнимает первоначально два, потом иногда еще два и т. п. пая водорода от органического вещества и образует воду. Так борнейская камфора $C^{10}H^{18}O$ превращается в обыкновенную камфору $C^{10}H^{16}O$, гидрохинон $C^6H^6O^2$ в хинон $C^6H^4O^2$, бензоин $C^{14}H^{12}O^2$ в бензил $C^{14}H^{10}O^2$, спирт C^2H^6O в алдегид C^2H^4O, бензойный спирт C^7H^8O в бензойный алдегид и т. д. Особенно характерна эта реакция для того класса органических соединений, который назвали спиртами или алкоолями. Спирты $C^nH^{2m}O^a$ при действии окисляющих веществ образуют

сперва алдегиды чрез отнятие водорода, потом алдегиды, окисляясь, дают кислоты чрез соединение с кислородом. При сравнении продуктов окисления спиртов весьма легко заметить, что количество водорода, выделяемого чрез окисление, *обыкновенно* в два раза более количества сочетательного водорода. Так в одноатомных спиртах один пай сочетательного водорода; оттого образуется из них только один алдегид, состав которого = составу спирта — H^2. Двуатомные алкооли способны давать два алдегида. Первый = алкооль — H^2, второй = алкоголь — $2H^2$ и т. д. Количество кислорода, присоединяющегося к алдегиду при окислении = одному паю, когда алдегид произошел чрез окисление H^2. В тех же случаях, когда алдегид произошел чрез выделение $2H^2$, могут образоваться две кислоты, чрез прибавление одного или двух паев кислорода. Весьма часто оба вида окисления идут единовременно и получается кислота, состав которой = составу спирта — $nH^2 + nO$.[1] Так из бензойного спирта C^7H^8O получается бензойная кислота $C^7H^6O^2$, из гликоля $C^2H^6O^2$ щавелевая $C^2H^2O^4$. Этот род реакции идет не только при действии обыкновенных окисляющих веществ, но и при нагревании алкоолей со щелочами, особенно при прокаливании с натристою известью (Natronkalk, т. е. со смесью извести и едкого натра). Получается, конечно, соль соответствующей кислоты, и отделяется водород. Например:

$$\underset{\text{Спирт}}{C^2H^6O} + KHO = \underset{\substack{\text{Уксуснокали-}\\\text{евая соль}}}{C^2H^3KO^2} + 2H^2.$$

Так как кислород есть радикал двуатомный, то реакцию образования кислот из спиртов можно рассматривать как особый вид замещения (подобного металептическому) двух паев водорода одним паем кислорода:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O \text{ дает } \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O;$$

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 \text{ дает } \underset{\text{Гликоль}}{\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} \text{ и } \underset{\substack{\text{Гликолевая}\\\text{кислота}}}{\left.\begin{matrix}C^2O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}.$$

Щавелевая кислота

Против этого воззрения должно заметить: 1) что кислоты суть всегда вторичные продукты, что сперва образуется алде-

[1] В других случаях подобное окисление иногда идет и дальше. Так бензоен C^7H^8 образует бензойную кислоту $C^7H^6O^2$, масляная кислота $C^4H^8O^2$ — янтарную $C^4H^6O^4$, этиловый спирт C^2H^6O дает $C^2H^2O^2$, $C^2H^4O^2$ и т. д.

гид, а из алдегида кислота, тогда как все другие виды замещений происходят непосредственно, 2) что тогда непонятно было бы, отчего же замещение это не идет дальше, отчего количество прибавляемого кислорода и отнимаемого водорода зависит от атомности спиртов, притом 3) химический характер алкоолей и кислот весьма различен, а продукты замещения в радикалах отличаются сходством химического характера. По этим причинам обыкновенно считают реакцию образования кислот (из спиртов) и все случаи замещения между H^2 и O случаями, отличными от случаев металептического замещения. Должно думать, что причина различия заключается в том, что при истинно металептическом замещении, например хлором, замещают равные объемы равными $Cl^n = H^n$, а при действии кислорода водород замещается вдвое меньшим объемом: вместо H^n замещают $O^{\frac{n}{2}}$.

Оба вышеуказанные рода окислений бывают прямые или косвенные. Прямое окисление есть результат непосредственного действия окисляющего вещества. Косвенные продукты окисления получаются чрез целый ряд превращений. Так болотный газ CH^4 прямо не окисляется (а только горит, разрушается); косвенным же путем может быть окислен в метиловый спирт CH^4O. Для этого болотный газ превращают в продукт металепсии CH^3Cl, а потом в этом продукте замещают хлор водяным остатком HO, получают $CH^3(HO) = C(H^4O)$, для чего употребляют также несколько реакций.

Итак мы видели две формы окисления без выделения углерода. В большинстве же случаев окисление органических веществ идет с выделением углерода, т. е. часть углерода выделяется, образуя углекислый газ, щавелевую кислоту и т. д. Обыкновенно этот вид окисления сопровождается и двумя предыдущими. Так хинная кислота $C^7H^{12}O^7$, окисляясь, дает хинон $C^6H^4O^2$, выделяя углерод в виде углекислоты и водород в виде воды. Так цимен $C^{10}H^{14}$ образует щавелевую и толуиновую кислоты:

$$C^{10}H^{14} + 4O^2 = C^2H^2O^4 + C^8H^8O^2 + 2H^2O.$$

На этом начале основано превращение высших гомологов в низшие чрез окисление и получение тем же путем многих продуктов из столь сложных органических соединений, каковы белковые. Подобные реакции не могут быть обобщены, потому что до сих пор нет возможности удержать окисление на извест-

ной его степени и потому количество веществ, получающихся этим путем, часто составляет ничтожную долю взятого вещества.

§ 9. *Восстановление* как реакция, противоположная окислению, состоит очевидно или в отнятии кислорода, или в прибавлении водорода, или в замещении кислорода водородом, или в увеличении количества углерода. Восстановляющими средствами служат обыкновенно следующие вещества: 1) Сернистый водород или сернистый аммоний, которые способны разлагаться, отдавая водород многим веществам и выделяя серу обыкновенно в виде нерастворимой серы. 2) Смесь кислот соляной, уксусной и т. п. с цинком и железом, т. е. водород в момент его образования. Это средство в последнее время с успехом стали заменять посредством: 3) амальгамы натрия, которая медленно выделяет водород в присутствии воды и многих веществ, заключающих металлический водород. Выделяющийся водород и действует восстановляющим способом. Особенность действия амальгамы натрия вероятно зависит от того, что водород выделяется из щелочной жидкости, а не из кислой, как при смешении металлов с кислотами. Этим способом обыкновенно присоединяют водород к органическим веществам (не достигшим предела; см. главу 8-ю), например окись этилена C^2H^4O и изомерный ей алдегид можно превратить в спирт C^2H^6O, дымянковую кислоту (глава 6-я) $C^4H^4O^4$ в янтарную $C^4H^6O^4$, глюкозу $C^6H^{12}O^6$ в маннит $C^6H^{14}O^6$ и т. д. 4) Иодистый водород действует подобно сернистому водороду, выделяя иод, и эта реакция особенно часто употребляется в последнее время для отнятия кислорода от кислот, содержащих много кислорода. Особенно известный пример в этом отношении составляет превращение винной кислоты $C^4H^6O^6$ в яблочную $C^5H^6O^5$ и янтарную $C^4H^6O^4$. Иодистый фосфор PJ^2 и H^2O реагируют подобно иодистому водороду, потому что из них образуется последний. 5) Для восстановлений иногда употребляют соли закиси железа, сернистый газ, мышьяковистую кислоту и т. п. вещества, способные при известных условиях поглощать кислород. Так, например, этими средствами возможно превратить нерастворимую синюю кубовую краску или индиго C^8H^5NO в растворимое бесцветное вещество, называемое белым индиго (C^8H^7NO). б) Одними из весьма замечательных восстановляющих средств служат муравьиные соли $CHMO^2$, которые при накаливании с солями других кислот отнимают от них кислород и дают алдегиды. Если кислота есть XHO, то соль ее есть XMO, алдегид XH. Накаливая смесь пайных количеств муравьино-

щелочной соли и щелочной соли данной кислоты, получают алдегид и углещелочную соль, как видно по уравнению:

$$\underset{\text{Муравьиная щелочь}}{CHMO^2} + XMO = \underset{\text{Углещелочная соль}}{CM^2O^3} + XH.$$

Так Пириа получил из бензойной кислоты $C^7H^6O^2$ (или C^7H^5OHO) бензойный алдегид C^7H^6O. С другими специальными реактивами восстановления мы познакомимся впоследствии. Должно заметить, что в последнее время посредством реакций восстановления (отнимая O и прибавляя H) достигли очень многих превращений, весьма важных для науки. К одним из первых интересных примеров восстановления относятся восстановления нитрованных органических соединений (§ 6) и превращение бензила $C^{14}H^{10}O^2$ в бензоин $C^{14}H^{12}O^2$, сделанные Зининым, а также превращение молочной кислоты $C^3H^6O^3$ в пропионовую $C^3H^6O^2$, сделанное Кольбе.

Упомянем еще о некоторых видах восстановления.

Многие алдегиды со спиртовым раствором щелочей разлагаются на спирт и кислоту. Превращение же алдегида в спирт есть восстановление. Так куминовый алдегид дает куминовый спирт и куминовую кислоту:

$$2C^{10}H^{12}O + KHO = C^{10}H^{14}O + C^{10}H^{11}KO^2.$$

Судя по новейшим исследованиям, алдегиды превращаются в спирты прямо действием амальгамы натрия.

Из известных нам средств увеличения числа паев углерода особенно замечателен способ, основанный на реакции цианистых соединений. Известно, что цианистый водород CNH (синильная кислота) при нагревании с щелочами дает аммиак и соль муравьиной кислоты:

$$CNH + KHO + H^2O = CHKO^2 + NH^3.$$

Точно так же распадаются и другие цианистые соединения, соответствующие спиртам. Этиловый спирт C^2H^6O образует с HCN цианистый этил C^2H^5CN, подобно тому как с уксусною кислотою он дает уксусный этил. Но различие в продуктах обеих реакций состоит в том, что уксусный этил со щелочами вновь дает спирт, а цианистый этил уже не выделяет спирта, а дает пропионовую кислоту, содержащую три пая углерода:

$$C^2H^5NC + KHO + H^2O = C^3H^5KO^2 + NH^3.$$

Подобным же образом цианистый этилен дает соль янтарной кислоты:

$$C^2H^4(CN)^2 + 2KHO + 2H^2O = C^4H^4K^2O^4 + 2NH^3.$$ [1]

§ 10. Химия не должна ограничиваться одним изучением изменений в составе тел, потому что одним этим путем нельзя решить основного вопроса химии о причине химических реакций. Достаточно указать на те многочисленные факты, которые показали, что физические условия часто совершенно изменяют ход реакции. Так при изменении условий, металептический хлор действует как типический. Сверх того физические свойства и признаки тел, служа для их отличия, играют большую роль и при реакциях, как то показал еще Бертолé. Эти причины создали тот отдел науки, которому придали название физической химии. Предмет ее, как и предмет самой химии, состоит не только в описании физических свойств и в их систематике, но и в изучении того изменения в свойствах, которое происходит вследствие реакций и в определении тех причин, которые определяют и ход реакций, и ход изменения в свойствах. Этот отдел знаний нельзя считать приложением химии к физике, подобно тому, как зоохимия и фитохимия суть приложения химии к физиологии животных и растений, потому что без физического отдела химия не может существовать, как физиология не может обойтись без химии.

Физическая химия, как недавняя наука, достигла еще немногих общих выводов, но значение ее видно уже из того, сколько внесла она в понятия о частице и о гомологах, а эти оба понятия составляют наиболее прочную основу современных успехов химии.

Плотность паров и газов. Плотностью газообразных тел называют то постоянное отношение, которое существует между весами равных объемов пара или газа и воздуха, взятых при равных температурах $t°$ и при равных давлениях h мм. Если вес пара $= X$, а вес воздуха $= Z$ и объем обоих $= v$ куб. сантиметров, то плотность пара:

$$D = \frac{X}{Z}.$$

[1] Кроме вышеописанных общих типических и характеристических реакций, органические соединения подвергаются целому ряду разнообразнейших реакций. Если бы можно было обобщить их все — тогда бы и не нужна была систематическая часть, в которой и найдут свое место разные более или менее частные виды реакций, например сухая перегонка, брожение, разные виды окислений, двойных разложений и т. п.

Так как известно, что 1 куб. сантиметр воздуха при 0° и 760 мм весит 0.00129 грамм, то при t° и давлении h мм, v куб. сантиметров воздуха весят:

$$Z = v\frac{0.00129 \cdot h}{(1 + 0.00367\,t) \cdot 760} = \frac{v \cdot h}{589000 + 2162 \cdot t},$$

следовательно для определения плотности газа или пара должно знать только истинный объем v, занимаемый газом при t° и h мм, и истинный вес X этого объема. Для определения обеих величин или взвешивают количество (вес X) вещества, пары которого при t° и h мм занимают известный объем v (способ Дюма), или обратно: берут известный вес X тела и измеряют объем v, который занимают пары этого тела при t° и h мм (способ Гэ-Люссака). По первому из этих способов определяют также и плотность газов.[1]

Плотность паров определяют не только для нахождения веса частицы по формуле:

$$\text{Вес частиц, деленный на удельный вес пара, } \frac{P}{D} = 28.8,$$

но иногда и для практической цели определения чистоты препаратов, потому что, при некотором навыке, определение плотности идет очень легко и для тел, имеющих температуру кипения не выше 150°, определение это точно до $^1/_{1000}$. Потому небольшое количество примеси можно определить по плотности паров.

При всяком определении плотности паров должно иметь в виду, чтобы температура t° была на 50—100° выше точки кипения жидкости. При взвешивании герметически закрытых или запаянных сосудов с парами должно всегда делать поправку на взвешивание в воздухе. Эта поправка производится следующим образом. Если v есть объем взвешиваемого сосуда (в куб. сантиметрах), v_1 есть объем гирек (= весу гирек, деленному на плотность их материала), то объем вытесненного воздуха $= v - v_1$. Вес вытесненного воздуха $= e_1(v - v_1)$, где e_1 есть вес куб. сантиметра воздуха, окружавшего сосуд при взвешивании. Истинный вес сосуда = наблюденному весу $+ e_1(v - v_1)$. Величина e_1 определяется по формуле:

$$e = 0.001293 \cdot \frac{1}{1 + 0.003665\,t}\,\frac{H}{760} - \frac{3}{5}Z,$$

[1] Описание обоих способов определения плотности паров находится во многих руководствах по физике и аналитической химии, а потому здесь и не приводится. Желающие могут найти подробности в Jamin, Cours de Physique de l'école polytechnique, t. II, 159, в „Аналитической химии" Шанселя и Жерара, и др.

где t есть температура воздуха, H — давление барометра (в миллиметрах и приведенное к 0°) и z — количество (в граммах) водяного пара, заключающегося в одном куб. сантиметре воздуха. Чтобы при определении поправки на взвешивание избежать довольно затруднительных определений степени влажности, давления и температуры воздуха, в котором произведено каждое взвешивание, я предложил следующий точный и простой способ. При каждых точных весах должно иметь особый большой, легкий, герметический сосуд, и после каждого взвешивания определять и вес этого сосуда. Для этой цели проще всего употреблять запаянный стеклянный шар, в роде тех, какие употребляются для нахождения плотности паров по способу Дюма. Если однажды определить *абсолютный* вес шара $= p$ и объем его $= q$, то, если вес шара при опыте $= p_1$, тогда

$$c_1 = \frac{p - p_1}{q},$$

Зная же вес одного куб. сантиметра воздуха, легко уже сделать поправку на потерю веса воздуха.

Так как в специальной части этой книги для всех летучих тел употреблены двуобъемные формулы, а по этим формулам легко отыскать и плотность пара, то она и не указана при описании отдельных органических соединений.

Удельный вес твердых и жидких тел. Удельным весом называют вес единицы объема, выраженный в единицах веса. Принимают, что единица объема, или 1 куб. сантиметр воды, при наибóльшей ее плотности весит единицу веса, т. е. 1 грамм. Следовательно удельный вес воды при $4° = 1$, а удельный вес какого-либо тела равен весу (в граммах) 1 куб. сантиметра данного тела.

Так как тела от нагревания изменяют объем, то значит удельный вес есть величина изменчивая, зависящая от температуры. Так удельный вес воздуха при 0° (760 мм) = 0.001293, а при 100° = 0.000946. Так удельный вес воды = 0.99988 при 0°, а при 100° он = 0.9584.

Быстрота, с какою возможно довольно точное определение удельного веса жидких тел (в скляночках с узким горлом, емкость которых заранее известна), делает это данное весьма точным пособием для определения чистоты приготовляемых продуктов. При получении уже известных продуктов, определение удельного веса дает ручательство за чистоту препарата. [1]

[1] К переводу 2-й части „Аналитической химии" Шанселя и Жерара будет приложено мною подробное описание способов скорого и точного определения удельных весов.

Известно притом, что по удельному весу растворов в практике определяют содержание растворенных веществ. Так определяют, например, крепость кислот, щелочных и соляных растворов, спирта. При изучении новых, неизвестных еще продуктов, определяя каждый раз удельный вес, можно легко убедиться в чистоте и тождестве разных порций приготовления. Достаточно для примера указать на перегонку каменноугольного масла, заключающего множество летучих продуктов, трудно отделяемых перегонкою. Собирая после многих перегонок те порции, которые имеют одинаковый удельный вес, значительно облегчим дело отделения разных продуктов. Для убеждения в чистоте и однородности летучей жидкости обыкновенно достаточно определить удельный вес первых и последних частей жидкости, полученных при ее перегонке. Если жидкость была чиста, то обе порции должны иметь одинаковый удельный вес. Если же этого нет, то в жидкости была смесь летучих веществ. Чтобы показать чувствительность этих способов, заметим, для примера, что чистый бензин имеет удельный вес 0.8851 (14°), чистый бензоен 0.8572 (14°). Смесь 5-ти частей бензина с 95 бензоена имеет удельный вес 0.8627, так что имея склянку, ёмкость которой = 3 куб. сантиметрам, получили бы для бензина вес 2.6553 грамм, для бензоена вес 2.5716, а для названной смеси мы бы получили вес 2.5881.[1]

Изменение удельного веса от температуры весьма неравномерно для разных жидкостей, равно как и изменение их объема. Коэффициентом изменения удельного веса называется разность удельных весов, происходящая при нагревании тела на 1° Ц. Почти для всех известных жидкостей, с возвышением температуры коэффициент изменения удельного веса увеличивается. Так, например, для эфира при 0° коэффициент изменения удельного веса = 0.00109, при 20° = 0.00114, при 35° = 0.00120, при 100° = 0.002043. Сравнивая коэффициенты изменения удельного веса гомологов, легко заметить, как мне удалось показать, *что, с увеличением веса частицы, коэффициент изменения удельного веса гомологов уменьшается*. Так, например:

для муравьиной	кислоты	при	20°	он	= 0.00120
„ уксусной	„	„	„	„	= 0.00111
„ пропионовой	„	„	„	„	= 0.00109
„ масляной	„	„	„	„	= 0.00102
„ валериановой	„	„	„	„	= 0.00098

[1] При точных определениях удельного веса должно делать поправку: 1) на взвешивание в воздухе, иначе в тысячных долях может быть уже ошибка; 2) на температуру жидкости, иначе при различии в 2—3 градуса ошибка будет уже в несколько тысячных долей и 3) на расширение сосуда.

Другой пример:

для	метилового	спирта	при	0°	он	= 0.00092
„	этилового	„	„	„	„	= 0.00084
„	амилового	„	„	„	„	= 0.00080

Всем известный факт изменения объемов при нагревании тел выражают эмпирическою формулою (истинный же закон изменения объемов от нагревания еще неизвестен до сих пор), принимая объем жидкости при 0° равным единице. Тогда при температуре t объем жидкости

$$V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3.$$ [1]

Величины a, b и c суть постоянные для каждого тела. Так для эфира $a = 0.0014803$, $b = 0.000\,003\,503$ и $c = 0.000\,000\,027\,01$. Для спирта $a = 0.001\,041\,4$, $b = 0.000\,000\,784$, $c = 0.000\,000\,017\,62$.

Многочисленные опыты, особенно Пьера и Коппа, показали, что эта формула достаточно точно выражает расширение жидкостей. В справедливости этого можно убедиться особенно из того, что формула, выведенная для расширения жидкости до точки ее кипения, совершенно точно прилагается и к гораздо высшим температурам, как показали мои исследования.

Определение расширения жидкостей может служить для отличия их. Так, например, Зильберхан предлагает пользоваться большою разностью в изменении объемов воды и спирта для того, чтобы определять крепость спирта.

Частное из веса частицы на плотность газов и паров означает объемы, в каких газы и пары реагируют друг на друга, как показано было во введении. Точно также и для жидких и твердых тел величины, происходящие от деления веса частицы на удельный вес, показывают объемы жидкостей и твердых тел, реагирующих друг на друга. Эти величины

---

[1] Зная формулу изменения объемов, легко вывести величины коэффициента расширения и коэффициента изменения удельного веса. Коэффициент расширения или увеличение *объема*, происходящее при нагревании тела на 1° (принимая объем при 0° за 1), равен при $t°$:

$$\alpha = a + 2bt + 3ct^2,$$

а коэффициент изменения удельного веса или уменьшение в весе 1 объема данного вещества:

$$\beta = d_0 \frac{a + 2bt + 3ct^2}{(1 + at + bt^2 + ct^3)^2},$$

где d_0 = удельному весу при 0°

получили название *удельных объемов*. Означая чрез P вес частицы и чрез d удельный вес, получим, что удельный объем

$$SV = \frac{P}{d}.$$

Для одного и того же тела SV есть величина изменчивая, потому что d изменяется от температуры. Если чрез d_0 означим удельный вес при 0°, то при $t°$ удельный объем

$$SV_t = \frac{P}{d_0}(1 + at + bt^2 + ct^3).$$

Разные жидкости расширяются неравномерно, а потому, принявши объемы жидкостей при какой-либо температуре (например при 0°) за единицу для сравнения, мы получим для разных жидкостей при других температурах неодинаковые величины объемов. Значит, здесь уже нельзя ожидать тех простых отношений между объемами, какие нашли при сравнении газов. И действительно, до сих пор еще не найдено простых и общих правил относительно удельных объемов твердых и жидких тел, какие известны для газов. Не входя в подробности дела,[1] перечислим те более или менее общие правила, какие принимаются в настоящее время на основании исследований Коппа и относятся к органическим соединениям.

1) Копп принимает, что удельные объемы жидкостей должно сравнивать при их точках кипения, и все достигнутые им правила основаны на этом первом основании. Оно не выводится из каких-либо соображений и так как, принявши это правило, не достигли ни до каких точных и общих законов, то его должно считать произвольным. Оно имеет кроме того большое неудобство, потому что в практике нам обыкновенно требуется знать, по крайней мере приблизительно, удельный объем (а следовательно и удельный вес) при обыкновенной температуре, а не при точке кипения. Из объема же при точке кипения нет возможности перейти к объему при обыкновенной температуре, не зная формулы для расширения жидкости. Отступивши от первого правила Коппа и сравнивая объемы при обыкновенных температурах, можно дойти до всех тех общих приблизительных правил, которые даны для объемов при точках кипения, как мы это покажем вслед за изложением

[1] Литература и критика исследований по удельным объемам могут быть найдены в статье Менделеева в „Горном журнале" за 1855 г.

правил Коппа. Притом, как известно, точки кипения зависят от давления. При давлении в 760 мм точки кипения воды, спирта и эфира суть 100°, 78°3 и 34°8; удельные их объемы при этих температурах относятся между = 18.8 : 62.1 : 106.0 = = 1 : 3.30 : 5.64. При давлении в 100 мм точки кипения названных жидкостей суть 51°7, 34°4 и —12°5 и удельные объемы при этих температурах относятся = 18.2 : 59.0 : 98.7 = 1 : 3.24 : 5.42. При давлении в 2000 мм точки кипения воды, спирта и эфира суть 129°5, 104°9 и 65°0, а их удельные объемы тогда относятся как 19.3 : 64.8 : 112.4 = 1 : 3.36 : 5.82. Из этого следует, что удельные объемы при обыкновенно наблюдаемых точках кипения не могут служить для определения удельных объемов при других температурах, даже если при этих температурах (их назвали соответствующими) давления паров одинаковы. Копп, исходя из своего первого положения, достиг следующих выводов:

2) Изомерные жидкости имеют при точках кипения одинаковые объемы. Например, уксусная кислота $C^2H^4O^2$ удельный объем = от 63.5 до 63.8, а муравьиный метил $C^2H^4O^2$ = 63.4; пропионовая кислота = 85.4; уксусный метил = 83.7 — 85.5 и муравьиный этил = 84.9 — 85.7. Все три последние жидкости имеют состав $C^3H^6O^2$.

3) Для тел, сходных по химическим отношениям, одинаковая разность в составе определяет одинаковую разность в удельных объемах (постоянно сравнивая их при точках кипения). Оттого гомологи имеют при разности в составе на CH^2 разность в объемах, постоянно близкую к 22. Например, муравьиная кислота 40.9—41.8, уксусная кислота 63.5—63.8, пропионовая 85.4, масляная 106.4—107.8, валериановая 130.2—131.2.[1] Для других рядов эта разность или немного меньше, или немного больше 22.

4) При замещении двух паев водорода одним паем кислорода (в радикале), например при переходе спирта в кислоту, удельный объем почти не изменяется. Например метиловый спирт CH^4O 41.9—42.2 и муравьиная кислота CH^2O^2 40.9—41.8; амиловый спирт $C^5H^{12}O$ 123.6—124.4 и валериановая кислота $C^5H^{10}O^2$ 130.2—131.2.

5) Точно так же и при замещении двух паев водорода одним паем углерода. Например, бензойная кислота $C^7H^6O^2$ и валериановая $C^5H^{10}O^2$ имеют удельные объемы 126.9 и 130.2—131.2.

---

[1] Следовательно средние разности для CH^2 суть: 22.3, 21.8, 21.7 и 23.6.

6) Для вычисления близкого к действительному удельного объема (при точке кипения) можно допустить, что удельный объем одного пая C=11.0, H=5.5, кислорода в радикале=12.2, кислорода в водном типе=7.8, серы в радикале=18.6, серы вне радикала=22.6, хлора=22.8, брома=27.8, иода=37.5, циана=28.0, азота в аммиачном типе=2.3, нитрила NO^2=33.0.

Все эти правила не имеют точности, как говорит и сам Копп, но могут служить для приблизительного определения. Для примера укажем, что наблюденный удельный объем при точке кипения горчичного масла $(CN)(C^3H^5)S$ равен 113.1 до 114.2, по формуле вычисляется он равным $28.0+3\times11.0+5\times5.5+22.6=111.1$. Муравьиный метил $(CHO)(CH^3)O$ имеет удельный объем при точке кипения по опыту 63.4, по вычислению 64.0. Весьма простое правило Шрёдера во многих случаях дает столь же близкие результаты, как и правило Коппа. По правилу Шрёдера удельный объем соединения $C^nH^mO^q$ равен $(2n+m+2q)\cdot5.2$. Например для муравьиного метила $C^2H^4O^2$ вычисленный объем $=(4+4+4)\cdot5.2=62.4$. Зная удельный объем при точке кипения, легко уже вычислить удельный вес при точке кипения, потому что $d=\frac{P}{SV}$. Зная же формулу изменения объемов, можно найти удельный объем при какой угодно температуре, а следовательно, можно определить и удельный вес при какой-либо температуре.

§ 11. Сличая удельные объемы при обыкновенных температурах, выведем следующие более или менее точные правила, имеющие не только практическое значение, но и некоторое теоретическое достоинство, потому что они связывают выводы, сделанные на основании изучения реакций, с физическими свойствами тел и прилагаются к определению весьма многих физических свойств.

Многие сходственные тела имеют близкие удельные объемы. Это правило особенно прилагается ко многим неорганическим соединениям, особенно ко многим изоморфным телам (Дюма, Копп).

Например, углебаритовая соль 41.5, углестронциановая соль 40.7, углесвинцовая соль 41.4. Хлор 53, бром 50 и иод 51.

Другие сходственные тела имеют удельный объем, постепенно увеличивающийся с увеличением пая. Например литий, натрий и калий, кальций, стронций и барий.

Органические сходственные тела не только подчиняются второму закону, но для них приблизительно одинаковая разность в составе определяет почти одинаковую разность в объемах. Например, для гомологов:

Удельный объем

метилового	спирта	$CH^4O = 38.3$
этилового	„	$C^2H^6O = 57.6$
бутилового	„	$C^4H^{10}O = 92.5$
амилового	„	$C^5H^{12}O = 107.7$
муравьиной	кислоты	$CH^2O^2 = 37.7$
уксусной	„	$C^2H^4O^2 = 56.5$
пропионовой	„	$C^3H^6O^2 = 74.6$
масляной	„	$C^4H^8O^2 = 90.2$
валериановой	„	$C^5H^{10}O^2 = 108.9$
каприловой	„	$C^6H^{12}H^2 = 125.1$

При замещениях (т. е. при тех реакциях, при коих суммы объемов пара происходящих и действующих тел равны, см. введение) *суммы удельных объемов действующих и происходящих тел близки между собою*, как нашел я при сравнении многих замещений органических и неорганических. Например, при реакции этилового спирта с уксусной кислотой сумма удельных объемов действующих тел (назовем ее *ASV*): спирта и кислоты $= 57.6 + 56.5 = 114.1$, а сумма удельных объемов происходящих тел (*BSV*): уксусного этила и воды $= 97.7 + 18.2 = 115.7$; при реакции уксусного ангидрида с водою $ASV = 94.8 + 18.0 = 112.8$, а $BSV = 56.5 + 56.5 = 113.0$ и т. д. Обе реакции суть замещения, как видно по уравнениям:

$$C^2H^6O + C^2H^4O^2 = C^4H^8O^2 + H^2O$$

и

$$C^4H^6O^3 + H^2O = C^2H^4O^2 + C^2H^4O^2.$$

2 объема 2 объема 2 объема 2 объема паров

Точно так же для реакции замещения

$$KCl + AgNO^3 = AgCl + KNO^3$$

имеем $ASV = 77.2$, а $BSV = 75.0$.

При металептических замещениях происходит обыкновенно большее сокращение объемов, чем при типических замещениях. Например, при замещении в бензине водорода группою (NO^2), сумма удельных объемов действующих тел (бензина и азотной кислоты) $ASV = 129.3$, а сумма удельных объемов происходящих тел: нитробензина и воды $= BSV = 120.6$. По этой самой причине изомерные тела, которых различие может быть объяснено различием металептического и типического замещений, имеют хотя близкие объемы, но всегда объем тел, в которых

произошло типическое замещение, больше удельного объема тел, в которых произошло металептическое замещение. Для примера укажем на эфиры и изомерные им кислоты. Пропионовую кислоту и уксусный метил можно рассматривать происшедшими из уксусной кислоты. Пропионовая кислота произошла чрез металептическое замещение водорода метилом, а уксусный метил чрез типическое замещение

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O, \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^2(CH^3)O\\H\end{matrix}\right\}O, \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}O.$$

Уксусная кислота — Пропионовая кислота — Уксусный метил

Удельный объем пропионовой кислоты равен 74.6, а уксусного метила = 81.4. Эта разность в объемах, а следовательно и в удельном весе, может объяснить разность реакций продуктов того и другого рода замещений. Продукты металептического замещения сопротивляются действию реагентов сильнее, чем продукты типического замещения (изомерные с первыми), потому что составные части первых плотнее сближены между собою. Мы уже говорили, что при нагревании металептические продукты действуют наконец, как продукты типического замещения — например металептический хлор выделяется металлами. Это объясняется, по предыдущему, тем, что при нагревании происходит расширение, и плотность изменяется. Судя по вышесказанному, можно предугадать, что хлороуксусная кислота (продукт металепсии) будет иметь меньший удельный объем (а следовательно больший удельный вес), чем изомерный ей ангидрид хлорноватой и уксусной кислот.

Вышеуказанный закон сохранения объемов при реакциях замещения и предшествующий ему закон для гомологов могут служить для вычисления неизвестных удельных объемов тел, состав и реакции которых известны. Так, зная, что бензойный ангидрид вступает в реакции: $C^{14}H^{10}O^3 + H^2O = C^7H^6O^2 + C^7H^6O^2$ и зная, что удельный вес бензойной кислоты = 1.201, получим, что удельный объем ангидрида = 185.5, а следовательно удельный вес его = 1.22. Это согласно с опытом.

При реакциях соединения, когда объемы паров уменьшаются, происходит уменьшение и в удельных объемах. При разложениях происходит увеличение объемов пара и удельных объемов. Следовательно, знание удельного веса тел, входящих в реакции, может служить для определения вида реакции, а так как различие соединений, замещений и разложений основано на понятии о частице, то, значит, удельные веса могут служить для определения веса частиц.

§ 12. *Точки плавления* твердых тел служат во многих случаях важным практическим признаком при изучении органических соединений. Должно заметить, что почти всегда температура плавления несколько отличается от температуры затвердевания и зависит от давления, как и точки кипения. Замечено, что для тел твердых при обыкновенной температуре высшие гомологи имеют высшую точку плавления. Так, например, каприновая кислота $C^{10}H^{20}O^2$ 27°2, лавровая кислота $C^{12}H^{24}O^2$ 43°6, миристиновая 53°8, пальмитиновая $C^{16}H^{32}O^2$ 62°, стеариновая $C^{18}H^{36}O^2$ 69°2 и т. д. Но это правило не всегда оправдывается; так из того же порядка кислот: муравьиная CH^2O^2 плавится около +1°, уксусная $C^2H^4O^2$ около +17°, а масляная ниже —20°.

Гораздо бо́льшее значение и для практики и для теории имеет в настоящее время *температура кипения*.

Хотя все тела способны превращаться в пары, но одни раньше того разлагаются, а другие требуют для того столь возвышенной температуры, что при обыкновенной температуре вовсе не уменьшаются в весе от выделения паров; т. е. давление их пара при обыкновенной температуре можно положить равным 0 мм. Такие тела называют обыкновенно нелетучими, или постоянными. Например: серная кислота,[1] железо, кремнезем, многие соли, сахар и т. п. Это разделение тел на летучие и постоянные имеет весьма большое значение для практики. Простое выпаривание достаточно для удаления примеси летучего тела к нелетучему, а отгонкою можно получить летучую примесь из смеси, содержавшей и нелетучие тела. Эти приемы на каждом шагу встречаются при отделении тел.

Летучие тела, имеющие при обыкновенной температуре некоторое давление паров, испаряются только с поверхности. Температурою кипения называется в практике та температура, при которой пары образуются не только на поверхности, но и внутри жидкости[2] и подымаются из нее в виде пузырьков.

[1] При перегоне серная кислота разлагается на ангидрид и воду, которые при охлаждении вновь соединяются. Оттого объем паров серной кислоты близок к 4 (2 объема SO^3 + 2 объема H^2O).

[2] По теории Донни, испарение может происходить только с поверхности жидкости. Он полагает, что при кипении выделяются пузырьки газов, бывших в жидкости. С поверхности этих газовых пузырьков происходит испарение жидкости, и оттого пузырьки наполняются парами жидкости и всплывают на ее поверхность. Вода, тщательно лишенная воздуха, не закипает при 130°, а испарение идет только с поверхности.

Теориею Донни можно объяснить до некоторой степени то, что многие жидкости, при нагревании легко испаряющиеся с поверхности, очень трудно закипают и кипят неравномерно, толчками, так что перегонка таких жидкостей в стеклянных сосудах становится опасною. При этом жидкости всегда

Это явление происходит не раньше, как при той температуре, когда давление паров равно давлению воздуха (или других газов), под которым производится опыт. На основании этого тела, легко разлагающиеся при нагревании, перегоняют в безвоздушном или разреженном пространстве, потому что при этом температура кипения понижается. Так, например, перегоняют глицерин. Температура жидкости всегда хоть немного выше температуры паров, что зависит от того, что давление в жидкости = давлению воздуха + давление самой жидкости. Оттого температура низших слоев кипящей жидкости выше температуры верхних слоев. Кроме того температура жидкости увеличивается от примеси нелетучих или менее летучих веществ, от растворенных веществ, от материала сосуда и от многих других причин. Температура же паров, выходящих из кипящей жидкости, постоянна, если только давление остается постоянным, и состав паров не изменяется. Потому *наблюдение точек кипения должно всегда производить в парах*. Кроме того должно наблюдать, чтобы пары увлекали с собой по возможности меньше капелек жидкости, иначе наблюденная температура будет отличаться от истинной.[1]

имеют гораздо высшую температуру, чем пары. Явление зависит, по всей вероятности, от отсутствия выделяющихся пузырьков газов. Перегретая жидкость при этом если закипает, то выделяет пары в весьма большом количестве в данный момент, от того пенится и выбрасывается из сосуда. Для подтверждения этого мнения служит также и то, что брошенные мелкие опилки и др. твердые тела (даже лед) возбуждают жидкость, только что переставшую кипеть, к новому кипению. Известно, что жидкости, неравномерно кипящие, удобно перегонять в платиновых сосудах или с кусками платины, или со ртутью, что, вероятно, зависит от того, что на металлах остается часть воздуха, постепенно выделяющегося при нагревании. Замечено при том для многих жидкостей, что при перегонке в парах водорода температура кипения понижается.

Для показания влияния известных условий (особенно же свободной поверхности) на способность жидкостей к закипанию, может с удобством служить опыт Дюфура, показавшего, что капли воды, осторожно нагретые в гвоздичном масле, не закипают даже при 175°, так же как и хлороформ, весьма легко закипающий в открытом сосуде, очень трудно закипает, будучи смешан с раствором хлористого цинка, имеющим равный с ним удельный вес. Прикосновение с твердым телом тотчас заставляет такие нагретые жидкости переходить в пар. Совершенно сходные явления замечают и при переходе из жидкого состояния в твердое.

[1] Конечно, для точного определения точек кипения должно употреблять точные термометры. Между ними воздушный есть самый точный. Ртутные термометры должны быть проверены калиброванием и определением постоянных точек (0° и 100°), которые, как известно, со временем изменяют свое положение. Если ртутный термометр погружен в пары до градуса n, и ртутный столб стоит выше, на градусе t, то истинная точка кипения = $= t + (t - n)\ (t - T)\ 0.00015$, где T есть температура воздуха, окружающего

Так как температура кипения зависит от давления, то и условились сравнивать все температуры кипения при одном нормальном давлении, равном 760 мм ртутного столба (при 0°). Если известно давление h при температуре $t°$, то до сих пор нет точных средств вычислить давление h', соответствующее температуре t', хотя и существуют многие более или менее удачные попытки разрешить этот вопрос. Для поправок наблюденных температур кипения, т. е. для перевода их к 760 мм давления, достаточно пользоваться правилом, по которому изменение в температуре на 1° изменяет давление на 27 мм. Если наблюдение произведено при давлении H, близком к 760 мм, и наблюденная точка кипения $= t°$, то при давлении в 760 мм точка кипения по этому правилу $= t° + \frac{760 - H}{27}$. Например, при давлении в 751.8 мм (с поправкою на температуру ртути), точка кипения воды = 99°.7, хлороформа = 60°.0; значит при 760 мм температура кипения воды = 99.7 + 0.3 = 100°.0, а хлороформа = 60.0 + 0°.3 = 60°.3. Эта поправка, достаточная для малых пределов, не прилагается при больших разностях в давлениях. Например: спирт при давлении 350.3 мм имеет точку кипения 60°. Из этого нельзя заключить, какова точка кипения спирта при 760 мм. Вычисляя по предыдущему правилу, получим, что точка кипения = 75°.2, тогда как в действительности она = 78°.3.

Определяя точки кипения обыкновенным путем, даже вводя все предложенные предосторожности и поправки, мы не можем ручаться за точность наблюденных температур кипения, по многим причинам, устранение которых еще невозможно при настоящем состоянии знаний. Оттого мы видим столь большое различие в показаниях температур кипения многих тел. Единственный до сих пор точный способ определения температур кипения состоит в определении давления паров при разных температурах. Из наблюдений Ренью́ можно вычислить, что точки кипения спирта = 78°.33, эфира 34°.88, сернистого углерода = 46°.26, хлороформа 60°.36, бензина 80°.14, бромистого этила 38°.56 и т. д.

Хотя точное определение температур кипения весьма затруднительно, но в большинстве случаев зато требуется знать только приближенные величины температур кипения. Их легко

термометр в той его части, которая выше n и ниже t. Например, положим, что при перегонке в реторте термометр погружен в пары до 97°, а показание его = 183.5°. Поставивши другой термометр около первого, так, чтобы шарик второго термометра был около черты 140°, заметим, положим, что $T = 30.1°$, то истинная температура кипения = 183.5 + 2.0 = 185.5.

определять прямым опытом. Такие температуры кипения служат как важный физический признак тела и особенно полезны для отделения тела из смеси с другими летучими телами. Если дана смесь двух жидкостей, имеющих большую разность в точках кипения, то одною перегонкою с термометром можно уже отделить обе жидкости и получить часть той и другой в довольно чистом виде. Гораздо затруднительнее отделение жидкостей, имеющих близкие точки кипения, особенно когда их находится несколько в данной смеси. Подобный случай весьма часто встречается в практике. Особенно же часто должно перегонкою отделять гомологические жидкости, столь часто являющиеся вместе. Тогда употребляют повторенную или дробную (фракционированную) перегонку, которая состоит в следующем: смесь перегоняют в колбе[1] с термометром и собирают несколько отдельных частей перегонки, замечая пределы температур, при каких получалась каждая порция. Эти порции вновь точно так же разделяют на новые порции, имеющие уже меньшие пределы температур кипения и т. д. Жидкости, имеющие одинаковые пределы температур кипения (и одинаковые удельные веса), смешивают и вновь подвергают повторенной перегонке. Это продолжают до тех пор, пока получатся такие порции, которые при новой перегонке не меняют пределов температур кипения или сохраняют постоянную точку кипения. Анализом или реакциями, или удельным весом, или другими физическими свойствами убеждаются в постоянстве состава и свойств полученных продуктов, а следовательно и в том, что они составляют отдельные химические виды. Должно впрочем заметить, что во многих случаях для получения небольшого количества довольно чистых продуктов должно употребить большую массу смеси и перегонку повторять весьма большое число раз. Во всяком случае продукты повторенной перегонки нельзя считать химически-чистыми, а если возможно — должно прибегать к другим способам очищения. Повторенною перегонкою из каменноугольного масла получают бензин, бензоен, ксилен и др.; из сивушного масла получают пропиловый, бутиловый и амиловый спирты и т. п.

---

[1] Употребление реторт затрудняет повторенную перегонку, потому что при перегонке в ретортах уносится парами очень много капелек жидкости. Для повторенной перегонки самое лучшее употреблять колбы с вурцевскою трубкою. Этот прибор состоит из вертикальной трубки с шариком, выше которого припаяна наклонная трубка, сообщающаяся с холодильником. В верхний конец вертикальной трубки вставляют термометр, а нижний укрепляется в колбе.

Должно заметить, что повторенною перегонкою иногда нет возможности отделить два смешанных вещества: смесь может иметь постоянную, неизменяющуюся точку кипения, точно так, как кристаллизациею не всегда можно отделить вещества друг от друга. Замечательным примером в этом отношении служит смесь бромистого этилена $C^2H^4Br^2$, кипящего при 129°, с бромистым пропиленом $C^3H^6Br^2$, кипящим при 142°. Смесь пайных количеств обеих жидкостей имеет постоянную температуру кипения в 134°.

Точки кипения, имея большое значение для отделения тел, имеют не меньшее значение и для теоретической части химии, именно для определения соотношения между составом, весом частиц и свойствами тел. При отыскании этих соотношений, конечно, не должно требовать строгих и точных отношений уже потому, что закон изменения точек кипения от давления неизвестен, а избранное нормальное давление (760 мм) совершенно произвольно. Притом и показания для точек кипения весьма разноречивы между собою. Часто при величине в 150° отдельные наблюдения разнятся на 10° и 15°.

Законы и правила, достигнутые в этом отношении, мне кажется, можно формулировать следующим образом:

При прочих равных условиях, температуры кипения тем выше, чем больше вес частицы и чем большее сокращение объемов (пара или жидкости) произошло при образовании тела. Оттого: 1) тела полимерные имеют тем высшую точку кипения, чем больше их вес частицы.

Например:

		Кипит около
бутилен	C^4H^8	0°
амилен	C^5H^{10}	35°
гексилен	C^6H^{12}	55°
октилен	C^8H^{16}	125°
цетен	$C^{16}H^{32}$	275°
мелен	$C^{30}H^{60}$	375°

Точно так же

алдегид	C^2H^4O	22°
элалдегид	$C^6H^{12}O^3$	94°

По той же причине хлористый циан CNCl есть газ, а полимерные ему $C^2N^2Cl^2$ и $C^3N^3Cl^3$ суть жидкость и твердое тело.

2) Гомологи имеют обыкновенно тем высшую точку кипения, чем больше содержат углерода, т. е. чем выше вес и

частицы. Разность в составе на CH^2 часто определяет разность в точках кипения от 17° до 25°.

Например:

	Кипит при
муравьиная кислота	99°
уксусная	117°
пропионовая	139°
масляная	156°
валериановая	175°
капроновая	198°

Точка кипения

метилового спирта	64°
этилового	78°
пропилового	96°
бутилового	109°
амилового	132°

Замечательное исключение из этого общего правила составляют известные нам гомологи этиленового гликоля. Для них высшие гомологи имеют низшую точку кипения:

		Кипит при
$C^2H^6O^2$	этиленовый гликоль . .	197°
$C^3H^8O^2$	пропиленовый	189°
$C^4H^{10}O^2$	бутиленовый	184°
$C^5H^{12}O^2$	амиленовый	177°

Это зависит, по всей вероятности, от того, что здесь при образовании высших гомологов происходит меньшее сокращение объемов, чем при образовании низших гомологов. Это влияние изменения объемов на температуру кипения видно из многих примеров и понятно теоретически; потому что может быть выражено следующим образом: там, где произошло бо́льшее сжатие, там получаются менее летучие тела. Это видно из следующих законов:

3) При типических замещениях (когда не происходит сжатия ни в парах, ни в жидкостях) сумма температур кипения действующих тел весьма близка к сумме температур кипения происходящих тел. Например:

$$C^4H^6O^3 + H^2O = C^2H^4O^2 + C^2H^4O^2$$
Уксусный ангидрид — Уксусная кислота

Сумма температур кипения действующих	Температура кипения				Сумма температур кипения происходящих
238	138°	100°	117°	117°	234

$$CH^4O + C^4H^8O^2 = C^5H^{10}O^2 + H^2O$$
Метиловый спирт — Масляная кислота — Масляный метил

	Температура кипения				
220	64°	156°	102°	100°	202.

4) При металептических замещениях (когда происходит некоторое сокращение объемов; § 11) сумма температур кипения действующих тел меньше суммы температур кипения происходящих тел.

$$C^6H^6 + HNO^3 = C^6H^5(NO^2) + H^2O$$
Бензин — Нитробензин

	Температура кипения				
166	80°	86°	213°	100°	313

Оттого изомерные тела, различающиеся металептическим и типическим замещением (см. стр. 119), имеют различные точки кипения и именно: всегда те, в которых произошло металептическое замещение, имеют высшую точку кипения. Например:

муравьиный метил $\left.\begin{matrix}CHO\\CH^3\end{matrix}\right\}O$ кипит при 36°

уксусная кислота $\left.\begin{matrix}C(CH^3)O\\H\end{matrix}\right\}O$ „ „ 117°

5) При соединениях (когда происходит значительное сокращение объемов) происходит возвышение температур кипения. Так газы, соединяясь, дают твердые и жидкие тела, например NH^3 и HCl, C^2H^4 и Cl^2.

6) При разложении происходит, конечно, противоположное явление.

7) Бромистые соединения имеют всегда высшую температуру кипения, чем соответствующие им хлористые, а иодистые еще бо́льшую температуру кипения, чем бромистые. Например:

$C^5H^{11}Cl$ кипит при 101°
$C^5H^{11}Br$ „ „ 122°,
$C^5H^{11}J$ „ „ 147°.

Это зависит от того, что пай брома больше пая хлора, а пай иода больше пая брома.

Чтобы яснее всего видеть все значение обоих условий, определяющих точки кипения, должно сличить тела, имеющие одинаковый или близкий удельный вес. Такие тела обыкновенно имеют тем высшую точку кипения, чем больше вес их частицы.

§ 13. При нагревании тел, как известно, поглощается иди различное количество тепла. *Теплоемкость тела* показывает, сколько единиц тепла [1] должно употребить, чтобы нагреть 1 килограмм (или другую весовую единицу) тела на 1°. Газы имеют при всех температурах одинаковую теплоемкость, но для жидких и твердых тел она изменяется с нагреванием тела и с его состоянием. Обыкновенно чем больше плотность изомерного тела, тем меньше его теплоемкость. Сравнение теплоемкости минеральных веществ показало зависимость их теплоемкости от пая.

Для удобства сравнивают обыкновенно между собою не прямо теплоемкости, но произведения из теплоемкости на паи, которые и называют теплоемкостями частицы. Теплоемкость органических соединений еще мало исследована. Из того, что мы знаем, можно полагать, что тела, имеющие близкий или одинаковый вес частиц, имеют и близкие теплоемкости и что теплоемкость частиц увеличивается по мере увеличения веса частиц, как это видно из следующих примеров, где взяты жидкие вещества:

	Вес частицы		Теплоемкость		Теплоемкость частицы
вода	18	×	1.000	=	18
метиловый спирт . . .	32	×	0.630	=	20.2
этиловый спирт	46	×	0.616	=	28.3
уксусная кислота . . .	60	×	0.509	=	30.5
ацетон	58	×	0.530	=	30.7
уксусный этил	88	×	0.479	=	42.2

Должно заметить, что при замещениях сумма теплоемкостей частиц действующих тел близка к сумме теплоемкостей частиц происходящих тел.

[1] Единицею теплоты называют то количество тепла, которое нагревает килограмм воды от 0° до 1° и которое способно произвести работу около = = 425 килограммометрам, т. е. такое количество тепла, которое может поднять около 425 килограммов на 1 метр.

То количество единиц теплоты, которое необходимо для превращения 1 килограмма (или другой единицы веса) жидкости в пар, называют *скрытой теплотою испарения*. Для данной жидкости она уменьшается с возвышением температуры кипения. Так скрытая теплота испарения воды при $0° = 606$, а при $100° = 536$. Уменьшаясь мало-по-малу, скрытая теплота становится при некоторой температуры $= 0$. Эти температуры я предлагаю называть *абсолютными температурами кипения*.

Если скрытая теплота испарения $= 0$, значит испарение происходит мгновенно, потому что тогда не требуется времени для поглощения теплоты, необходимой для выпаривания. Скрытая теплота испарения, если не вся, то частью, очевидно, идет на преодоление сцепления жидких частиц. Если она $= 0$, значит при абсолютной температуре кипения частицы жидкости не имеют сцепления, оно $= 0$. И это действительно так, как мы вскоре увидим. А если сцепление $= 0$, то жидкость не может существовать и вся превращается мгновенно в пар. Опыты Каньяр-Латура действительно показали, что всякая жидкость (в толстой запаянной стеклянной трубке) при некоторой температуре вся мгновенно превращается в пар и остается им несмотря на увеличение давления. Эта температура и есть та, о которой говорено выше. Она названа *абсолютною* температурою кипения, потому что не зависит от давления, как все другие температуры кипения. Абсолютные температуры кипения находятся для эфира при 190°, для хлористого кремния при 240° и т. д. Определение скрытой теплоты испарения и абсолютных точек кипения должно объяснить, по моему мнению, многие из реакций, происходящих в запаянных трубках, потому что несомненно, что при реакциях весьма важную роль играет сцепление жидкостей, входящих в реакцию, а мне удалось уже показать, что скрытая теплота испарения стоит в тесной зависимости от сцепления.

Сцепление жидкостей проще всего определяется из их волосных явлений. Если жидкость смочила стенки волосной трубки, то те части ее, которые пристали к стенкам, притягивают другие части жидкости, и жидкость подымается в волосной трубке.[1] Высоты, на какие подымается одна и та

[1] Высота жидкости в волосных трубках зависит только от природы (и температуры) жидкости, а не от стенок, как показали точные опыты и как это видно из того общего положения, что частичные силы (а сцепление есть их представитель) действуют только на неизмеримо-малые расстояния. Подробности о сцеплении жидких органических соединений можно найти в статьях моих в „Comptes rendus" Парижской Академии Наук

же жидкость в разных трубках, обратно пропорциональны радиусу трубок, так что произведение из радиуса трубки на высоту (с некоторыми поправками) поднятого столба жидкости есть величина постоянная, которую означают a^2 и называют коэффициентом сцепления. a^2 уменьшается при нагревании жидкости, а при абсолютной температуре кипения становится $=0$, т. е. тогда уровни жидкости в широкой и волосной трубках одинаковы. Для различных температур t^0 сцепление воды выражается уравнением (в мм):

для эфира $a^2_t = 15.33 - 0.0282\,t$;
$a^2_t = 5.35 - 0.0280\,t$.

Частичным сцеплением я называю произведение $a^2 \cdot d \cdot P$ из коэффициента сцепления, удельного веса и веса частицы. Частичное сцепление гомологов увеличивается по мере увеличения количества углерода и именно на каждые CH^2 увеличение изменяется от 50 до 90. Например:

	$a^2 \cdot d \cdot P$ (при 15°)
метиловый спирт	155
этиловый	218
амиловый	430
бензойный альдегид	876
куминовый	1079
бензин	470
бензоен	524
ксилен	583
цимен	763

Быстрота истечения жидкостей из волосных трубок служит мерою подвижности жидкости, а бóльшая или меньшая подвижность жидкости есть один из наглядных признаков, каким можно отличать жидкости друг от друга. Всякий, например, знает, как малоподвижны маслянистые жидкости и как легкоподвижны эфирные жидкости. Более подвижные жидкости истекают быстрее из капиллярных трубок, чем малоподвижные жидкости, к которым относятся, например, масла, глицерин, некоторые кислоты и т. п. Для сравнения жидкостей в этом отношении заставляют протекать их чрез капиллярные трубки одинаковой длины и диаметра, при одинаковых условиях давления, и сравнивают времена, необходимые для исте-

за 1859 и 1860 гг. и в статьях, помещенных в „Химическом журнале" (при „Горном журнале") Соколова и Энгельгардта за 1860 г. [См. т. V Собрания сочинений 1947 г. стр. 8. *Прим. ред.*]

чения равных количеств жидкостей, принимая время, необходимое для истечения воды, за единицу. Вот несколько результатов в этом отношении, добытых Гагеном, Пуазейлем и Грэмом. Принимая время истечения воды = 1, получают для азотной кислоты (при 20°) 0.9899, для водной азотной кислоты состава $2NHO^3 + 3H^2O = 2.1034$, и это есть смесь, имеющая наименьшую скорость истечения из всех смесей азотной кислоты и воды. Так, например, смесь 100 частей азотной кислоты с 30 частями воды = 2.046, с 50 = 2.092, с 70 = 1.963. Подобное же явление повторяется для многих растворов — раствор истекает медленнее, чем вода и растворенная жидкость, и наибо́льшее время истечения свойственно известному пайному отношению между водою и растворенным веществом (то же часто относится до температур кипения, например до температуры кипения водной соляной, азотной и др. кислот). Так для спирта maximum при составе $C^2H^6O + 3H^2O$, для уксусной кислоты при $C^2H^4O^2 + H^2O$ и т. д. Так, например, для самой уксусной кислоты время = 1.2801, а для $C^2H^4O + H^2O = 2.7040$. Серная кислота, отличающаяся малою подвижностью (отчего она и имеет вид маслянистой жидкости), = 21.6514; некоторые ее смеси с водою еще менее подвижны. Чем выше гомологи, тем, кажется всегда, они менее подвижны, например метиловый спирт 0.630, этиловый 1.195, амиловый 3.649, муравьиный этил 0.511, уксусный этил 0.553, масляный 0.750, валериановый 0.827. Время истечения рицинового (касторового) масла = 230 (при 15°), оливкового = 21.7, льняного масла = 9.8 и т. д.

Выходя из того принципа, что причина химических реакций состоит в физических и механических свойствах частиц, должно подвергать всестороннему изучению те явления, в которых яснее всего проявляются эти свойства. Удельный вес тел, отношение их к теплоте, сцепление, коэффициент сжатия (или упругости), подвижность жидкостей, кристаллическая форма, световые отношения и многие другие свойства тел должны находиться в более или менее прямом взаимном отношении и зависеть от веса частиц и состава их. Но многие из этих свойств еще столь мало изучены, их взаимная связь столь мало известна, что время более или менее полного и общего решения вопроса должно полагать еще весьма отдаленным; а потому не станем останавливаться на некоторых теоретических построениях, служащих для уяснения отдельных вопросов этой части науки.

Покажем теперь некоторые отношения, замеченные между составом и теплотою, отделяющеюся при горении, и кристал-

лическою формою; укажем на отношение органических тел к свету и на их растворимость, потому что эти части физической химии более или менее обработаны и имеют бо́льшее или меньшее практическое значение.

§ 14. *Отношение между составом и количеством тепла, отделяющегося при горении.* Число единиц тепла, отделяющихся при химических реакциях, бывает различно, смотря по качеству элементов и по свойствам происходящего соединения. Многочисленные исследования показали связь количества отделяемой теплоты с сродством элементов. Так, например, известно, что водород имеет бо́льшее сродство к хлору, чем к брому, иоду и сере. И действительно, при соединении водорода с хлором отделяется 23783 единицы теплоты (т. е. теплота, отделяющаяся при соединении единицы веса водорода, достаточна для нагревания 23783 единиц веса воды от 0° до 1°), с бромом 9322, с иодом 3606 и с серою 2748.

При соединении единицы веса кислорода:

с цинком	отделяется	около	5350	единиц	теплоты
с железом	„	„	4500	„	„
с водородом	„	„	4350	„	„
с свинцом	„	„	3400	„	„
с медью	„	„	2500	„	„

Этот порядок согласуется с тем, в каком эти металлы стоят по сродству с кислородом, ибо цинк и железо способны разлагать воду, а свинец и медь неспособны.

Количество тепла, отделяющееся при реакциях органических тел, вовсе еще неизвестно. Изучено только количество теплоты, отделяемой при горении или соединении с кислородом. Приведем некоторые выводы, относящиеся до количества теплоты, отделяющейся при горении единицы веса различных органических веществ. Количество теплоты при горении:

этилена C^2H^4	около	11900
амилена C^5H^{10}	„	11500
парамилена $C^{10}H^{20}$	„	11300
цетена $C^{16}H^{32}$	„	11050
метамилена $C^{20}H^{40}$	„	10900

Из сравнения жидких соединений видно, что прибыль состава на CH^2 уменьшает число единиц теплоты почти на 40. Разность в составе цетена и амилена $= 11\ CH^2$, разность теплоты, отделяемой при их горении, $= 450 = 11 \times 40.9$. Если количество теплоты, отделяемой при горении этилена, и не

равно количеству теплоты, отделяющейся при горении C^5H^{10} + + 3×40, т. е. не = 11 620, а равно 11 900, то это зависит от того, что амилен C^5H^{10} есть жидкость, а этилен газ, и потому при горении амилена часть теплоты поглощается для перехода жидкости в пары и газы, т. е. становится скрытою, как говорят обыкновенно.

Впрочем не во всех гомологических соединениях одинаковая разность в составе определяет одинаковую разность в количестве теплоты, отделяемой при сожигании. Это можно видеть из примеров

Метиловый спирт	CH^4O	отделяет около	5300	единиц теплоты,		
этиловый „	C^2H^6O	„ „	7000	„	„	
амиловый „	$C^5H^{12}O$	„ „	9000	„	„	
цетиловый „	$C^{16}H^{34}O$	„ „	10600	„	„	

По первым двум числам вычисляем, что разность на CH^2 определяет разность в количестве теплоты на 1700, а по двум последним 145 единиц теплоты.

Теплотным паем, или калорическим эквивалентом, называют произведение, полученное от умножения веса частицы на число единиц теплоты, отделяемой при горении данного вещества. Так калорический эквивалент алмаза = 12×7820 = около 94 тысяч, угля = 12×8050 = около $96\frac{1}{2}$ тысяч, водорода = $34\frac{1}{2}$ тысяч, этилена C^2H^4 = 28×11 857 = 332 тысяч и т. д.

Калорические эквиваленты углеродистых водородов почти равны сумме калорических эквивалентов элементов. Например для этилена C^2H^4 сумма калорических эквивалентов элементов = $2 \times 96\frac{1}{2}$ тыс. + $4 \times 34\frac{1}{2}$ тыс. = 331 тыс., что согласно с опытом. Подобным образом найдем для:

	По вычислению	По опыту
амилена C^5H^{10}	827 тыс.	$804\frac{1}{2}$ тыс.
болотного газа CH^4	234 тыс.	209 тыс.
лимонного масла $C^{10}H^{16}$ . . .	1517 тыс.	1450 тыс.

Из чего и видим, что вычисленная величина обыкновенно немногим более наблюденной. Взявши калорический эквивалент алмаза, получим числа, более близкие к опыту. Во всяком случае этим путем можно довольно близко вычислять количество теплоты, отделяемое углеродистыми водородами, потому что калорический эквивалент, деленный на вес частицы, равен количеству теплоты, отделяемому при горении.

Если чрез прибавление элементов воды из углеродистого водорода получим состав спирта, то его калорический эквивалент близок к калорическому эквиваленту углеродистого водорода. Так калорический эквивалент этилового спирта C^2H^6O ($=C^2H^4+H^2O$) равен $7183\times46=330\,^1/_3$ тыс., а самого этилена $=332$ тыс., для амилового спирта $C^5H^{12}O$ калорический эквивалент $=788\,^1/_2$ тыс., а для амилена $=804$ тыс. Калорический эквивалент кислоты = калорическому эквиваленту того углеродистого водорода, который образуется из нее чрез отнятие углекислоты CO^2. Так калорический эквивалент уксусной кислоты $C^2H^4O^2=3505\times60=210$ тыс. близок к калорическому эквиваленту болотного газа $CH^4=C^2H^4O^2-CO^2$. Вычисляя по составу валериановой кислоты $C^5H^{10}O^2$, найдем, что ее калорический эквивалент = калорическому эквиваленту C^4H^{10}, а следовательно $=721$ тыс., потому количество теплоты, отделяемое ею при горении, $=\frac{721}{102}$ тыс. около 7000, а по опыту оно $=6439$.

Калорический эквивалент сложного эфира, происходящего из кислоты и спирта, немногим больше суммы калорического эквивалента спирта и кислоты, например, калорический эквивалент уксусного этила $=88\times6293=554$ тыс. Сумма калорических эквивалентов уксусной кислоты и этилового спирта $=210+330\,^1/_2=540\,^1/_2$.

Эфир $C^4H^{10}O$, происходя из двух частиц спирта с выделением H^2O, имеет калорический эквивалент ($74\times9027=668$) почти в 2 раза бо́льший, чем спирт.

Итак мы можем приближенно вычислить калорические эквиваленты, а следовательно и количество теплоты, отделяемой при горении углеродистых водородов, а посредством того многих спиртов, кислот и эфиров.

Само собою разумеется, что эти методы вычисления только приближенны, уже по одному тому, что количество теплоты, отделяющейся при горении, зависит не от одного химического процесса, но также и от перехода из одного физического состояния в другое. Строгие опыты доказали, что количество теплоты, отделяемой при горении, изменяется также и от аллотропических, изомерных, полимерных и тому подобных изменений. Так разные виды серы, алмаз, графит и уголь, уксусный метил и метамерный ему муравьиный этил и т. п. отделяют неравное количество теплоты. Соединения, в которых произошло металептическое замещение, выделяют меньше теплоты, чем соединения, в которых произошло типическое замещение. Так уксусная кислота выде-

ляет 3505 единиц теплоты, а изомерный муравьиный метил 4197.[1]

§ 15. *Отношение между кристаллическою формою и составом.* С тех пор как стали обращать внимание на кристаллические формы минералов и искусственных соединений, видели уже, что тела известного состава всегда являются в известных кристаллических формах. Это мнение стали отвергать с тех пор, как узнали существование тел двух и трехформенных (диморфных), таких, как сера (ромбическая и одноклиномерная), углеизвестковая соль (известковый шпат ромбоэдрической системы и аррагонит ромбической) и др. В настоящее время должно, мне кажется, вновь признать, *что данное химическое соединение является только в одной форме* и что двуформенность происходит только от того, что многие тела в известных обстоятельствах переходят в изомерное состояние, т. е. при одинаковом элементарном составе приобретают иное химическое строение и, следовательно, иные физические и химические свойства. Конечно, химическое различие обоих видов серы и углеизвестковой соли не доказано (потому, между прочим, что при испытании каждый раз непостоянное видоизменение легко переходит в более постоянное, как моноклиномерная сера в ромбическую), но существование многих изомерных тел несомненно. Очень вероятно, что различные видоизменения серы, фосфора и др. имеют различную плотность паров,[2] а следовательно и различные веса частиц. Плотность паров серы до 800° = 6.62, а потому тогда ее частичная формула есть S^6. Известно уже, что при 900° сера переходит в другое видоизменение, и плотность ее пара тогда = 2.2, следовательно, тогда ее частичная формула есть S^2. Должно полагать, что различие диморфных тел основано на том же, на чем и различие тел изомерных. Бертело́ уже старался показать, что видоизменения серы и фосфора оказывают разные реакции и происходят при разных реакциях.

Многие двуформенные органические тела имеют различные реакции и различные свойства. Лучшим примером тому могут служить правая и левая — винные кислоты и их соли, иссле-

---

[1] Важнейшие мемуары по этому предмету принадлежат Фавру и Зильберману (помещены в „Annales de Chimie et de Physique", тт. 34, 36 и 37), Эндрюсу и Томсену (в „Poggendorff's Annalen", тт. 88, 90, 91 и 92).

[2] Это можно предполагать уже из того, что различные видоизменения серы и фосфора имеют различную точку плавления. Красный фосфор представляет твердое вещество при 240°, а обыкновенный фосфор плавится при 45°.

дованные Пастером (в 1849 г.). Есть два видоизменения винной кислоты $C^4H^6O^6$. Оба видоизменения обыкновенно находятся в смеси, но их можно отделить друг от друга так же, как и их соли. Кристаллическая форма обеих кислот совершенно одинакова (одноклиномерная) по измерению углов, только на первой кислоте и на ее солях являются всегда только правые гемиэдрические формы, а на другой только левые. Обе кислоты во многом сходны, но все-таки некоторые свойства и реакции их различны, если не в такой мере как различны реакции и свойства уксусного метила и муравьиного этила, но все же они ясно заметны. Они отличаются например: 1) тем, что растворы правой отклоняют плоскость поляризации вправо, а левой кислоты влево; 2) правая кислота легко соединяется с аспарагином, левая трудно соединяется в тех же условиях; и 3) обе кислоты различно действуют на хинин и цинхонин, и др. Итак столь малое различие в кристаллической форме (иконодиморфизм) произошло не без изменения в свойствах и реакциях, а потому оба видоизменения должно считать отдельными химическими видами, хотя и весьма близкими между собою.

Иногда два химических соединения являются в сходных формах. Сходными формами называются такие, которые принадлежат к одной кристаллической системе и имеют почти одинаковое отношение осей и сходственные комбинации площадей. Тела, являющиеся в сходственных формах, называются *гомеоморфными*. Если гомеоморфные тела имеют сходственный химический состав, то называются *изоморфными* или *одноформенными*. Примером гомеоморфизма, без одинаковости рационального строения, могут служить многие разнородные тела, являющиеся в октаэдрах, например магнитный железняк, квасцы, азотносвинцовая соль, фосфор, красная медная руда и т. п. Весьма близкие формы, без сходства в составе, замечены между сузанитом (который есть соединение серной и угольной солей свинца) и кварцем; ибо для них угол между площадями призмы и полупирамиды $\infty P : {}^1/_2P = 147°27'$ и $147°23'$, между призмою и пирамидою $\infty P : P = 128°3'$ и $128°13'$ и т. д.; между бурою и пироксеном (авгитом), потому что для них угол наклонения оси (оба они одноклиномерной системы) $C = 73°30'$ и $74°0'$, угол между площадями призм $\infty P : \infty P' = 87°0'$ и $87°6'$, между площадями пирамиды $P : P = 120°0'$ и $120°9'$. Эти примеры показывают, что есть случаи сходства и даже тождества форм без сходства в составе (гомеоморфизм). Примеры изоморфизма известны всем. Они встречаются и в неорганических, и в органических сое-

динениях. Так кристаллическая форма углекислых солей извести, магнезии, закисей железа и марганца представляет много сходственного, как и кристаллическая форма серных солей свинца, бария и стронция. В ряду органических соединений замечателен изоморфизм соединений, происшедших чрез металептическое и типическое замещения. Это сходство дает повод думать, что весьма часто тела, происшедшие чрез замещение, имеют вполне одинаковое физическое частичное строение, потому что несомненно, что форма зависит от него. Приведем же примеры этих явлений, начиная с замещений в радикалах, т. е. с металептических.

Исследования Лорана, Делапровостэ, Эрдмана и др. показали, что весьма часто (металептическое) замещение водорода в радикале посредством Cl, Br, J и NO^2 не изменяет кристаллической формы соединения. Например, замещая в феноле $[C^6H^5]HO$ водород радикала хлором, бромом и остатком азотной кислоты, получим: двунитрофеновую кислоту $[C^6H^3(NO^2)^2]HO$, тринитрофеновую (пикриновую) кислоту $[C^6H^2(NO^2)^3]HO$, трихлорофеновую кислоту $[C^6H^2Cl^3]HO$, пятихлорнофеновую кислоту $[C^6Cl^5]HO$, трибромофеновую кислоту $[C^6H^2Br^3]HO$. Все эти кислоты изоморфны и относятся к ромбической системе. Изоморфны между собою также следующие соединения, представляющие примеры металепсии:

оксаметан, или оксаминовый этил (ромбической системы $a:b:c = 0.715:1:0.914$) . . . . . $\left.\begin{matrix}N(C^2O^2)H^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$;

хлороксаметан, или оксаминовый хлорноэтил (та же система и то же отношение осей) . . . . . $\left.\begin{matrix}N(C^2O^2)H^2\\C^2Cl^5\end{matrix}\right\}O$;

также:

окись хлорноэтила, или хлорноэфир . . . $\left.\begin{matrix}C^2Cl^5\\C^2Cl^5\end{matrix}\right\}O$

и

окись двубромохлорноэтила . . . . . $\left.\begin{matrix}C^2Br^2Cl^3\\C^2Br^2Cl^3\end{matrix}\right\}O$;

также:

исатин . . . . . $C^8H^5NO^2$

и

хлороисатин . . . . . $C^8H^4ClNO^2$.

Многие примеры показывают, что при замещении типического водорода или другого радикала иным радикалом, кристаллическая форма часто остается та же. Например тринитрофеновый (или пикриновый аммоний $[C^6H^2(NO^2)^3]NH^4O$ и три-

нитрофеновый калий $[C^6H^2(NO^2)^3]$ KO принадлежат к ромбической системе и имеют угол между площадями призмы один в 111°0′, а другой в 110°30′. Между собою изоморфны: a) нитрофталевая кислота $C^8H^5(NO^2)O^4$ и нитрофталевый аммоний $C^8H^4(NH^4)(NO^2)O^4$; b) серноэтиловый барий $BaC^2H^5SO^4 + H^2O$ и сернометиловый барий $BaCH^3SO^4 + H^2O$. Они принадлежат к одноклиномерной системе и имеют $a:b:c = 1:0.979:0.8229$ и $= 1:0.907:0.824$; c) кислая яблочноаммониевая соль $C^4H^5(NH^4)O^5$ и кислая винноаммониевая соль $C^4H^5(NH^4)O^6$ обе принадлежат к ромбической системе и имеют угол между площадями призмы $\infty P : \infty P$, у одной $=$ $=81°36'$, а у другой $= 70°44'$; d) заменяя в квасцах сернокалиевую соль сернокислыми солями аммиака, хинина, метиламина и некоторых других органических оснований, мы не изменим кристаллической формы квасцов.

Изоморфными телами называются такие изомерные тела, которые в то же время и изоморфны. Например, двубромистоводородный двухлороцинхонин $C^{20}H^{22}Cl^2N^2O\,2HBr$ и двухлористоводородный двубромоцинхонин $C^{20}H^{22}Br^2N^2O\,2HCl$.

Весьма часто два соединения при сходстве в рациональном составе имеют кристаллические формы, относящиеся к различным системам, но близкие по мере их углов и по качеству комбинаций. Такие тела называют *параморфными*. Четыреххлористый нафталин $(C^{10}H^8)Cl^4$ кристаллизуется в одноклиномерной системе, площади призмы наклонены $\infty P : \infty P = 109°0'$, а четыреххлористый хлоронафталин $(C^{10}H^7Cl)Cl^4$ в ромбической системе; но площади призмы наклонены $\infty P : \infty P = 109°45'$. Нашатырная платина NH^4PtCl^3 правильной системы, площади кристаллов (кубов) наклонены на 90°0′; хлороплатиновый этиламин $(NH^3C^2H^5)PtCl^3$ ромбоэдрической системы, площади ромбоэдра наклонены под углами 90°54′ и 89°6′. Заметим при этом, что обе формы таких диморфных тел, как окись титана и т. п., обыкновенно параморфны, хотя и не одинаковы.

§ 16. Из оптических свойств органических соединений несколько более других исследованы показатель преломления и круговая поляризация. Если чрез n обозначим показатель преломления (отношение между синусами угла падения и угла преломления), то удельная преломляющая способность тела будет $\frac{n^2-1}{d}$, а частичная преломляющая способность $\frac{P(n^2-1)}{d}$, где P есть вес частицы, а d удельный вес. Бертело́ заметил, что частичная преломляющая способность гомологов увеличивается примерно на 18 по мере увеличения состава на CH^2.

Например:

Спирт:	n	$\frac{P(n^2-1)}{d}$
метиловый	1.336	31.1
этиловый	1.363	49.6
амиловый	1.402	103.9

Так как показатели преломления спирта и соответствующей ему кислоты почти одинаковы, и их удельные объемы тоже почти одинаковы, то и частичная преломляющая способность алкоолей и кислот одинакова.

Уравнение замещений, приближенно справедливое, как мы видели для объемов, для точек кипения, для теплоемкости частиц и для калорических эквивалентов, применимо и к величинам частичных преломляющих способностей. Например, при реакции этилового спирта с уксусною кислотою образуется уксусный этил и вода. Сумма частичных преломляющих способностей тел действующих $= 49.6 + 50.3 = 99.9$, а происходящих $88.0 + 14.0 = 102.0$.

Многие неорганические вещества в окристаллованном виде имеют свойство отклонять плоскость поляризации.[1] Замечено, что этим свойством обладают только кристаллы, имеющие гемиэдрические комбинации, и именно те кристаллы, на которых являются правые гемиэдрические площади, отклоняют площадь поляризации вправо, а кристаллы левогемиэдрические отклоняют влево. Между органическими соединениями нашли много подобных же окристаллованных тел. Но кроме того нашли и жидкости, обладающие тем же свойством и заметили, что оптически-действующие тела (так называют тела, отклоняющие плоскость поляризации или оказывающие явления круговой поляризации) сохраняют свою способность, переходя в пары, растворяясь в воде, спирте и др. недействующих жидкостях. Наконец заметили, что та же способность отклонять плоскость поляризации передается и многим продуктам, происходящим из оптически-действующих тел. С тех пор эта отрасль знания получила довольно значительное развитие и применение, но теория этого явления до сих пор остается мало развитою. Укажем на некоторые явления, замеченные при изучении круговой поляризации органических соединений.

[1] Об определении отклоняющей способности и об устройстве поляризационного снаряда и особенно о применении поляризации к сахарометрии помещена мною статья в „Трудах Вольн. экон. общ." в 1851 г. и во 2-м выпуске „Технологии" по Вагнеру (1862).

Так как угол α, на который отклоняется плоскость поляризации, пропорционален: 1) длине l слоя жидкости, чрез который проходят свет, 2) количеству b действующего вещества, нах дящегося в единице веса раств ра, и 3) удельному весу d раствора, то для определения *отклоняющей способности* данного вещества должно определить постоянную величину:

$$\frac{\alpha}{l \cdot b \cdot d} = \alpha_j.$$

Обыкновенно за единицу длины берут дециметр (100 мм); при α_j ставят +, если тело отклоняет плоскость поляризации вправо, и —, если влево. Например опыты дают, что раствор кристаллического сахара, имеющий плотность 1.045 и содержащий на 100 частей сахара 945 частей воды (почему $b = \frac{100}{100 + 945} = 0.0957$, отклоняет плоскость поляризации вправо на 18°.5, при длине столба жидкости $l = 250$ мм). Откуда определяем, что отклоняющая способность сахара:

$$\alpha_j = + \frac{18.5}{2.50 \cdot 0.0957 \cdot 1.045} = + 74.$$

Должно заметить, что отклоняющая способность изменяется при нагревании. Измерение ее служит в настоящее время как для анализа сахаристых веществ, так и для изучения изменений, которым подвергаются сахаристые вещества. Как в этом отделе оптически-действующих органических веществ, так и во многих других отделах (особенно же между гидратами углерода, белковыми веществами, эфирными маслами и алкалоидами) часто встречаются изомерные и весьма сходные по свойствам соединения, для отличия которых круговая поляризация служит легчайшим и точнейшим путем, потому что посредством ее весьма часто легко возможно определить не только качество, но и количество составных веществ. Притом в названных соединениях переходы из одного изомерного видоизменения в другое происходят так легко, что чисто химические признаки не могут служить для той цели, которой достигают, наблюдая отклонения плоскости поляризации.

Замечено, что многие соединения, отклоняющие плоскость поляризации вправо, часто встречаются вместе с изомерными им соединениями, отклоняющими влево или не действующими на плоскость поляризации. Между органическими оптически-действующими телами нашли и такие, которые не имеют гемиэдрических площадей, хотя обыкновенно круговая поляризация сопровождается гемиэдриею в кристаллах. Два видоизменения винной кислоты, правое и левое, особенно ясно показывают

это явление. Соли их, равно как и они сами, всегда имеют соответствующие гемиэдрические площади. Это свойство служит между прочим наиболее простым средством отделять видоизменения оптически-действующих тел из смеси нескольких видоизменений. Из оптически-действующих органических соединений получаются многие продукты, действующие так же на плоскость поляризации, как и первоначально взятое соединение. Так из амилового спирта $C^5H^{12}O$, отклоняющего плоскость поляризации вправо, получается капроновая кислота $C^6H^{10}O^2$, соли серноамиловой кислоты $C^5H^{11}RSO^4$ и др. соединения, также отклоняющие плоскость поляризации вправо. Многие из изомерных соединений, различным образом действующих на плоскость поляризации, превращаются одно в другое, как мы увидим примеры того в описании терпентинного масла и сахаристых веществ. Иногда для этого достаточно одного простого нагревания. Здесь, как во всех частях органической химии, мы встречаемся с изомерностью — столь ежедневным и столь неясным еще для нас явлением, изучение которого составляет предмет множества исследований, с тех пор пока только оно было замечено.

§ 17. Для практической части нашей науки весьма важное значение имеют явления растворимости тел. Сущность этого явления вовсе не ясна, потому что оно составляет переход между чисто механическими явлениями (образованием смесей) и чисто химическими явлениями (образованием кристаллических сплавов, изоморфных смесей, соединений с кристаллизационною водою и т. д.); но мы постоянно при очищении и исследовании тел пользуемся явлениями растворимости, потому что известны законы, которым подчинены эти столь простые и столь загадочные для нас явления. Эти законы, впрочем, чисто практические. До сих пор открыты только немногие правила, но не точные законы об согласовании растворимости с составом. В практике различаются три случая растворимости: или есть определенный предел растворимости, или тела смешиваются во всех пропорциях, или одно не растворяется в другом. Последний случай имеет весьма важное значение для практики, потому что посредством его можно разделить растворимые тела от нерастворимых. Так при анализе газов можно отличить хлористый водород от водорода, растворяя первый в воде; так промывая водою нечистый эфир, можно отделить от него серную кислоту, уксусную кислоту, спирт и др. растворимые примеси. На основании того же, растворимую в эфире свинцовую соль олеиновой кислоты отделяют от солей пальмитиновой, стеариновой и др. кислот. Раство-

ряющими веществами, служащими для отделения растворимых тел от нерастворимых, служат обыкновенно вода, спирт безводный или водный, эфир, терпентинное масло, хлороформ и каменноугольное масло, получающееся при сухой перегонке каменного угля и содержащее обыкновенно смесь гомологов бензина. Так как растворимостью пользуются при всех почти химических манипуляциях, то в специальной части этого руководства и указана растворимость бо́льшей части тел в обыкновенных растворителях.

Должно заметить, что случай нерастворимости, столь важный для практики, почти не существует в научном смысле; потому что все тела более или менее растворяют друг друга, конечно подразумевая под растворяющим телом только жидкости. Так жиры, хотя слабо, но растворяются в воде, в которой растворяется также и некоторое количество одного из наиболее нерастворимых твердых тел — сернобаритовой соли (Ba^2SO^4) и одного из наиболее нерастворимых газов — водорода. В научном смысле существуют только бо́льшая или меньшая степень растворимости.

При исследовании растворимости является очевидная необходимость решить вопрос, которое из смешиваемых тел есть растворяющее и которое растворимое? Растворяющее тело есть, во-первых, жидкость (капельная жидкость или газ); во-вторых, растворяющую жидкость можно добавить к раствору, не нарушая однородности его, т. е. не выделяя растворенного вещества. Прибавляя к раствору растворяемого вещества, мы достигнем, наконец, предела — степени насыщения, когда уже бо́льшее количество не растворяется. Явление беспредельного растворения или растворения во всех пропорциях есть только частный случай растворимости однородных тел, например жидкостей в жидкостях и газов в газах.

Газы служат растворителями для других газов и для паров твердых и жидких тел. Газы образуют однородную смесь при всевозможных пропорциях; количество же паров, растворяющихся в газе, зависит от температуры, как и всякая другая растворимость, и имеет предел насыщения. Эти случаи имеют малое применение к химической практике, и потому мы о них не распространяемся.[1]

---

[1] Динамическая сторона растворимости, в которую, как во все динамические явления, входит элемент скорости, называется диффузией. Диффузия газов (для жидкостей она тождественна с диализом), бывшая предметом многих исследований, может служить для химической практики. Например посредством ее можно доказать однородность данного газа или данной жидкости. Если была смесь, то после диффузии состав смеси

Заметим только, что при перегонке смеси двух жидкостей, всегда пары одной из них смешаны с парами другой и что повторенная или дробная перегонка основаны именно на малой степени растворимости между парами двух жидкостей, имеющих отдаленные точки кипения. Сушение основано на растворимости паров жидкостей в воздухе.

Обыкновенными растворителями служат жидкости, как мы уже говорили. Растворимость (или поглощение, Absorption) газов зависит от: a) природы жидкости и b) газа, c) от давления, под которым происходит растворение, и d) от температуры, как показали исследования Генри, Дальтона и др. Должно заметить, что коэффициентом поглощения или растворимости газов называют объем газа (измеренный при нормальном давлении 760 мм и при температуре 0°), растворяющегося в одном объеме жидкости. Очевидно, что он служит мерою растворимости. Зависимость растворимости от природы жидкости и газов еще мало известна, но сравнение известных наблюдений доказывает, что газ обыкновенно тем больше растворим в жидкости, чем легче сжимается. Оттого HCl, CO^2, NH^3 более растворимы, чем N^2O^2, H^2 и CO. Но очевидно, что во многих случаях играет некоторую роль и степень химического сродства; оттого-то, вероятно, закон давления и неприменим к водяным растворам соляной кислоты и аммиака. Связь между растворимостью и давлением определяется законом Генри: весовое количество растворенного газа прямо пропорционально давлению, под которым происходит растворение. Или, другими словами: объемы газа, растворяющегося в данной жидкости, одинаковы, под каким бы давлением ни был газ. На основании этого закона, весьма близко выражающего явления, коэффициент поглощения, для удобства, отнесен к объемам газов, а не к их весу.

Влияние температуры на растворимость газов постоянно одинаково: с повышением температуры коэффициент поглощения уменьшается, но при малых разностях температур весьма часто этим изменением можно пренебречь. Так от 0° до 35° коэффициент поглощения водорода в воде можно считать постоянным и = 0.019, кислорода в спирте 0.28397 и окиси углерода в спирте 9.20443. Для других газов и жидкостей

изменится. Так заставивши медленно смешиваться (чрез пористое тело) с воздухом смесь водорода и метила ($H^2 + C^2H^6 = 2CH^4$) можно доказать, что это есть смесь двух газов, потому что до диффузии и после нее состав газа будет не одинаков, что можно определить, анализируя газ. После диффузии получится смесь, не столь богатая водородом, как была до диффузии. Заставляя диффундировать болотный газ CH^4, Бунзен доказал, что он не есть смесь водорода и метила. Диффузия (диализ) растворов может служить для отделений кристаллоидов и коллоидов (см. стр. 88 и главу 2-ю).

коэффициент поглощения довольно быстро уменьшается с повышением температуры. Так, по определениям Бунзена, Кариуса и других, коэффициент поглощения:

		При 0°		При 10°		При 16°	
		в воде	в спирте	в воде	в спирте	в воде	в спирте
CO^2	углекислого газа	1.7967	4.3296	1.1848	3.5177	0.9753	3.1438
C^2H^4	этилена	0.2563	3.5956	0.1837	3.0459	0.1583	2.8459
CH^4	болотного газа	0.0555	0.5226	0.0437	0.4953	0.0352	0.4804
C^2H^6	метила	0.0871	—	0.0599	—	0.0493	—
C^4H^{10}	этила	0.0315	—	0.0236	—	0.0212	—
C^2H^6	водородистого этила	0.0946	—	0.0656	—	0.0541	—
CO	окиси углерода	0.0329	—	0.0263	—	0.0240	—

Из этого видно, что если α есть коэффициент поглощения при $t°$, то n куб. сантиметров жидкости при $t°$ и давлении h поглотят $n \cdot \alpha \frac{h}{760}$ куб. сантиметров газа.

Дальтон показал, что при растворении смеси газов в жидкости можно рассматривать каждый газ отдельно, как бы находящимся в пустом пространстве, т. е. считать, что на газ действует только часть атмосферного давления, пропорциональная объему газа, находящегося в смеси.

На основании всех этих законов, пользуясь явлениями растворимости, часто можно узнать не только природу данного газа, но и определить в смеси газов качество и количество составных частей. Приведем хотя один весьма простой пример: дана смесь болотного и маслородного газов, и требуется определить их количество в 7.35 куб. сантиметрах смеси, взятой при 0° и 760 мм. Приведем газ в прикосновение с 5 куб. сантиметрами спирта при 0° и будем наблюдать, чтобы давление при всех измерениях оставалось = 760 мм. Положим, что после взбалтывания со спиртом осталось 3.05 куб. сантиметров смеси газов. Спрашивается, сколько было в 7.35 куб. сантиметров C^2H^4 и сколько CH^4? Назовем чрез x количество первого и чрез y второго, до поглощения. Положим, что в остатке (т. е. в 3.05 куб. сантиметров) было x куб. сантиметров C^2H^4 и y_1 куб. сантиметров CH^4

$$\begin{aligned} x + y &= 6.35; \\ x_1 + y_1 &= 3.05. \end{aligned} \qquad (1)$$

Давление, под которым произошло поглощение C^2H^4, $n = x_1 \frac{760}{3.05}$, следовательно, количество поглощенного газа

$\frac{760}{n} \cdot n \cdot d = \frac{x_1}{3.05} \times 5 \times 3.5950$, где 5 есть число куб. сантиметров спирта, а 3.5950 коэффициент поглощения C^2H^1 в спирте при 0°. Количество поглощенного газа + количество x_1, оставшегося газа $= x$ количеству взятого газа. Следовательно,

$$x = x_1 + \frac{x_1}{3.05} \times 5 \times 3.5950.$$

Откуда

$$x_1 = \frac{x}{1 + \frac{1}{3.05} \times 5 \times 3.595} = \frac{x}{6.8934}$$

Точно так же найдем для CH^1

$$y_1 = \frac{y}{1 + \frac{1}{3.05} \times 5 \times 0.5226} = \frac{y}{1.8567}.$$

Подставивши эти величины в уравнение $x_1 + y_1 = 3.05$ (I) получим:

$$3.05 = \frac{x}{6.8934} + \frac{y}{1.8567} \qquad \text{(II)}$$

$$7.35 = x + y \qquad \text{(III)}$$

Из обоих уравнений (II) и (III) определяем, что $x = 2.31$, а $y = 5.04$ куб. сантиметров.

Изменяя количество растворяющей жидкости, можно определить качество и количество двух газов, бывших в смеси, потому что можно определить их коэффициенты поглощения.[1] Должно впрочем заметить, что эти способы анализа газов дают только приближенные числа, какие впрочем и требуются в большинстве случаев. Таким образом поглощение газов становится пособием при изучении газов, столь часто происходящих при органических реакциях.

Растворимость твердых и жидких тел в жидкостях определяют по наибо́льшему весовому количеству вещества, могущему раствориться в 100 частях растворителя. Если говорят, что растворимость янтарной кислоты в воде при 18° = 25.0 — это значит, что при 18° 100 частей по весу воды не могут растворить более 25.0 частей янтарной кислоты. Растворимость и здесь зависит от температуры и давления. Зависимость растворимости от температуры известна каждому уже из фактов неорганической химии. Все факты показывают, что при растворении твердого тела оно переходит в жидкое состояние

[1] Подробности обо всем этом изложены в книге Бунзена „Gasometrische Methoden", а также и в „Аналитической химии" Шанселя и Жерара.

(оттого, например, поглощается теплота), а известно, что температура плавления зависит от давления, как и температура кипения, следовательно и растворимость должна быть в зависимости от давления, как это видно и из немногих сделанных до сих пор опытов. С увеличением температуры растворимость жидкостей и твердых тел в жидкостях увеличивается. Малоизвестные факты уменьшения растворимости с температурою, вероятно, основаны на переходе одного изомерного вида в другой, на соединении с кристаллизационною водою и т. п.

Многие жидкости смешиваются во всех пропорциях Так, например, эфир со спиртом, эфир с сернистым углеродом, вода с уксусной кислотой. В других случаях после смешения двух жидкостей A и B образуется два слоя: в одном A содержит раствор B, в другом B содержит раствор A. Такое явление происходит, например, при смешении эфира с водою, спирта и сернистого углерода и т. п. Легко видеть, что при увеличении растворимости можно достичь такого случая, когда состав обоих слоев будет одинаков. Тогда-то и будут жидкости смешиваться во всех пропорциях. Из наблюдений Абашева видно, что при 21° 100 объемов спирта растворяют 40 объемов терпентинного масла, и 100 объемов терпентинного масла растворяют 8 объемов спирта. Растворимостью твердых и жидких тел в жидкостях пользуются как для отделения тел, так и при анализе их. Кристаллизация из растворов и повторенная или дробная кристаллизация могут служить для очищения многих твердых тел, подобно тому, как перегонка служит в большинстве случаев для очищения жидких тел. Так, повторенной кристаллизацией отделяют, собирая первые и последние порции кристаллизации, слои гомологических кислот. Другой весьма обыкновенный в органической химии прием, служащий для очищения многих тел, состоит в растворении тела и в выделении его из раствора другою жидкостью. Так, например, вода выделяет бензойную кислоту, нафталин и эфирные масла из спиртового раствора; спирт выделяет многие вещества из эфирного раствора, например терпентинное масло.

Растворение твердых и жидких тел в жидкостях сопровождается обыкновенно небольшим сжатием, т. е. объем раствора обыкновенно немного меньше суммы объемов смешанных веществ. Так при смешении 52.3 объемов спирта с 47.7 объемами воды происходит при 15° только 96.35 объемов раствора вместо 100. Температура плавления раствора обыкновенно не равна средней температуре плавления смешанных веществ. Так смесь 30 частей стеариновой кислоты, плавящейся при

69.2°, с 70 частями пальмитиновой кислоты, плавящейся при 62°, плавится при 55°1, как показал Гейнц. Эти и многие другие явления сближают растворы с химическими соединениями.

Об отношении состава к растворимости должно заметить, что обыкновенно чем выше гомолог, тем менее растворим он в воде. Так из порядка гомологов метилового спирта CH^4O, муравьиной кислоты CH^2O^2, щавелевой кислоты $C^2H^2O^4$ и др. низшие члены порядков растворимы в воде, а высшие всё меньше и меньше растворимы в ней. Это зависит от того, что в воде (обыкновенно) растворимы только те из органических веществ, которые богаты кислородом. Обыкновенно чрез выделение элементов воды образуется более нерастворимое тело. Так из растворимого в воде этилового спирта C^2H^6O, чрез выделение воды, происходят этилен C^2H^4 и эфир $C^4H^{10}O$, — уже мало растворимые в воде. Из растворимых в воде спирта и органической кислоты происходит не растворимый в воде сложный эфир, потому что он образуется чрез выделение воды. Например, из этилового спирта и уксусной кислоты происходит уксусный этил. Все почти углеродистые водороды мало растворимы в воде. Гораздо бо́льшее число органических тел растворимо в спирте и еще бо́льшее количество в эфире. Эфир, каменноугольное масло, терпентинное масло и т. п. суть истинные растворители веществ, богатых углеродом и бедных кислородом.

В прежнее время одною почти растворимостью руководствовались для отделения органических составных веществ. Смесь их обрабатывали водою, спиртом, эфиром и так разделяли на отдельные вещества, из которых потом делали целые отделы и группы. Так был отдел жиров — нелетучих тел, нерастворимых в воде, мало растворимых в спирте и смешивающихся во всех пропорциях с эфиром; отдел летучих масел, вытяжных веществ и т. п. Эти группы впоследствии или раздробились или вовсе уничтожились, потому что основанием естественной химической системы должна быть их взаимная связь по происхождению и химическому характеру, а не одно или два физических свойства. Лучшим доказательством этого могут служить гомологи, столь сходные по химическим признакам и по физическим свойствам. Это самые естественные группы органических соединений, и они между тем представляют только последовательность в изменении свойств с изменением веса частицы. Оттого в одном гомологическом порядке встретим легко летучие тела вместе (но не рядом) с телами, не улетучивающимися без разложения, растворимые и нерастворимые и т. п.

Вторая глава

Кислоты жирного порядка и их производные

§ 18. Из всех видов органических соединений наиболее изучены кислоты. Легкость, с какою они вступают во многие реакции, а особенно легкость получения из них солей, делает извлечение их и изучение весьма простым, потому что соли их легко выделяют кислоты при действии минеральных кислот. Оттого-то одни из первых изученных органических соединений были кислоты. Шеэле описал уже многие из них. Многие открытия, сделанные в органической химии, группировались долгое время около кислот и преимущественно около кислот, содержащих только углерод, водород и кислород. Берцелиус над ними показал применение закона паев к органическим соединениям. Либих и Велер (1832), изучая производные бензойной кислоты, в первый раз дали довольно полное и общее понятие об сложных радикалах. Когда Дюма́ (1834) показал способность хлора вступать вместо водорода, а Лоран (1837) объяснил значение металепсии (§ 6), электрохимическая теория поколебалась, особенно вследствие открытия трихлороуксусной кислоты (Дюма́, 1839). Над изучением кислот выработалось понятие об основности, послужившее поводом к учению об атомности. Кислоты представляли и теперь составляют полнейшие примеры гомологии. Типические их реакции и реакции их производных служили и служат для характеристики типических реакций всех органических соединений. Так, над ними яснее всего было показано, что металептический хлор способен реагировать как типический хлор, т. е. способен выделяться металлами.

Все это заставляет начать описание органических соединений с кислот. Около них группируется целый ряд производных (dérivés). Удобство изложения заставило меня сгруппировать все органические соединения около кислот и спиртов. В спиртах и их производных выражаются яснее всего особен-

ности органических соединений, тогда как кислоты и их производные имеют много сходства с соединениями неорганическими. Переход от спиртов к кислотам весьма ясен и потому после изучения ряда кислот и спиртов весьма легко дать себе картину всего разнообразия органических соединений и всей стройности, замечаемой в этом разнообразии. Конечно, можно избрать исходным пунктом углеродистые водороды, спирты, хлористые соединения и т. д. и опять-таки в результате получить картину целого; но нет ни одного столь полного, разнообразного и притом хорошо изученного[1] рода органических соединений, как кислоты. Между ними кислоты жирного порядка стоят на первом плане, потому что они или по способу происхождения, или по своим реакциям связываются почти со всеми другими хорошо известными гомологическими порядками. Притом этот гомологический порядок отличается большою полнотою и разнообразием производных. Этот порядок может служить образцом для других порядков, а потому начнем с него и опишем его несколько подробнее, чем другие.

Гомологические кислоты жирного порядка имеют общую формулу:

$$C^nH^{2n}O^2.$$

Из кислот с равным содержанием углерода, это суть самые богатые водородом.[2] Уксусная кислота $C^2H^4O^2$ может быть представителем этого порядка кислот. Их назвали жирными, потому что высшие гомологи этого порядка получаются из жиров, которые обыкновенно суть сочетания жирных кислот с глицерином.

Кислоты жирного порядка весьма легко происходят из спиртов жирного порядка, общая формула которых: $C^nH^{2n+2}O$ и представителем которых можно считать обыкновенный, или этиловый спирт C^2H^6O. Чрез окисление спиртов происходят сперва алдегиды жирного порядка $C^nH^{2n}O$, чрез отнятие водорода, а потом из алдегидов, чрез прямое прибавление пая кислорода, происходят жирные кислоты $C^nH^{2n}O^2$. Следовательно, кислота жирного порядка = спирту жирного

[1] Хорошо изученным соединением можно назвать такое, для которого известны отношение его по происхождению, свойствам и составу к большой массе других изученных тел. Это понятие, конечно, относительное.

[2] Все другие органические одноосновные и одноатомные кислоты содержат меньше водорода, а именно $C^nH^{2(n-x)}O^2$, а потому жирные кислоты суть предельные кислоты (см. главу 8-ую), что, между прочим, и заставляет начать с них.

порядка, содержащему то же число паев углерода, $-H^2+O$. Это есть наиболее общий способ перехода от спиртов к кислотам. По этому способу из спирта получается кислота с тем же числом паев углерода. Но есть еще другой способ превращения спирта в кислоту, основанный на увеличении количества углерода и кислорода в спирте. Действительно, спирт $C^2H^6O + CO =$ жирной кислоте $C^3H^6O^2$, именно пропионовой. Этого превращения спиртов в кислоты достигают двумя путями.

Количество углерода увеличивают чрез сочетание спирта с цианистым водородом. Спирт + CNH образуют сочетанное соединение и H^2O воду. Такие сочетанные соединения имеют общую формулу $C^nH^{2n-1}N$ и называются нитрилами жирных кислот или цианистыми эфирами спиртов. Например, из этилового спирта C^2H^6O получается пропионовый нитрил C^3H^5N, или цианистый этил. Чтобы превратить такой нитрил в кислоту, достаточно нагреть его с раствором щелочи. Тогда выделяется аммиак, и образуется щелочная соль кислоты. Так из пропионового нитрила получается пропионовый калий:

$$C^3H^5N + KHO + H^2O = C^3H^5KO^2 + NH^3.$$

Гомологи потому и имеют столь важное значение, что реакции образования, распадения и замещения одного из них весьма часто идут тем же путем и для других гомологов. Так гомолог этилового спирта — цетиловый спирт $C^{16}H^{34}O$ — образует гомолог пропионового нитрила — маргариновый нитрил $C^{17}H^{33}N$, который, при тех же условиях как и пропионовый, превращается в гомолог пропионовой кислоты — в маргариновую $C^{17}H^{34}O^2$.

Другой путь превращения спиртов в кислоты, равные по составу спирту + CO, состоит в действии углекислоты и окиси углерода на некоторые металлические соединения спиртовых радикалов. Так натриумэтил C^2H^5Na прямо поглощает углекислоту CO^2 и дает пропионовый натрий $C^3H^5NaO^2$; этиловый натрий C^2H^5NaO поглощает окись углерода CO и дает (правда небольшое количество) пропионовый натрий.

Следовательно, спирт может образовать чрез прямое окисление кислоту с одинаковым количеством углерода, а чрез действие циановых соединений или соединений углекислоты спирты дают кислоты с высшим содержанием углерода. Кислоты в свою очередь дают многие производные спиртов с низшим

и равным содержанием углерода, как о том будет упомянуто впоследствии.

Низший ($n=1$) гомолог кислот жирного порядка есть *муравьиная кислота* CH^2O^2, полученная еще в XVII столетии Фишером из муравьев, от чего и произошло ее название. Ее нашли в свежих и гниющих иглах хвойных деревьев и в тех волосках крапивы, которые производят ожог. Бертело получил ее из окиси углерода, при нагревании ее с едким кали до 100° в запаянном сосуде. Мало-по-малу происходит поглощение газа и образование муравьинокалиевой соли:

$$CO + KHO = CHKO^2.$$

Этот способ получения муравьиной кислоты соответствует тому общему способу превращения жирных спиртов в кислоты, о котором мы только что говорили; потому что вода H^2O есть как бы низший (неорганический) гомолог жирных спиртов $C^nH^{2n+2}O$ (полагая $n=0$, получим H^2O).

В момент образования окись углерода легко соединяется с водою и дает прямо муравьиную кислоту. Осторожно накаливая смесь песку и щавелевой кислоты $C^2H^2O^4$, которая, как известно, может разлагаться на CO^2, CO и H^2O, можно получить в приемнике перегнавшуюся муравьиную кислоту. Лучше же всего разлагать щавелевую кислоту глицерином или маннитом. Тогда при нагревании выше 120° щавелевая кислота распадается на CO^2, CO и H^2O, но от 100° до 110° щавелевая кислота $C^2H^2O^4$ разлагается на муравьиную кислоту CH^2O^2 и на CO^2. Для выполнения этого способа получения, берут смесь равных частей по весу щавелевой кислоты и глицерина и $^1/_{10}$ воды и нагревают до 100°, пока отделяется углекислота. Когда отделение прекратилось (что случается впрочем после 15 часов, если взяли $2^1/_3$ фунта щавелевой кислоты), то смесь разбавляют водою и нагревают не выше 120°, причем вся муравьиная кислота улетучивается вместе с водою. Глицерин при всей этой операции не разлагается, а потому после конца отгонки можно вновь добавить к нему щавелевой кислоты и получить вновь муравьиную и продолжать таким образом долгое время. Та же точно муравьиная кислота получается при окислении весьма многих органических веществ: белковых веществ, сахара, крахмала, винной кислоты и многих других, чем пользуются для добывания. Кроме того муравьиную кислоту можно получить чрез окисление метилового спирта CH^4O, соответствующего муравьиной кислоте, и при действии едкого кали на муравьиный нитрил CHN, который

обыкновенно называют синильной кислотой, как то можно было предвидеть из сказанного выше об образовании жирных кислот.

По всем указанным способам получается водяной раствор муравьиной кислоты или ее соль. Для получения чистой, безводной кислоты такой раствор превращают в муравьиную соль свинца. Соль эта легко кристаллизуется и мало растворима в холодной воде (чем можно пользоваться для отделения муравьиной кислоты от уксусной). Ее сушат и разлагают, нагревая в струе сухого сернистого водорода. Получается сернистый свинец, а муравьиная кислота улетучивается. Перегнавши ее еще раз с муравьиным свинцом — получим в чистом виде. Подобный этому способ получения чистых кислот употребляется весьма часто. Кислоту превращают в свинцовую соль и ее разлагают сернистым водородом. Безводная муравьиная кислота есть водянистая жидкость, застывающая около 0° и перегоняющаяся около 100°, с сильным запахом, растворима в воде и спирте. Она изгоняет многие другие органические кислоты из их солей, например уксусную кислоту, углекислоту и др. В весьма многих обстоятельствах муравьиная кислота легко разлагается на окись углерода и воду, например при действии сильных неорганических кислот. Окисляющие вещества, производя это распадение, окисляют CO, и потому отделяется углекислота, так, например, при действии азотной кислоты, азотносеребряной соли, окиси ртути, влажного хлора и др. Весьма замечательно, что соли муравьиной кислоты при сухой перегонке (т. е. при накаливании без доступа воздуха) дают не только окись углерода и углекислоту, но и ряд углеродистых водородов: болотный газ CH^4, этилен C^2H^4, пропилен C^3H^6 и др., как показал Бертело. Из этих углеродистых водородов можно получить спирты, из спиртов кислоты и целый ряд производных. Таким образом муравьиная кислота, получающаяся из неорганических элементов, может служить исходным пунктом для получения целого ряда самых сложных органических веществ. Этот замечательный факт образования соединений с большим количеством паев углерода при накаливании соединений с низшим числом паев углерода повторяется довольно часто. Этот факт показывает, с одной стороны, что характеристические реакции солей не всегда одинаковы с реакциями кислот, с другой стороны, — что при некоторых реакциях действует не одна, а многие частицы соединений. Действительно, для образования C^3H^6 необходимо, чтобы реагировали друг на друга по крайней мере три частицы, содержащие элементы муравьиной кислоты.

Второй ($n = 2$) гомолог из порядка жирных кислот, *уксусная кислота* $C^2H^4O^2$, получается весьма легко и известна с давних пор в виде слабого водного (впрочем нечистого) раствора, называемого уксусом. Окисление этилового спирта C^2H^6O есть простейший способ ее получения. Так как этиловый спирт можно получить из этилена C^2H^4, то, значит, уксусную кислоту можно получить и из неорганических элементов, как и все жирные кислоты. Для окисления этилового спирта могут служить весьма многие способы. В практике пользуются тем, что слабые спиртовые напитки, в прикосновении с ферментами, о которых мы будем говорить при описании белковых веществ, на воздухе окисляются, и их спирт превращается в уксусную кислоту. Этот фермент называют уксусным гнездом. Того же самого окисления спиртовых напитков достигают гораздо скорее, пропуская их чрез древесные опилки при притоке воздуха и при слабом нагревании (и в присутствии ферментов) Уксусная кислота находится готовою в некоторых растительных соках, например в соке бузины, образуется при сухой перегонке дерева, при окислении множества органических продуктов. Для технических целей обыкновенно употребляют кислоту, полученную при сухой перегонке дерева. Водянистая часть продуктов сухой перегонки дерева называется древесным уксусом. Этот продукт содержит не только воду и уксусную кислоту, но также древесный спирт и многие другие вещества. Его насыщают известью и перегоняют для получения летучих продуктов. Остаток, содержащий нечистую уксуснoизвестковую соль, разлагают серною кислотою, перегоняют и в дистиллате получают нечистую уксусную кислоту.

Для получения безводной (или кристаллической) уксусной кислоты слабый раствор уксусной кислоты превращают в уксуснонатриевую соль, смешивая с содою, пока отделяется CO^2, раствор выпаривают, соль кристаллизуется; ее очищают повторенною (дробною) кристаллизациею, сушат и перегоняют с серною кислотою. Это возможно для уксусной кислоты, потому что она не разлагается при нагревании с серною кислотою. Такая уксусная кислота все еще не совершенно безводна и чиста. Ее перегоняют с новою порциею сухой уксуснонатриевой соли и собирают только последние порции перегонки. При этом сперва образуется соединение уксуснонатриевой соли с уксусною кислотою, которое, при дальнейшем нагревании (до 250°), выделяет чистую уксусную кислоту. Для очищения безводной кислоты может служить

также кристаллизация. Раз замороженная, чистая кислота плавится при +17°, а водная кислота плавится гораздо легче.

Кристаллическая уксусная кислота плавится при +17° в водянистую жидкость, удушливого запаха, перегоняющуюся при 117°. Она имеет жгучий, кислый вкус, ядовита, производит на коже пузыри, как и муравьиная кислота; с водою, спиртом и эфиром смешивается во всех пропорциях. Водяной раствор, соответствующий составу $C^2H^4O^2 + H^2O$, имеет бо́льший удельный вес (1.073), чем чистая кислота, которая при 17° имеет удельный вес 1.063. При дальнейшем прибавлении воды удельный вес раствора уменьшается. Уксус содержит обыкновенно около 5% уксусной кислоты. Уксусная, как и все жирные кислоты, горит. Проводя пары уксусной кислоты чрез накаленную трубку, Бертело́ получил, между прочим, нафталин $C^{10}H^8$, бензин C^6H^6, фенол C^6H^6O и др., а они могут быть превращены во многие органические соединения, что опять показывает, что, исходя из неорганических веществ, можно получить все органические вещества, как это делается в растениях.

Третий гомолог кислот жирного порядка ($n = 3$) есть *пропионовая, или метацетоновая кислота* $C^3H^6O^2$, получающаяся вместе с другими жирными кислотами при окислении белковых и сахаристых веществ. Ее обыкновенно получают по общему способу из пропионового нитрила, который может быть произведен из этилового спирта. Для того в тубулатную реторту со спиртовым раствором едкого кали вливают по каплям пропионитрил:

$$C^3H^5N + KHO + H^2O = C^3H^5KO^2 + NH^3.$$

Аммиак улетучивается, и в реторте остается пропионовый калий, из которого (отогнавши спирт) и получают, перегоняя с слабою серною кислотою, раствор пропионовой кислоты в воде. Прибавляя к раствору хлористого кальция, можно из водяного раствора выделить почти всю пропионовую кислоту, потому что она уже не так многорастворима в воде, как низшие ее гомологи, и составляет переход к высшим гомологам, имеющим более и более свойства маслянистых жидкостей.[1] Так четвертый гомолог ($n = 4$) — *масляная кислота* $C^4H^8O^2$ (acidum butyricum) — еще легче выделяется солями из водяного раствора. Масляная кислота может быть

[1] Пропионовая кислота и значит первая — жирная кислота.

(как и пропионовая) получена из соответствующего спирта — бутилового $C^4H^{10}O$. Она открыта Шеврелем (1814) при его исследованиях жирных веществ и именно получена из коровьего масла (butyrum), где она вместе со многими другими кислотами образует сочетанное соединение с глицерином. Но этим путем трудно получить чистую масляную кислоту, потому что отделение от сходных кислот очень сложно. Масляная кислота кроме того находится в мускулах, в сладких стручьях (Cerotonia siliqua), в продуктах окисления белковых веществ и т. п. Лучший источник для получения масляной кислоты составляют сахаристые вещества, растворы которых бродят в прикосновении с мелом и старым сыром, как ферментом, при 25°—30°, разлагаясь на масляную кислоту, CO^2 и H^2.

$$\underset{\text{Сахаристое вещество}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Масляная кислота}}{C^4H^8O^2} + 2CO^2 + 2H^2.$$

Брожение это длится несколько недель. Окончание его можно определить окончанием отделения пузырьков газа. Тогда в бродившей жидкости остается масляноизвестковая соль, образовавшаяся на счет мела, без прибавления которого брожение принимает другую форму. Перегоняя масляноизвестковую соль с соляною кислотою и водою, получим раствор масляной кислоты, которую очищают перегонкою и выделением из раствора солью. Это выделение масляной кислоты и ее солей основано на малом сродстве их с водою и на большем сродстве поваренной соли с тем же растворяющим веществом. Поваренная соль вытесняет кислоту и соль из раствора. То же повторяется для многих других солей органических кислот, содержащих много углерода, но мало кислорода и не растворимых в воде. Здесь мы видим, что характер кислоты ясно проявляется в характере ее солей. Масляная кислота есть жидкость с уксусномасляным запахом, жгучего, кислого вкуса, удельный вес ее 0.97, температура кипения 160°.

Пятая — *валериановая кислота* $C^5H^{10}O^2$ найдена в корнях валериана и многих других растений; получается из жира морских свинок, также из продуктов окисления и брожения белковых и сахаристых веществ. Лучший способ ее получения сходен со способом получения уксусной кислоты. Для того окисляют амиловый спирт, находящийся в сивушном масле:

$$C^5H^{12}O + O^2 = C^5H^{10}O^2 + H^2O.$$

Для окисления осторожно смешивают 1 часть амилового спирта с 4 частями серной кислоты, и смесь сперва быстро,

а потом по каплям, вливают в крепкий раствор двухромистокалиевой соли, содержащий на 5 частей соли 5 частей воды. Полученную жидкость перегоняют, и в приемнике получают водяной раствор валериановой кислоты, вместе с некоторыми другими примесями, от которых отделяют, получая соль и разлагая ее кислотами. Чистая валериановая кислота образует бесцветную жидкость с сильным запахом гнилого сыра; удельный вес 0.94; кипит при 175°. Смешанная с водою, она образует маслянистую жидкость состава $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, распадающуюся на кислоту и воду только при температуре высшей 175°. Одна часть валериановой кислоты при 12° может растворяться не менее как в 30 частях воды. Но спирт и эфир растворяют валериановую кислоту во всех пропорциях, как и все жирные кислоты.

Шестая жирная кислота ($n = 6$) называется *капроновою кислотою* $C^6H^{12}O^2$. Она получается из коровьего масла вместе с масляной (т. е. 4-ю), 8-ю (каприловой $C^8H^{16}O^2$) и 10-ю (каприновой $C^{10}H^{20}O^2$) жирными кислотами. Для этого масло отжимают в прессе, собирают жидкую часть, ее оставляют при температуре около 17°, процеживают, и маслянистую жидкость, содержащую сочетания названных кислот с глицерином, обрабатывают крепким раствором едкого кали. Тогда сочетания разлагаются, причем получается глицерин и калиевые соли в растворе. К раствору этих солей прибавляют поваренной соли, от чего соли жирных кислот всплывают наверх, потому что они весьма мало растворимы в соляных растворах. Их собирают, вновь растворяют в воде и прибавляют винной кислоты для окончательного разложения калиевых солей. При этом разложении солей жирные кислоты всплывают на верх водного раствора. Всплывшую жидкость, содержащую смесь многих кислот, перегоняют, пока переходящие в приемник пары будут иметь свойства кислоты. В приемнике будут два слоя — водянистый и маслянистый. Всю эту смесь насыщают баритовою водою и выпаривают раствор баритовых солей досуха. Сухую смесь кипятят с 5—6 частями по весу воды; в растворе получают баритовые соли 4-й и 6-й кислот, тогда как баритовые соли 8-й и 10-й жирных кислот остаются нерастворенными. Дальнейшее разделение, подобно этому, основано на том, что соли низших гомологов легче растворимы, чем высших. Потому смесь растворов солей 4-й и 6-й кислот подвергают медленному выпариванию — то, что кристаллизуется первоначально, есть капроновый барий $C^6H^{11}BaO^2$; то, что остается под самый конец в растворе, есть масляный барий. Обе соли имеют различный вид и могут быть очищены

повторенною кристаллизациею. Капроновый барий с слабою серною кислотою дает маслянистый слой капроновой кислоты. Так получается жидкая кислота, сходная с предыдущею; удельный вес ее 0.93, кипит при 198°. Для растворения этой кислоты нужно 96 частей воды при 7°. Та же кислота с теми же главными свойствами может быть получена, подобно пропионовой, из цианистого амила или капронового нитрила:

$$C^6H^{11}N + KHO + H^2O = C^6H^{11}KO^2 + NH^3.^1$$

Седьмая жирная кислота называется *энантиловою* $C^7H^{14}O^2$. Лучший способ ее получения состоит в окислении энантилового алдегида (энантола) $C^7H^{14}O$, получающегося при сухой перегонке касторового масла (oleum ricini). Этот алдегид, как и все алдегиды, легко дает кислоту, прямо поглощая кислород из воздуха или отнимая его от окисляющих веществ. Энантиловая кислота имеет приятный запах, очень мало растворима в воде, кипит при 218°, имеет удельный вес 0.917.

Восьмая, или *каприловая кислота* $C^8H^{16}O^2$, в смеси с 10-ю жирною кислотою, получается, как мы видели, в виде баритовой соли при обработке коровьего масла. Соли обеих кислот разделяют дробною кристаллизациею и разлагают наконец слабою серною кислотою. 8-я кислота есть маслянистая жидкость, начинающая кристаллизоваться при 10°, а таять при 14°, кипит при 236°, очень мало растворима в воде, имеет удельный вес 0.99.

Девятая, или *пеларгоновая кислота* $C^9H^{18}O^2$ и 10-я, или *каприновая*, или *рутовая кислота* $C^{10}H^{20}O^2$. Последняя получается лучше всего при действии азотной кислоты на эфирное масло, извлекаемое из руты (Ruta graveolens). Это масло содержит вещество, кипящее около 220° и затвердевающее при —7°. Оно имеет состав $C^{11}H^{22}O$ (и есть вероятно кетон рутовой кислоты). При слабом действии окисляющих веществ, это вещество образует $C^{10}H^{20}O^2$; при более же сильном выделяет еще часть углерода и водорода, образуя пеларгоновую кислоту $C^9H^{18}O^2$. Последняя получается также при перегонке листьев герани (Pelargonium roseum); а рутовая кислота, как мы видели ранее, может быть еще извлечена из коровьего масла. Обе кислоты в воде мало растворимы, перегоняются без изменения, первая при 260°, вторая при 280°. Первая при обыкновенной температуре — жидкость, вторая — твердое тело.

[1] По наблюдениям Вурца кислота эта отклоняет плоскость поляризации, подобно многим амиловым соединениям, что не производит капроновая кислота, полученная вышеописанным способом.

Точка плавления последней около 27°. С этой кислоты начиная, все высшие жирные кислоты суть тела твердые при обыкновенной температуре.

Кислоты жирного порядка, описанные нами до сих пор, представляют непрерывный ряд гомологов, в которых n изменяется от 1 до 10. Следующие затем гомологи или не известны, как гомологи $C^{11}H^{22}O^2$ и $C^{15}H^{30}O^2$, или очень мало исследованы, как: лавровая кислота $C^{12}H^{24}O^2$ (в жирном масле лавровых плодов), миристиновая кислота $C^{14}H^{28}O^2$ (из жирного масла мускатных орехов или плодов Myristica moschata). Гейнц, много занимавшийся изучением высших гомологов кислот жирного ряда, полагает, что между ними существуют только те, для которых n есть четное число, например 12-я, 14-я, 16-я... Это мнение подтверждается тем, что ни одна из высших жирных кислот с нечетным числом паев углерода не исследована с достоверностью, и давно принимаемая маргариновая кислота $C^{17}H^{34}O^2$, по исследованиям Гейнца, есть только смесь пальмовой 16-й и стеариновой, или 18-й, кислот. Впрочем другие исследования дают вновь повод допускать существование маргариновой кислоты. Исследование подобных соединений весьма затруднительно, потому что они очень близки друг к другу по свойствам (потому трудно отделяются друг от друга) и составу, а изучение реакций до сих пор сделано только для 16-й кислоты. Элементарный анализ не может дать верного способа для их различения, потому что все они весьма трудно очищаются и имеют близкий состав по формуле:

	$C^{16}H^{32}O^2$	$C^{17}H^{34}O^2$	$C^{18}H^{36}O^2$
углерода	75.00	75.56	76.06
водорода	12.50	12.59	12.68
кислорода	12.50	11.85	11.28

Первая из этих кислот, *пальмовая* $C^{16}H^{32}O^2$ (или пальмитиновая), лучше других исследованная, находится или свободная или в сочетании с глицерином и другими спиртами в пальмовом масле, привозимом в большом количестве из Африки, в пчелином воске, в китовом жире или спермацете, добываемом из кашалотов и употребляемом для делания свеч, в жире человека, в масле кофейных семян и др. Эти сочетания при разложении едким кали дают калиевую соль пальмовой кислоты. Эта кислота образуется еще при следующих реакциях:

a) При действии сплавленного едкого кали на олеиновую кислоту:

$$C^{18}H^{36}O^2 + 2KHO = C^{16}H^{31}KO^2 + C^2H^3KO^2 + 2H^2.$$

b) при сухой перегонке спермацета, который состоит главным образом из сочетания пальмовой кислоты с цетиловым спиртом или этилом $C^{16}H^{34}O$. Это сочетанное соединение $C^{16}H^{34}O + C^{16}H^{32}O^2 - H^2O = C^{32}H^{64}O^2$ распадается при перегонке на пальмовую кислоту и цетен;

$$C^{32}H^{64}O^2 = C^{16}H^{32}O^2 + C^{16}H^{32}.$$

Это есть наиболее простой и практически лучший способ получения чистой пальмовой кислоты. Для низших гомологов подобный способ получения неизвестен.

c) При нагревании до 220° смеси 1 части цетилового спирта с 5 или 6 частями смеси извести и едкого кали:

$$C^{16}H^{34}O + KHO = C^{16}H^{31}KO^2 + 2H^2.$$

Цетиловый спирт относится к пальмовой кислоте так, как обыкновенный спирт к уксусной. Все спирты, соответствующие кислотам, при накаливании со смесью извести и едкого кали, выделяя 4 пая водорода, дают соль кислоты, как это видно здесь из частного примера. Пальмовая кислота есть тело твердое, более легкое, чем вода, плавящееся при 62°; перегоняется без изменения, в воде не растворима, но в спирте и эфире растворяется легко. Из слабых растворов кристаллизуется иглами.

Другая кислота, близкая к пальмовой, есть *маргариновая*, $C^{17}H^{34}O^2$. Она получается чрез обмыливание растительных жиров, например оливкового масла. Жиры, как мы уже говорили, суть сочетания кислот с глицерином. Оливковое масло, как и многие другие жирные масла, содержит сочетания глицерина с маргариновой и олеиновой кислотами. Обмыливанием называется реакция разложения жирного вещества на глицерин и кислоту. Жир + вода = глицерину + кислота. Обыкновенно обмыливание производят щелочными растворами. Тогда кислоты получаются в виде щелочных солей, которые и известны под именем мыла. Таким образом чрез обмыливание оливкового масла можно получить соли олеиновой и маргариновой кислот. Для того масло долго варят с крепкою щелочью, потом к раствору прибавляют поваренной соли, причем на верх жидкости всплывает соль или мыло, содер-

жащее две кислоты, — маргариновую и олеиновую. К раствору такого мыла прибавляют раствора уксусносвинцовой соли. Полученный остаток состоит из смеси олеинового и маргаринового свинца. Осадок многократно промывают водою, высушивают и обрабатывают эфиром, который растворяет только олеиновый свинец, а маргариновый свинец остается нерастворенным. Остаток этот на фильтре обливают кипящею смесью спирта и соляной кислоты. При этом соль разлагается, и полученный хлористый свинец остается на фильтре, а спиртовый раствор маргариновой кислоты процеживается. Из этого раствора при выпаривании кристаллизуется маргариновая кислота. Ее очищают кристаллизациею. Та же кислота получается (?) при окислении стеариновой и олеиновой кислот азотною, при сухой перегонке многих жиров и, по обыкновенному способу, из цианистого цетила или из маргаринового нитрила.

Маргариновая кислота имеет вид и многие свойства стеариновой и пальмовой, но отличается от них тем, что расплавленная при застывании кристаллизуется иглами, тогда как стеариновая и пальмовая кислоты принимают при этом чешуистое сложение. Точка плавления ее (60°) ниже точки плавления пальмовой (62°) и стеариновой (69.2°). Впрочем, сплавляя обе последние кислоты, Гейнц получил вещество, по обоим указанным признакам сходное с маргариновою кислотою. Притом после многократной дробной кристаллизации Гейнц получил из маргариновой кислоты пальмовую кислоту. Из этих данных видно, что существование маргариновой кислоты очень сомнительно.

Третья кислота, близкая по свойствам к пальмовой, — *стеариновая* $C^{18}H^{36}O^2$, в нечистом виде известна каждому — она составляет главную массу стеариновых свечей. Эта кислота открыта Шеврелем и получается из твердых частей жиров или сала различных животных. Твердая часть жиров состоит из стеарина и небольшого количества пальмитина, т. е. из сочетаний стеариновой и пальмовой кислот с глицерином. Для получения стеариновой кислоты эти жиры обмыливают, т. е. разлагают сперва щелочью и получают соли или мыла, а потом из них выделяют жирные кислоты — минеральными. На заводах варят растопленное сало (лучше всего твердое сало коровье или баранье) с известковым молоком. Берут на 100 частей сала около 15 частей извести, но можно брать и меньше. Получится глицерин, растворяющийся в воде, и известковое мыло. Это мыло варят с серною кислотою, получается гипс и жирные кислоты — жидкие и твердые. Их охлаждают, прожимают в гидравлических прессах, сперва

холодные, потом горячие, и таким образом получают около 45% стеариновой кислоты, из которой и льют свечи. По другому способу из жиров добывают больше стеариновой кислоты, обрабатывая сало или жир нагретой крепкой серной кислотой. При этом жир тоже разлагается — глицерин сочетается с серною кислотою, стеариновая кислота остается неизменною, а часть олеиновой разрушается. Смесь жирных кислот промывают водою и перегоняют перегретым паром и огнем при возможно низкой температуре, и перегон прожимают для удаления жидких веществ. Еще употребляют для разложения жиров воду или перегретый водяной пар, потому что при 200° и выше вода разлагает жир на глицерин и жирную кислоту. Глицерин во всяком случае уже легко отделить от жирных кислот, потому что первый растворим в воде, а последние не растворимы. Для получения чистой стеариновой кислоты растворяют нечистую кислоту в кипящем спирте, насыщают щелочью, процеживают и к раствору прибавляют уксусносвинцовой соли в таком количестве, чтобы осела только часть кислот, находящихся в растворе. Эта часть будет содержать только стеариновую кислоту, а маргариновая и пальмовая кислоты останутся в растворе в виде солей. Такой способ называется дробным осаждением и может служить для отделения многих сходных кислот. Полученный осадок стеариновосвинцовой соли промывают и обливают кипящею смесью соляной кислоты и спирта. При процеживании на фильтре остается PbCl и проходит раствор, выделяющий при охлаждении или выпаривании кристаллы стеариновой кислоты.

Многие свойства этой кислоты принадлежат к двум предыдущим: она не растворима в воде, легко растворима в спирте, а особенно в эфире; легче воды, бесцветна, не имеет вкуса и запаха; сплавленная или растворенная, окрашивает реактивную бумажку, как кислота; в малом количестве и в парах воды перегоняется без изменения; азотная кислота при продолжительном действии дает многие кислоты из двух порядков: жирного и гомологов щавелевой.

Из высших жирных кислот известны: *арахиновая* $C^{20}H^{40}O^2$, получаемая при обмыливании масла семян Arachis hypogea, плавящаяся при 75°, *восковая* $C^{27}H^{54}O^2$, извлеченная из пчелиного воска посредством кипящего спирта, плавящаяся при 78°, и *мелиссиновая* $C^{30}H^{60}O^2$, получаемая чрез окисление соответствующего ей мирицилового спирта $C^{30}H^{62}O$ посредством сплавления его с едким кали. Она плавится при 88°.

§ 19. Итак от 1-го до 30-го гомолога все можно получить из соответствующих спиртов и алдегидов, если только они

известны. В физических свойствах членов этого гомологического порядка мы видим подтверждение тех правил, которым подчиняются гомологи. Начиная от муравьиной кислоты, смешивающейся во всех пропорциях с водою, растворимость в воде все уменьшается. Все жирные кислоты растворимы в спирте и эфире. Точка кипения постепенно увеличивается. Не мудрено, что самые высшие кислоты жирного порядка не улетучиваются без разложения. Вычисляя примерно, точка кипения 30-й кислоты должна быть около 600° (=100 + 29×17). А при этой температуре почти все органические вещества разлагаются. Сравнивая температуры плавления высших кислот, опять видим, что они при увеличении содержания углерода увеличиваются. 10-я кислота плавится при 27°, 12-я при 44°, 14-я при 54°, 16-я при 62°, 18-я при 69°, 20-я при 75°, 30-я при 88°.

Та же самая постепенность в физических свойствах видна и в производных от жирных кислот. Нет возможности описывать столь подробно, как описали мы кислоты, все производные каждой кислоты. Что касается до практических приемов получения тех или других соединений, то уже из описания кислот жирного порядка мы видели, что случайность играет большую роль в этом деле. Одну кислоту выгоднее получить из спирта, другую из сахара, третью из нитрила, четвертую из жира или масла. Конечно, практические приемы получения имеют свое значение для химии как опытной науки, но те рациональные пути, какими возможно получение данного тела из других, составляют главную цель систематического описания органических соединений. Чтобы в небольшом объеме дать довольно полную картину производных от кислот жирного ряда, опишем производные уксусной кислоты. Производные от ее гомологов — суть гомологи производных уксусной кислоты. Одни из них известны, другие еще не получены; но, судя по известным уже членам производных гомологов, можно довольно верно предсказать свойства и реакции этих неизвестных членов. Описывая производные уксусной кислоты, мы упомянем и об некоторых высших гомологах, если они представляют что-либо особенно замечательное. В конце мы сделаем замечание о производных муравьиной кислоты как низшего гомолога.

Уксусная кислота, как все жирные кислоты, есть *одноосновная* кислота, т. е. чрез прямое замещение водорода металлами она дает один ряд средних солей $C^2H^3RO^2$, или вообще $C^nH^{2n-1}RO^2$. Соли уксусной кислоты все довольно легко

растворимы в воде — только серебряная соль менее растворима. Обыкновенно чем выше гомолог, тем менее и менее растворимы его соли, а особенно соли металлов щелочных земель и тяжелых металлов и, в описываемом порядке, чем выше гомолог, тем более и более соли теряют вид обыкновенных солей, а приобретают вид и свойства мыла. Мыло содержит всегда смесь щелочных солей высших жирных кислот (и олеиновой). Мыла хотя растворимы в воде, но выделяются из раствора поваренною и другими солями, что показывает их малую степень растворимости.

Уже одна малая растворимость солей высших гомологов достаточно объясняет трудность получения многих солей этих гомологов. Уксусные соли столь же легко приготовить, как и азотные, потому что те и другие растворимы. Взявши окись металла или его угольную соль и обливши ее кислотою, получим уже раствор соли, которую легко очистить кристаллизациею. Не то в высших кислотах — они трудно разлагают угольные соли и мало растворяют окислы. Для получения же солей таких кислот получают щелочные их соли чрез прямое растворение кислоты в растворе едкой щелочи и чрез двойное разложение получают уже другие соли.

Уксусная кислота дает с натром кристаллизующуюся соль $C^2H^3NaO^2 + 3H^2O$; с едким кали, кроме средней легко расплавляющейся соли $C^2H^3KO^2$, она дает еще непостоянную соль $C^2H^3KO^2 + C^2H^4O^2$, о которой мы уже говорили при описании приготовления чистой уксусной кислоты. Подобные же соли щелочных металлов образуют и многие другие жирные кислоты. Для приготовления уксуснесеребряной соли (и ее гомологов), весьма часто употребляемой для типических реакций с соединениями, содержащими хлор, иод и бром, лучше всего приливать крепкий водяной раствор уксуснонатриевой соли к раствору азотносеребряной соли. Уксусное серебро при этом прямо выделяется в виде кристаллов. При новой кристаллизации оно легко получается в длинных призматических блестящих кристаллах. Как уксусное серебро $C^2H^3AgO^2$, так и его гомологи кристаллизуются без воды, легко разлагаются от действия света и еще легче от нагревания, оставляя металлическое серебро.

Из других солей уксусной кислоты особенно часто употребляют медные соли и свинцовые. Известны кроме средних еще основные соли. Приводим состав их вместе с кристаллизационною водою. Замечательно то, что в солях меди и свинца, равно как и в солях многих тяжелых металлов и металлов земель, весьма часто количество паев кристаллизационной

воды есть число дробное, например $C^2H^3PbO^2 + 1^1/_2\ H^2O$, что весьма редко в солях щелочных металлов и что легко объясняется тем, что вышеназванные металлы суть двуатомные, как говорено о том во введении, а потому частица их содержит два пая металла:

	Средние	и основные соли
	$2(C^2H^3CuO^2) + H^2O$;	$2(C^2H^3CuO^2) + 2(CuHO) + 5H^2O$;
Медные соли:		
	$2(C^2H^3CuO^2) + 5H^2O$;	$4(Cu^2H^3CuO^2) + 2(CuHO) + 5H^2O$.
	Медная зелень (verdet)	Ярь-медянка (vert-de-gris)
	$2(C^2H^3PbO^2) + 3H^2O$.	$2(C^2H^3PbO)^2 + 2(PbHO) + H^2O$;
Свинцовые соли:		$2(C^2H^3PbO^2) + 4(PbHO) + H^2O$
		и т. п.
	Свинцовый или сатурновый сахар	

Их приготовляют, или растворяя окиси в уксусной кислоте или оставляя металлические листы единовременно при действии кислоты и воздуха. Основные соли получаются легче, чем средние, но легко превращаются в последние при кристаллизации с избытком кислоты. Средние соли при накаливании выделяют уксусную кислоту и превращаются в основные. Все эти соли очень ядовиты. Употребляются они в красильном деле. Ярь-медянка идет как зеленая краска и как протрава на черные краски, а также на приготовление швейнфурской (венской или шелевой) зелени. Эта последняя приготовляется при смешении яри-медянки с мышьяковистой кислотой. Она имеет состав $C^2H^3Cu^4As^3O^8$ и употребляется как зеленая краска. Свинцовые соли уксусной кислоты употребляются весьма часто при многих манипуляциях в органической химии, потому что они легко растворимы в воде и производят осадки в растворах многих других органических веществ. Уксуснo-свинцовая соль имеет сладкий вкус, легко растворяется в воде и спирте и кристаллизуется в призмах. Кристаллы ее $2(C^2H^3PbO^2) + 3H^2O$ плавятся в своей кристаллизационной воде при 75° и при 100° теряют эту воду. После того масса снова застывает, но при дальнейшем нагревании безводная соль вновь плавится и тогда начинает разлагаться. Основные соли получаются из средней не только чрез прибавление окиси

свинца, но и при действии аммиака. Основные свинцовые соли уксусной кислоты кристаллизуются.[1]

§ 20. Из типических реакций кислот образование хлорангидридов есть одна из более общих и интереснейших, потому что хлорангидриды легко реагируют со всеми металлическими соединениями. Истинный хлорангидрид = гидрату — HO + Cl = гидрату + HCl — H^2O.

Уксусная кислота образует один хлорангидрид, потому что заключает один пай сочетательного водорода, $C^2H^4O^2$ — — HO + Cl = C^2H^3OCl. Общий способ получения хлорангидридов, данный Кагуром в 1846 и 1849 гг., состоит в действии пятихлористого фосфора на гидрат. Так, приливая мало-по-малу кристаллическую уксусную кислоту в реторту, содержащую пятихлористый фосфор, заметим быструю реакцию, сопровождающуюся отделением хлористоводородного газа. Мало-по-малу весь твердый пятихлористый фосфор исчезает, и остается жидкость, содержащая смесь хлорокиси фосфора и уксусного хлорангидрида:

$$C^2H^4O^2 + PCl^5 = POCl^3 + C^2H^3OCl + HCl.$$

Перегоняя полученную смесь жидкостей, можно отделить $POCl^3$, кипящую около 110°, от C^2H^3OCl, который перегоняется при 55°. Тот же хлорангидрид можно получить, реагируя хлорокисью фосфора (фосфорный хлорангидрид) на сухую уксусную соль калия или натрия:

$$3(C^2H^3KO^2) + POCl^3 = PK^3O^4 + 3(C^2H^3OCl).$$

Следовательно, при этой реакции получается фосфорно-калиевая соль. Последний способ дан Жераром, который в 1852 и 1858 гг. указал все практическое и теоретическое значение хлорангидридов органических кислот.

[1] Уксусные соли, соответствующие глинозему и окиси железа, употребляются в технике для протравы, т. е. для укрепления красок, потому что легко растворимы в воде и легко разлагаются, оставляя водные окислы, к которым краски легко и прочно пристают. Сен-Жиль заметил, что раствор уксусножелезной соли при нагревании в закрытом сосуде разлагается, хотя уксусная кислота и остается в растворе, а водная окись железа не выделяется в осадке, а остается рассеянною в жидкости. В том можно убедиться тем, что реактивы на железные соли не открывают присутствия их в растворе и что прибавление нескольких капель серной кислоты или какой-нибудь средней соли калия тотчас заставляет оседать водный железный окисел. При этом выделяется красное видоизменение этого окисла, имеющее состав Fe^2HO^2 (= $Fe^4O^3H^2O$) и отличающееся от бурого видоизменения тем, что нерастворимо в холодных кислотах.

Наконец тот же уксусный хлорангидрид можно получить, как показал Бешан, действуя трихлористым фосфором на уксусную кислоту, при слабом нагревании. При этом образуется фосфористая кислота:

$$3(C^2H^4O^2) + PCl^3 = PH^3O^3 + 3(C^2H^3OCl).$$

Заменяя хлористый фосфор бромистым или иодистым, можно получить иод- и бром-ангидриды. Чтобы не приготовлять предварительно иодистого фосфора, можно прямо в уксусной кислоте растворить иод и прибавлять маленькие кусочки фосфора. Образующийся иодистый фосфор реагирует с уксусною кислотою подобно хлористому фосфору. Что сказано о приготовлении уксусного хлорангидрида, то относится и до всех высших гомологов.

Как по способу получения, так и по свойствам и по реакциям, эти хлорангидриды сходны с хлорангидридами неорганических кислот. Жирные хлорангидриды суть летучие жидкости с проницательным, сильным запахом, раздражающим легкие и глаза. Они не растворимы в воде, но легко реагируют с ней, отчего дымят во влажном воздухе. С водою дают вновь первоначально взятую кислоту и хлористый водород. Реакция эта столь энергична, что капля воды, прилитая к хлорангидриду, дает взрыв, зависящий от быстрого отделения теплоты и хлористоводородного газа. Приливая хлорангидрид к воде, можно произвести безопасно ту же реакцию.

Как видно — это те же самые свойства и реакции, какие имеют трихлористый фосфор, фосфорный хлорангидрид, хлористый бор, хлористый кремний и т. п. Уксусный хлорангидрид с водою реагирует так:

$$C^2H^3OCl + H^2O = C^2H^4O^2 + HCl.$$

Он кипит при 55°, бромангидрид при 81°, иодангидрид при 108°. Масляный хлорангидрид кипит при 95°, валериановый при 115°, пеларгоновый при 220° и т. д. Следовательно и здесь над свойствами выказался тот же закон, какой замечен и для самих жирных кислот.

Хлорангидриды, значит, получаются из кислот и легко в них переходят. Хлорангидриды, как и соли, могут служить примерами истинных производных (dérivés) чрез замещение. Эту связь кислот, солей и хлорангидридов выражают тем, что

признают в них один радикал. Подобно тому, как из водородных соединений мы знаем

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O;\quad \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O \text{ и } HCl,$$

так точно из уксусных соединений:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O;\quad \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O \text{ и } C^2H^3OCl.$$

Называя сложный радикал C^2H^3O ацетилом, мы можем назвать уксусную кислоту окисью ацетила и водорода, уксуснокалиевую соль — окисью ацетила и калия, уксусный хлорангидрид — хлористым ацетилом. Из всего того, что сказано здесь и во введении, ясно следует, что ацетил есть одноатомный радикал, что уксусная кислота есть одноатомная и одноосновная, следовательно из нее, как гидрата одноатомного радикала, можно произвести соединения:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O;\quad \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}S;\quad N\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right.;\quad \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O^2 \text{ и т. д.}$$

по типам:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O;\quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S;\quad N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.;\quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 \text{ и т. д.}$$

Все эти и еще многие другие соединения действительно получены и существуют не только для одной уксусной кислоты, но и для ее гомологов. Радикалы гомологов уксусной кислоты называются формил, бутирил, валерил и т. д. Эти названия произведены от латинских названий муравьиной (acidum formicum), масляной, валериановой и др. кислот. Прежде чем перейдем к другим типическим производным от кислот жирного порядка, скажем еще несколько слов об их хлорангидридах.

Хлорангидриды жирных кислот не заключают в себе металлического водорода, бывшего в кислотах. При образовании хлорангидридов этот водород выделился в виде HCl. Не заключая типического водорода, хлорангидриды не дают металлических производных, но зато их типический хлор легко реагирует с металлами и с типическим водородом, на чем и основано

большое практическое значение хлорангидридов. Посредством действия их легко заместит металлический или типический водород радикалом или остатком кислоты. Другими словами: хлорангидриды легко вступают в сочетания или типические реакции замещения. Так в спирте, в аммиаке, во многих солях и т. п. заместили водород ацетилом, возможность чего видна из следующих примеров.

$$\underset{\text{Этиловый спирт}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + C^2H^3OCl = \underset{\text{Уксусный этил}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} + HCl.$$

$$\underset{\text{Бензойный калий}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\K\end{matrix}\right\}O} + C^2H^3OCl = \underset{\text{Уксуснобензойный ангидрид}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} + KCl.$$

$$Zn^2\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. + 2(C^2H^3OCl) = Zn^2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. + 2(C^2H^3OCH^3).$$

Цинкметил — Ацетон

Таким образом соли и хлорангидриды служат драгоценнейшими средствами получать многие сочетания или замещения, т. е. они легко вступают в типические реакции; потому что металлы легко реагируют с хлором, бромом и т. д., а хлор с металлами. Образование новых соединений (сочетаний) идет при этих реакциях на счет образования хлористых металлов.

Водород хлорангидридов и вообще продуктов, не заключающих сочетательного водорода, легче подвергается металептическому замещению, чем водород гидратов. Этим общим правилом можно пользоваться для получения многих продуктов металепсии. При действии хлора и брома на хлорангидриды выделяется HCl, HBr, и получаются продукты металепсии. Так из хлористого ацетила получается хлористый хлороацетил при действии хлора и солнечных лучей:

$$C^2H^3OCl + Cl^2 = C^2H^2ClOCl + HCl.$$

Это есть жидкость, кипящая при 105°, удельный вес ее при $0° = 1.495$ (а хлористого ацетила при $0° = 1.130$). С водою она реагирует как и хлористый ацетил, т. е. выделяет 1 пай Cl в виде HCl, образуя однохлоруксусную кислоту $C^2H^3ClO^2$. Но и второй пай хлора и металептический хлор может реаги-

ровать подобно первому с металлами, хотя не прямо, а только при нагревании. В этом смысле хлористый хлороацетил можно считать хлористым соединением двуатомного радикала $\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\Cl^2\end{matrix}\right\}$.

Радикал C^2H^2O мы должны допустить в гликолевой кислоте $C^2H^4O^3$, которая тесно связана многими реакциями с уксусною. Потому и говорят, что хлороуксусный хлорангидрид C^2H^2ClO, Cl есть в то же время гликолевый хлорангидрид C^2H^2O, Cl^2. Действительно, этот хлорангидрид может получиться при действии пятихлористого фосфора на гликолевую кислоту, как то будет объяснено в 4-й главе. Подобно этому известен еще продукт металепсии хлористого ацетила C^2Cl^3O, Cl, который с водою дает трихлороуксусную кислоту.

При нагревании масляной кислоты с избытком бромистого фосфора в запаянной трубке Бертело получил следующую реакцию:

$$C^4H^8O^2 + 2PBr^5 = C^4H^7Br^3 + 2POBr^3 + HBr.$$

Это новое тело можно рассматривать как продукт замещения в масляном бромангидриде кислорода O бромом Br^2. Он дает с водою и особенно со щелочами опять масляную кислоту:

$$C^4H^7Br^3 + 2H^2O = C^4H^8O^2 + 3HBr.$$

Аналогическое этому соединение $C^7H^5Cl^3$ получено Шишковым и Розингом из хлористого бензоила C^7H^5OCl. По всей вероятности из хлористого ацетила при избытке пятихлористого фосфора произойдет $C^2H^3Cl^3$. Оно вероятно будет тождественно с трехххлороводородистым этилом $C^2H^6 — H^3 + Cl^3$ и с хлористым двухлороэтилом $C^2H^5Cl — H^2 + Cl^2$.

§ 21. *Уксусный ангидрид*, или окись ацетила $(C^2H^3O)^2O$ происходит при действии хлорангидрида на соль:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + C^2H^3OCl = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + KCl.$$

Эта реакция указана в 1852 г. Жераром. До него не были известны ангидриды органических одноатомных кислот. Они не могут прямо распадаться на воду и ангидрид, потому что содержат только один пай типического водорода. Происходят они только при реакции двух частиц, содержащих радикал

одноатомной кислоты. Образование таких ангидридов может быть выражено схемою:

$$\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O - \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}O.$$

Одноатомный гидрат — Ангидрид

Значит при реакции выделяется весь металлический водород, и для реакции необходимы две частицы кислоты. Доказательством тому служит между прочим и то, что указанным путем легко происходят смешанные ангидриды, т. е. содержащие два одноатомных радикала. Например:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + C^7H^5OCl = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O + KCl.$$

Бензойный хлорангидрид — Бензойноуксусный ангидрид

Полученный этим путем бензойноуксусный ангидрид по свойствам и реакциям занимает средину между ангидридами бензойным и уксусным; но он не есть смесь их, а составляет одно химическое целое.

Уксусный ангидрид можно получить прямо, действуя хлорокисью фосфора на большое количество уксусного калия. Сперва образуется хлорангидрид, а потом он действует на соль и дает ангидрид. Должно впрочем заметить, что уксусный ангидрид может соединяться с $C^2H^3KO^2$, но при нагревании этого соединения ангидрид вновь отделяется. Уксусный ангидрид есть легкоподвижная жидкость, имеющая запах уксусной кислоты; кипит при 138°. Удельный вес при 0° = 1.097. В воде тонет и мало-по-малу реагирует с ней, образуя уксусную кислоту. Эта реакция с водою

$$(C^2H^3O)^2O + H^2O = C^2H^4O^2 + C^2H^4O^2$$

и составляет главную характеристику ангидридов кислот. Пятихлористый фосфор, реагируя, дает хлорангидрид и хлорокись фосфора:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + PCl^5 = 2(C^2H^3OCl) + POCl^3.$$

При этой реакции не отделяется HCl, потому что нет типического водорода, выводимого из гидратов пятихлористым

фосфором в виде хлористого водорода. А между тем реакции PCl^5 на гидрат и ангидрид совершенно параллельны:

$$\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O + PCl^5 = \begin{matrix}RCl\\HCl\end{matrix} + POCl^3.$$

$$\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}O + PCl^5 = \begin{matrix}RCl\\RCl\end{matrix} + POCl^3.$$

Этот параллелизм и выражается типическими формулами очень ясно.

Калий и цинк, действуя на уксусный ангидрид, выделяют из него водород и дают какую-то жидкость с приятным запахом и уксуснокалиевую соль. Эта реакция не исследована.

При действии хлора уксусный ангидрид дает хлористый ацетил и хлороуксусную кислоту:

$$(C^2H^3O)^2O + Cl^2 = C^2H^3OCl + C^2H^3ClO^2.$$

Хлористый водород реагирует подобно хлору, образуя C^2H^3OCl и $C^2H^4O^2$, что может служить ясным примером, показывающим, что Cl^2 и HCl имеют одинаковое химическое значение, суть частицы, вступающие в сходные реакции.

Ангидриды, гомологичные уксусному, сходны с ним по реакциям, а по физическим свойствам образуют последовательный ряд, как и сами кислоты. Так валериановый ангидрид кипит уже около 215°, а каприновый около 300°. Смешанные ангидриды при нагревании легко распадаются, образуя оба отдельных ангидрида. Так при перегонке уксуснобензойного ангидрида получается уксусный и бензойный ангидриды. Таким же непостоянством отличается и уксуснохлористый ангидрид, о котором мы говорили в § 6. Хлорангидриды суть соединения совершенно параллельные ангидридам, что доказывается и разложением с водою. Как смешанный ангидрид RR′O с водою дает две кислоты RHO и R′HO, так точно и хлорангидриды RCl под влиянием воды разлагаются на две кислоты RHO и HCl. Следовательно оба суть сочетания одного и того же рода:

кислота одноосновная + кислота одноосновная $- H^2O$.

Например:

$$C^4H^6O^3 = C^2H^4O^2 + C^2H^4O^2 - H^2O;$$
$$C^2H^3OCl = C^2H^4O^2 + HCl - H^2O;$$
$$C^2H^3ClO^2 = C^2H^4O^2 + HClO - H^2O.$$

В этом смысле соли суть ангидриды, образованные из кислоты + щелочь (например KHO) — вода.

Броди показал, что уксусный ангидрид, смешанный с эфиром и перекисью бария, дает уксусный барий и *перекись ацетила*:

$$2[(C^2H^3O)^2O] + Ba^2O^2 = \underset{\text{Перекись ацетила}}{(C^2H^3O)^2O^2} + \underset{\text{Уксусный барий}}{(C^2H^3O)^2Ba^2O^2}$$

Перекись ацетила есть густая жидкость, взрывающая при нагревании и имеющая окислительные свойства перекисей водорода и бария. Так, например, она обесцвечивает раствор индиго и окисляет закись марганца.

Типический водород жирных и всяких других кислот можно заместить не только металлами или радикалами щелочей (соли) и радикалами кислот (ангидриды), но и многими радикалами, гидраты которых стоят в промежутке между кислотами и щелочами. К таким гидратам относится огромный ряд органических соединений, называемый спиртами. Замещая в кислоте водород радикалом спирта, получим так называемые сложные эфиры. Например уксусноэтиловый эфир или уксусный этил:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O.$$

Об этом роде сочетанных (= кислота + спирт — H^2O) продуктов (ангидридов) мы будем говорить в статье о спиртах.

В уксусной кислоте можно заместить типический кислород серою. *Тиоуксусная кислота* C^2H^4OS и ее гомологи получаются при действии трех- или пятисернистого фосфора на уксусную кислоту. Тиоуксусная кислота кипит при 93°, растворяется в воде и спирте и имеет запах, напоминающий уксусную кислоту и H^2S, как и все подобные соединения, в которых кислород типа замещается серою. Тиоуксусная кислота образует соли и ангидрид подобно самой уксусной кислоте.

§ 22. Жирные кислоты RHO могут образовать три *амида*: NRH^2, NR^2H и NR^3. Хорошо известны впрочем только первые амиды, которые образуются многими путями. Так *уксусный амид*, или *ацетамид* $N(C^2H^3O)H^2$, открытый в 1847 г. Дюма, Малагути и Лебланом, получается из уксуснoаммиачной соли. Уксусная кислота прямо соединяется с аммиаком и дает соль $C^2H^3(NH^4)O^2$, которая при нагревании разлагается на воду и ацетамид, которого состав = уксусной кислоте + NH^3 — H^2O. Потому и говорят, что ацетамид есть сочетание уксусной

кислоты с аммиаком. Обыкновенно говорят, что одноосновные кислоты дают только одно сочетание с аммиаком, подразумевая, что *одна* частица кислоты дает только одно сочетание с аммиаком. Для образования NR^2H нужны две частицы кислоты.

1) Для приготовления ацетамида можно прямо насыщать уксусную кислоту аммиаком и полученную соль перегонять. Ацетамид улетучивается и собирается в виде игл в приемнике. Того же можно достигнуть, нагревая хорошо приготовленную смесь уксусного калия и нашатыря, потому что при этом получается уксусноаммиачная соль.

2) Смешивая уксусный этил с крепким аммиаком и оставляя смесь долго стоять, получим (при перегонке продукта) ацетамид и спирт:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + NH^3 = \left.\begin{matrix}H\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + N\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H.\end{matrix}\right.$$

Уксусный этил — Спирт

Того же превращения уксусного этила в ацетамид достигают гораздо скорее, нагревая смесь уксусного эфира с водным аммиаком в запаянной трубке около 120°.

3) При действии аммиака на хлористый ацетил образуется ацетамид и нашатырь:

$$C^2H^3OCl + 2NH^3 = N(C^2H^3O)H^2 + NH^4Cl.$$

Того же достигают еще легче, обрабатывая хлористым ацетилом твердый, сухой углекислый аммиак.

4) При действии аммиака на уксусный ангидрид получается также ацетамид.

Ацетамид образует бесцветные кристаллы, не имеющие при обыкновенной температуре запаха. Ацетамид плавится при 79°, перегоняется при 222°, но еще раньше легко возгоняется, так что возгонкою легко очищается; он растворим в воде, спирте и эфире, удельный вес при $0° = 1.12$, по моим наблюдениям. Доказательством того, что ацетамид есть производное от ряда уксусной кислоты, может служить не только способ образования, но обратное превращение ацетамида в уксусную кислоту, которое происходит при действии воды, щелочей и азотистой кислоты. При кипячении со щелочами образуется аммиак и уксусная соль:

$$(C^2H^3O)H^2N + KHO = (C^2H^3O)KO + NH^3.$$

Эта обратная реакция образования кислоты (соли) из сочетанного соединения составляет характер всех сочетанных соединений. Что ацетамид действительно тело аммиачного типа, видно из того, что он разделяет с аммиаком многие его химические свойства. Аммиак имеет свойство выделять водород с металлами и образовать NH^2M. Это свойство аммиака выражают обыкновенно так: в нем есть сочетательный или типический водород. Так как ацетамид произошел чрез замещение одного пая водорода в аммиаке, то, значит, в ацетамиде остались еще два пая аммиачного сочетательного водорода. Оттого-то ацетамид образует соединение $N(C^2H^3O)HHg$, которое получается при действии водного раствора ацетамида на окись ртути. Подобное замещение водорода металлами в амидах, конечно, будет происходить еще легче, чем в аммиаке, потому что часть водорода замещена кислотным радикалом. Соединение $N(C^2H^3O)HHg$ образует неясно кристаллические массы, растворимо в воде, менее растворимо в спирте. Ацетамид разделяет и другое свойство аммиака — соединяться с кислотами. Так Штреккер получил соединения: $N(C^2H^3O)H^2HNO^3$ и $N(C^2H^3O)H^2HCl$. Оба получаются в кристаллах и имеют кислую реакцию, что опять-таки легко объяснить тем, что в ацетамиде есть уже кислотный радикал, и потому он не насыщает кислот. Нагревая ацетамид в струе сухого HCl, Штреккер получил хлористый ацетил, уксусную кислоту, хлористоводородный ацетамид, растворимое в эфире летучее соединение $C^6H^{12}N^2O^3$ и нелетучее растворимое в спирте соединение $C^2H^6N^2HCl$. Первое из них с соляною кислотою разлагается на ацетамид $N(C^2H^3O)H^2$ и *двуацетамид* $N(C^2H^3O)^2H$. Двуацетамид растворим в воде, спирте и эфире, распадается при нагревании с кислотами на уксусную кислоту и аммиак. С пятихлористым фосфором, равно как и с фосфорным ангидридом, ацетамид выделяет элементы воды и образует уксусный нитрил, или ацетонитрил NC^2H^3, который уже не заключает сочетательного водорода, потому что в ацетамиде было два пая сочетательного водорода, и оба они из него выделяются в виде воды. Из того, что в предыдущих параграфах было сказано об отношении гомологов к производным уксусной кислоты, можно заключить, каковы должны быть реакции гомологов ацетамида. Масляный амид $N(C^4H^7O)H^2$ плавится при 115°, но высшие гомологи имеют низшую точку плавления. Так амид 10-й кислоты плавится ниже 100°. Масляный амид кипит при 216°.

§ 23. Из производных кислот большого внимания заслуживают *алдегиды*, потому что они связывают кислоты со

спиртами и имеют характерные реакции. Способность альдегидов к прямому соединению с кислородом и отношение их к кислотам, равно как и многие другие реакции, заставляют считать альдегиды телами *водородного типа*. Точно так, как H^2, соединяясь с O, дает воду, так и альдегид, соединяясь с O, дает кислоту — тело водного типа. Следовательно альдегиды жирных и аналогических с ними кислот по составу равны кислоте без одного пая кислорода. В то же время альдегиды равны спирту без двух паев водорода.[1] Следовательно альдегиды должны происходить чрез восстановление кислот (отнимая O) и чрез окисление спиртов (отнимая H^2). Тот и другой процессы действительно довольно легко воспроизводятся в практике. Образовавшийся альдегид может быть превращен и в спирт, и в кислоту. Альдегид превращается в спирт чрез присоединение водорода, а это происходит тогда, когда альдегид находится в щелочном растворе в присутствии веществ, выделяющих водород. Обыкновенно это превращение альдегидов в спирты (открытое в 1862 г.) производят, приводя альдегид в прикосновение с водою и амальгамою натрия, которая с водою выделяет водород и дает щелочную жидкость. Альдегид легко превращается и в кислоту, поглощая кислород воздуха или окисляющих веществ. Итак четыре характеристические для альдегидов реакции суть:

спирт — H^2 = альдегиду;
кислота — O = альдегиду;
альдегид + H^2 = спирту;
альдегид + O = кислоте.

Уксусный альдегид C^2H^4O, или водородистый ацетил, был получен в 1821 г. Доберейнером. Его состав и многие свойства были потом изучены Либихом. Он получается при *окислении этилового спирта* $C^2H^6O - H^2 = C^2H^4O$. Окисляющие вещества превращают при этом часть водорода в воду. Образование альдегида из спирта можно показать весьма простым опытом, пользуясь общеизвестною способностью платины производить окисление. Для того в спиртовом пламени укрепляют спирально изогнутую платиновую проволоку, и когда она накалится — пламя тушат. Выходящие пары спирта в прикосновении с накаленною платиною окисляются на счет кислорода воздуха, образуется альдегид, вода и др.

[1] Отсюда и название альдегидов, которое произведено из сокращения слов alcool dehydrogenatum, т. е. спирт без водорода.

Образование алдегида можно узнать по легкому приятному запаху, ему свойственному. Процесс окисления или медленного горения спирта поддерживает температуру платины, а потому опыт может продолжаться довольно долго. Тем же свойством, как и платина, обладают, как известно, многие пористые тела, между другими — свежая пористая окись хрома. На этом основан способ получения алдегида, данный Бабо. Для того над пламенем берцелиусовой спиртовой лампы укрепляют сетку, в которую помещают хромистоаммиачную соль. Жар лампы разлагает эту соль и дает массу хромовой окиси. Тогда пламя тушат. Спирт постоянно испаряется оттого, что пары, окисляясь, поддерживают жар сетки, наполненной окисью хрома, и превращается в алдегид. Образующуюся смесь паров спирта алдегида и др. втягивают аспиратором, охлаждают и растворяют в эфире, который удерживает пары алдегида. Из многих способов, предложенных для приготовления алдегида, следующий имеет многие удобства. Должно заметить, что приготовление уксусного алдегида есть одна из деликатных работ, потому что образование алдегида сопровождается многими другими продуктами (ацеталь, уксусный этил и др.), далее потому, что алдегид очень летуч (21°) и легко изменяется. По способу Штедлера, для получения уксусного алдегида поступают таким образом. В тубулатную реторту, охлаждаемую снегом с солью, кладут 15 частей крупно толченого двухромистого калия и приливают понемногу — также охлажденную смесь 20 частей кислоты, 60 частей воды и 15 частей спирта. Когда все смешано — отнимают холодильную смесь, реакция окисления и образования алдегида сама собой начинается. Впоследствии реторту слабо подогревают, когда количество отделяющихся паров станет уменьшаться. Эти пары проводят сперва в двугорлый приемник, который нагревают градусов до 60°, потом чрез изогнутые трубки, также нагретые до 50° до 60°. При этой температуре большинство примесей сгущается и потому остается в приемнике, а пары алдегида проходят далее. Их пропускают сперва чрез хорошо охлажденную колбу, а потом чрез охлажденный эфир, который растворяет алдегид. После того, для отделения алдегида от эфира, в холодную смесь обоих пропускают сухой аммиак и смесь оставляют стоять несколько часов. Алдегид прямо соединяется с аммиаком и образует кристаллическое нерастворимое в эфире соединение, называемое алдегидаммиаком C^2H^7NO. Промывши кристаллы сухим эфиром и высушивши под колоколом воздушного насоса, их можно сохранять довольно долго. Для получения

из них алдегида кристаллы обливают разведенною серною кислотою и смесь перегоняют, нагревая ее не выше 25° или 30°. Алдегид при этом улетучивается, и получается смешанный с небольшим количеством воды. Его перегоняют еще раз, оставивши стоять с хлористым кальцием, для отделения от воды.

Уксусный алдегид можно получить из уксусной кислоты. Для того приготовляют раствор известковых солей муравьиной и уксусной кислот, смешивая их в пайном отношении. Такой раствор выпаривают, смесь солей высушивают и, смешавши с песком, осторожно накаливают:

$$CHCaO^2 + C^2H^3CaO^2 = C^2H^4O + Ca^2CO^3.$$

Образовавшаяся углеизвестковая соль остается, а алдегид, смешанный с некоторыми другими продуктами, перегоняется. Этот вид восстановления кислот указали Пириа и Лимприхт.

Уксусный алдегид есть бесцветная жидкость, очень подвижная, с приятным запахом, который становится удушливым, когда вдыхается значительное количество паров. Кипит при 21°, имеет удельный вес 0.801 при 0°, растворяется в воде, спирте и эфире.

Прежде, чем станем описывать реакции алдегидов, упомянем о получении других гомологов этого порядка. Они получаются чрез окисление соответствующих спиртов. Так для получения валерианового алдегида $C^5H^{10}O$ берут амиловый спирт $C^5H^{12}O$. Конечно для окисления амилового спирта в алдегид берут меньшее количество окисляющей смеси, чем для приготовления кислоты (§ 18). Поступают так: смесь 1 части амилового спирта с $2^1/_2$ частями серной кислоты и с $1^1/_2$ частями воды вливают по каплям в теплый раствор 1.1 частей двухромистого калия. В дистиллате получится маслянистый слой, содержащий валериановый алдегид. Многие алдегиды жирного порядка получены Гуккельбергером при окислении белковых веществ — так, например, пропионовый и масляный, но они исследованы еще очень мало. 7-й алдегид $C^7H^{14}O$, или энантол, получается при сухой перегонке касторового (рицинового) масла. В летучем масле руты нашли, повидимому, несколько жирных алдегидов, именно 10-й, 11-й и 12-й.

Для очищения алдегидов пользуются способностью их перегоняться и соединяться с кислыми сернистощелочными солями. Перегонку алдегидов должно производить в струе недействующих газов (например в углекислом газе, водороде

или в светильном газе), потому что алдегиды легко окисляются на воздухе. Валериановый алдегид кипит при 100°, энантол при 152°. Бертанини показал, что все алдегиды способны соединяться с кислыми сернистощелочными солями и образовать кристаллические соли, мало растворимые в холодной воде и еще меньше в спирте. Потому для очищения алдегидов их смешивают с раствором (обыкновенно) кислой сернистонатриевой соли $NaHSO^3$. По прошествии некоторого времени, а иногда после особого нагревания, алдегид растворяется (с выделением теплоты) в соляном растворе, и по охлаждении образуется кристаллическая масса, которую прожимают между пропускною бумагою для удаления нерастворенных маслянистых частей, промывают спиртом, иногда очищают повторенною кристаллизациею и разлагают потом слабыми щелочами или кислотами. Из известных жирных алдегидов только пальмовый $C^{16}H^{32}O$ есть твердое тело. Уксусный алдегид растворим в воде, следующие за ним C^3H^6O и C^4H^8O еще мало известны, валериановый же очень мало растворим в воде, высшие, конечно, еще менее. Но все алдегиды смешиваются со спиртом и эфиром. Удельный вес валерианового алдегида = 0.822 при 0°, а энантола 0.825 при 20° (по моему определению).

Общая формула алдегидов жирного порядка есть $C^nH^{2n}O$. Они могут вновь образовать спирт[1] и кислоту, между которыми стоят в промежутке по составу и по происхождению. Алдегид, приведенный в прикосновение с водою и амальгамою натрия, дает спирт и те продукты, которые образуются из алдегида и спирта при действии щелочей. Но кроме этого, повидимому весьма общего способа восстановления, алдегиды превращаются иногда в спирты и другим образом. По крайней мере для валерианового алдегида это доказано опытом Фиттиха, который показал, что при нагревании валерианового алдегида с известью получается и амиловый спирт, и валериановоизвестковая соль. Это распадение алдегидов на спирт и кислоту идет очень легко у многих алдегидов, аналогичных с жирными. Оно совершается на счет воды

$$\underset{\text{Алдегид}}{2C^nH^{2n}O} + H^2O = \underset{\text{Спирт}}{C^nH^{2n+2}O} + \underset{\text{Кислота}}{C^nH^{2n}O^2}.$$

[1] Г. Олевинский сообщил мне в 1861 г. из Парижа, что ему удалось восстановить спирт из обыкновенного алдегида, оставляя водяной раствор его при обыкновенной температуре со свежеосажденною водною закисью железа, которая при этом переходит в окись. Вскоре затем был дан общий способ превращения алдегидов в спирты с помощью амальгамы натрия, а именно, после смерти Олевинского, Вурцем и Фриделем.

Так как при смешении валерианового альдегида с известью вода, необходимая для реакции, берется из элементов альдегида, то и понятно, что при этой реакции происходят и некоторые другие продукты, кроме спирта и кислоты. Переход же альдегидов в соответствующую кислоту происходит очень легко, что и составляет главную характеристику альдегидов. Есть очень много продуктов, изомерных с альдегидами, но не переходящих легко и прямо в кислоты, — потому их нельзя считать истинными альдегидами. Альдегиды, оставаясь на воздухе и в прикосновении с окисляющими веществами, дают кислоты. Смешавши альдегид с небольшим количеством аммиака и прибавляя потом раствора азотносеребряной соли, получим при слабом нагревании слой серебра, который при медленном выделении оседает на стенки сосуда в виде равномерного, зеркального слоя. Едкое кали, азотная кислота, хлорная вода и др. способствуют тому же окислению альдегидов. Конечно, низшие альдегиды легче окисляются, чем высшие, потому что низшие гомологи всегда почти имеют яснейшие реакции, чем высшие.

С пятихлористым фосфором альдегиды реагируют не как гидраты, т. е. без выделения хлористого водорода, а выделяется только кислород, и на место его поступают два пая хлора, как показали Кагур, Лимприхт, Вурц и др.:

$$C^{n}H^{2n}O + PCl^{5} = C^{n}H^{2n}Cl^{2} + POCl^{3}.$$

Эти соединения $C^{n}H^{2n}Cl^{2}$, по исследованиям Бельштейна, тождественны с продуктами металепсии спиртовых хлорангидридов. Так при действии пятихлористого фосфора на уксусный альдегид происходит $C^{2}H^{4}Cl^{2}$, соединение, тождественное с продуктом, происходящим из хлористого этила $C^{2}H^{5}Cl$, чрез металептическое замещение в нем водорода хлором $C^{2}H^{4}Cl, Cl$. Мы уже видели (в §§ 1 и 6), что металептический хлор способен реагировать с металлами. Так и здесь оба пая хлора можно заставить реагировать с металлами. Например:

$$C^{2}H^{4}Cl^{2} + 2(C^{2}H^{5}NaO) = C^{6}H^{14}O^{2} + 2NaCl.$$

Происходящее при этом соединение $C^{6}H^{14}O^{2}$ известно под названием ацеталя и получается при окислении спирта вместе с альдегидом.[1] Состав *ацеталя* = альдегид + эфир

[1] Ацеталь, исследованный Либихом, Стасом и Вурцем, есть эфирная, в воде малорастворимая жидкость, кипящая при 104°, превращается при действии окисляющих веществ сперва в альдегид, а потом в уксусную кислоту.

$C^1H^{10}O$. Таким образом действие пятихлористого фосфора на алдегиды опять-таки связывает их со спиртами, из которых они произошли.

Продукты, подобные ацеталю, получаются и прямо из алдегидов. Так жирные алдегиды способны прямо соединяться с ангидридами кислот. Так валериановый и уксусный алдегиды с уксусным ангидридом при нагревании до 300° в запаянной трубке образуют соединения

$$C^5H^{10}O(C^2H^3O)^2O \text{ и } C^2H^4O(C^2H^3O)^2O,$$

кипящие при 165° и 169°. Как эти, так и многие подобные им продукты при разложении щелочами или кислотами вновь дают алдегид, но не образуют гидрата, соответствующего алдегиду как ангидриду, чем и отличаются соединения, происходящие из алдегидов, от изомерных с ними гликолевых соединений, о которых мы будем говорить впоследствии в главе о двуатомных спиртах. Вообще в частицах алдегидов замечательна способность прямо соединяться с другими частицами.[1] Так уксусный алдегид прямо соединяется с ангидридом уксусной кислоты при нагревании до 200°, с хлорангидридом уксусной кислоты ($C^2H^4OC^2H^3OCl$ кипит около 122°) при нагревании до 100°, с аммиаком же, сернистой кислотой и сам с собою соединяется алдегид и при обыкновенной температуре. В алдегидах действительно есть склонность образовать соединения двух, трех... частиц между собою. Оставляя уксусный алдегид в закупоренном сосуде долгое время, получим целый ряд полимерных ему соединений. Из этих соединений более других известны:

Акралдегид (жидкость) — соединение двух частиц алдегида $C^4H^8O^2$ — происходит при нагревании алдегида в запаянной трубке с хлористым цинком, кипит при 110°, растворяется в воде, имеет острый запах, удельный вес 1.03. Охлаждая ниже 0° смесь алдегида с водою и небольшим количеством серной кислоты, получим кристаллический *металдегид*, улетучивающийся при 120° и вновь превращающийся в алдегид при 200°, и *паралдегид* в виде ароматической жидкости, малорастворимой в воде. Плотность пара показывает, что паралдегид происходит из трех частиц алдегида $C^6H^{12}O^3$. Паралде-

[1] Эту способность алдегидов *к соединениям* можно уяснить тем, что они не подошли к тому пределу, к которому приблизились соответствующие им кислоты и спирты, как это выражено в следующих главах, особенно в 8-й. Спирт есть $C^nH^{m2+1}(OH)$, кислота $C^nH^{2m-1}O(HO)$, алдегид $C^nH^{2m-1}(HO)$, предел C^nX^{2n+2}.

гид кипит при 125°. Нагретый с небольшим количеством серной кислоты, он вновь превращается в обыкновенный алдегид. *Элалдегид* имеет ту же плотность пара, что и паралдегид, но кипит при 94° и выделяется из алдегида в виде кристаллов на холоду.[1]

Та же способность образовать полимерные соединения замечена и у других алдегидов. Подобные же явления замечены у цианистых соединений и у углеродистых водородов. Между неорганическими соединениями только для простых тел достоверно известны подобные же явления. Так известна сера в S^6 и S^2. Между обоими состояниями серы то же численное отношение, как между паралдегидом $(C^2H^4O)^3$ и алдегидом C^2H^4O. Как сера S^6 при нагревании (до 850°) превращается в S^2, так и паралдегид при нагревании превращается в алдегид.

Жирные алдегиды соединяются прямо с аммиаком, но низшие легче, чем высшие, более богатые углеродом. Так валериановый алдегид уже очень трудно соединяется с аммиаком. Эти соединения легко разлагаются кислотами на алдегид и аммиак, который соединяется с кислотою; но щелочи не вытесняют аммиака из соединения его с уксусным алдегидом C^2H^7NO. Это последнее соединение — алдегидаммиак — плавится около 75° и при 100° частью улетучивается; легко растворяется в воде, труднее в спирте и еще труднее в эфире. При 100° бо́льшая часть алдегидаммиака разлагается, выделяя NH^3, H^2O и оставляя бурую массу, содержащую соединение $NC^8H^{13}O$, которая имеет свойства щелочного гидрата, потому что прямо реагирует с кислотами. Пропуская сернистоводородный газ чрез раствор алдегидаммиака в воде, содержащей немного свободного аммиака, Либих и Вёлер получили особое кристаллическое вещество неприятного запаха и мало растворимое в воде, называемое *тиалдином* и имеющее состав $C^6H^{13}NS^2$. Тиалдин соединяется прямо с кислотами.

Алдегиды прямо поглощают сернистую кислоту и при этом образуют растворимые в воде кислоты, которые при нагревании легко разлагаются вновь на сернистую кислоту и алдегид. Так, пропуская SO^2 в смесь воды с энантолом, я получил раствор *сернистоэнантолевой кислоты* $C^7H^{14}SO^3$. Соли этих кислот получаются или прямо при действии кислых сернистых

[1] По мнению некоторых исследователей паралдегид тождествен с элалдегидом. По мнению Либена, это полимерное видоизменение алдегида по составу и строению занимает средину между ацеталем $C^2H^4O\,(C^2H^5)^2O$ и соединением алдегида с уксусным ангидридом $C^2H^4O\,(C^2H^3O)^2O$, т. е. паралдегид есть $C^2H^4O\,(C^2H^5)\,(C^2H^3O)\,O$ — соединение алдегида с уксусным этилом.

солей на алдегиды или из сернистоалдегидных кислот. Так из энантола получается сернистоэнантолевый натрий $C^7H^{13}NaSO^3 + 2H^2O$ или чрез обработку энантола раствором кислой сернистонатриевой соли или чрез смешение растворов какой-либо натриевой соли с раствором сернистоэнантолевой кислоты. Щелочные соли таких сернистоалдегидных кислот мало растворимы в спирте, а для высших гомологов мало растворяются и в холодной воде. Такие соли, выделяясь из растворов, образуют блестящие перламутровые пластинки. Соли металлов щелочных земель еще менее растворимы. Все соли сернистоалдегидных кислот легко выделяют алдегид как от щелочей, так и от кислот.

Продукты прямого замещения металлами водорода в алдегидах мало исследованы. Известно, впрочем, что все жирные алдегиды выделяют водород с натрием и калием.[1] Высшие гомологи опять реагируют слабее, чем низшие. Соединения, происходящие при этом, до сих пор очень мало исследованы. Мало известны также и прямые продукты металепгического замещения хлором, бромом и иодом водорода в алдегидах; но должно считать *хлораль* и *бромаль* C^2HCl^3O и C^2HBr^3O такими продуктами, потому что они имеют многие свойства уксусного алдегида. Соединяясь с кислородом, они дают трихлоро- и трибромоуксусные кислоты, подобно тому как алдегид дает самую уксусную кислоту. Хлораль получен при действии хлора на безводный спирт, который сперва должно охлаждать, а под конец нагреть. Хлораль кипит при 94°, бромаль выше 100°, оба растворимы в воде. Сходство хлораля с уксусным алдегидом видно и в том, что хлораль дает нерастворимое видоизменение, которое при 250° превращается, подобно паралдегиду, снова в хлораль. Хлораль с водяными растворами щелочей разлагается на муравьиную соль и хлороформ:

$$C^2Cl^3HO + KHO = CHKO^2 + CHCl^3.$$

Из реакций уксусного алдегида весьма замечательна реакция, открытая Гарницким в 1859 г. Он заставлял реагировать

[1] Обрабатывая эфирный раствор энантола (при нагревании) натрием, я получил студенистую массу, которая выделила с кислотами очень мало энантола. Эта масса реагировала с хлористым ацетилом и с бромистым этиленом. Эберсбах, обрабатывая валериановый алдегид (или валерал?), получил подобную же массу, которая, по его мнению, имеет состав $C^5H^8Na^2O$, ибо с $2C^2H^5J$ дает $C^5H^8(C^2H^5)^2O$. Но это исследование нельзя считать законченным, а потому должно ждать его повторения. Было бы очень интересно проследить реакции металлических производных алдегидов, которые вовсе почти неизвестны.

фосген или хлорангидрид углекислоты (хлористый карбонил $COCl^2$ на пары алдегида. Образовалась соляная кислота углекислый газ и соединение C^2H^3Cl, названное хлористым ацетеном:

$$C^2H^4O + COCl^2 = HCl + CO^2 + C^2H^3Cl.$$

C^2H^3Cl есть жидкость, застывающая при 0°, кипящая при 45° и разлагающаяся с водою на алдегид и соляную кислоту:

$$C^2H^3Cl + H^2O = C^2H^4O + HCl.$$

Эта реакция дает повод считать алдегиды (как и спирты) телами водного типа, т. е. гидратами; тогда это новое соединение есть хлорангидрид алдегида:[1]

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\}O \text{ по типу } \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O \text{ и } \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ Cl \end{matrix}\right\} \text{ по типу } \left\{\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right.$$

Повидимому это противоречит тому, что алдегиды суть тела водородного типа, как об этом было выше говорено. На это должно заметить следующее. Все понятия об радикалах и типах, имея большое значение для обзора целого ряда изменений, каким может подвергаться данное соединение, не заключают в себе ничего абсолютного, потому что, как то показано в введении, все типы можно произвести один из другого, и чем сложнее тело, тем из более разнообразных комбинаций типических тел можно произвести его формулу. Притом, хотя в органических соединениях мы признаем сложные радикалы, но они очевидно не всегда будут играть роль

---

[1] К реакциям, по которым уксусный алдегид считают гидратом C^2H^3HO, принадлежит, кроме реакции Гарницкого и образования гидрата $N(C^2H^3)^4HO$ еще и та реакция, которую описал Либен. Он показал, что при нагревании в водяной бане (в запаянной трубке) алдегида с муравьиным калием или уксусным натрием, образуется слой желтоватой жидкости, которая имеет весьма острый проницательный запах, буреет на воздухе и с разложением перегоняется между 100° и 130°. Состав ее C^4H^6O. Она мало растворима в воде. Либен считает ее ангидридом алдегида. Алдегид + алдегид — $H^2O = C^4H^6O$. Это несправедливо, потому что температура кипения подобных ангидридов приблизительно $= t + t - 100°$, где t есть температура кипения гидрата (§ 12). Ангидрид алдегида должен быть газом, если только он будет (что сомнительно) получен. Я полагаю, что тело Либена имеет другой вес частицы, например $C^8H^{12}O^2$. Заметим здесь, что при действии щелочей алдегид превращается в бурое (обесцвечивающееся хлором) тягучее вещество (то же вещество происходит на воздухе при действии щелочей на спирт), называемое алдегидною смолою, причем также развивается острый запах.

простых радикалов — будут очевидно реакции, в которых эти радикалы изменяются разным путем; будут и такие реакции, в которых вновь образуются подобные же сложные радикалы из более простых. Итак понятие о сложном радикале, не будучи абсолютным, служит только для выражения связи между многими соединениями, могущими легко переходить друг в друга. Мы видели целый ряд соединений, происходящий из жирных кислот и легко предугадываемый из одного того, что строение их мы приняли подобным строению воды; укажем теперь другой ряд реакций, в которых проявляется сложность радикалов кислот жирного порядка. Эти реакции дают возможность перехода от одного гомологического порядка к множеству других, самых разнообразных. Такие реакции в большинстве случаев суть не замещения, а соединения или разложения. Не будь этих реакций — мы бы не могли ничем отличить тела с простыми радикалами от тел со сложными радикалами. Некоторые из этих реакций мы уже видели. Так при действии пятихлористого фосфора на хлорангидриды выделяется кислород, кислоты жирного ряда образуются из соединения спиртного радикала и из окиси углерода или углекислоты, алдегиды образуют многие соединения, уже не содержащие кислорода, и т. п.

§ 24. Из всех реакций, при которых проявляется сложность радикалов жирных кислот, наиболее простая есть распадение этих радикалов на радикалы спиртов C^nH^{2n+1} и на радикал углекислоты CO. Уксусная кислота во многих обстоятельствах распадается на метилевые соединения и углекислые, что видно и по составу:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O = (CO)\left(\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O$$

и по происхождению, потому что уксусная кислота происходит из натриумметила и углекислоты:

$$CH^3Na + CO^2 = C^2H^3NaO^2.$$

Так точно и всякая жирная кислота есть $(CO)(C^nH^{2n+1})HO$. Судя по тому, можно было бы представить, что жирные кислоты суть:

$$\left.\begin{matrix}C^nH^{2n+1}\\CO\\H\end{matrix}\right\}O \quad \text{по типу} \quad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Но все подобные формулы нисколько не облегчают группировки фактов, потому что при других обстоятельствах и эти сложные радикалы C^nH^{2n+1} и CO распадаются.

Соли кислот жирного ряда при действии гальванического тока на их раствор разлагаются, образуя так называемые свободные радикалы спиртов (метил, этил и т. п.) и производные углекислоты. Так уксусный калий дает метил, валериановый калий дает бутил:

$$2(C^2H^3KO^2) + H^2O = \left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\} + CK^2O^3 + CO^2 + H^2;$$

Метил — Углекислый калий

$$2(C^5H^9KO^2) + H^2O = \left.\begin{matrix}C^4H^9\\C^4H^9\end{matrix}\right\} + CK^2O^3 + CO^2 + H^2.$$

Бутил

При накаливании щелочных солей жирных кислот с избытком щелочи образуется водородистое соединение спиртовых радикалов и производные углекислоты. Так из уксусной кислоты получается водородистый метил:

$$C^2H^3KO^2 + KHO = \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\} + CK^2O^3.$$

Первая из этих общих реакций открыта Кольбе в 1849 г., а вторая Персо́ в 1838 г.

Впрочем в большинстве случаев при накаливании солей жирных кислот или смеси их со щелочами происходит более сложная реакция. Реагируют обыкновенно многие частицы соли, и происходят многие углеродистые водороды и летучие тела состава $C^nH^{2n}O$ и обыкновенно с высшим содержанием углерода, чем во взятой кислоте. Так при накаливании масляно-кальциевой соли получили: C^4H^8O (бутираль), $C^5H^{10}O$, $C^6H^{12}O$, $C^7H^{14}O$ (бутирон), $C^8H^{16}O$, $C^9H^{18}O$, $C^{10}H^{20}O$ и $C^{11}H^{22}O$. Подобные продукты сухой перегонки кислот называют *кетонами*. Кетоны по многим свойствам и по составу сходны с алдегидами. Так, например, многие кетоны дают кристаллические соединения с кислыми сернистощелочными солями. Кетоны отличаются от алдегидов тем, что прямо не соединяются с кислородом воздуха и не дают жирных кислот. Но кетоны подобно алдегидам поглощают водород в момент его выделения из щелочной жидкости и дают (?) спирты; неизвестно только, равны ли эти спирты с теми, которые получают из алдегидов, или только

изомерны им. Все известные кетоны, кроме, конечно, самых высших членов, перегоняются, летучие имеют приятный запах; все, кроме самых низших, не растворимы в воде, но растворимы в спирте и эфире. Из множества известных кетонов, наиболее исследованы кетоны, которые, происходя из кислот $C^nH^{2n}O^2$, представляют состав $C^{2n-1}H^{4n-2}O$. Так из уксусной кислоты $C^2H^4O^2$ образуется ацетон C^3H^6O, из валериановой $C^5H^{10}O^2$ — валерон $C^9H^{18}O$, из каприловой $C^8H^{16}O^2$ — каприлон $C^{15}H^{30}O$ и т. д. Они образуются при накаливании солей соответствующей кислоты. Обыкновенно берут известковые соли. Так ацетон образуется следующим путем:

$$2(C^2H^3MO^2) = C^3H^6O + CM^2O^3.$$

Для доказательства того, что здесь действительно происходит реакция между двумя частицами соли, можно привести то, что смесь солей двух кислот дает кетон, в котором число паев углерода = сумме числа паев углерода в обеих кислотах — 1. Так, например, по Вильямсону:[1]

$$C^2H^3MO^2 + C^5H^9MO^2 = C^6H^{12}O + CM^2O^3.$$

Несомненно также, что образование кетонов из кислот всегда сопровождается образованием солей или других соединений углекислоты, потому-то и отнесли мы образование кетонов к реакциям выделения элементов углекислоты из кислот жирного порядка. Кетоны, имеющие равное с кислотою число паев углерода и, следовательно, метамерные с алдегидом кислоты, называют:...*-аль*; например из масляной кислоты получают бутираль C^4H^8O, из валериановой — валераль $C^5H^{10}O$ и т. д. Кроме двух главных классов, образуется еще много других кетонов. Исследование их весьма затруднительно, потому что все они образуются часто вместе и, имея сходные свойства, трудно отделяются друг от друга. Изомерию многих кетонов между собою и с алдегидами старались объяснить тем, что кетоны суть соединения, содержащие метил, этил и вообще радикалы алкоолей на месте одного пая водорода алдегида. Так полагают, что ацетон есть метилоалдегид (или метилистый ацетил) $C^2H^3(CH^3)O$, т. е. сочетание алдегида с метиловым спиртом $C^3H^6O = C^2H^4O + CH^4O$ —

[1] Образование алдегидов при накаливании смеси соли с муравьиною щелочью совершенно тождественно с образованием кетонов из всякой смеси солей жирных кислот.

— H^2O; валерон есть валериановый альдегид, в котором бутил замещает водород $C^5H^9(C^4H^9)O$ и т. д. Подставляя вместо водорода другие спиртовые радикалы, получим иные кетоны. Так из смеси уксусной и валериановой кислот происходит кетон состава $C^5H^9(CH^3)O$. Из этого уже очевидно, что может существовать целая масса изомерных соединений, разным образом составленных. Например, составу C^4H^8O могут удовлетворить по крайней мере 4 соединения: C^3H^7O,H (альдегид); C^2H^5O, CH^3; C^2H^3O, C^2H^5 и CHO, C^3H^7. Другими словами, этот взгляд выражает, что кетоны суть сочетания альдегидов $C^nH^{2n}O$ со спиртами $C^nH^{2n+2}O$. Судя по этому (§ 12), точки кипения кетонов должны быть ниже, чем у альдегидов, им изомерных. Точка кипения альдегидов (по крайней мере низших) равна $n \cdot 26—30$, где n есть число паев углерода. Действительно, уксусный альдегид кипит около 21° ($n=2$), энантовый при 152° ($n=7$), валериановый при 100° ($n=5$). Если же сравним точки кипения ацетона $C^3H^6O=56°$ и бутирона $C^7H^{14}O=144°$ — двух наиболее исследованных кетонов, с точками кипения изомерных им альдегидов (пропионовый должен кипеть при 48°, а энантовый при 152°), то увидим, что у некоторых кетонов температуры кипения ниже, а у других выше, чем у изомерных им альдегидов. Сравнивая температуры кипения кетонов и соответствующих кислот, видим, что температура кипения кетона $= 2t° — 175$, где $t°$ есть температура кипения кислоты. Так кетон $C^{13}H^{26}O$, соответствующий энантовой кислоте ($t=218°$), должен кипеть при $2 \times 218 — 175 = 261°$, а по опытам он кипит при 260°.[1]

Взгляд на кетоны, как на производные альдегидов, имеет в настоящее время фактическое подтверждение, потому что из производных кислот и спиртов получили кетоны. Реагируя цинкэтилом (§ 71) на хлористый ацетил, Фрейнд получил уксусноэтиловый кетон, т. е. сочетание уксусного альдегида с этиловым спиртом. Реакция может быть выражена уравнением

$$\underset{\text{Цинкэтил}}{C^2H^5Zn} + \underset{\substack{\text{Хлористый}\\\text{ацетил}}}{C^2H^3OCl} = ZnCl + \underset{\substack{\text{Уксусноэтиловый}\\\text{кетон}}}{C^2H^3(C^2H^5)O}$$

[1] Если бы кетоны были *истинными* (т. е. были бы способны легко распадаться на альдегиды и спирт) сочетаниями спиртов и альдегидов, то их температуры кипения были бы приближенно $= t + t_1 — 100$, где t — температура кипения спирта и t_1 — температура кипения альдегида; но этого в действительности нет. Ацетон C^3H^6O, если бы был истинным сочетанием C^2H^4O и CH^4O, то должен был бы кипеть около $65° + 21° — 100°$, т. е. был бы газ. Я полагаю, что при образовании кетонов происходит другой род замещения, сходный с металептическим и с тем, какой служит для образования коричной кислоты (§ 54).

Заменяя цинкэтил цинкметилом, Фрейнд получил реакцию

$$\underset{\text{Цинкметил}}{CH^3Zn} + C^2H^3OCl = ZnCl + \underset{\substack{\text{Уксуснометиловый}\\ \text{кетон}}}{C^2H^3(CH^3)O}.$$

Продукты обеих реакций суть действительно кетоны, судя по всем их свойствам. Так, уксуснометиловый кетон, тождествен с ацетоном, получающимся при накаливании уксусных солей.

Еще бо́льшее в этом отношении значение имеет реакция образования кетонов, показанная Олевинским,[1] определившим, что металлические производные алдегидов при 120° в запаянной трубке реагируют с иодангидридами спиртов:

$$\underset{\substack{\text{Металлическое}\\ \text{производное}\\ \text{алдегида}}}{C^nH^{2n-1}NaO} + \underset{\substack{\text{Иодангидрид}\\ \text{спирта}}}{C^mH^{2m+1}J} = NaJ + \underset{\text{Кетон}}{C^nH^{2n-1}(C^mH^{2m+1})O}.$$

Этим путем Олевинский получил обыкновенный ацетон $C^2H^3(CH^3)O$, этилоуксусный кетон $C^2H^3(C^2H^5)O$, растворимый в воде, и этиловалериановый кетон $C^5H^9(C^2H^5)O$, кипящий при 145°. Эти реакции важны тем, что здесь кетоны получены прямо из алдегидов.

Судя по этим способам образования кетонов, они должны при распадении давать производные спиртов и алдегидов; но подобные реакции почти совершенно не известны. Известно только, что при действии окисляющих веществ ацетон образует смесь муравьиной и уксусной кислот, что легко понять, зная, что ацетон есть сочетание уксусного алдегида с метиловым спиртом, который, окисляясь, дает муравьиную кислоту. Из всех кетонов наиболее исследован *ацетон* C^3H^6O, который был получен еще в XVI столетии при сухой перегонке уксусного свинца или свинцового сахара. Смесь его с некоторыми другими кетонами и их производными образуется при накаливании всех почти уксусных солей или смеси их с известью. При сухой перегонке с известью дерева, сахара, лимонной кислоты и многих других веществ также образуется ацетон. Пропуская пары уксусной кислоты чрез накаленную трубку, также получили ацетон:

$$2(C^2H^4O^2) = C^3H^6O + CO^2 + H^2O.$$

Чистый ацетон имеет приятный запах, кипит при 56°, смешивается с водою, спиртом и эфиром во всех пропорциях.

[1] О чем он сообщил мне в письме от $^{12}/_{24}$ июня 1851 г. из Гейдельберга.

Ацетон, смешанный с раствором кислой сернистощелочной соли, образует соль $C^3H^5MSO^3 + H^2O$, которая легко выделяется от прибавления спирта, потому что мало растворима в нем и имеет вид подобных же алдегидных солей.

Натрий растворяется в ацетоне почти без отделения газов. При выпаривании водяного раствора, полученного из образовавшейся массы, выделяется хорошо кристаллизующееся вещество, названное *пинаконом* и содержащее кристаллизационную воду. Состав пинакона (по Штедлеру и Фиттиху) $C^6H^{12}O$, а кристаллы его имеют состав $C^6H^{12}O + 7H^2O$. Пинакон, растворимый в воде, спирте и эфире, при высушивании теряет кристаллизационную воду и образует маслянистую жидкость, по Фриделю, кипящую при 180°.

При действии пятихлористого фосфора из ацетона образуются два продукта: $C^3H^6Cl^2$ и C^3H^5Cl. Первое соединение кипит при 70° и при действии щелочей дает второй продукт, который кипит при 30° и весьма сходен с хлоропропиленом. При перегонке смеси ацетона с серной кислотою получается *мезитилен* C^9H^{12}, кипящий около 160° и легко образующий продукты металепсии. Образование мезитилена требует трех частиц ацетона:

$$3C^3H^6O = C^9H^{12} + 3H^2O.$$

При действии щелочей на ацетон происходит подобное же явление — реагируют несколько частиц ацетона и выделяется вода. Так, оставляя ацетон с известью, Фиттих получил *форон* $C^9H^{14}O$, кипящий около 215° и выделяющий с фосфорным ангидридом воду, образуя C^9H^{12}. Этот углеродистый водород хотя метамерен, но не тождествен с мезитиленом. Это есть кумен, происходящий из куминовой кислоты $C^{10}H^{12}O^2$ точно так же, как CH^4 происходит из уксусной. Сам форон есть производное камфорной кислоты $C^{10}H^{16}O^4$, из которой получается форон при накаливании известковой соли. Вот пример той многосторонней связи, в какой стоят между собою самые разнообразные органические соединения, характер которых, повторяем еще раз, состоит в многообразии метаморфоз и в изомерии, что мы встречаем столь часто при алдегидах и кетонах. Оставляя смесь ацетона с серною кислотою или с негашеною известью, Кане и Фиттих получили маслянистую жидкость $C^6H^{10}O$, перегоняющуюся при 131° и названную *окисью мезитила*.

При действии хлора на ацетон получили двухлороацетон $C^3H^4Cl^2O$ (кипит при 121°), дающий кристаллические соединения с кислыми сернистощелочными солями. Хинная и лимон-

ная кислоты и метиловый спирт (вероятно нечистый, который всегда содержит ацетон) дают при действии хлора продукты, которые, судя по составу, можно считать продуктами металепсии ацетона.[1]

§ 25. К общим реакциям жирных кислот принадлежит образование *нитрилов*. Нитрилы образуются 1) чрез выделение пая воды из амидов или двух паев воды из аммиакальных солей и 2) чрез сочегание цианистого водорода с жирными спиртами. Нитрилы, как мы уже знаем, весьма легко переходят в кислоты (§ 18), но они также способны превращаться и в спирты, хотя не в те, из которых получаются. Действительно, Мендиус в 1861 г. показал, что все нитрилы способны поглощать водород в момент его выделения (из кислот с Zn) и образуют при этом аммиачные производные спиртов, т. е. амины, равные спирту + аммиак — вода.

Таким образом главнейшие реакции нитрилов суть (для примера берем пропионовый нитрил):

$$\underset{\text{Пропионовый амид}}{N(C^3H^5O)H^2} - H^2O = \text{пропионитрилу } C^3H^5N;$$

$$\underset{\substack{\text{Этиловый}\\\text{спирт}}}{C^2H^5(HO)} + \underset{\substack{\text{Цианистый}\\\text{водород}}}{NCH} - H^2O = \text{пропионитрилу } C^3H^5N;$$

$$C^3H^5N + H^2O + H^2O - NH^3 = \text{пропионовой кислоте } C^3H^6O^2;$$

$$C^3H^5N + 2H^2 = \text{пропиламину } C^3H^9N = C^3H^8O + NH^3 - H^2O.$$

---

[1] Сравнивая альдегиды и кетоны с кислотами и эфирами, видим, что альдегид = кислоте — O, что кетон равен сложному эфиру — O. Например ацетон равен уксусному метилу $C^2H^3(CH^3)O^2$ без пая кислорода: $C^2H^3(CH^3)O$. Судя по этому, должно ожидать соединений $C^nH^{2n-1}NaO$ (= соли — O), $(C^nH^{2n-1}O)^2$ = ангидриду — O и т. д. Это оправдывают факты. Так, например, из второго ряда соединений известен *дибутирил* $(C^4H^7O)^2$. Он получен Фрейндом при действии металлического натрия на хлорангидрид масляной кислоты:

$$2(C^4H^7OCl) + Na^2 = (C^4H^7O)^2 + 2NaCl.$$

Реакции дибутирила не известны, и сам он, полученный только в 1860 г., мало исследован, препятствием для чего служит его легкая разлагаемость. При перегонке (от 245° до 260°) он уже начинает разлагаться, а при действии щелочей разложение его идет очень быстро. Судя по способу получения, дибутирил есть свободный радикал масляной кислоты, или водород, в котором оба пая замещены остатком масляной кислоты. Олевинский, действуя хлористым ацетилом на валериналдегидовый натрий C^5H^9NaO, получил жидкость (удельный вес 0.880 при 15°5), нерастворимую в воде и кипящую при 175°—180°. Это есть, повидимому, уксусный валеральдегид $C^2H^3OC^5H^9O$, т. е. сочетание валерианового альдегида с уксусною кислотою, как дибутирил есть сочетание масляной кислоты с масляным альдегидом, подобно тому, как кетоны суть сочетания альдегидов со спиртами.

Нитрилы суть такие аммиачные сочетания кислот, при образовании которых выделяется весь сочетательный водород и кислоты и аммиака. В амидах были еще два пая сочетательного водорода аммиака. Амиды, превращаясь в нитрилы, выделяют оба эти пая в виде воды. Первый нитрил (пропионовый) получен в 1834 г. Пелузом. Нитрилы жирных кислот имеют состав $C^nH^{2n-1}N$. Узнавши уксусный нитрил или синеродистый метил или *ацетонитрил* C^2H^3N, легко можем составить представление о гомологических ему нитрилах, точка кипения которых различается примерно по 19° на каждые CH^2.

Ацетонитрил получен Дюма́ при действии ангидрида фосфорной кислоты на уксусноаммиачную соль или на уксусный амид.

$$C^2H^3(NH^1)O^2 - 2H^2O = C^2H^3N;$$

$$C^2H^5NO - H^2O = C^2H^3N.$$

Тот же нитрил получается, перегоняя смесь сернометилового калия с цианистым калием:

$$(CH^3)KSO^4 + CNK = K^2SO^4 + C^2H^3N.^1$$

Летучий продукт реакции осторожно смешивают с таким количеством крепкой азотной кислоты, чтобы смесь имела кислую реакцию; снова перегоняют и очищают от примеси кислоты и воды, оставивши стоять с негашеной известью и хлористым кальцием или, еще лучше, с окисью ртути и фосфорным ангидридом. Чистый ацетонитрил есть легкоподвижная жидкость, кипит при 77°, имеет удельный вес 0.835 при 0°, запахом напоминает эфиры и летучие цианистые соединения. Ацетонитрил растворяется в 4 частях воды и смешивается во всех пропорциях с эфиром и спиртом.

Раствор кипящего едкого кали разлагает ацетонитрил. Отделяется аммиак, и образуется уксусный калий:

$$C^2H^3N + KHO + H^2O = C^2H^3KO^2 + NH^3.$$

При действии пятихлористого фосфора на уксусный амид получается летучая (кипит при 72°) жидкость, состоящая из соединения ацетонитрила с трихлористым фосфором $C^2H^3N \cdot PCl^3$.

---

[1] Оба способа не дают чистого продукта. При последнем из них получается примесь цианистого и цианурового эфиров, которые весьма трудно отделить. Нагревая смесь сернометилового калия с желтым синильным калием, Орлов получил чистый пропионитрил, как о том сообщил мне в феврале 1861 года.

Соединение это разлагается водою на ацетонитрил, фосфористую кислоту и хлористый водород. При нагревании выше 72° оно тоже разлагается. Ацетонитрил дает подобные же соединения с $SnCl^2$, $SbCl^5$ и многими хлорангидридами неорганических кислот.

Пропионитрил C^3H^5N при действии калия образует, между прочим, твердое, непахучее вещество, плавящееся около 190° и кипящее около 280°, мало растворимое в воде. Это есть *цианетин* $C^9H^{15}N^3$, полимерный с пропионовым нитрилом. Цианетин прямо соединяется с кислотами, образуя соли; например азотноцианетиновая соль имеет состав $C^9H^{15}N^3.HNO^3$. Этот факт полимерности замечен Франкландом и Кольбе, показавшими в 1847 г. способ образования жирных кислот из нитрилов. Вероятно и ацетонитрил способен образовать подобное же полимерное видоизменение, но оно еще не получено.

Из трихлороуксусной кислоты $C^2HCl^3O^2$ получен трихлороацетонитрил C^2Cl^3N совершенно тем же путем, как ацетонитрил получается из уксусной кислоты. Это есть жидкость, кипящая при 81° и превращающаяся посредством раствора едкого кали опять в трихлороуксусную кислоту. Так называемую *гремучую кислоту* и многие ее производные можно считать продуктами замещения в ацетонитриле водорода остатком или радикалом NO^2, как полагал Жерар и как признает в настоящее время большинство химиков. Ртутная и серебряная соли гремучей кислоты получены были в 1800 г. Говардом. Состав их и реакции исследованы по преимуществу Либихом, Гэ-Люссаком и Шишковым.

Гремучертутная соль $C^2(NO^2)Hg^2N$ получается в виде сероватых кристаллов при реакции, происходящей от смешения со спиртом раствора ртути в избытке крепкой азотной кислоты. При этой реакции образуются многие продукты окисления спирта и раскисления азотной кислоты и оседает гремучертутная соль; но процесс образования последней до сих пор в точности не известен. Соль эта растворяется в кипящей воде; в холодной же воде весьма мало растворима и из раствора выделяется в виде кристаллов, содержащих кристаллизационную воду. Кристаллы ее имеют удельный вес 4.40. Заменяя при вышесказанной реакции ртуть серебром, получили гремучесеребряную соль $C^2(NO^2)Ag^2N$, также мало растворимую в воде. Но с медью или свинцом не образуется прямо гремучей соли. Нагревая под водой гремучертутную соль с медью или цинком, можно получить соответствующие гремучемедную и свинцовую соли. В этих солях нельзя заместить весь металл.

водородом или щелочным металлом, а только половину. Легче всего это половинное замещение происходит с серебряною солью. Так серебряная соль при кипячении с избытком раствора KCl дает соль калия и серебра $C^2(NO^2)KAgN$, растворимую в 8 частях кипящей воды. Кислая серебряная соль $C^2(NO^2)HAgN$ осаждается в виде белого порошка при смешении раствора двойной соли калия и серебра с небольшим количеством азотной кислоты. Эта кислая соль с окисью серебра дает вновь среднюю серебряную, с окисью ртути ртутносеребряную соль. Таким образом известен целый ряд солей с тяжелыми металлами; но ни свободная кислота $C^2(NO^2)H^2N$, ни щелочные соли гремучей кислоты не известны. Каждый раз, когда хотят получить такие соединения, происходит более или менее полное изменение самой кислоты.

Все эти соли, а особенно ртутная и серебряная, замечательны своим свойством разлагаться с сильным взрывом при нагревании и при ударе. Под водою ртутная и другие гремучие соли (кроме серебряной) сохраняются безопасно. Взрыв зависит от того, что соли разлагаются, и образуется много газов. Так 1 грамм гремучертутной соли дает столько газов, что они при 0° и 760 мм занимают объем в 155 куб. сантиметров. В момент разложения эти газы занимают несравненно бо́льший объем, потому что разложение сопровождается отделением значительного количества тепла, от которого вероятно и ртуть превращается в пары. Гремучертутную соль употребляют для ружейных капсюлей. Сила взрыва этой соли гораздо больше пороховой, хотя порох дает больше газов, что зависит от относительной медленности горения пороха и от быстроты разложения больших масс гремучертутной соли. Чтобы до некоторой степени уяснить эту легкую разлагаемость солей гремучей кислоты, необходимо допустить, что половина азота содержится в них в виде группы NO^2 (§ 6), потому что продукты, содержащие NO^2 и углерод, обыкновенно более или менее легко взрывают. Нитробензин, азотный этил, пироксилин, нитроглицерин и многие др. вещества, содержащие NO^2 и C, взрывают более или менее легко иногда от удара, иногда только при накаливании или от прикосновения с накаленными телами. Все эти продукты получаются при действии азотной кислоты, так же как и соли гремучей кислоты, и легко разлагаются, потому что содержат элементы, богатые кислородом и весьма горючие. Все эти нитропродукты при накаливании с известковым натром выделяют азот не в виде аммиака, а в виде азота и его окислов, тогда как другие азотистые вещества, например амиды, нитрилы и многие им подобные

органические соединения, выделяют весь азот в виде аммиака. Накаливая смесь гремучертутной соли с известковым натром, получили только около половины азота в виде аммиака — значит другая половина азота находится в виде NO^2. Весьма многие продукты, содержащие углерод и NO^2, при смешении с хлорной известью или с хлором выделяют весьма постоянное соединение, называемое хлоропикрином $C(NO^2)Cl^3$. Это соединение получили и из солей гремучей кислоты и из их производных. Допуская в гремучих солях присутствие группы NO^2, должно полагать, что они происходят из нитроацетонитрила $C^2(NO^2)H^2N$, хотя прямым действием азотной кислоты на ацетонитрил и не получили еще ни одного нитропродукта. Образование же нитрила при действии азотной кислоты на спирт весьма возможно, потому что при этом всегда происходит большее или меньшее количество цианистого водорода, а цианистый водород, сочетаясь со спиртами, дает нитрилы. Должно полагать, что чрез замещение одного пая водорода радикалом азотной кислоты другие два пая водорода ацетонитрила приобретают способность быть замещенными металлами, чрез что и образуются гремучие соли. Таким образом полагают, что гремучая кислота есть нитроацетонитрил. Возможность существования подобного нитропродукта подтверждается существованием многих подобных ему соединений. Существует

ацетонитрил C^2HHHN;

существование нитроацетонитрила $C^2(NO^2)HHN$ можно допустить потому, что Шишков получил

двунитроацетонитрил $C^2(NO^2)(NO^2)HN$

и

тринитроацетонитрил $C^2(NO^2)(NO^2)(NO^2)N$.

Двунитроацетонитрил есть кислота, а потому можно допустить, что неполученный нитроацетонитрил будет кислотою — гремучею.

Нитроацетонитрил не известен в отдельном состоянии, но получены, кроме солей, многие продукты его замещения. Так, Кекуле получил при действии брома на гремучертутную соль (под водою) *двубромонитроацетонитрил* $C^2(NO^2)Br^2N$, т. е. заместил ртуть бромом. Это соединение, растворимое в спирте и эфире, легко кристаллизуется, плавится около 50°, оно летуче и возгоняется вместе с парами воды; но при 135°, когда начинает закипать, в то же время начинает и разлагаться.

Шишков и Либих одновременно в 1856 г. заметили, что при кипячении гремучертутной соли с раствором KJ или KCl получается калиевая соль особой кислоты — *изоциануровой* или *фульминуровой*, которую можно получить и в свободном состоянии и в виде солей, хотя также взрывчатых, но только от нагревания и взрывающих с меньшею силою, чем соли гремучей кислоты. Изоциануровая кислота имеет состав $C^3H^3N^3O^3$, соли ее $C^3H^2RN^3O^3$. Она изомерна с гремучей кислотою $C^2(NO^2)H^2N = C^2H^2N^2O$, с циановой кислотой CHNO и с циануровой $C^3H^3N^3O^3$, но отличается от всех их тем, что в ней только $^1/_3$ всего водорода можно заместить металлами, тогда как в ее изомерах весь водород замещается металлами. Образование хлорпикрина и взрывчатость показывают, что в ней также должно допустить присутствие группы NO^2. При действии брома на изоциануровую кислоту образуется то же соединение $C^2(NO^2)Br^2N$, которое происходит и из солей гремучей кислоты.

Действием смеси азотной и серной кислот на соли изоциануровой кислоты Шишков получил *тринитроацетонитрил* $C^2(NO^2)^3N$. Прибавляя соль к охлажденной смеси кислот, замечают отделение углекислоты и образование аммиака и маслянистого слоя тринитроацетонитрила. Образование $C^2(NO^2)Br^2N$ из изоциануровой кислоты сопровождается тем же отделением углекислоты и аммиака, а потому полагают, что изоциануровая кислота состоит из соединения нитроацетонитрила с циановою кислотою: $C^2(NO^2)H^2N$, CNHO. При образовании $C^2(NO^2)^3N$ и $C^2(NO^2)Br^2N$ обе группы распадаются: в одной происходит замещение водорода NO^2 и Br, а другая, разрушаясь, дает углекислый газ и аммиак. Тринитроацетонитрил $C^2(NO^2)^3N$ есть кристаллическое тело, без изменения растворяющееся в эфире. Вода и спирт медленно разлагают его. Он плавится при 41°6, перегоняется в струе воздуха без изменения около 60°. При бо́льшем нагревании разлагается и при 220° дает сильный взрыв. Шишков получил из тринитроацетонитрила следующие два ряда продуктов:

$C^2(NO^2)^3N$;	$C(NO^2)^3NH^4$;
$C^2(NO^2)^2(NH^4)N$;	$C(NO^2)^3H$ (нитроформ);
$C^2(NO^2)^2HN$;	$C(NO^2)^3M$;
$C^2(NO^2)^2MN$;	$C(NO^2)^3Br$;
$C^2(NO^2)^2BrN$;	$C(NO^2)^4$.

Оба ряда принадлежат типам:

C^2H^3N и CH^4

Ацетонитрил — Водородистый метил

Двунитроацетонитрил $C^2(NO^2)^2HN$ получается следующим путем. При пропускании сернистого водорода в эфирный раствор тринитроацетонитрила происходит восстановление одной группы NO^2 и образование аммиака, который соединяется с образовавшимся двунитроацетонитрилом:

$$C^2(NO^2)^3N + 4H^2S = C^2(NO^2)^2(NH^4)N + 4S + 2H^2O.$$

Полученное соединение $C^2(NO^2)^2(NH^4)N$ кристаллизуется из горячего водяного раствора блестящими призмами. Оно растворимо в спирте, но не в эфире. При сильном нагревании взрывает. При кипячении с водою и окисью серебра эта соль дает взрывчатое соединение $C^2(NO^2)^2(NH^3Ag)N$. Соединение $C^2(NO^2)^2(NH^4)N$ есть аммиачная соль двунитроацетонитрила, потому что с кислотами выделяет аммиак и дает двунитроацетонитрил, который можно извлечь эфиром. Двунитроацетонитрил $C^2(NO^2)^2HN$ есть кислота, потому что прямо с окислами металлов дает соли, например: серебряную $C^2(NO^2)^2AgN$, калиевую и др. Он есть твердое кристаллическое тело, содержит кристаллизационную воду, запаха не имеет, следовательно не летуч, вспыхивает, как нитрованные тела. С крепкой азотной кислотой он дает вновь тринитроацетонитрил. Серебряная соль с бромом дает бромодвунитроацетонитрил $C^2(NO^2)^2BrN$. Получение двунитроацетонитрила и его кислые свойства делают весьма вероятным существование нитроацетонитрила $C^2(NO^2)H^2N$ или гремучей кислоты. Можно было бы ожидать превращения этих нитрилов в нитроуксусную кислоту, но при действии щелочей получаются только продукты распадения такой кислоты — вероятно она очень непостоянна. Уксусная кислота от действия щелочей дает водородистый метил CH^4, нитроуксусные кислоты должны давать нитроводородистый метил, подобно тому, как хлороуксусная кислота дает хлороводородистый метил. При действии едкого кали на тринитроацетонитрил должна была бы получиться тринитроуксусная кислота, но реакция идет сразу дальше, и получается только углекислота и тринитроводородистый метил или нитроформ. Судя по аналогии, можно полагать, что реакция имеет две фазы:

$$C^2(NO^2)^3N + KHO + H^2O = C^2(NO^2)^3KO^2 + NH^3$$

и

$$C^2(NO^2)^3KO^2 + KHO = \underset{\text{Нитроформ}}{C(NO^2)^3H} + K^2CO^3,$$

подобно тому, как

$$C^2Cl^3N + KHO + H^2O = C^2Cl^3KO^2 + NH^3$$

$$C^2Cl^3KO^2 + KHO = \underset{\text{Хлороформ}}{CCl^3H} + K^2CO^3.$$

Доказательством справедливости этого может служить и то, что тринитроацетонитрил разлагается с водою точно так же, как с едким кали. Образующийся аммиак соединяется с происходящим нитроформом $C(NO^2)^3H$ и дает соединение, которое с кислотами выделяет нитроформ. Об этих продуктах, получающихся из тринитроацетонитрила при действии щелочей, мы будем говорить, упоминая о производных водородистого метила.

§ 26. Чрез металепсию (§ 6) из жирных кислот происходят одноосновные кислоты, производные которых параллельны производным самих жирных кислот. Так металептические продукты дают ряд солей, ряд эфиров, амиды, хлорангидрид, нитрил и пр., подобно самим жирным кислотам.

$C^2H^4O^2$ . . . . $C^2Cl^3HO^2$ трихлороуксусная кислота;
$C^2H^3RO^2$ . . . $C^2Cl^3RO^2$ соли ее;
C^2H^5OCl . . . C^2Cl^3OCl хлорангидрид;
C^2H^5ON . . . $C^2Cl^3H^2ON$ амид;
C^2H^3N . . . . C^2Cl^3N нитрил;
CH^4 . . . . CCl^3H хлороформ;
C^2H^4O . . . . C^2Cl^3HO хлораль.

Многие реакции членов обоих рядов совершенно параллельны. Так альдегид C^2H^4O при окислении и хлористый ацетил при действии воды дают уксусную кислоту, точно также хлораль C^2Cl^3HO и хлористый трихлороацетил образуют трихлороуксусную кислоту. Но в последнее время указан еще ряд реакций, в которые вступают продукты металепсии. Именно металептический хлор может выделяться с металлами и давать производные, относящиеся уже к новым рядам. Так хлороформ CCl^3H может реагировать как хлористое соединение трехатомного радикала C^2H. Эти реакции особенно замечательны в первых продуктах металепсии, содержащих 1 пай Cl, Br, J на место 1 пая водорода. Соли этих кислот содержат, как и сами жирные кислоты, 1 пай металла. Нагревая соль с водою или еще лучше со щелочью, мы заставим 1 пай Cl, J, Br с 1 паем металла образовать галоидную соль, которая выделяется из соединения, а остаток соединяется с водою или щелочью, образуя чрез то новый ряд кислот с 3 паями кислорода. Так из хлороуксусной кислоты получается гликоле-

вая кислота, из хлоропропионовой — молочная кислота, которая есть гомолог гликолевой:

$$\underset{\text{Соль хлороуксусной кислоты}}{C^2H^2ClMO^2} + H^2O = \underset{\text{Гликолевая кислота}}{C^2H^4O^3} + MCl;$$

$$\underset{\text{Соль хлоропропионовой кислоты}}{C^3H^4ClMO^2} + H^2O = \underset{\text{Молочная кислота}}{C^3H^6O^3} + MCl.$$

Эти замечательные реакции продуктов металепсии указали Гофман, Кекуле, Перкин и Дуппа, а вслед за ними сделано было много исследований в этом же роде. Эти реакции состоят в замещении RCl посредством H^2O или Cl посредством остатка воды (HO), и получающиеся кислоты = кислотам жирного ряда + O. Например, молочная = пропионовой + O. Следовательно можно было ожидать прямого перехода одной кислоты в другую, что и выполнил Лаутеман. Он показал, что иодистводородная кислота при 140°, а PJ^2 при простом смешении и слабом нагревании восстановляют молочную кислоту (смешанную с водою) в пропионовую, отнимая у первой один пай кислорода. Этот путь, без сомнения, применим и к другим гомологам. Таким образом два гомологических порядка кислот: жирные $C^nH^{2n}O^2$ и гликолевые $C^nH^{2n}O^3$ могут одни переходить в другие, следовательно многие их производные будут также составлять переход друг к другу. Чтобы дать понятие о продуктах металепсии жирных кислот, опишем производные уксусной кислоты, тем более, что они и исследованы лучше других.

Хлороуксусная кислота $C^2H^3ClO^2$ получается при действии сухого хлора под влиянием солнечных лучей на пары кристаллической уксусной кислоты, нагреваемой в ванне с кипящею соленою водою. Для ускорения образования хлороуксусной кислоты необходимо или содействие лучей солнца или подмесь небольшого количества иода. Продукт реакции, перегоняющийся около 186°, есть чистая хлороуксусная кислота. Она же получается из хлористого хлорацетила C^2H^2ClOCl при действии воды. Она образует кристаллическую массу, плавящуюся при 62°, расплывается на воздухе, растворима в воде и дает, подобно уксусной кислоте, растворимые соли. При нагревании с водой и щелочами дает гликолевую кислоту, с аммиаком дает аммиачное производное гликолевой кислоты, известное под именем гликоколя $C^2H^5NO^2$. Это соединение должно было бы происходить из нитроуксусной кислоты $C^2H^3(NO^2)O^2$ (если бы она была известна) при действии восстановляющих веществ, судя по аналогии, со многими другими

подобными соединениями в других порядках. Мы уже знаем (§ 6), что при подобном восстановлении вместо NO^2 заступает NH^2, следовательно из $C^2H^3(NO^2)O^2$ получилось бы $C^2H^3(NH^2)O^2$, т. е. гликоколь.

Бромоуксусная кислота $C^2H^3BrO^2$. При нагревании (в запаянной трубке) до 180° кристаллической уксусной кислоты с бромом происходит смесь бромоуксусной кислоты с двубромоуксусною кислотою. Обе кислоты разделяют в виде свинцовых солей, потому что первая дает гораздо менее растворимую свинцовую соль., чем вторая. Разлагая свинцовые соли сернистым водородом, получают самые кислоты. $C^2H^3BrO^2$ плавится около 100°, кипит около 208°. Соли бромоуксусной кислоты разлагаются еще легче, чем хлороуксусной. Так серебряная соль при кипячении с водою уже выделяет AgBr и дает гликолевую кислоту.

Иодоуксусная кислота $C^2H^3JO^2$ получена не прямо из уксусной кислоты, а из бромоуксусной. Бромоуксусная кислота, как все кислоты, дает со спиртом сочетанное соединение — бромоуксусный этил $C^2H^2Br(C^2H^5)O^2$. Смешивая спиртовый раствор этого сложного эфира с порошком иодистого калия, получили бромистый калий и иодоуксусный этил $C^2H^2J(C^2H^5)O^2$. Это соединение, как все подобные сочетания, разлагается щелочами. Кипятя иодоуксусный этил с баритовою водою, получим спирт и иодоуксусный барий $C^2H^2JBaO^2$, который с серною кислотою дает в растворе иодоуксусную кислоту, а в осадке Ba^2SO^4. При выпаривании раствора выделяется иодоуксусная кислота в виде бесцветных нерасплывающихся таблиц, плавится при 82° и уже около этой температуры начинает разлагаться. Она и ее соли легко переходят в гликолевую кислоту.

Двубромоуксусная кислота $C^2H^2Br^2O^2$ есть жидкость, которая около 230° перегоняется, начиная разлагаться; она растворима, как и три предыдущие, в воде, спирте и эфире. Серебряная соль ее при кипячении с водою дает бромистое серебро и бромогликолевую кислоту:

$$C^2Br^2AgHO^2 + H^2O = C^2H^3BrO^3 + AgBr.$$

Двуиодоуксусная кислота $C^2H^2J^2O^2$ получена тем же путем из двубромоуксусной кислоты, как иодоуксусная из бромоуксусной. Она мало растворима в воде, легко кристаллизуется при испарении эфирного раствора, легко разлагается и дает соли желтого цвета. Серебряная соль при кипячении с водою дает глиоксалевую кислоту, $C^2H^2O^3$ (§§ 38 и 45). Двухлоро

уксусная кислота до сих пор не получена, но зато давно известна *трихлороуксусная кислота* $C^2Cl^3HO^2$. Ее получил Дюма́, оставляя на несколько часов действовать хлор на солнечном свете на кристаллическую уксусную кислоту. Кольбе получил ее из хлораля (§ 23), чрез окисление его смесью соляной кислоты и хлорноватистого калия. Малагути получил ту же кислоту из хлористого трихлорацетила C^2Cl^3OCl при действии воды. Действие хлора на уксусную кислоту очень медленно в темноте, но идет довольно быстро на солнце. При этом непосредственные продукты реакции суть соляная кислота и продукты металепсии:

$$C^2H^4O^2 + 3Cl^2 = C^2HCl^3O^2 + 3HCl.$$

Второстепенные продукты реакции суть щавелевая кислота, углекислота и др. Трихлороуксусная кислота легко кристаллизуется, плавится при 46°, кипит без разложения около 200°, очень легко растворима в воде и потому притягивает влагу из воздуха. Трихлороуксусная кислота, подобно другим продуктам металепсии уксусной кислоты, сильно действующая на кожу, есть сильная кислота. Соли ее растворимы в воде. При нагревании с раствором аммиака трихлороуксусная кислота дает хлороформ и углекислоту, которая соединяется с аммиаком:

$$C^2Cl^3HO^2 = CHCl^3 + CO^2.$$

Едкое кали производит то же действие, но реакция идет дальше, и получается муравьиная соль калия как продукт действия едкого кали на хлороформ.

Из этих продуктов металепсии, равно как и из многих других им подобных, можно вновь получить первоначально взятые продукты, т. е. можно произвести *обратное замещение* Cl, Br, J посредством водорода. Первый пример подобного обратного подстановления дал Мельсан, показавший, что амальгама калия (1 часть калия на 160 частей ртути), действуя на раствор трихлороуксусной кислоты, дает вновь уксусную кислоту. При этом, конечно, действует водород в момент его отделения:

$$C^2Cl^3HO^2 + 3H^2 = C^2H^4O^2 + 3HCl.$$

Доказательством тому служит то, что Кольбе произвел то же самое обратное подставление, пропуская гальванический ток чрез водный раствор трихлороуксусной кислоты. Впоследствии Бертело́ обобщил эти способы обратного подставления

и приложил их к весьма многим продуктам металепсии. Он показал, что водород в момент отделения (например из смеси кислоты с цинком, из сернистого водорода и др.), действуя на многие вещества, например превращая иодистый алил C^3H^5J в пропилен C^3H^6, хлористый углерод CCl^4 в хлороформ $CHCl^3$, остается без действия на другие вещества, содержащие Cl, J, Br. Для обратного замещения многих соединений Бертело́ воспользовался тем, что многие трудно окисляющиеся металлы при содействии органического вещества разлагают неорганические вещества, выделяя водород, который и идет на обратное замещение. Так ртуть не реагирует с хлористым водородом, но смесь иодистого алила и хлористого водорода действует на ртуть. Образуется смесь иодистой и хлористой ртути, а водород, выделившийся из HCl, превращает C^3H^5J в C^3H^6. Медь, не разлагающая воды при накаливании, медленно производит это разложение, если нагревать (до 275°) ее со смесью воды и многих органических веществ, содержащих Br и J; образуется смесь окиси меди с CuJ или CuBr,[1] а водород воды замещает J, Br и Cl взятого органического вещества. Бертело́, заметивши совершенно специальное сродство иода с медью, прибавляет еще иодистого калия, когда взято хлористое или бромистое органическое вещество, чтобы превратить это последнее в иодистое. Таким сложным процессом Бертело́ произвел обратное замещение в весьма многих наиболее прочных соединениях. Таким путем Бертело́ получил из хлороформа $CHCl^3$ болотный газ CH^4, из трихлоргидрина $C^3H^5Cl^3$ — водородистый пропил C^3H^8 и т. д.

Гомологи уксусной кислоты с хлором, бромом и иодом дают так же, как уксусная, металептические продукты, которые, впрочем, мало изучены. Известно, впрочем, что высшие гомологи менее постоянны, чем те, которые соответствуют уксусной кислоте. Бородин получил бромомасляную и бромовалериановую кислоты, действуя бромом на серебряные соли. Обе кислоты суть жидкости, легко разлагающиеся и дающие, по всей вероятности, гомологи гликолевой кислоты.

Нитрожирные кислоты еще менее известны. Нитропропионовая кислота $C^3H^5(NO^2)O^2$ получена при окислении бутираля и бутирона азотною кислотою. Нитровалериановая кислота $C^5H^9(NO^2)O^2$ получена при долгом кипячении валериановой кислоты с крепкою азотною кислотою. Обе мало изучены.

---

[1] Весьма вероятно, что многие из этих тройных разложений зависят от двуатомного характера ртути, меди и пр., и разложение идет за счет образования смешанных соединений, например, Zn^2ClJ, Hg^2ClJ, хлорокисей и т. п.

При действии восстановляющих веществ на эти кислоты должны получаться амиды гликолевого ряда, именно гомологи гликоколя.

§ 27. Весьма замечательный ряд двуосновных (сульфокислот) происходит при действии ангидрида серной кислоты SO^3 на одноосновные кислоты. Первую из таких кислот получил Мичерлих в 1834 г. Впоследствии получили целый ряд таких же кислот, состав которых равен составу взятой кислоты + SO^3. Одноосновная кислота + SO^3 дает двуосновную кислоту, двуосновная + SO^3 дает трехосновную и т. д. Нашли, что и многие другие органические вещества прямо соединяются с SO^3 и дают одноосновные кислоты, если взятое органическое вещество не имело свойства кислоты. Так бензин C^6H^6 дает сульфобензиновую кислоту $C^6H^6SO^3$, этиловый спирт C^2H^6O дает исетионовую кислоту $C^2H^6SO^4$, бензойный алдегид C^7H^6O дает $C^7H^6SO^4$ и т. д. Все эти кислоты отличаются постоянством. При кипячении с водою они не разлагаются на взятое органическое вещество и серную кислоту, при действии реактивов группа SO^3 вместе с органическою группою образует неразрывный остаток или сложный радикал. Обыкновенными реактивами во всех этих кислотах не открывается серная кислота. Так все их баритовые соли растворимы в воде, хотя содержат элементы серной кислоты. Все это заставляет признавать, что в этом случае происходит особый вид металепсии, т. е. изменение в радикале.

Этот вид замещения отличается от замещения хлором и NO^2 тем, что при этом основность изменяется. Продукт замещения Cl и NO^2 имеет ту же основность, что и взятая кислота, а при действии SO^3 основность увеличивается. Хлороуксусная кислота есть одноосновная, а сульфоуксусная есть двуосновная. Это можно до некоторой степени объяснить тем, что Cl и NO^2 суть одноатомные радикалы, как и H, а в SO^3 заключается двуатомный радикал SO^2. Реакцию SO^3 можно представить состоящею из двух фаз:

$$C^2H^4O^2 + SO^3 = C^2H^2(SO^2)O^2 + H^2O.$$

Сперва происходит замещение между H^2 и SO^2, и получается вода и ангидрид двуосновной кислоты. Но так как ангидрид прямо соединяется с водою, то он и удерживает ее, образуя гидрат двуосновной кислоты. Таким образом типическая формула сульфоуксусной кислоты есть

$$\left.\begin{matrix} C^2H^2SO^3 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Доказательством справедливости этой типической формулы служит то, что из таких сульфокислот получены многие производные, хлорангидриды, амиды и т. д. Например:

из сульфобензойной кислоты $\left.\begin{matrix}C^7H^4SO^5\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = C^7H^4SO^3(HO)^2$

получается:

второй хлорангидрид . . . . $C^7H^4SO^3Cl^2$;
первый хлорангидрид . . . . $C^7H^4SO^3(HO)Cl$;
амид . . . . . $N^2(C^7H^4SO^3)H^4$;
эфир . . . . . $C^7H^4SO^3(C^2H^5O)^2$

и т. д. с двуатомным остатком $C^7H^4SO^3$, как показали Лимприхт и Услар. Жерар показал еще прежде подобные же изменения сульфобензиновой кислоты.

Из того, что ангидрид серной кислоты прямо соединяется с многими органическими веществами и дает кислоты с высшею основностью, чем взятое вещество, можно полагать, что и ангидрид CO^2 углекислоты может производить подобные же изменения. Хотя прямым путем редко удается произвести подобное изменение, но косвенно достигают того же самого. Так бензин C^6H^6, болотный газ CH^4, спирт C^2H^6O дают с SO^3 одноосновные кислоты. Те же соединения + CO^2 образуют одноосновные кислоты: бензойную $C^7H^6O^2$, уксусную $C^2H^4O^2$, молочную $C^3H^6O^3$ и т. д. Одноосновные кислоты: муравьиная CH^2O^2, бензойная $C^7H^6O^2$, молочная $C^3H^6O^3$ с CO^2 должны дать двуосновные кислоты — щавелевую $C^2H^2O^4$, фталевую $C^8H^6O^4$, яблочную $C^4H^6O^5$, подобно тому, как с SO^3 они дают двуосновные кислоты.

Конечно, многие из этих превращений не происходят прямо, но вероятно многие будут произведены со временем. В настоящее время, в доказательство вышеизложенного, можно привести многие обратные процессы, происходящие при разных обстоятельствах. Так бензойная кислота разлагается на C^6H^6 и CO^2, уксусная на CH^4 и CO^2, щавелевая на CH^2O^2 и CO^2. Притом параллелизм между соединениями ангидридов SO^3 и CO^2 виден из того, что гидраты обоих ангидридов суть двуосновные кислоты, и первый способен вытеснять второй без изменения основности. Так Гофман и Буктон в 1859 г. показали, что при действии нордгаузенской серной кислоты на амиды и нитрилы происходят два ряда сульфокислот. Одни суть $C^nH^{2n}SO^5$, другие $C^{n-1}H^{2n}S^2O^6$. Так из уксусного амида получаются $C^2H^4SO^5$ и $CH^4S^2O^6$. Первые тождественны с сульфо-

жирными кислотами, получающимися чрез прямое соединение SO^3 с жирною кислотою, а вторые образуются из первых чрез замещение в них CO^2 посредством SO^3. Действительно, из двуосновной сульфоуксусной кислоты при действии SO^3 получается двуосновная же двусульфометолевая кислота и углекислый газ:

$$C^2H^4SO^5 + SO^3 = CH^4S^2O^6 + CO^2.$$

Точно также из сульфобензойной получается двусульфобензиновая кислота $C^6H^6S^2O^6$. Итак, заменяя CO^2 посредством SO^3, мы не изменим основность, что и показывает одинаковость ролей SO^3 и CO^2. Опишем сульфоуксусную и двусульфометолевую кислоты, чтобы показать пример вышеупомянутых соединений.

Сульфоуксусная кислота $C^2H^4SO^5$ получена Мельсаном в 1842 г. чрез прибавление серного ангидрида понемногу к охлажденной уксусной кислоте. Смесь обоих нагревают до 75°, оставляют на несколько дней, и потом полученную бурую массу вливают в воду и раствор кипятят с углебаритовою или свинцовою солью. Процеживая горячий раствор, отделяют избыток взятой соли и получают в растворе смесь уксусной и сульфоуксусной солей. При охлаждении раствора последняя соль кристаллизуется. Ее очищают еще новою кристаллизациею. Баритовая соль имеет состав $2(C^2H^2Ba^2SO^5) + 3H^2O$, свинцовая соль, высушенная при 120°, содержит $C^2H^2Pb^2SO^5$. Пропуская чрез раствор этой соли сернистый водород и выпаривая полученный раствор свободной кислоты, Мельсан получил сиропообразную массу сульфоуксусной кислоты, кристаллизующуюся иглами, сильно притягивающими влагу воздуха. Кристаллы плавятся при 62°, при 200° вполне разлагаются и содержат кристаллизационную воду. Сульфоуксусная кислота не улетучивается, а потому не имеет и запаха. Соли сульфоуксусной кислоты мало растворимы в холодной воде и в спирте, но легко растворяются в горячей воде.

Двусульфометолевая (метионовая) кислота $CH^4S^2O^6$ получается при действии нордгаузенской серной кислоты на сульфоуксусную кислоту. Она получена также при действии серного ангидрида на обыкновенный этиловый эфир. По свойствам она очень сходна с сульфоуксусною кислотою и очищается подобным же путем. Аммиачная соль ее кристаллизуется очень легко в ясных кристаллах, что дает возможность легко получить чистую соль. Баритовая соль имеет состав $CH^2Ba^2S^2O^6 + 2H^2O$. Кислота эта двуосновная. Производные сульфоуксусной и дву-

сульфометолевой кислот не известны. Не известны также способы выделения элементов серной кислоты из сульфоуксусной кислоты, т. е. из серноуксусной кислоты еще не получены обратно уксусная кислота или ее прямые производные.

§ 28. Итак мы видели, что соответственно каждой кислоте жирного *порядка* существует целый *ряд* производных: соли, хлорангидриды, ангидриды, амиды, нитрилы, алдегиды, кетоны, сульфокислоты, хлоро-, бромокислоты и т. д. Эти производные вновь образуют гомологические порядки. Можно было бы причислить к производным же жирных кислот и многие другие кислоты; например кислоты гликолевого порядка, кислоты щавелевого порядка и т. д., но так как эти кислоты вновь сами образуют целые ряды производных, то их удобнее рассматривать отдельно. Многие из этих кислот и их производных находятся в ясной связи с жирными кислотами и их производными и, следовательно, с жирными спиртами и их производными. Весьма часто одни переходят в другие, или те и другие дают одни и те же производные, как мы уже имели случай указать, например, говоря об переходе жирных кислот в гликолевые и обратно, упоминая об образовании нитрилов и т. п. Таким образом все разнообразие органических соединений подчиняется некоторым общим законам аналогии и происхождения, законам, которые весьма затруднительно формулировать, но можно ясно уже видеть при обзоре нескольких рядов.

Описывая производные жирных кислот, мы не упоминали о производных муравьиной кислоты, которая есть низший член этого порядка органических кислот. Весьма замечательно, что низшие гомологи не только этого, но и многих других гомологических порядков, представляют или некоторые особенности или вовсе не получаются при тех обстоятельствах, при которых образуются высшие гомологи. Это, вероятно, зависит от простоты их состава, вследствие которого эти низшие гомологи имеют более неорганический характер и дают только немногие производные, которых реакции близки к реакциям неорганических соединений. Так муравьиная кислота дает соли, но ни хлорангидрид ее $CHOCl$ ($=CO+HCl$), ни ангидрид $C^2H^2O^3$ ($=2CO+H^2O$), ни хлорокислота[1] $CHClO^2$, ни сульфо-

[1] Хлоромуравьиная кислота $CHClO^2$ должна быть тождественна с первым хлорангидридом углекислоты $CH^2O^3 - HO + Cl = CHO^2Cl$, этот последний должен бы происходить, подобно первому хлорангидриду серной кислоты, чрез прямое соединение ангидрида CO^2 с HCl, но отсутствие постоянного гидрата CH^2O^3 до некоторой степени оправдывает отсутствие и первого хлорангидрида. Считаем необходимым заметить здесь, что эфир, соответст-

кислота CH^2SO^5 (= $CO + H^2SO^4$), ни алдегид CH^2O (= $CO + H^2$), ни кетон CH^2O не известны. Исследование же производных муравьиной кислоты особенно интересно потому, что она стоит в ближайшей связи с углекислотою и неорганическими соединениями. Из всех производных муравьиной кислоты известны только ее амид и нитрил.

Муравьиный амид, или *формамид* $N(CHO)H^2 = CNH^3O$ получен только в нынешнем 1863 г. Гофманом. Для этого был взят муравьиноэтиловый эфир, насыщенный на холоду сухим аммиаком, и нагрет в запаянной трубке до 100°. После нагревания в течение нескольких часов жидкость перегоняют. То, что отгоняется в водяной ванне, есть неизменный муравьиноэтиловый эфир, а при температуре высшей 150° гонится амид. При перегонке он отчасти разлагается (кипит между 190° и 195°), но в разреженном пространстве перегоняется, не разлагаясь. Этот амид есть жидкость. Образование его выражается уравнением:

$$CH(C^2H^5)O^2 + NH^3 = CNH^3O + C^2H^6O.$$

Реакции его должны быть сходны с реакциями ацетамида, а потому с фосфорным ангидридом он должен дать формонитрил, т. е. цианистый водород.

Цианистый водород или синильная кислота CNH есть действительно муравьиный нитрил (Formonitril). Действительно, Пелуз показал, что муравьиноаммиачная соль при накаливании до 160° разлагается на воду и синильную кислоту:

$$CH(NH^4)O^2 = CNH + 2H^2O.$$

Следовательно муравьиная кислота дает нитрил, как и все жирные кислоты, чрез выделение воды из аммиачной соли. С другой стороны, мы видели, что нитрилы переходят в жирные кислоты с выделением аммиака. Точно так и синильная кислота превращается в муравьиную от действия кислот и щелочей:

$$CNH + 2H^2O = CH^2O^2 + NH^3.$$

вующий хлоромуравьиной кислоте или первому угольному хлорангидриду, известен и получается при многих реакциях. Лучший способ получения его состоит в действии фосгена (второго угольного хлорангидрида) $COCl^2$ на безводный спирт: $C^2H^5(HO) + COCl^2 = C(C^2H^5)ClO^2 + HCl$. Соединение это $C(C^2H^5)ClO^2 = COCl(C^2H^5O)$ есть жидкость, нерастворимая в воде, кипящая около 95°, реакции ее мало исследованы. Занимаясь исследованием этого вещества, я заметил, что посредством него можно получать целый ряд продуктов, содержащих остатки углекислоты и других органических кислот. Так, например, мне удалось получить эфир углеуксусной кислоты, действуя на описываемое соединение уксусными солями. Состав его $CO(C^2H^3OO)(C^2H^5O)$. Другие занятия препятствуют мне докончить это исследование.

Другие соединения, в которых обыкновенно признают остаток CN — циан, или синерод, подобно синильной кислоте, должны быть рассматриваемы как аммиачные сочетанные соединения, ибо могут происходить и вновь образовать соединения с равным количеством углерода. Кроме того все они способны или образовываться из аммиака или образовать его при своем распадении. Так циановая кислота есть амид углекислоты, а циан есть нитрил щавелевой кислоты:

цианистый водород $CHN + 2H^2O = NH^3 + CH^2O^2$ муравьиная кислота;

циановая кислота $CHNO + 2H^2O = NH^3 + CH^2O^3$ углекислота;

циан $C^2N^2 + 4H^2O = 2NH^3 + C^2H^2O^4$ щавелевая кислота.

Справедливость этого способа рассматривания трех главных видов циановых соединений утверждается тем, что всем им есть гомологи, которые уже не стоят между собою столь близко, как три низшие члена

$$CHN;\ CHNO;\ C^2N^2,$$

образуют гомологи:

$$C^2H^3N;\ C^2H^3NO;\ C^4H^4N^2;$$
$$C^3H^5N;\ C^3H^5NO \text{ и т. д.}$$

Совершенно в том же отношении, в каком находятся CHN CHNO и C^2N^2, стоят между собою и те три кислоты, к производным которых они относятся. Действительно, муравьиная, угольная и щавелевая кислоты имеют ясную связь по происхождению, связь не столь очевидную между их высшими гомологами.

Итак, по справедливости, члены цианового ряда можно рассматривать отдельно друг от друга, когда щавелевая, угольная и муравьиная кислоты должны быть поставлены отдельно друг от друга для удобства изложения.[1]

[1] Должно заметить, что группировка соединений может быть весьма разнообразна. Но ни одна система не может выразить в последовательном изложении всей последовательности в происхождении и всех аналогий; потому что данное соединение имеет связь не с двумя только соединениями, а с множеством соединений: с одними по гомологии, с другими по аналогии, с третьими по замещению, с четвертыми по типическим реакциям, с пятыми по происхождению, с шестыми по разложению и т. д. Геометрически можно выразить сказанное таким образом: всякое изложение представляет линию, а система требует телесной формы, допускающей сближения по многим направлениям.

Цианистый водород как низший член нитрилов жирного порядка представляет многие особенности, уже отчасти известные читателям из неорганической химии. Цианистый водород есть кислота, т. е. в ней легко заместить водород металлами. Состав и свойства цианистого водорода были исследованы по преимуществу Гэ-Люссаком.

Известное свойство циановых металлов — образовать многие постоянные двойные соли — заставляет обыкновенно получать такие двойные соли, которые уже и служат для получения всех других производных. Наиболее употребительное в практике цианистое соединение есть, так называемое, желтое синильное кали, имеющее состав $K^4Fe^2C^6N^6 + 3H^2O$. Его приготовляют, прокаливая смесь животного угля (т. е. обугленных животных веществ: рогов, копыт, шерсти и т. п.), содержащего много азота и углерода, с поташем и железом. При этом образуется цианистый калий и сернистое железо, которое при растворении полученной массы в воде переходит в цианистое, причем образуется сернистый калий, а цианистое железо с цианистым калием дает двойную соль. Соль очищают кристаллизациею из водяного раствора. Циановые соединения можно прямо получить из минеральных веществ. Известно, что азот возможно окислить и что окислы азота при действии восстановляющих веществ дают аммиак. Пропуская пары аммиака чрез накаленный уголь, получили цианистый аммоний $CN(NH^4)$, который в прикосновении со щелочами легко разлагается и дает циановые соли. Пропуская азот чрез накаленную смесь угля и поташа, также получили цианистый калий. При реакции азотной кислоты на многие органические вещества часто получается цианистый водород. Цианистый водород обыкновенно получают, разлагая желтое синильное кали слабою серною кислотою, причем выделяется только половина углерода в виде цианистого водорода, а остальная половина остается в виде соли, имеющей состав $K^2Fe^4C^6N^6$. Разложение это может быть выражено уравнением:

$$2K^4Fe^2C^6N^6 + 3H^2SO^4 = K^2Fe^4C^6N^6 + 3K^2SO^4 + 6HCN.$$

Перегоняя смесь желтого синильного кали (10 частей) со слабою серною кислотою (7 частей кислоты и 14 воды), получают в приемнике водяной раствор цианистого водорода. Для получения же безводной кислоты слабую кислоту сперва сгущают перегонкою, а потом пропускают пары сгущенной водной кислоты чрез длинную трубку с хлористым кальцием, выходящие же пары безводной кислоты тщательно охлаждают.

Последнее необходимо, потому что безводная кислота кипит при 27° и при обыкновенной температуре легко испаряется а пары ее составляют, как известно, сильнейший яд. Безводная синильная кислота имеет сильный горькоминдальный запах,[1] кипит при 27°, при 15° кристаллизуется, при 7° имеет удельный вес 0.706, легко растворяется в воде и спирте горит и слабо окрашивает синюю лакмусовую бумажку. При смешении со щелочами запах цианистого водорода не исчезает, а при нагревании с ними цианистый водород распадается подобно нитрилам, образуя аммиак и муравьиную соль. То же происходит от действия кислот. Цианистый водород не сохраняется. В безводном состоянии он легко разлагается, особенно при действии света, образуя аммиак и бурое вещество. Этому разложению помогает присутствие аммиака и щелочей. В водяном растворе и особенно в присутствии кислот, взятых в малых количествах, синильная кислота делается постоянною. Подобно другим нитрилам, цианистый водород соединяется с некоторыми хлористыми металлами, например образует $3(CNH)SbCl^5$, $CNHTiCl^2$ и т. п.

При действии калия, натрия, иода, брома, хлора на HNC выделяется водород (или свободный или в виде HCl и HBr) и получаются производные чрез замещение, точно так же как и из аммиака, весьма многие производные, которые отличаются большою ядовитостью. Типическая формула, которую можно придать цианистому водороду, есть:

$$\begin{matrix} NC & & NH^3 & NH^3 \\ & \text{по типу} & & \text{или} \\ H & & H^2 & HCl, \end{matrix}$$

считая в таком случае углерод четырехатомным радикалом.

Замечательна способность производных цианистого водорода образовать соединение по удвоенному, утроенному и т. д. типам, что ясно видно и в синеродистых металлах, и в хлористом циане, и во многих других производных цианового ряда. Все металлические производные от CNH можно разделить на два главные класса. Одни со слабыми кислотами выделяют весь углерод в виде цианистого водорода, другие же выделяют только часть углерода в виде цианистого водорода, не-

[1] При перегонке многих растений из розоцветных, отделяется синильная кислота. Так получается, например, лавровишневая вода (Aqua Laurocaerasi) при перегонке воды, смешанной с листьями лавровишни. Косточки вишен, горький миндаль и пр. выделяют некоторое количество цианистого водорода, от чего и зависит их запах (см. § 32, об амигдалине).

которая же часть циана остается в соединении. К последним относятся синеродистые соединения железа, кобальта, хрома и платины. Они не так ядовиты, как соединения первого рода: CNK, CNHg и пр. Соли второго рода гораздо постоянее солей первого рода; реакции их отличаются от реакций других солей тех же металлов, — словом, при образовании их замечается изменение, подобное тем изменениям, которые происходят весьма часто с органическими соединениями при переходе их в полимерные видоизменения. Между теми и другими существует ряд переходных двойных солей. Опишем некоторые производные цианистого водорода, чтобы дать понятие об этих видоизменениях.

Цианистый калий CNK получается в большом виде чрез прокаливание поташа с животным углем. Чистый CNK получается при смешении спиртового раствора едкого кали с цианистым водородом. Образующаяся соль тотчас выделяется в виде осадка, потому что очень мало растворима в крепком холодном спирте. Ту же соль обыкновенно получают, прокаливая желтое синильное кали или смесь его с поташем (около $^1/_3$). В первом случае всегда происходит углеродистое железо:

$$C^6N^6Fe^2K^4 = 4KCN + 2FeC + N^2.$$

Прокаливание продолжают, пока не осядет все нерастворимое углеродистое железо, и сплавленная масса по охлаждении не сделается совершенно бесцветною. При этом, впрочем, всегда получают нечистую соль. Обыкновенно в ней много циановокалиевой соли CNKO, получающейся чрез окисление цианистого калия. Цианистый калий легко растворяется в воде, притягивает из воздуха влагу и кислород. Водяной раствор этой соли при кипячении выделяет аммиак, образуя муравьиную соль. В растворе CNK растворяются весьма многие металлы (с отделением водорода), особенно при притоке воздуха, и еще легче многие окислы. Даже золото при притоке воздуха растворяется в цианистом калии. Хлористое серебро, многие нерастворимые цианистые металлы также растворяются в растворе CNK. Все это происходит на счет образования двойных цианистых солей, из которых соли $AgKC^2N^2$ и $AuKC^2N^2$ употребляются для гальванического серебрения и золочения. $AgKC^2N^2$ с соляною кислотою выделяют только половину углерода в виде HCN, а с азотною кислотою весь углерод выделяется в виде цианистого водорода. В первом случае образуется растворимая двойная соль AgKCNCl.

Из других простых цианистых металлов довольно употребима *цианистая ртуть* CNHg, которую получают, кипятя

воду с берлинскою лазурью и окисью ртути. При этом образуется окись железа и раствор цианистой ртути, выделяющий при выпаривании призматические кристаллы безводной соли. Соль эта на воздухе очень постоянна, не окисляется и не расплывается, а при накаливании дает ртуть, циан C^2N^2 и парациан.

Из двойных цианистых солей второго рода особенно хорошо исследованы соли, содержащие железо. Желтое синильное кали $C^6N^6Fe^2K^4$ — представитель одного вида таких солей, а красное синильное кали $C^6N^6Fe^2K^3$ — представитель другого класса таких двойных солей цианистого железа. В обеих из этих солей и в их производных заключается 2 пая (1 атом) железа, но в первой соли эти 2 пая играют роль двуатомного радикала, а во второй — трехатомного, или в первой Fe^1 есть четырехатомный элемент, а во второй шестиатомный.

Желтое синильное кали, или *цианистожелезистый калий*, легко кристаллизуется с 3 паями воды, растворим в воде, но не в спирте. При 100° теряет кристаллизационную воду и образует белый порошок безводной соли. Прямо на воздухе не окисляется, но при накаливании с легко восстановляющимися окислами раскисляет их, образуя циановокалиевую соль. Пропуская хлор в раствор KCN, HgCN и мн. др., получили CNCl, а раствор желтого синильного кали при этом не дает хлористого циана, а превращается в раствор *красного синильного кали* или *цианистожелезного калия*, который при выпаривании выделяет красные призматические кристаллы безводной двойной соли $C^6N^6Fe^2K^3$. Соль эта растворима в воде, не растворима в спирте, при сплавлении разлагается, от действия веществ, способных окисляться, и в присутствии едкого кали вновь переходит в желтое синильное кали. Образование красной соли из желтой состоит в отнятии одного пая калия:

$$2(C^6N^6Fe^2K^4) + Cl^2 = 2(C^6N^6Fe^2K^3) + 2KCl.$$

Обе соли (желтая и красная) дают целый ряд производных, которые образуются чрез замещение калия водородом, натрием, аммонием, железом и др. Так смесь крепкого раствора желтой соли с дымящеюся соляною кислотою дает малорастворимую в соляной кислоте соль водорода или *синеродистожелезистый водород* $C^6N^6Fe^2H^4$, который можно назвать синеродистожелезистою кислотою, потому что кислота и есть соль, в которой металл замещен водородом. Синеродистожелезистая кислота образует бесцветные кристаллы, легко изменяющиеся на воздухе и переходящие в берлинскую лазурь. Она легко растворяется водою и спиртом, осаждается эфиром и с окис-

лами дает соли. Соли ее соответствуют желтому синильному кали и переходят, при действии окисляющих веществ, в соли, соответствующие красному синильному кали.

Желтое синильное кали с солями цинка дает нерастворимый белый осадок синеродистожелезистого цинка и калия $C^6N^6Fe^2Zn^2K^2 + 3H^2O$. Приливая раствора медной соли к раствору желтой соли, получают бурый осадок $C^6N^6Fe^2Cu^2K^2 + 2H^2O$; если поступить обратно, то осядет $C^6N^6Fe^2Cu^4 + 9H^2O$. Соли закиси железа дают с раствором желтого синильного кали белый осадок, быстро синеющий на воздухе. Соли, соответствующие окиси железа (или железные соли), например Fe^4Cl^6, дают с раствором желтого синильного кали *берлинскую лазурь* — нерастворимый в воде темносиний осадок, общеизвестный как синяя краска. Берлинская лазурь есть желтое синильное кали в котором калий заменен железом. Так как в солях, соответствующих окиси железа, Fe^4 есть шестиатомный радикал, а в желтом синильном кали только 4 пая калия, то при реакции желтой соли с солями окиси железа должны реагировать на три пая желтого синильного кали два пая соли окиси железа:

$$3C^6N^6Fe^2K^4 + 2Fe^4Cl^6 = C^{18}N^{18}Fe^6(Fe^4)^2 + 12KCl.$$

Таким образом для образования берлинской лазури произошло утроение типа. То же самое замечается и в других соединениях, соответствующих окиси железа, например Fe^2O и Fe^4O^3, Fe^2Cl^2 и Fe^4Cl^6 и т. п. А что берлинская лазурь есть действительно соль, соответствующая окиси железа, доказательством может служить не только способ ее получения, но и то, что при кипячении с раствором едкого кали она выделяет окись железа и образует вновь желтое синильное кали.

Соль, происходящая при смешении раствора красного синильного кали с раствором солей закиси железа, имеет также синий цвет (Turnbulls-Blau) и по составу близка к берлинской лазури:

$$2(C^6N^6Fe^2K^3) + 3Fe^2Cl^2 = C^{12}N^{12}Fe^4Fe^6 + 6KCl$$

(т. е. на каждый пай C она содержит $^5/_6$ пая Fe, а берлинская лазурь $^7/_9$ пая Fe). Эта соль при кипячении с едким кали выделяет красное синильное кали и закись железа, которая, подобно многим другим восстановляющим веществам, превращает красную соль в желтую, отнимая кислород от едкого кали. Таким образом в результате получается смесь закиси и окиси железа и раствор железистой (желтой) соли.

Азотная кислота, действуя на соединения, соответствующие желтому синильному кали, не только превращает их

в соединения, соответствующие красному синильному кали, но и производит в них особенный вид замещения, как показал Плейфэр в 1849 году. Именно образуется особый ряд нитросинильных соединений, соответствующих *нитроцианистожелезной кислоте*, которая есть $C^5N^6Fe^2H^2O^2$. Она отличается от цианистожелезной кислоты $C^6N^6Fe^2H^3$ (получающейся при действии H^2SO^4 на $C^6N^6Fe^2Pb^3$) тем, что вместо CH содержит O или вместо CNH содержит NO. Это подтверждается тем, что нитроцианистожелезная кислота легко образуется из цианистожелезной кислоты при действии окиси азота NO, с выделением синеродистого водорода (?):

$$C^5N^6Fe^2H^3 + NO = C^5N^6Fe^2H^2O + CNH.$$

Из всех нитроцианистожелезных солей легче других получается соль натрия, $C^5N^6Fe^2Na^2O + 2H^2O$, потому что она довольно постоянна и легко кристаллизуется из водяного раствора. Для приготовления этой соли обливают истертую в порошок желтую соль смесью воды с равным объемом азотной кислоты, вес которой (считая HNO^3) должен быть почти равен $^5/_7$ веса взятой желтой соли. Смесь оставляют сперва реагировать без нагревания, и когда все растворится, нагревают в водяной ванне, пока взятая проба не будет давать с Fe^2Cl^2 синего осадка, а даст темнозеленый осадок. Тогда жидкость охлаждают, причем выделяется селитра, а к остальному раствору прибавляют соды. Смесь кипятят, процеживают и при выпаривании получают смесь натровых солей азотной кислоты и нитроцианистожелезной. Обе соли отделяют кристаллизациею. $C^5N^6Fe^2Na^2O + 2H^2O$ кристаллизуется красными призмами. Весьма характерная реакция всех растворимых соединений, соответствующих этой соли, состоит в том, что они с сернистым калием (и вообще с растворами сернистых щелочных металлов) дают скоро исчезающее пурпуровое окрашивание, что дает возможность открывать малые примеси нитроцианистых и сернистых соединений.[1] Все нитроцианисто-

[1] Нитроцианистожелезный натрий может служить реагентом для открытия серу-(на место кислорода) содержащих органических веществ (тиосоединений, по номенклатуре этого руководства), например: меркаптана, горчичного масла и т. п., потому что они при нагревании со щелочью и нитроцианистожелезным натрием дают пурпуровое окрашивание. Та же соль и по тому же окрашиванию дает возможность открывать весьма малые до $\left(\frac{1}{20000}\right.$ количества щелочей и щелочных земель, какие уже не открываются лакмусом. Для этого к испытуемой жидкости приливают несколько капель раствора нитроцианистожелезного натрия и пропускают сернистый водород.

железные соединения очень непостоянны и легко изменяются от кислот и щелочей. Даже от действия света раствор натриевой соли выделяет окись азота и берлинскую лазурь, оттого он во многих обстоятельствах действует как окисляющее вещество.

Подобно цианистожелезным солям существуют двойные соли второго рода, соответствующие цианистокобальтовой кислоте $C^6N^6Co^2H^2$ и цианистоплатиновой кислоте $C^4N^4Pt\cdot H^2$.

Хлористый циан CNCl получается в виде газа, при действии хлора на HCN, KCN, HgCN, например, $HgCN + Cl^2 = CNCl + HgCl$. Обыкновенно насыщают хлором водяной раствор HgCN, потом жидкость нагревают, газ пропускают чрез трубку с хлористым кальцием и чрез трубку, охлажденную до 0° или немного ниже 0°. Последнее необходимо для отделения от газообразного хлористого циана жидкого соединения, изомерного с ним и имеющего вдвое бо́льший вес частицы. Хлористый циан CNCl есть газ, сгущающийся в жидкость, кипящую при —12°, а при —18° образующую кристаллическую массу. Хлористый циан имеет весьма едкий запах, растворяется в воде, в эфире и еще больше в спирте.

Подобно многим органическим соединениям, хлористый циан со временем изменяется, образуя полимерные видоизменения. Так, оставляя долгое время CNCl в запаянной трубке в жидком виде, нашли, что он превращается в твердое видоизменение $C^3N^3Cl^3$.

С едким кали CNCl дает углекислоту и аммиак, потому что происходящая циановая кислота сама очень непостоянна. Хлористый циан, как все хлористые соединения, вступает в реакции с металло-содержащими соединениями и с аммиаком, причем выделяется хлористый металл или хлористый водород. Так с аммиаком получается цианамид (§ 35) и нашатырь

$$CNCl + 2NH^3 = CN^2H^2 + NH^4Cl;$$

с этиловым натрием получается цианэтил:

$$CNCl + C^2H^5NaO = C^3H^5ON + NaCl.$$

Вместе с газообразным CNCl образуется *жидкий хлористый циан* $C^2N^2Cl^2$, затвердевающий около —6° и кипящий при +15°. Он получается при пропускании хлора в холодную смесь воды с CNH. При этом происходит соединение $C^3N^3Cl^2H$ (кипит при +20°), которое при перегонке в смеси с водою и окисью ртути выделяет $C^2N^2Cl^2$. Это последнее соединение

мало растворимо в воде, может долго сохраняться и с аммиаком дает опять-таки цианамид.

Твердый хлористый циан $C^3N^3Cl^3$ получается из CNCl при его долгом сохранении, из $C^3N^3Cl^2H$ при пропускании хлора и многими другими путями. Твердый хлористый циан плавится при 140°, кипит при 190°, мало растворим в воде, но легко в спирте и эфире. Раствор в воде или спирте или в растворе едкого кали изменяется, особенно при нагревании, причем образуется хлористый водород и циануровая кислота (§ 37):

$$C^3N^3Cl^3 + 3H^2O = C^3N^3H^3O^3 + 3HCl.$$

Из циануровой кислоты при действии пятихлористого фосфора получается опять твердый хлористый циан, так что он есть истинный хлорангидрид циануровой кислоты, которая относится к циановой точно так же, как твердый хлористый циан к газообразному.

Бром и иод дают с цианистыми металлами соединения, соответствующие газообразному хлористому циану. CNJ получается весьма легко при смешении цианистой ртути и иода и легко отделяется от образующейся иодистой ртути, потому что улетучивается (при 45° кипит) и, переходя из паров, образует блестящие белые призмы, легко растворимые в воде, спирте и эфире.

Третья глава

Кислоты с двумя паями кислорода, аналогические жирным, и их производные

§ 29. Все одноосновные кислоты, содержащие два пая кислорода, представляют бóльшую или меньшую аналогию с жирными. Их общая формула есть

$$C^nH^{2n-2m}O^2,$$

где m есть всегда величина положительная, следовательно при равном количестве углерода все эти кислоты содержат менее водорода, чем жирные. Чем больше m, тем больше эти кислоты по свойствам отличаются от жирных. Но и здесь с изменением m замечается та же последовательность в сходстве, какую представляют члены гомологических порядков. Подобно жирным кислотам, эти кислоты дают ряд производных, имеют свои спирты — словом, для них повторяется то же, что для жирных. Можно полагать, что кислоты, аналогические жирным, могут происходить из них чрез окисление; потому что разность между жирными кислотами и аналогическими им состоит только в уменьшении количества водорода. Но до сих пор эти переходы от жирных кислот к их аналогам (и обратно) не выполнены практически, и если известны некоторые случаи подобных переходов, то они не отличаются большою общностью.

Гомологический порядок, непосредственно следующий за жирным, определяется формулою:

$$C^nH^{2n-2}O^2 = C^nH^{2n-3}O(HO).$$

Это суть кислоты *акрилового порядка*, которых представителем служит акриловая кислота $C^3H^4O^2$. Подобно жирным,

они образуются при окислении соответствующих спиртов, из которых, впрочем, известен только один, именно аллиловый или акриловый спирт, C^3H^6O, образующий при окислении сперва альдегид C^3H^4O, а потом кислоту $C^3H^4O^2$ — совершенно точно так, как этиловый спирт. Акриловые кислоты по составу отличаются от жирных только двумя паями водорода. Весьма вероятно, что в природе высшие жирные кислоты, окисляясь, переходят в кислоты акрилового порядка и обратно. Так олеиновая $C^{18}H^{34}O^2$ может происходить из стеариновой $C^{18}H^{36}O^2$ и обратно. И действительно, сочетания обеих кислот весьма часто встречаются вместе. Физические свойства кислот акрилового порядка близки к свойствам кислот предшествовавшего порядка. Их производные еще весьма мало исследованы.

Особенность кислот акрилового порядка состоит в распадении их при сплавлении с едким кали (и при действии окисляющих веществ) на *уксусную кислоту* и другую жирную кислоту. Так акриловая кислота распадается на муравьиную и уксусную:

$$C^3H^4O^2 + 2KHO = CHKO^2 + C^2H^3KO^2 + H^2;$$

олеиновая — на пальмовую и уксусную, и т. д. Весьма вероятно, что со временем получатся кислоты, изомерные акриловым, которые при действии едкого кали будут давать постоянно масляную, валериановую и др. жирные кислоты. Низший член порядка, $C^2H^2O^2$, не известен, но он и не может существовать, потому что не мог бы распадаться на две кислоты, из которых одна есть уксусная.

Следующий затем гомолог есть *акриловая кислота* $C^3H^4O^2$. Она получается при окислении акрилового альдегида или акролеина C^3H^4O — и акрилового или аллилового спирта C^3H^6O, точно как уксусная кислота получается из обыкновенного спирта и из уксусного альдегида. Но если акролеин окислять сильным окисляющим веществом, то образующаяся акриловая кислота подвергается дальнейшему распадению, составляющему характер кислот рассматриваемого порядка, — она распадается на уксусную и муравьиную кислоты. Для того, чтобы не произошло этого дальнейшего действия, акролеин окисляют посредством окиси серебра. Смешавши оба вещества, замечают исчезание того неприятного запаха, который характеризует акролеин и появление металлического серебра, потому что акролеин как альдегид легко восстановляет окись серебра. Обливая смесь водою, получают акриловосеребряную соль в растворе. Ее несколько раз кристаллизуют, сушат и про-

пускают чрез нее струю сернистого водорода, а потом нагревают, причем акриловая кислота улетучивается. Ее очищают перегонкою и таким образом получают в виде бесцветной жидкости с приятным уксусным запахом, растворимую в воде, кипящую немного более, чем при 100°. Под влиянием щелочей и азотной кислоты, акриловая кислота образует муравьиную и уксусную кислоты. Соли акриловой кислоты весьма сходны с муравьиными и уксусными, только серебряная соль первой кислоты гораздо легче растворима, чем серебряные соли двух последних кислот.

Алдегид акриловой кислоты или *акролеин* C^3H^4O получается из алилового спирта чрез окисление, а из глицерина $C^3H^8O^3$ чрез отнятие воды. Глицерин есть густая сладкая жидкость, имеющая все свойства спиртов. При нагревании с фосфорным ангидридом и даже с сернокалиевою солью он отдает два пая воды и образует акролеин. Сочетание глицерина с кислотами, или жиры (сложные глицериды), при накаливании выделяют акролеин, который легко узнать по весьма неприятному запаху. Пары его разъедают глаза. Он растворим в воде, кипит при 52°. Реттенбахер описал акролеин, а Гейтер и Картмель показали все сходство его реакций с реакциями других алдегидов. Чистый акролеин весьма легко превращается в камедеобразную массу дизакрила, полимерного акролеина.

В масле, получаемом из плодов Croton Tiglium и называемом кротоновым маслом, найдена кислота *кротоновая* $C^4H^6O^2$, которая с едким кали дает уксусную кислоту и потому, вероятно, гомологична акриловой. Этой кислоте приписывают ядовитое, воспаляющее и сильно слабительное свойство кротонового масла.

Ангеликовая кислота $C^5H^8O^2$ встречается в корнях многих зонтичных из рода Angelica, весьма обыкновенных в наших странах, и получается вместе с другими кислотами при кипячении корней с известью. Та же кислота получается при слабом нагревании сухого едкого кали с эфирным маслом цветов римской ромашки (Anthemis nobilis), содержащим в себе алдегид ангеликовой кислоты C^5H^8O, который, подобно всем алдегидам, способен окисляться, соединяться с кислыми сернистощелочными солями и т. д. и при накаливании с едким кали дает соль соответствующей кислоты. Смешивая раствор ангеликового кали с серною кислотою, получим слой плавающей жидкой кислоты, которая при охлаждении легко кристаллизуется большими кристаллами. Эта кислота имеет приятный запах, кислый вкус, плавится при 45°, кипит при 190°. В холодной воде она растворима очень мало, но в кипящей воде,

спирте и эфире растворяется очень легко. Нагретая с едким кали, распадается на пропионовую и уксусную кислоты. Соли ее, как одноосновной кислоты, имеют состав $C^5H^7MO^2$; все они растворимы в воде. Действуя хлорокисью фосфора на ангеликовый калий, Жерар получил ангидрид ангеликовой кислоты $(C^5H^7O)^2O$ подобно тому, как получен ангидрид уксусной кислоты. Ангидрид ангеликовой кислоты есть бесцветная жидкость, нерастворимая в воде. Если действовать хлористым ацетилом на ангеликовый калий, то получается хлористый калий и смешанный ангидрид ангеликовоуксусный

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right| + \left.\begin{matrix}C^5H^7O\\K\end{matrix}\right| O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right| + \left.\begin{matrix}C^5H^7O\\C^2H^3O\end{matrix}\right| O.$$

Это есть жидкость со свойствами, средними между свойствами ангидридов уксусного и ангеликового.

Гомолог, следующий за ангеликовою кислотою, $C^6H^{10}O^2$, повидимому, есть *пригорелотеребиновая кислота*, получающаяся при перегонке теребиновой кислоты $C^7H^{10}O^4$. Эта последняя есть продукт действия азотной кислоты на терпентинное масло. Она, впрочем, очень мало исследована, равно как и многие другие гомологи этого порядка. Полагают, что к нему относятся следующие кислоты: *дамалуровая* $C^7H^{12}O^2$, извлеченная из мочи коров, *морингиновая* $C^{15}H^{28}O^2$, извлеченная из жирного масла плодов Moringa Nux Behem, Moringa aperta, *гипогеиновая* $C^{16}H^{30}O^2$, полученная из жирного масла плодов Arachys hypogea и из жира головы китообразного Physeter macrocephalus. Туда же относят *донглиновую* кислоту $C^{18}H^{36}O^2$ (из жира Balaena rostrata) и *эруковую* кислоту $C^{22}H^{42}O^2$ из жирного горчичного масла (из семян Sinapis alba) и из сурепного масла (из семян Brassica campestris). Все эти кислоты довольно мало исследованы и потому представляют мало интереса. Самый же характерный член акрилового порядка есть очень распространенная в природе *олеиновая кислота* $C^{18}H^{34}O^2$. Она образует сочетание с глицерином, называемое олеином и входящее в состав почти всех жиров, растительных и животных. Особенно много олеина в жидких растительных жирах, как, например, в оливковом и миндальном маслах. Из этих масел и получают олеиновую кислоту. Мы видели уже (§ 18), что при обмыливании оливкового масла получается смесь маргариновой и олеиновой щелочи. Такое мыло превращают в свинцовое и сухую свинцовую соль обливают эфиром, который растворяет только олеиновый свинец. Этот раствор смешивают с соляною кислотою, чрез что олеиновая кислота

становится свободною и растворяется в эфире. Раствор этот слабо нагревают для удаления эфира и полученную кислоту охлаждают до —7°. При этом чистая олеиновая кислота кристаллизуется, а примеси, происходящие от действия кислорода воздуха на олеиновую кислоту, остаются в растворе. В том же холоду кристаллы прожимают в пропускной бумаге, промывают малым количеством спирта, нагревают немного и снова охлаждают, повторяя это до тех пор, пока кислота не получится в виде белых, хорошо образованных игл. Их сушат в струе углекислоты. Они плавятся при +14°, так что при обыкновенной температуре олеиновая кислота представляет жидкость, густую и бесцветную, без запаха и вкуса, даже без кислой реакции, которую показывает и сплавленная стеариновая кислота. При +4° эта жидкость вновь образует кристаллы. Она не может перегоняться без изменения, а при нагревании дает много газов и образует жирные кислоты и из кислот, гомологических щавелевой, себациновую кислоту. Жидкая олеиновая кислота быстро изменяется на воздухе, поглощая его кислород. При нагревании с азотной кислотой олеиновая образует несколько жирных кислот, которые перегоняются, и несколько кислот, гомологических щавелевой и неспособных возгоняться, как все почти двуосновные кислоты. Едкое кали, сплавленное с олеиновою кислотою, как мы уже видели (§ 18), заставляет ее распадаться на пальмовую и уксусную. Хлор образует продукты металептического замещения. Замечательно превращение, которое испытывает олеиновая кислота и сам олеин (т. е. сочетание олеиновой кислоты с глицерином), при действии азотистой кислоты. Тогда олеиновая кислота, не изменяясь в составе, превращается в бесцветное твердое вещество, плавящееся при 44°5, растворимое в спирте и выделяющееся из раствора в виде кристаллических пластинок. Раствор этого вещества имеет ясную кислую реакцию. Его называют *элайдиновою кислотою.* От олеиновой кислоты она отличается не только внешним видом и точкою плавления, но также и тем, что перегоняется почти без разложения. Отношение обеих кислот к едкому кали совершенно одинаково.

Соли олеиновой и элайдиновой кислот $C^{18}H^{33}MO^2$ не растворимы в воде, кроме щелочных. Они (особенно соли элайдиновой кислоты) сходны с соответствующими солями пальмовой и стеариновой кислот, но соли олеиновой кислоты отличаются и отделяются от солей двух последних кислот тем, что растворимы в эфире и водном спирте. Щелочные соли олеиновой кислоты, как и высших жирных кислот, образуют мыло, т. е. в воде растворимы, но в соленой или известковой

воде не растворимы, легко пенятся, в присутствии большого количества воды разлагаются на кислую соль и свободную щелочь, как и мыло жирных кислот:

$$2C^{18}H^{33}KO^2 + H^2O = C^{18}H^{33}KO^2, C^{18}H^{34}O^2 + KHO.$$

Это последнее свойство обыкновенного мыла, состоящего из смеси щелочных солей: олеиновой, пальмовой, стеариновой и сходных с ними кислот, делает его способным отмывать грязь, в которой всегда есть жиры. Свободная щелочь мыльной воды обмыливает и растворяет эти жиры, к которым легко пристает пыль.

§ 30. Кислоты следующего за акриловым порядка:

$$C^nH^{2n-4}O^2,$$

имеют трех представителей. *Сорбиновая кислота* $C^6H^8O^2$ извлечена Гофманом из масла, получающегося из рябинового сока. Эта маслянистая кислота кипит при 221° и образует жидкость, которая при нагревании с едким кали переходит в соль $C^6H^7KO^2$. Из этой соли кислоты выделяют не маслянистую, а кристаллическую кислоту, изомерную с первой и имеющую сходство с элайдиновой кислотою, тогда как маслянистая кислота подобна олеиновой. Существование двух подобных видоизменений повторяется весьма часто во многих органических соединениях. Превращение маслообразной кислоты в кристаллическую происходит и от действия хлористого водорода. Кристаллическая кислота мало растворима в воде, но легко растворяется в спирте и эфире, плавится при 134°5, перегоняется без разложения, легко разлагает соду и потом дает кристаллические соли. По общим способам она дает эфиры (этиловый эфир сорбиновой кислоты кипит при 195°), хлорангидрид C^6H^7OCl, амид C^6H^9ON и т. д. При накаливании с баритом дает углеродистый водород, который, судя по аналогии с жирными кислотами, должен иметь состав C^5H^8.[1] Конечно должны существовать и алдегид, и кетон, и хлоро- и сульфокислоты, и нитрилы, соответствующие $C^6H^8O^2$, но они еще не получены. К тому же порядку относится, вероятно, и *камфиновая кислота* $C^{10}H^{16}O^2$, которая, по мнению Бертело́, происходит из камфоры $C^{10}H^{16}O$ тем же путем, как из бен-

[1] Весьма было бы интересно исследовать этот газ. Если он есть именно C^5H^8, то это был бы полимер терпентинного масла и гомолог (?) ацетилена (глава 8-я).

зойного алдегида C^7H^6O можно получить бензойную кислоту $C^7H^6O^2$, а из валерианового $C^5H^{10}O$ валериановую $C^5H^{10}O^2$ (§ 23). Бензойный алдегид со спиртовым раствором едкого кали распадается на бензойный спирт C^7H^8O и бензойную кислоту $C^7H^6O^2$. Подобное же[1] распадение камфоры заметил Бертело́ при нагревании ее в течение нескольких часов со спиртовым раствором едкого кали в запаянной трубке до 180°:

$$2(C^{10}H^{16}O) + KHO = C^{10}H^{15}KO^2 + C^{10}H^{18}O.$$

Камфиновая кислота Камфорный спирт

По крайней мере несомненно, что при этом образуется камфоль (или камфорный спирт или борнейская камфора) и соль кислоты, несколько растворимой в воде и имеющей, вероятно, состав $C^{10}H^{16}O^2$. Судя по этому, *камфору* $C^{10}H^{16}O$ можно считать соединением, подобным алдегидам. Но алдегиды, как известно, прямо поглощают кислород, камфора же не имеет этого свойства и не только на воздухе, но и при действии многих сильных окисляющих веществ не окисляется, хотя и происходит из борнейской камфоры путем окисления, как из спиртов происходят алгедиды. Камфору также можно считать кетоном, потому что при действии пятихлористого фосфора она дает и $C^{10}H^{15}Cl$ (плавится при 60°) и $C^{10}H^{16}Cl^2$ (плавится при 70°), подобно ацетону. Камфора есть одно из весьма прочных органических соединений, какие иногда попадаются между большинством непрочных соединений. Она получается при действии азотной кислоты на многие эфирные масла и бальзамы. Эфирным маслом называют те продукты растений или животных, которые не растворимы в воде, как масла, и в то же время летучи. Розовое масло, мятное масло и т. п. составляют общеизвестные примеры эфирных масл. Большинство эфирных масл состоит из смеси жидких веществ, которые называют *элаоптенами* и твердых веществ, называемых *стеароптенами*. Весьма часто элаоптены суть углеродистые водороды, особенно изомерные терпентинному маслу $C^{10}H^{16}$. Стеароптенами эфирных масл часто служат кислородные вещества, сходные по составу и свойствам с камфорою. Так эфирные масла многих губоцветных содержат камфороподобные стеароптены. Например, летучее масло перечной мяты содержит стеароптен состава $C^{10}H^{20}O$.[2] Бальзамом называют смесь

[1] Де-Лаланд получил при подобных же обстоятельствах (пропуская пары камфоры чрез едкое кали) кислоту, которую называет камфолевою и дает ее состав $C^{10}H^{10}O^2$.

[2] Из летучих масл извлечены, между прочим: из рутового (§ 23), мятного $C^{10}H^{20}O$, из каяпутового масла, из масла Osmitopsis и т. п. $C^{10}H^{18}O$.

эфирных масл с нелетучими смолами. Так терпентин есть смесь летучего терпентинного масла с нелетучею смолою, известною под именем канифоли. Многие эфирные масла и бальзамы образуют иногда при действии азотной кислоты камфору. Она может происходить при этом или чрез окисление углеродистых водородов $C^{10}H^{16}$, или чрез окисление веществ, тождественных или изомерных камфолю $C^{10}H^{18}O$. Известны многие видоизменения камфоры, отличающиеся действием на плоскость поляризации. Обыкновенная камфора, находящаяся готовою в камфорном дереве (Laurus camphora) и многих др. лавровых деревьях, привозится из Японии, Явы, Суматры и т. п. Она отклоняет плоскость поляризации вправо $\alpha_j = +47°7$. Это есть полупрозрачное твердое вещество, легко кристаллизующееся, имеет жгучий вкус и всем известный запах. Плавится при 175°, но еще гораздо ранее, даже при обыкновенной температуре, легко возгоняется, хотя настоящее кипение начинается только при 204°. Она легко уносится парами воды, как все почти летучие вещества, входящие в состав эфирных масл. На основании этого обыкновенно и извлекают эфирные масла из растений. Растение смешивают с водою и перегоняют, эфирное масло уносится парами воды, сгущается в приемнике и всплывает на воде. Камфора мало растворима в воде, но легко растворяется в спирте, эфире и жидких углеродистых водородах. Раствор камфоры в спирте поглощает, подобно многим алдегидам, HCl и SO^2, но вода разлагает образующиеся продукты. С азотною кислотою при нагревании происходит окисление, но оно идет весьма далеко, именно, поглощается 3 пая кислорода, и образуется [1] камфорная кислота $C^{10}H^{16}O^4$, многие смолистые вещества и др. С фосфорным ангидридом камфора выделяет воду и цимен $C^{10}H^{14}$. Бром прямо соединяется с камфорою, образуя соединение $C^{10}H^{16}OBr^2$, легко распадающееся на бром и камфору. Левая

из лавров и из полыни $C^{10}H^{16}O$, из тимиана (тимоль, § 67) и тмина $C^{10}H^{14}O$; из семян аниса и т. п. (§ 43) и из римского тмина (§ 31) $C^{10}H^{12}O$ и сассафрас $C^{10}H^{10}O$. Это суть вещества, во многом сходные между собою и отличающиеся только количеством водорода. Таким образом эти вещества, повидимому, суть соединения, постепенно удаляющиеся от предела (см. главу 8-ю). Если это справедливо, то при действии водорода в момент его выделения, они должны поглощать его и приближаться к пределу. Опыты подобного рода производятся мною в настоящее время.

[1] Подобное присоединение 3 или более паев кислорода, при прямом окислении, очевидно (глава 8-я), может происходить только с телами, не достигшими предела C^nX^{2n+2}.

и недействующая камфоры получены из эфирных масл Matricaria Parthenium и многих губоцветных (розмарина, лавандули и др.). Они сходны с обыкновенною камфорою.

К порядку $C^nH^{2n-4}O^2$ относится также *льняная кислота* $C^{16}H^{28}O^2$, сочетание которой с глицерином входит в состав льняного масла. Эта кислота не только по виду, но и по свойствам весьма сходна с олеиновой кислотой и получается из льняного масла, подобно тому, как получается олеиновая из других масл. Подобно олеиновой кислоте, льняная притягивает кислород воздуха. Тем же свойством обладает и льняное масло, состоящее из сочетаний глицерина с льняною и пальмовою кислотами. Притягивая кислород воздуха, льняное масло густеет и образует смолообразную массу, или, как говорят, высыхает. Многие другие сорта масл обладают тем же свойством, и потому они употребляются для масляных красок. Льняная кислота с азотистою кислотою не дает твердого видоизменения, сходного с элайдиновою кислотою.

Хотя три вышеназванные кислоты: сорбиновая, камфиновая и льняная, судя по составу, принадлежат к одному гомологическому порядку, но мы не можем ручаться в том, что они суть истинные гомологи, потому что их реакции еще или вовсе не исследованы или очень мало, а истинные гомологи определяются главным образом по тому, что при реакциях дают вновь гомологические соединения, как мы это видели в жирных кислотах. С другой стороны, весьма часто существуют два параллельных гомологических порядка, члены которых изомерны между собою. Особенно часто встречается это явление в порядках, далеких от жирного порядка. В подобных случаях иногда весьма трудно решить, который из порядков представляет бо́льшую аналогию с известным уже нам порядком. Это явление заметно уже в порядке акриловых кислот и весьма ясно при сравнении олеиновой и элайдиновой кислот. Подобные явления изомерии должны существовать и в других порядках. И действительно, их нашли в недавнее время у ароматических кислот $C^nH^{2n-8}O^2$, к которым мы теперь прямо переходим, потому что кислоты порядка $C^nH^{2n-6}O^2$ почти не известны в настоящее время.

§ 31. Ароматические кислоты $C^nH^{2n-8}O^2$, представительницею которых служит бензойная кислота $C^7H^6O^2$, из всех других одноосновных кислот, аналогических жирным, исследованы больше других. Их аналогия с жирными кислотами весьма очевидна. Известны их соли, ангидриды, эфиры, альдегиды, хлорангидриды, амиды, нитрилы и т. д., которых образо-

вание и свойства сходны с жирными. Если по типической формуле уксусной кислоты

$$C^2H^3O\Big)O$$
$$H\Big)$$

можно было предвидеть многие ее производные, то точно таким же путем из типической формулы бензойной кислоты

$$C^7H^5O\Big)O$$
$$H\Big)$$

определится множество ее производных. Сходство в изменениях иногда поразительно. Есть, впрочем, некоторые отличия, зависящие от сравнительного богатства ароматических кислот углеродом. Так, например, алдегиды ароматических кислот не соединяются с аммиаком, как низшие алдегиды жирных кислот. Но ведь подобное же различие встречается и между членами одного и того же гомологического порядка.

Ароматические кислоты при обыкновенной температуре суть тела твердые, почти нерастворимые в воде, легко растворимые в спирте и эфире. В чистом виде они не имеют запаха, но обыкновенно получаемые из смол, бальзамов и эфирных масл, они имеют запах, зависящий от малого количества пахучих примесей, почему и получили свое название. Ароматические кислоты перегоняются без изменения и потому их легко очищать возгонкою и кристаллизациею.

Им соответствующие ароматические спирты $C^nH^{2n-6}O$ переходят в алдегиды и кислоты точно так, как жирные спирты. Так из бензойного спирта C^7H^8O образуется сперва алдегид C^7H^6O, а потом кислота $C^7H^6O^2$. Синеродистые соединения радикалов ароматических спиртов $C^nH^{2n-7}CN$ суть нитрилы ароматических кислот, словом, полная аналогия с жирными кислотами, как можно видеть и из описания ароматических кислот и их производных.

Низший возможный ароматический гомолог $C^5H^2O^2$ не известен, а следующий за ним гомолог $C^6H^4O^2$, названный *колловою кислотою*, был получен два раза: при действии смеси серной кислоты и двухромистого калия на сульфобензиновую кислоту $C^6H^6SO^3$ (§ 75) и при окислении масла, перегоняющегося при действии кислого хромистого калия и серной кислоты на клей и белковые вещества. По описаниям, она очень сходна с бензойною кислотою.

Бензойная или росноладанная кислота $C^7H^6O^2$ (гидрат бензоила). На Зондских островах растет бензойное дерево Styrax benzoin, из надрезов которого вытекает жидкий бальзам, твердеющий на воздухе и известный в этом виде под названием росного ладана, или бензойной смолы. Он содержит смесь смол, летучих масл и бензойной кислоты. При нагревании росного ладана бензойная кислота улетучивается и получается в кристаллах. Лучший способ извлечения бензойной кислоты из росного ладана состоит в приложении приема, данного Мором для извлечения и очищения твердых летучих веществ. Для того в плоскую чашку кладут смолу, смешанную с песком (чтобы не подгорела), и заклеивают отверстие чашки пропускною бумагою. Над этою бумагою приклеивается высокий конус из толстой бумаги. Чашку снизу слабо нагревают. Пары бензойной кислоты процеживаются сквозь пропускную бумагу, охлаждаются над конусом и образуют кристаллы, садящиеся на внутренних стенках конуса. Бензойная кислота, полученная этим путем, имеет особенный, приятный запах, зависящий от летучего масла, ее сопровождающего. Та же бензойная кислота находится готовою во многих других растениях. Ее содержит толуанский бальзам (из Myrospermum toluiferum в Колумбии), так называемая драконова (змеиная) кровь, или смолистое вещество, заключающееся в плодовой оболочке драконовой пальмы ротанг (Calamus Draco), желтая смола (yellow gum) от новоголландского дерева (Xanthorrhoea hastilis), кастореум или мускусное вещество из препуциальных мешков речных бобров (Castor Fiber) и т. д. Кроме того бензойная кислота происходит при многих химических реакциях. Летучее масло горьких миндалей (oleum aethereum amygdalarum amararum) C^7H^6O, как алдегид бензойной кислоты (т. е. водородистый бензоин), бензойный спирт C^7H^8O, коричная кислота $C^9H^8O^2$ (которая относится к бензойной точно так же, как олеиновая к пальмовой) и многие другие сродственные им вещества образуют, при окислении на воздухе или от азотной кислоты, ту же самую бензойную кислоту, какая находится и в росном ладане. Белковые вещества, окисляясь от хромовой кислоты или марганцевокалиевой соли, также образуют бензойную кислоту. Это показывает, что и в организмах может образовываться та же кислота, как продукт разрушения белковых веществ. И действительно, моча травоядных животных, например лошадей, если они имели много движения, содержит довольно значительное количество бензойной кислоты. Но животное, спокойно стоявшее, дает мочу, содержащую уже не бензойную, а гиппуровую кислоту $C^9H^9NO^3$. Впрочем,

ета последняя кислота под влиянием жара, кипящей соляной кислоты, других кислот и щелочей образует бензойную кислоту и гликоколь: $C^9H^9NO^5 + H^2O = C^7H^6O^2 + C^2H^5NO^2$. Итак у многих животных в моче, которая выделяет вещества, излишние организму, находится постоянно или бензойная или гиппуровая кислота. На этом основан самый дешевый способ получения бензойной кислоты. Для того мочу коров или лошадей несколько выпаривают и прибавляют к ней соляной кислоты, — чрез что выделяются гиппуровая и бензойная кислоты. Смесь не очищают, а прямо смешивают с соляною кислотою и кипятят; при охлаждении выделяется бензойная кислота. Ее очищают возгонкою по способу Мора.

Очищенная бензойная кислота представляет кристаллы пластинчатые или игловатые, гибкие, бесцветные, малопрозрачные, непахучие (обыкновенно же с ванильным запахом от примеси летучего масла, заключающегося в росном ладане), на вкус кислые, плавящиеся[1] при 120° в жидкость, которая быстро начинает испаряться, но кипит только при 250°. Вода слабо растворяет бензойную кислоту, так что даже при 100° 1 часть кислоты требует 12 частей воды, а при обыкновенной температуре — до 200 частей воды. Спирт и эфир, напротив, легко растворяют бензойную кислоту.

Крепкая азотная кислота превращает бензойную кислоту в *нитробензойную* $C^7H^5(NO^2)O^2$. Это превращение легче всего произвести, смешивая 1 часть бензойной кислоты с 2 частями селитры и с 2 частями крепкой серной кислоты. Эта кислота, выделяясь из водного раствора, образует зернистые кристаллы, которые при температуре около 110° уже начинают возгоняться. В доказательство того, что здесь произошло замещение не в типе, а металептическое, т. е. в радикале, можно привести то, что нитробензойная кислота имеет свойства одноосновной кислоты, как и сама бензойная, что видно из всех ее реакций. Например нитробензойная кислота с *пятихлористым фосфором* дает хлористый нитробензоил:

$$C^7H^5(NO^2)O^2 + PCl^5 = C^7H^4(NO^2)OCl + HCl + POCl^3.$$

Если бензойную кислоту прибавлять понемногу в нагретую смесь кислот серной и дымящейся азотной, то происходит второй продукт металептического замещения — *двунитробензойная кислота* $C^7H^6O^2 + 2NHO^3 = C^7H^4(NO^2)^2O^2 + 2H^2O$. Серная кислота служит в этом и подобных случаях для того,

[1] В кипящей воде бензойная кислота тоже плавится, вероятно поглощая некоторое количество воды.

чтобы поглотить выделяющуюся воду и сделать употребляемую азотную кислоту более крепкою. Двунитробензойная кислота имеет вид призматических кристаллов, легко плавится и улетучивается, трудно растворяется в воде.

Легкость образования нитропродуктов весьма характерна для всех ароматических кислот, спиртов, углеродистых водородов и т. п.

С серным ангидридом бензойная кислота дает двуосновную сульфобензойную кислоту $C^7H^6SO^5$, подобную сульфоуксусной кислоте, но гораздо более ее постоянную. Об ее производных мы упомянули в § 27.

От действия хлора при солнечном свете бензойная кислота образует продукты металепсии — *хлоробензойную кислоту* $C^7H^5ClO^2$ и другие, которые относятся к бензойной кислоте так же, как хлороуксусная кислота к уксусной. Об этих продуктах металепсии мы будем говорить впоследствии.

Бензойная кислота при перегонке с избытком щелочей или извести оставляет им, как и жирные кислоты углекислоту, выделяя бензин

$$C^7H^6O^2 + Ca^2O = Ca^2CO^3 + C^6H^6.$$

Нитро- и двунитробензойные кислоты при этом выделяют нитро- и двунитробензин $C^6H^5(NO^2)$ и $C^6H^4(NO^2)^2$.

Бензойная кислота не ядовита и если ее принять внутрь в небольшом количестве, то организм не страдает. При этом вся бензойная кислота в организме превращается в гиппуровую кислоту, сочетаясь с гликоколем

$$C^7H^6O^2 + NC^2H^5O^2 = C^9H^9NO^3 + H^2O,$$

и в виде гиппуровой кислоты может быть открыта в моче. Нитробензойная кислота в тех же обстоятельствах образует нитрогиппуровую кислоту $C^9H^8(NO^2)NO^3$.

Бензойная кислота, как одноосновная, образует соли по типу $C^7H^5MO^2$. Впрочем, подобно жирным кислотам, бензойная может образовать кислые соли $C^7H^5MO^2 + C^7H^6O^2$ — по крайней мере со щелочными металлами. Последние соли легче кристаллизуются, чем первые, но труднее их растворимы. Средние соли бензойной кислоты более или менее в воде растворимы, только соли серебра, меди и свинца растворимы довольно мало. Соли нитро-, двунитро- и хлоробензойных кислот сходны с бензойными. Бензойная кислота образует *ангидрид* (окись бензоила) $(C^7H^5O)^2O = C^{14}H^{10}O^3$ при таких же условиях, как и уксусная кислота, т. е. или при нагревании хлористого бензоила (бензойного хлорангидрида) с бензойною солью или прямо при

действии хлорокиси фосфора на бензойную соль. Тот же ангидрид происходит при нагревании сухой щавелевокалиевой соли с хлористым бензоилом:

$$C^2K^2O^4 + 2C^7H^5OCl = 2KCl + C^{14}H^{10}O^3 + CO + CO^2.$$

Полученный ангидрид очищают или перегонкою или кристаллизованием из спиртового раствора. Этот ангидрид образует призматические кристаллы, нерастворимые в воде, растворимые в спирте и эфире. Такой раствор совершенно не изменяет лакмусовой бумажки. Бензойный ангидрид плавится при 42°, а возгоняется при 310°. В кипящей воде он разлагается, образуя бензойную кислоту. Этот переход облегчается присутствием щелочи. Если на высушенный уксусный калий приливать по каплям хлористого бензоила, то происходит ангидрид, заключающий два радикала — ацетил и бензоил, т. е. уксуснобензойный ангидрид:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ K \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\} O + \begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}.$$

Тот же ангидрид можно, конечно, получить, действуя хлористым ацетилом на бензойную соль. Жидкость, полученную при этом, обмывают холодною водою и раствором соды, потом растворяют в эфире (не содержащем спирта) и слабо нагревают. Эфир, испаряясь, уносит многие примеси. Самый же смешанный ангидрид перегонять нельзя, потому что он тогда, хотя не вполне, разлагается на два ангидрида — бензойный и уксусный. Бензойноуксусный ангидрид есть жидкость приятного запаха, не действующая на реактивную бумажку, более тяжелая, чем вода, и образует с нею, а особенно в присутствии щелочей, уксусную и бензойную кислоты. Нитробензойный калий при действии хлорокиси фосфора также образует ангидрид (окись нитробензоила) $[C^7H^4(NO^2)O]^2O$.

Толуиновая кислота $C^8H^8O^2 = (C^8H^7O)HO$, гомолог бензойной кислоты, получается при медленном действии слабой азотной кислоты на углеродистый водород, заключающийся в летучем куминовом масле (эфирное масло римского тмина — Cuminum Cyminum, Kreutz-Kümmel). Это масло состоит из смеси углеродистого водорода $C^{10}H^{14}$, называемого цименом, и алдегида куминовой кислоты $C^{10}H^{12}O$. Цимен при действии азотной кислоты образует щавелевую и толуиновую кислоты:

$$C^{10}H^{14} + 4O^2 = C^2H^2O^4 + C^8H^8O^2 + 2H^2O.$$

Окисление кончено, когда весь маслянистый цимен исчезнет. При охлаждении смеси, толуиновая кислота выделяется

в виде кристаллов. Употребляя крепкую азотную кислоту, легко получить вместо толуиновой нитротолуиновую кислоту $C^8H^7(NO^2)O^2$ (гомологическую нитробензойной). Обе последние кислоты отделяются друг от друга в виде баритовых солей, потому что нитротолуиновый барий гораздо менее растворим в воде, чем толуиновый барий. Толуиновая кислота образует кристаллические иглы, малорастворимые в холодной воде, но растворимые в кипящей воде, еще легче в спирте и эфире. Она плавится при 78°, возгоняется, подобно бензойной кислоте, и кипит при 264°. С азотною кислотою легко образует нитротолуиновую кислоту. При перегонке с известью образует бензоен или толуен C^7H^8, гомолог бензину. Толуиновая кислота, принятая с пищею, выделяется в мочу в виде *толуровой кислоты* $C^{10}H^{11}NO^3$, гомологической гиппуровой кислоте, потому что, подобно бензойной кислоте, сочетается с гликоколем. Эти данные, как видим мы, показывают то величайшее сходство, какое существует между столь близкими гомологами, как бензойная и толуиновая кислоты. Следующий гомолог $C^9H^{10}O^2$ мало известен.

За ним следует *куминовая кислота* $C^{10}H^{12}O^2$. Она получается из куминового алдегида, который, как мы указали, заключается в куминовом эфирном масле вместе с цименом. Этот *алдегид* $C^{10}H^{12}O$ *отличается от кислоты*, как другие алдегиды, паем кислорода.

Для извлечения алдегида из куминового масла его перегоняют до тех пор, как температура паров не возвысится до 200°. Тогда бóльшая часть цимена будет в дистиллате, а алдегид останется, потому что цимен кипит при 175°, а куминовый алдегид при 220°. Остаток после отгонки смешивают с раствором кислой сернистонатриевой соли и получают, как для всех алдегидов, кристаллическую соль $C^{10}H^{13}NaSO^3$, которую прожимают, разлагают или щелочью, или кислотою и извлекают алдегид, который высушивают и очищают перегонкою в струе углекислого газа. Летучее масло из семян водяного омега Cicuta virosa, как показал Трапп, имеет почти такой же состав, как куминовое масло, т. е. содержит цимен и куминовый алдегид. Для получения куминовой кислоты можно брать неочищенный алдегид и даже прямо эфирное масло — и приливать его к сплавленному едкому кали. Цимен при этом не изменяется, а куминовый алдегид, как все алдегиды, при этом окисляется, образуя соль соответствующей кислоты:

$$C^{10}H^{12}O + KHO = C^{10}H^{11}KO^2 + H^2.$$

Растворяя образовавшуюся соль в воде и разлагая кислотою, получим в осадке куминовую кислоту, которую уже легко очистить.

Растворимость, отношение к щелочам, азотной и серной кислотам, образование ангидрида, хлорангидрида и все реакции куминовой кислоты показывают ее гомологичность с бензойною.[1]

§ 32. Чтобы дать теперь понятие об свойствах производных ароматических кислот, опишем хлорангидрид, альдегид, амид и нитрил бензойной кислоты и ее хлорокислоты.

Бензойный хлорангидрид, или хлористый бензоил C^7H^5OCl получается весьма легко при перегонке смеси пятихлористого фосфора с бензойною кислотою. Смешивают пайные количества обоих, т. е. на 211 частей PCl^5 берут 122 части $C^7H^6O^2$. При слабом нагревании реакция уже начинается и идет очень быстро, сопровождаясь отделением HCl. Перегоняя полученную смесь, получим сперва $POCl^3$, потом смесь ее с C^7H^5OCl, а наконец при 196° переходит чистый бензойный хлорангидрид. Первые порции перегонки употребляют вновь, реагируя ими на бензойную соль натрия, которая, подобно уксусному натрию, с хлорокисью фосфора (при избытке ее) дает хлорангидрид, а при избытке соли образуется ангидрид. Хлористый бензоил, как все хлорангидриды кислот, имеет проницательный запах. Это есть жидкость, кипящая при 196°, с водою реагирует, подобно хлористому ацетилу, с которым разделяет многие свойства и подобно ему употребляется весьма часто при химических исследованиях, когда требуется заместить водород или металл остатком бензойной кислоты. Конечно, в соединениях, имеющих свойства щелочей или им подобных (т. е. в таких соединениях, которые легко сочетаются с кислотами), это замещение происходит легче, чем в других случаях. Так со спиртами RHO и RH^nO^n хлористый бензоил дает $R(C^7H^5O)O$ и $R(C^7H^5O)^nO^n$ бензойные эфиры, с щелочами — бензойные соли, с аммиаком — бензойный амид $N(C^7H^5O)H^2$, с KCN дает цианистый бензоил C^7H^5OCN, с водородистою медью Cu^2H дает Cu^2Cl и водородистый бензоил $(C^7H^5O)H$ или бензойный альдегид. Бензойный альдегид обратно при действии хлора переходит в хлористый бензоил. При дальнейшем действии пятихлористого фосфора на хлористый бензоил происходит (при 200°) соединение $C^7H^5Cl^3$. Оно не растворимо и не разлагается водою, есть жидкость, разлагающаяся при перегонке

[1] Об изомерах ароматических кислот смотри § 33

и образующая с водою при 150° бензойную кислоту. Это соединение, полученное Шишковым и Розингом, относится к бензойной кислоте, как C^7H^5Br (§ 20) к маслянок.

Бензойный альдегид (водородистый бензоил), или масло горьких миндалей C^7H^6O получается из бензойной кислоты чрез раскисление, например при накаливании смеси паяных количеств бензойного натрия и муравьиного натрия (или лучше известковой соли этих кислот), как показал Пирия:

$$C^7H^5NaO^2 + CHNaO^2 = C^7H^6O + CNa^2O^3.$$

Из бензойного спирта получается альдегид чрез окисление. При действии натровой амальгамы на крепкий раствор бензойной кислоты образуется, между прочим, бензойный альдегид Кольбе получил бензойный альдегид из бензойной кислоты еще следующим путем. Сперва бензойная кислота превращена была в хлористый бензоил. Этот последний при нагревании с цианистою ртутью дает цианистый бензоил C^7H^5OCN. При нагревании этого соединения с цинком и хлористым водородом получается бензойный альдегид:

$$C^7H^5ONC + Zn^2 + 2HCl = C^7H^6O + Zn^2Cl^2 + HCN.$$

Кроме того многие вещества (содержащие больше семи паев углерода) при окислении дают бензойный альдегид, выделяя часть углерода в виде простых органических соединений. Сюда принадлежат амигдалин, стирацин, коричная кислота, белковые вещества и многие другие. Обыкновенно получают этот альдегид при перегонке несколько времени стоявшей смеси горьких миндалей с водою. Либих и Вёлер, показавшие отношение горькоминдального масла к другим соединениям бензойного ряда, дали следующее объяснение образованию его из горьких миндалей. Горькие миндали содержат, кроме клетчатки, жирного масла и других, два вещества: амигдалин и синаптаз, но они не содержат готового альдегида. Он образуется из амигдалина при действии синаптаза. Амигдалин содержится только в горьких миндалях, сладкий же миндаль хотя имеет синаптаз, но не содержит амигдалина и потому не дает масла горьких миндалей. Амигдалин имеет состав $C^{20}H^{27}NO^{11} + 3H^2O$. Он найден и в листьях лавровишни и во многих других растениях. Для получения амигдалина горькие миндали прожимают в горячем прессе, чтобы удалить жирное масло (oleum amygdalarum), и остаток кипятят в 95-процентном

спирте, который извлекает амигдалин. Когда такой раствор, отстоявшись, сделается прозрачным, тогда отгоняют бо́льшую часть спирта, а к остатку приливают эфира, осаждающего амигдалин. Дальнейшее очищение основано на том, что кипящий спирт легко растворяет амигдалин, а холодный очень мало. Чистый амигдалин представляет кристаллическое вещество слабо горького вкуса, легко растворимое в воде. Раствор его отклоняет плоскость поляризации влево, $\alpha_j = -35°5$. При действии окисляющих веществ, амигдалин выделяет горькоминдальное масло. При нагревании с растворами щелочей амигдалин выделяет аммиак и дает *амигдалиновую кислоту* $C^{20}H^{20}O^{12}$, которая при окислении дает также горькоминдальное масло. Другое вещество, содержащееся в горьких миндалях, — синаптаз — принадлежит к тому разряду сложных азотистых веществ, которые называют белковыми. Он, подобно многим ферментам, способен производить химические изменения во многих сложных органических веществах, к ним принадлежит и амигдалин. Смешивая раствор синаптаза с раствором амигдалина, получим глюкозу (патоку) $C^6H^{12}O^6$, водородистый бензоил и цианистый водород. Все они происходят чрез распадение амигдалина:

$$C^{20}H^{27}NO^{11} + 2H^2O = C^7H^6O + CNH + 2C^6H^{12}O^6.$$

Потому стоит только оставить горькие миндали с водою, тотчас начинается реакция, начало которой легко заметить по запаху образующейся синильной кислоты. Оставляя 5 или 6 часов смесь при 30—40°, — мы уже не найдем в ней амигдалина. Самое малое количество синаптаза достаточно для разрушения большого количества амигдалина. При температуре кипения воды, в присутствии спирта и без воды, это распадение амигдалина не происходит. Судя по этому распадению амигдалина, его должно считать сочетанием глюкозы с цианистым водородом и горькоминдальным маслом. Хотя горькоминдальное масло кипит гораздо выше, чем вода, — при 180°, но водяные пары легко уносят пары этого алдегида, как и многих других летучих масл, а потому из жидкости, полученной из смеси выжатых горьких миндалей с водою, легко отделить горькоминдальное масло перегонкою. В таком виде горькоминдальное масло поступает в продажу (oleum amygdalarum amararum aethereum) и употребляется для духов. Такое масло всегда содержит примесь синильной кислоты, которая, вступая иногда в реакции с алдегидом, составляет потому вредную примесь. Для очищения горькоминдальное масло

оставляют с окисью ртути и водою, а потом перегоняют. Лучший же способ очищения горькоминдального масла состоит в смешении его с раствором $NaHSO^3$. При этом бензойный алдегид растворяется и образует, подобно другим алдегидам, малорастворимую натриевую соль сернистобензоалдегидной кислоты. Эту соль прожимают в пропускной бумаге и разлагают слабыми кислотами или щелочами.

Бензойный алдегид есть бесцветная жидкость, горькожгучего вкуса, с приятным запахом. Она тяжелее воды (при 11° имеет удельный вес 1.054) и в ней мало растворяется (в 30 частях воды 1 часть алдегида), с эфиром же и спиртом смешивается во всех пропорциях. Подобно другим алдегидам, горькоминдальное масло при окислении дает бензойную кислоту $C^7H^6O^2$, а при действии амальгамы натрия и воды поглощает водород и дает бензойный спирт C^7H^8O, как показал Фридель в 1862 г.

Одну из самых замечательных реакций алдегидов открыл в 1853 г. Каницаро, показавши, что бензойный алдегид при действии спиртового раствора едкого кали дает бензойный спирт и бензойную кислоту:

$$\underset{\text{Бензойный алдегид}}{2C^7H^6O} + KHO = \underset{\text{Бензойный спирт}}{C^7H^8O} + \underset{\text{Бензойный калий}}{C^7H^5KO^2}.$$

Впоследствии то же самое нашли для весьма многих алдегидов, особенно близких по свойствам к бензойному.

Подобно всем другим алдегидам, бензойный при нагревании с едким кали образует бензойный калий, причем выделяется водород.

Азотная кислота окисляет бензойный алдегид, превращая его в бензойную кислоту, что происходит также от действия воздуха и особенно озонированного. Дымящаяся азотная кислота растворяет бензойный алдегид и образует *нитробензойный алдегид* $C^7H^5(NO^2)O$, выделяющийся при разведении полученной массы водою в виде желтой жидкости, вскоре кристаллизующейся. Нитробензойный алдегид мало растворим в воде, легко в спирте и эфире, плавится при 46°. Производные его весьма сходны с производными самого бензойного алдегида. Должно заметить здесь, что нитрирование (металептическое замещение H посредством NO^2) ароматических кислот и их производных легко удается, тогда как жирные кислоты и их производные трудно подвергаются прямым нитрозамещениям, что должно приписать тому, что они богаты водородом и потому легко окисляются. Серный ангидрид с бензойным

алдегидом дает кислоту $C^7H^6SO^4$, как показал Энгельгардт. Эта кислота $C^7H^6SO^4$ относится к сульфобензойной кислоте $C^7H^6SO^5$ так, как бензойный алдегид к бензойной кислоте. Сухой хлор и бром превращают бензойный алдегид в хлористый и бромистый бензоил. Серная кислота и влажный хлор превращают (*неочищенный*) бензойный алдегид в кристаллическую массу, малорастворимую в эфире и воде, нерастворимую в спирте. Судя по составу, это соединение содержит бензойные ангидрид и алдегид $C^7H^6O(C^7H^5O)^2O$, подобно тому, как получено соединение уксусного алдегида с ангидридом бензойной кислоты (§ 23).

Подобные этим последним соединения бензойного алдегида с ангидридами кислот получаются при содействии так называемого *хлоробензола* $C^7H^6Cl^2$. Пятихлористый фосфор действует на бензойный алдегид (при некотором избытке PCl^5 против пайного количества) подобно тому, как на все алдегиды. При реакции почти не выделяется HCl, а только образуется хлорокись фосфора, как показал Кагур:

$$C^7H^6O + PCl^5 = C^7H^6Cl^2 + POCl^3.$$

Хлоробензол есть малопахучая жидкость, кипящая при 201°, нерастворимая в воде, но легко растворяющаяся в спирте и эфире. Ни вода, ни раствор едкого кали не действуют на хлоробензол. Судя по тому, что продукт $C^2H^4Cl^2$, полученный из уксусного алдегида и аналогический с хлоробензолом, тождествен с хлористым хлорэтилом, можно было полагать, что хлоробензол тождествен с продуктом металепсии соединения C^7H^7Cl, соответствующего бензойному спирту C^7H^8O. Бельштейн доказал это положительными опытами и тем установил новый род связи между спиртами и алдегидами. Спирт — HO + Cl = хлорангидриду, которого продукт металепсии тождествен с продуктом действия пятихлористого фосфора на алдегид. Гомологи хлоробензола получаются подобно ему, например, из куминового алдегида получается хлорокумин $C^{10}H^{12}Cl^2$.

Эти соединения при действии окиси серебра вновь дают алдегиды. Они реагируют и с солями серебра, как показали Викке, Энгельгардт, Тютчев и др. При этом получаются точно такие же соединения, как при нагревании алдегидов с ангидридами. Так при действии уксусного серебра на хлоробензол:

$$C^7H^6Cl^2 + 2C^2H^3AgO^2 = C^7H^6O(C^2H^3O)^2O + 2AgCl.$$

Соединение $C^7H^6O(C^2H^3O)^2O$ есть густая жидкость. Соединение $C^7H^6O(C^7H^5O)^2O$ есть твердое тело. Эти соединения распадаются при действии щелочей на альдегид и соль взятой кислоты. Например:

$$C^7H^6O(C^2H^3O)^2O + 2KHO = C^7H^6O + 2C^2H^3KO^2 + H^2O.$$

Следовательно, их нельзя считать подобными сложным эфирам спиртов, потому что сложные эфиры со щелочами выделяют соответствующий спирт и кислоту. При реакции KHO с эфирами не выделяется вода, а происходит замещение. При реакции вышеназванных соединений образуется вода и происходит разложение.

Хлоробензол, как и сам бензойный альдегид, легко переходят *в тиобензойный альдегид* C^7H^6S. Соединение это есть бензойный альдегид, в котором кислород замещен серою. Для получения этого соединения спиртовой раствор альдегида смешивают с раствором NH^4HS. Его можно получить также при действии KHS на хлоробензол. Соединение C^7H^6S не растворимо ни в воде, ни в спирте; при сухой перегонке оно, между прочим, дает сернистый углерод, сернистый водород и стильбен — кристаллический углеродистый водород состава $C^{14}H^{12}$, который кипит при 292° и прямо соединяется с хлором и бромом, подобно этилену, образуя $C^{14}H^{12}Cl^2$.

Как бензойный альдегид, так и хлоробензол с аммиаком дают *гидробензамид* $N^2C^{21}H^{18}$. Он образуется прямо из альдегида с раствором аммиака. При этом реагируют три пая альдегида и два пая аммиака:

$$3C^7H^6O + 2NH^3 = C^{21}H^{18}N^2 + 3H^2O.$$

Подобная реакция не известна до сих пор для жирных альдегидов. Образование гидробензамида подобно образованию триэтиламина, которое совершается, впрочем, в несколько раз:

$$3C^2H^5J + NH^3 = C^6H^{15}N + 3HJ.$$

Параллелизм обеих реакций особенно ясно виден из того, что гидробензамид получается при действии аммиака на хлоробензол:

$$3C^7H^6Cl^2 + 2NH^3 = C^{21}H^{18}N^2 + 6HCl.$$

Различие состоит в том, что C^2H^5J (и вообще хлорангидриды одноатомных спиртов) содержат один пай Cl, J, Br, а хлоробензол — два пая. При образовании обоих, из аммиака

берется водород, а из другого соединения Cl или J. В том и другом случае образующееся неорганическое соединение (H^2O и HJ) содержит весь водород аммиака, а потому подобные им аммиачные соединения уже не содержат более сочетательного водорода и не вступают в сочетательные замещения, а только соединяются. Так триэтиламин соединяется с иодистым этилом и дает соединение $C^6H^{20}NJ = N(C^2H^5)^4J$, которое с водною окисью серебра дает AgJ и гидрат, имеющий свойства щелочи $N(C^2H^5)^4HO$. Так точно относится к иодистому этилу и гидробензамид, как показал Бородин, получивший соединение гидробензамида с иодистым этилом $C^{21}H^{18}N^2 2C^2H^5J$.

Гидробензамид выделяется из спиртового или эфирного раствора в виде бесцветных кристаллов; плавится при 110°, в воде не растворим; с соляною кислотою дает вновь масло горьких миндалей. При нагревании до 130° гидробензамид постепенно превращается в изомерный ему *амарин* $N^2C^{21}H^{18}$. То же происходит при нагревании с раствором едкого кали. Амарин не растворим в воде, но кипящий спирт и эфир растворяют его. Амарин плавится и улетучивается, отчасти разлагаясь. Главное его отличие от гидробензамида состоит в том, что он способен, подобно аммиаку, соединяться с кислотами и образовать постоянные соли с одним паем кислоты, например $N^2C^{21}H^{18}HCl$. Бо́льшая часть этих солей малорастворимы. Бородин показал, что амарин содержит по крайней мере два пая сочетательного водорода, потому что при действии иодистого этила получается *двуэтиламарин* $N^2C^{21}H^{16}(C^2H^5)^2$, который так же соединяется с кислотами, как и амарин, и дает соли, более растворимые, чем амарин. При действии двухромистого калия, амарин дает бензойную кислоту. При перегонке гидробензамида образуется летучее вещество, *лофин* $C^{21}H^{16}N^2$, способное, подобно амарину, соединяться с кислотами.

Водородистый бензоил прямо соединяется с цианистым водородом, образуя соединение C^7H^6OCNH. Для получения этого соединения жидкость, получающуюся при перегонке горьких миндалей с водою, смешивают с соляною кислотою и выпаривают, не нагревая до 100°. Соединение C^7H^6OCNH есть жидкость, малорастворимая в воде, легко растворяющаяся в спирте и эфире; при 100° она начинает изменяться, а при 170° начинает кипеть, разлагаясь на C^7H^6O и CHN. При нагревании этого соединения с соляною кислотою образуется так называемая формобензойная кислота:

$$C^7H^6OCNH + 2H^2O = C^8H^8O^3 + NH^3.$$

В подобных же, хотя не тождественных обстоятельствах уксусный альдегид дает молочную кислоту:

$$C^2H^4O + CNH + 2H^2O = C^3H^6O^3 + NH^3.$$

Молочная кислота при перегонке дает уксусный альдегид, а формобензойная, при подобных же обстоятельствах, дает бензойный альдегид.

Шансель показал, что при осторожной сухой перегонке бензойнокальциевой соли с известью происходит то же самое разложение, как и при сухой перегонке жирных солей, т. е. образуется кетон, называемый *бензоно и или бензофеноном*. Ацетон по составу = 2 уксусн. кисл. — CO^2 — H^2O. Точно так же бензофенон = 2 бензойной кислоты — CO^2 — H^2O = $C^{13}H^{10}O$:

$$2C^7H^5CaO^2 = C^{13}H^{10}O + CCa^2O^3.$$

Бензофенон кипит при 315°, следовательно точка кипения его находится в такой же зависимости от точки кипения бензойной кислоты, какая существует между ацетоном и уксусною кислотою. Температура кипения ацетона 56° почти = 2 × 117 (температура кипения уксусной кислоты) — 175° (стр. 202). Точно так же температура кипения бензофенона 315° (без поправки) почти = 2 × 250° (температура кипения бензойной кислоты) — 175°. Бензофенон легко кристаллизуется, плавится при 46°, не растворяется в воде, но растворяется в спирте, а особенно легко в эфире, имеет эфирный запах. При прокаливании с едким кали при 260° он распадается, образуя бензин C^6H^6 и бензойную соль. Бензофенон относится к бензойному альдегиду, как жирные кетоны к их альдегидам, т. е. может быть рассматриваем как сочетание бензойного альдегида C^7H^6O с ароматическим спиртом C^6H^6O.

Бензойный альдегид, подобно уксусному, дает полимерные видоизменения, между которыми хорошо известен *бензоин*, вес частицы которого в два раза более веса частицы масла горьких миндалей и = $C^{14}H^{12}O^2$. Его находят иногда в неочищенном горькоминдальном масле. Зинин показал, что полное превращение неочищенного бензойного альдегида в бензоин производится весьма скоро при смешении альдегида с крепким спиртовым раствором едкого кали. После смешения все масло скоро затвердевает. Кристаллизациею из спиртового раствора легко очистить бензоин. Чистый бензойный альдегид легко превращается в бензоин при смешивании со спиртовым раствором цианистого калия или со спиртовым раствором едкого кали,

к которому прибавлено несколько капель синильной кислоты. Бензоин легко образует кристаллы, плавится при 120° и потом перегоняется, мало растворим в холодной воде, но в кипящей воде растворяется довольно легко, как и в уксусной кислоте, спирте и эфире. Пропуская пары бензоина через накаленную трубку, получим вновь бензойный альдегид. Сплавленный с едким кали, бензоин дает бензойный калий с выделением водорода точно так, как и бензойный альдегид. С раствором аммиака бензоин мало-помалу образует соединение $C^{14}H^{16}N^2$, полимерное с гидробензамидом. Зинин показал, что в бензоине можно заместить водород, по крайней мере один пай его, остатками кислот; например, нагревая бензоин с хлористым бензоилом C^7H^5OCl, Зинин получил бензоилбензоин $C^{14}H^{11}(C^7H^5O)O^2$. Окисляющие вещества, например хлор, азотная кислота, отнимают от бензоина H^2 и превращают его в *бензил* $C^{14}H^{10}O^2$, который, как мы говорили в § 9, легко восстановляется вновь в бензоин. Бензил образует желтоватые, непахучие кристаллы, плавится около 90°, улетучивается без изменения, не растворим в воде и уксусной кислоте, но легко растворяется в спирте и эфире. Кипящий раствор едкого кали превращает его в бензиловокалиевую соль:

$$C^{14}H^{10}O^2 + KHO = C^{14}H^{11}KO^3.$$

Бензиловая (стильбиновая) *кислота* $C^{14}H^{12}O^3$ получается в виде малорастворимых в воде кристаллов, плавится при 120°. Она есть одноосновная кислота, и соли ее имеют состав $C^{14}H^{11}MO^3$. С пятихлористым фосфором она дает хлорангидрид $C^{14}H^{11}O^2Cl$, кипящий при 270°.

Это превращение бензила в бензиловую кислоту сходно с некоторыми реакциями других органических веществ, близких, подобно бензоину, к альдегидам. Так, например, кумарин $C^9H^6O^2$ (§ 44), при нагревании с крепким раствором едкого кали дает соль кумаровой кислоты $C^9H^8O^3$, которая точно так же относится к кумарину, как бензиловая кислота к бензилу или как CO к муравьиной кислоте. Во всех этих случаях происходит прямое присоединение едкого кали, и образуется соль новой кислоты.

Из других производных бензойной кислоты заметим *бензамид* $N(C^7H^5O)H^2$, получающийся, подобно ацетамиду, при действии хлористого бензоила на аммиак и при действии этого последнего на бензойный этил. Бензамид плавится при 115°, улетучивается без разложения. По реакциям он подобен ацетамиду. *Бензонитрил* C^7H^5N получается в виде жидкости, имею-

ный запах горьких миндалей, из бензойноаммиачной соли $C^7H^5(NH^4)O^2$ и из бензамида $C^7H\,ON$ при продолжительном их нагревании. Бензамид дает бензонитрил с многими веществами, отнимающими воду, например при нагревании с бензойным хлорангидридом или ангидридом. Бензонитрил получается также при сухой перегонке гиппуровой кислоты. Он немного тяжелее воды, мало в ней растворим, смешивается во всех пропорциях с эфиром и спиртом, кипит при 191°. Щелочи и кислоты превращают его в бензойную кислоту и аммиак.

Сличая описанные производные бензойной кислоты с производными уксусной кислоты, нельзя не видеть полной аналогии тех и других.

§ 33. Чтобы дополнить понятие о производных бензойной кислоты, мы должны сказать о продуктах ее металепсии и о тех кислотах, в которые они переходят. *Хлоробензойная кислота* $C^7H^5ClO^2$, хотя получается при прямом действии хлора на бензойную кислоту, но приготовленная по этому способу хлоробензойная кислота не исследована, потому что ее трудно отделить от других продуктов металепсии, вместе с нею получающихся. В настоящее время считают истинным продуктом металепсии бензойной кислоты ту кислоту, которую получил *Лимприхт* и *Услар* в 1857 г. следующим путем. Из сульфобензойной кислоты $C^7H^6SO^5$, получающейся при действии серного ангидрида на бензойную кислоту, при действии пятихлористого фосфора образуется второй ее хлорангидрид $C^7H^4SO^3Cl^2$, который при 300° разлагается, образуя SO^2 и $C^7H^4Cl^2O$. Это соединение считают хлористым хлоробензоилом:

$$\left.\begin{matrix} C^7H^4ClO \\ Cl \end{matrix}\right| \text{ происходит из } \left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ Cl \end{matrix}\right|;$$

т. е. продуктом металепсии хлористого бензоила.[1] Это соединение кипит при 225°. С едким кали и водою оно разлагается подобно хлористому бензоилу, образуя хлоробензойную кислоту:

$$C^7H^4Cl^2O + H^2O = C^7H^5ClC^2 + HCl.$$

Таким образом полученная хлоробензойная кислота имеет следующие свойства и реакции. Она выделяется при охлажде-

[1] Если это справедливо, то это соединение должно получать при действии хлора на хлористый бензоил, что еще не испытано. Судя по теории пределов, хлор, бром и т. п. могут прямо соединяться с хлористым бензоилом.

нии раствора (в кипящей воде) в виде маленьких призматических кристаллов. Плавится при 140°, по Лимприхту, и при 152°, по Кольбе. Еще раньше того она начинает возгоняться. Она растворима в спирте, эфире и кипящей воде. Одна часть ее растворяется в 2840 частях воды при 0°. Соли калия и натрия плохо кристаллизуются, баритовая соль имеет состав $C^7H^4ClBaO^2 + H^2O$. При действии пятихлористого фосфора она дает вновь хлорангидрид $C^7H^4Cl^2O$. При кипячении с раствором едкого кали хлоробензойная кислота не разлагается, подобно хлороуксусной кислоте (§ 26), но при сплавлении с ним вступает в подобную же реакцию, образуя *салициловую кислоту* $C^7H^6O^3$ (§ 42). По составу салициловая кислота относится к хлоробензойной точно так, как гликолевая $C^2H^4O^3$ относится к хлороуксусной $C^2H^3ClO^2$. С натриевой амальгамой хлоробензойная кислота трудно реагирует, так что обратное получение из нее бензойной кислоты еще не известно.

Точно тех же свойств и того же состава хлоробензойная кислота получена Грисом, об исследованиях которого упомянем здесь с некоторою подробностью, потому что они дали замечательный пример замещения водорода азотом.

По общему способу (§ 6) нитробензойная кислота $C^7H^5(NO^2)O^2$ при действии водородо-отделяющих веществ дает соединение $C^7H^5(NH^2)O^2$, которое называют оксибензаминовою кислотою и которое мы опишем впоследствии (§ 41).

Пириа, Гунт, Шреккер, Риш, Герланд и др. показали, что многие, если не все, соединения аммиачного типа при действии азотистой кислоты превращаются в гидраты с отделением азота:

$$2(RNH^2) + N^2O^3 = 2RHO + H^2O + 2N^2.$$

Например, анилин превращается в фенол:

$$\underset{\text{Анилин}}{2(C^6H^7N)} + N^2O^3 = \underset{\text{Фенол}}{2C^6H^6O} + H^2O + 2N^2.$$

Сам аммиак превращается в воду и выделяет азот, как это общеизвестно:

$$2NH^3 + N^2O^3 = 2H^2O + H^2O + 2N^2.$$

Точно так и оксибензаминовая кислота при действии азотистой кислоты в водяном растворе превращается в гидрат:

$$2(C^7H^7NO^2) + N^2O^3 = 2C^7H^6O^3 + H^2O + 2N^2.$$

Гидрат $C^7H^6O^3$, получающийся при этом, не есть салициловая кислота, а изомерное ей соединение, называемое *оксибензойною кислотою* (§ 41).

Грис заметил, что реакция действия N^2O^3 на многие соединения аммиачного типа в *спиртовом растворе* принимает другую форму, а именно делится на два периода. В первый период не выделяется азота, и образуются продукты замещения водорода азотом. Так, например, пропуская N^2O^3 в холодный спиртовой раствор оксибензаминовой кислоты, Грис получил оранжево-желтое кристаллическое, в воде и спирте нерастворимое соединение $C^{14}H^{11}N^3O^4$, которое есть двуосновная кислота:

$$4(C^7H^7NO^2) + N^2O^3 = 2\left(\begin{matrix}C^7H^7NO^2\\C^7H^4N^2O^2\end{matrix}\right) + 3H^2O,$$

т. е. при этом не выделяется азота. Соединение $C^{14}H^{11}N^3O^4$ Грис рассматривает, судя по многим реакциям, как соединение неизмененной оксибензаминовой кислоты с *двуазотобензойною кислотою* $C^7H^4N^2O^2$. Эта последняя не получается в свободном состоянии, потому что легко разлагается, выделяя азот. Возможность подобного способа рассматривания видна из того, что при действии многих реактивов кислота, полученная Грисом, разлагается на бензаминовую кислоту и на продукты металепсии бензойной кислоты. Соляная кислота легко производит это разложение, причем из двуазотобензойной кислоты выделяется азот, а HCl заступает его место, образуя хлоробензойную кислоту, которую получили Лимприхт и Услар:

$$\left.\begin{matrix}C^7H^4N^2O^2\\C^7H^7NO^2\end{matrix}\right\} + 2HCl = \underset{\text{с HCl}}{\underset{\text{Соединение бензаминовой кислоты}}{C^7H^7NO^2HCl}} + \underset{\text{Хлоробензойная кислота}}{C^7H^5ClO^2} + N^2.$$

Тем же путем Грис получил *бромобензойную* $C^7H^5BrO^2$ и *иодобензойную* $C^7H^5JO^2$ *кислоты*. Бромобензойная кислота получена Грисом также при действии брома на соединение $C^{14}H^{11}N^3O^4$. Ее же получил Пелиго, действуя бромом на бензойное серебро. Неизвестно, тождественны ли все эти продукты между собою или только изомерны. Известно только, что они дают при сплавлении с едким кали салициловую кислоту.

Другое видоизменение хлоробензойной кислоты получил Киоцца в 1852 г., а Кольбе и Лаутман в 1860 г. подробнее изучили это соединение и назвали его *хлоросалиловою кислотою* $C^7H^5ClO^2$. При действии пятихлористого фосфора на сали-

циловую кислоту $C^7H^6O^3$, получается: a) первый ее хлорангидрид $C^7H^5O^2Cl$, полученный в первый раз Жераром. Это есть жидкость, превращающаяся опять в салициловую кислоту от действия воды, как все хлорангидриды, которые мы до сих пор описывали. По составу это соединение изомерно с хлоробензойною кислотою, но по свойствам ясно отличается. b) Сверх того получается второй хлорангидрид салициловой кислоты $C^7H^4OCl^2 = C^7H^6O^3 - 2HO + 2Cl$, который изомерен с вышеописанным хлористым хлоробензоилом. Это есть жидкость, кипящая при 240°. С водою она реагирует подобно своему изомеру и дает хлоросалиловую кислоту $C^7H^5ClO^2$, изомерную с хлоробензойною и весьма с нею сходную. c) Сверх того получается кристаллическое тело $C^7H^4Cl^4$, которое относится к $C^7H^4OCl^2$ так же, как $C^7H^5Cl^3$ (§ 32) к C^7H^5OCl или как PCl^5 относится к $POCl^3$. Это соединение можно назвать вторым хлорохлорангидридом салициловой кислоты, подобно тому как PCl^5 называют хлорохлорангидридом фосфорной кислоты.

Хлоросалиловая кислота весьма мало отличается от хлоробензойной следующими признаками. Она плавится при 137° (по Кольбе), легко кристаллизуется блестящими кристаллами; возгоняется без разложения, при 0° растворяется в 881 ч. воды. При кипячении солей ее с водою и щелочами не происходит разложения, но при сплавлении с едким кали образуется салициловая кислота, как и из двух вышеописанных соединений, изомерных с хлоросалиловою кислотою. Главное отличие ее от хлоробензойной кислоты состоит в том, что она легко восстановляется при нагревании с водою и амальгамою натрия и дает кислоту, изомерную с бензойною $C^7H^6O^2$, которую назвали *салиловою кислотою*. Салиловая кислота дает игольчатые мелкие кристаллы другого вида, чем бензойная кислота; растворяется в 237 частях воды при 0°, тогда как бензойная — в 607 частях воды. Салиловая кислота плавится около 115°. Соли ее растворимее бензойных. Возгоняясь, она дает гибкие кристаллы, подобные[1] кристаллам возогнанной бензойной кислоты. Лучший способ получения салиловой кислоты дал Грис, показавший, что при продолжительном (во второй период) пропускании N^2O^3 в *спиртовой* раствор оксибензаминовой кислоты получается салиловая кислота:

$$\underset{\text{Оксибензаминовая кислота}}{2C^7H^7NO^2} + \underset{}{N^2O^3} + \underset{\text{Спирт}}{2C^2H^6O} = \underset{\text{Салиловая кислота}}{2C^7H^6O^2} + \underset{\text{Альдегид}}{2C^2H^4O} + 3H^2O + 2N^2.$$

[1] Не происходит ли при этом изомерного превращения ее в бензойную кислоту?

Следовательно, реакция N^2O^3 в спирте отличается от реакции в воде тем, что часть кислорода идет на окисление спирта, а оттого получается не оксибензойная кислота $C^7H^6O^3$, а салиловая кислота $C^7H^6O^2$. Итак, мы имеем два ряда изомерных тел: одни можно считать производными от салиловой кислоты, а другие от бензойной кислоты:

бензойная кислота $C^7H^6O^2$;	салиловая кислота;
хлоробензойная $C^7H^5ClO^2$;	хлоросалиловая кислота;
хлорангидрид хлоробензойной кислоты $C^7H^4OCl^2$;	хлорангидрид хлоросалиловой кислоты;
амид хлоробензойной кислоты[1] C^7H^6ClON;	амид хлоросалиловой кислоты;
нитрохлоробензойная кислота[2] $C^7H^4(NO^2)ClO^2$;	нитрохлоросалиловая кислота;
салициловая кислота $C^7H^6O^3$;	оксибензойная кислота;
салициламиновая кислота $C^7H^7NO^2$;	оксибензаминовая кислота

и т. д. Нельзя считать эти изомеры далеко стоящими друг от друга, потому что их свойства почти одинаковы, и многие из них представляют взаимные переходы. Так мы видели, что и бромобензойная кислота из бензойной кислоты, и хлоробензойная, полученная из сульфобензойной, и хлоросалиловая кислота, при сплавлении с едким кали, дают один и тот же продукт: салициловую кислоту. Притом Грис показал, что некоторые кислоты (например анисовая) при тех условиях, при которых бензойная кислота дает свой изомер (салиловую кислоту), восстановляются в первоначальном виде. Так, превращая анисовую кислоту в нитроанисовую, а эту в анисаминовую и действуя на спиртовой раствор оксианисаминовой кислоты азотистою кислотою, Грис получил вновь анисовую кислоту, а не ее изомер. Следовательно, образование изомеров, подобных салиловой кислоте, составляет индивидуальную особенность только некоторых соединений. Подобные изомерные соединения называют *изомерными, в тесном смысле.* К таким принадлежат, например, олеиновая и элайдиновая кислоты (§ 29), оба видоизменения капроновой кислоты (§ 18), оба видоизменения молочной кислоты (§ 39) и множество других органических соединений. Толуиновая кислота (§ 31), полученная Ноадом при окислении цимена, изомерна, но не тождественна с тою кислотою, которую Каницаро получил

[1] Получается из $C^7H^4ClO^3$ при действии NH^3.

[2] Из $C^7H^5ClO^2$ при действии HNO^3.

при действии едкого кали на синеродистый бензил C^7H^7CN (толуиновый нитрил), и с тою, которую Меллер и Штреккер получили при продолжительном кипячении вульпиновой кислоты ($C^{10}H^{14}O^7$)[1] с едким баритом. Это последнее видоизменение толуиновой кислоты плавится при 76°5 и относится к толуиновой кислоте, полученной из цимена (плавится при 78°) почти так, как бензойная относится к салиловой Судя по исследованиям Каницаро, Росси и др., должно думать, что все цианистые соединения ароматических спиртов $C^nH^{2n-7}CN$ (нитрилы ароматических кислот) при действии щелочей образуют изомеры обыкновенных кислот (так называемые альфа-ароматические кислоты). Получивши из бензойной кислоты алдегид, от него спирт и нитрил, превращая его в кислоту, получим не гомолог бензойной кислоты, а его изомер. Все подобные изомеры характеризуются тем, что вступают в совершенно тождественные реакции, чем и отличаются от метамерных соединений (§ 1), и продукты этих реакций опять находятся в том же отношении. Все различие таких соединений состоит обыкновенно только в некоторой незначительной разности физических свойств и может быть сравнено с различием диморфных тел. Весьма часто подобные изомерные соединения дают тождественные продукты и переходят друг в друга при нагревании. От таких изомерных, в тесном смысле слова, соединений ясно отличаются метамерные соединения, потому что вступают в различные реакции. Примеры таких соединений мы уже видели (§§ 1, 6, 10, 24 и др.) и между производными жирных кислот. Так кетоны метамерны алдегидам, эфиры жирных кислот метамерны между собою и с жирными кислотами, первый хлорангидрид салициловой кислоты метамерен с хлоробензойною кислотою, и т. д. Причину различия метамерных соединений можно предполагать в различном расположении атомов, составляющих частицу сложного тела. Различие реакций метамерных тел выражают различием рациональных формул. Различие полимерных тел объясняется и выражается различием веса частиц. Различие же изомеров, в тесном смысле слова, нельзя объяснить при современном запасе сведений никакими достаточно удовлетворительными предположениями. Кроме этих видов изомерии, существует еще один вид изомерии, именно чисто физическая изомерия, зависящая от состояния, в каком находится тело. Так, быстро охлажденное стекло

[1] Вульпиновая кислота составляет до 12% лишая Cetraria vulpina и извлекается из него почти вполне хлороформом, Она не растворима в воде, но в спирте, эфире, а особенно хлороформе легко растворяется. Она разлагается от нагревания выше 100°.

отлично от медленно охлажденного, пористый уголь от сжатого, крахмал, отложившийся слоями в клеточках растений, от крахмала, не имеющего этого органического строения, и т. д. Некоторые реакции часто изменяются, смотря по физическому состоянию тела. Изомерия в тесном смысле слова весьма близка к физической изомерии. Строго говоря, и нет точных границ между физически-изомерными телами и изомерными в тесном смысле слова.

Заметим здесь, что чем сложнее органические соединения, чем богаче они углеродом и чем беднее водородом и кислородом, тем чаще образуют они изомерные соединения. Оттого в бензойном ряде они встречаются чаще, чем в уксусном; оттого альдегиды и углеродистые водороды чаще подвергаются изомерности, чем спирты и кислоты. Самые сложные органические соединения — углеводы и белковые — от самых малых влияний легко переходят в изомерные видоизменения.

§ 34. Итак, между одноосновными кислотами существуют порядки:

$$C^nH^{2n}O^2;$$
$$C^nH^{2n-2}O^2;$$
$$C^nH^{2n-4}O^2;$$
$$\cdots\cdots$$
$$C^nH^{2n-8}O^2.$$

Следующий за этим порядок $C^nH^{2n-10}O^2$ относится к ароматическим кислотам так, как порядок акриловых кислот к порядку жирных кислот. Представителем этого порядка служит *коричная* или *перуанская кислота* $C^9H^8O^2$. Подобно тому как акриловая кислота при действии едкого кали дает муравьиную и уксусную кислоты, точно так коричная кислота с едким кали при 200° распадается на бензойную и уксусную кислоты:

$$C^9H^8O^2 + 2KHO = C^7H^5KO^2 + C^2H^3KO^2 + H^2.$$

Следовательно в коричной кислоте можно предполагать остатки уксусной и бензойной кислот. И действительно, Бертанини получил коричную кислоту при нагревании (до 120°) бензойного альдегида с уксусным хлорангидридом:

$$C^7H^6O + C^2H^3OCl = C^9H^8O^2 + HCl.$$

Гарницкий получил ту же кислоту при нагревании до 100° C^3H^3Cl (§ 23) с бензойнобаритовою солью:

$$C^7H^5BaO^2 + C^2H^3Cl = C^9H^8O^2 + BaCl.$$

По свойствам коричная кислота столь же близка к ароматическим, как акриловые кислоты к жирным. Коричная кислота находится, как и бензойная, во многих бальзамах. Полужидкий серовато-бурый бальзам Styrax liquida, получаемый из африканских деревьев Liquidambar Styraciflua и Altingia excelsa, содержит отчасти свободную коричную кислоту, отчасти сочетание ее со стироном. Стирон $C^9H^{10}O$ есть спирт, соответствующий коричной кислоте. Сочетание обоих, или коричный стирон, есть эфир коричной кислоты, называемой стирацином и состоящий из

$$C^9H^{10}O + C^9H^8O^2 - H^2O = C^{18}H^{16}O^2.$$

Это сочетание, или этот сложный эфир, и заключается в Styrax liquida. Подобно жирам и всем эфирам, стирацин распадается (обмыливается) при нагревании со щелочами. Потому, нагревая до 30° Styrax liquida с раствором 1 части едкого натра в 5—6 частях воды, получают раствор коричного натрия $C^9H^7NaO^2$. Тот же стирацин находится в перуанском и толуанском бальзамах, извлекаемых из разных видов Myrospermum, которые суть бобовые тропические деревья. Особенно богат коричною кислотою темный, ароматический, полужидкий, так называемый перуанский бальзам, привозимый из Сан-Сальвадора. Этот бальзам, кроме смол, состоит из свободной коричной кислоты и из летучих веществ: перувина и циннамеина. Перувин, как оказывается, есть бензойный спирт C^7H^8O, а циннамеин есть сочетание его с коричною кислотою $C^9H^8O^2 + C^7H^8O - H^2O = C^9H^7(C^7H^7)O^2$. Следовательно, состав перуанского бальзама очень сходен с составом Styrax liquida, а потому из перуанского бальзама можно получить коричную кислоту, так же как и из Styrax. Корица или кора Laurus Cinnamomum и Laurus Cassia при перегонке с водою выделяет эфирное масло, придающее ей запах. Оно содержит много *коричного альдегида* C^9H^8O, как показали Дюма и Пелиго. Чтоб получить из коричного масла чистый альдегид, можно очищать его, как все альдегиды, посредством кислой сернистонатриевой соли (§§ 23 и 32) или можно пользоваться тем, что коричный альдегид образует кристаллическое соединение с азотною кислотою $C^9H^8OHNO^3$, которое

разлагается водою на алдегид и кислоту. Тот же алдегид образуется при перегонке смеси коричной и муравьиной известковых солей (Пириа) как все алдегиды:

$$C^9H^7CaO^2 + CHCaO^2 = C^9H^8O + Ca^2CO^3.$$

Киоцца получил тот же алдегид при нагревании смеси бензойного и уксусного алдегидов с соляною кислотою:

$$C^7H^6O + C^2H^4O = C^9H^8O + H^2O.$$

Коричный алдегид есть бесцветная жидкость, скоро желтеющая на воздухе, более тяжелая, чем вода. Свойства его весьма сходны со свойствами бензойного алдегида. При сплавлении с едким кали, он дает коричный калий и водород, как все алдегиды, а потому для получения коричной кислоты должно приливать коричное масло к сплавленному едкому кали. При тех же условиях и стирон (как соответствующий спирт) и стирацин (как соответствующий сложный эфир, например как спермацет, переходящий в пальмовую кислоту) легко дают коричные соли. Из них, по общему способу, легко извлечь и очистить коричную кислоту, которая легко дает большие кристаллы при выпаривании спиртового или эфирного растворов. Коричная кислота плавится при 120°, кипит при 293°. Реакции и производные коричной кислоты весьма сходны с реакциями и производными ароматических кислот, только во многих случаях коричная кислота легко распадается, образуя производные бензойной кислоты. Так, например, при действии азотной кислоты, кроме нитро-коричной кислоты $C^9H^7(NO^2)O^2$, получаются бензойная и нитробензойная кислоты, бензойный алдегид и т. п.

До сих пор не известны истинные гомологи коричной кислоты, но, судя по составу, к порядку $C^nH^{2n-10}O^2$ относится ряд *смоляных кислот*, которые, хотя весьма часто встречаются в природе, но по трудности их очищения до сих пор весьма мало исследованы. Весьма многие смолы, встречающиеся в растениях, имеют состав $C^{20}H^{30}O^2$. Они имеют свойства слабых кислот и легко подвергаются изомерии. Всегда почти они встречаются вместе с углеродистыми водородами состава $C^{10}H^{16}$, и, по всей вероятности, кислоты $C^{20}H^{30}O^2$ находятся в зависимости от углеродных водородов $C^{10}H^{16}$. Можно предполагать, что углеродистые водороды окисляются в кислоты:

$$2C^{10}H^{16} + O^3 = C^{20}H^{30}O^2 + H^2O.$$

Терпентин, или *живица* (или сера), есть бальзам, или смолистый сок, вытекающий из трещин или надрезов многих хвойных деревьев (Coniferae), например из сосны, ели, лиственницы, кедров и др. Собранный терпентин очищают сплавлением. Терпентин, собранный весной и осенью, считается лучшим, собранный зимой называют — галипот. Кроме того, различают многие виды терпентина по породам, из которых он добыт. Все виды терпентина состоят, главным образом, из смеси терпентинного масла $C^{10}H^{16}$ и смоляных кислот $C^{20}H^{30}O^2$. Их отделяют, отгоняя летучее терпентинное масло. Нелетучий остаток называют в торговле канифолью (colophonium), древесной серой, смолой и т. п. Подобный же состав имеет бо́льшая часть растительных бальзамов. Все они после отгонки оставляют смолистый остаток, или смесь смоляных кислот. Все известные видоизменения смоляных кислот при обыкновенной температуре суть тела твердые, непахучие; около 120° они начинают плавиться; при дальнейшем нагревании некоторые возгоняются, другие же превращаются в летучие видоизменения, а третьи разлагаются. Продукты разложения всегда содержат углеродистые водороды, очень часто видоизменения терпентинного масла. При быстром и сильном нагревании получаются газы. При нагревании перегретыми парами смоляные кислоты уносятся ими, на чем и основан американский способ очищения смол и смоляных остатков. Все смоляные кислоты почти нерастворимы в воде, растворяются в спирте, хотя не так легко, как в эфире. Спиртовые растворы и растворы в терпентинном масле смоляных кислот составляют лаки. Соли смолистых кислот имеют состав $C^{20}H^{29}MO^2$. Они обыкновенно растворимы в эфире, мало растворимы в спирте. Щелочные соли смоляных кислот растворимы в воде и входят в состав так называемого слоляного мыла. Весьма немногие смоляные кислоты $C^{20}H^3O^2$ дают кристаллические соли. Такие кислоты сами обыкновенно легко кристаллизуются из спиртового или эфирного раствора. Лучше других кристаллизуется кислота, извлеченная Гейнрихом Розе из копайского бальзама, вытекающего из надрезов в деревьях, принадлежащих роду Copaifera, растущих в тропической Америке. Для извлечения этой кристаллической смолы сперва отгоняют эфирное масло, а остаток растворяют в водном аммиаке. По прошествии некоторого времени выделяется кристаллическая смола, потому, вероятно, что аммиак испаряется. Ее очищает кристаллизацией из спирта. К кристаллическим смолам принадлежит также *сильвиновая кислота* $C^{20}H^{30}O^2$, получающаяся из разных видов терпентина, при нагревании смол, в нем находящихся, в без-

воздушном пространстве. Сильвиновая кислота при этом возгоняется и легко очищается кристаллизацией из раствора в кипящем спирте, потому что она мало растворима в холодном спирте. Бо́льшая часть сопровождающих ее аморфных и изомерных ей кислот легко растворяется в холодном спирте, а потому, пользуясь этим, можно извлечь сильвиновую кислоту прямо из терпентинных кислот. Она кипит около 240°, плавится при 162°. Сплавленная и быстро охлажденная сильвиновая кислота переходит в изомерную ей *пимаровую* кислоту, отличающуюся тем, что она вполне плавится при 155°, кипит около 170°; она легко растворяется в спирте и со временем выделяется из раствора в нерастворимом виде. При обыкновенной температуре 1 часть сильвиновой кислоты растворяется в 10 частях спирта, а 1 часть пимаровой — в 18 частях спирта.

Производные смоляных кислот, представляющих множество видоизменений, вовсе неизвестны. Если справедливо, что некоторые из этих кислот суть гомологи коричной кислоте, то, они, при сплавлении с едким кали, должны распадаться на ароматические и жирные кислоты.

Между кислотами, аналогическими уксусной, вероятно, существуют одноосновные кислоты порядков $C^nH^{2n-12}O^2$ и следующих за ним, но чем меньше количество водорода, тем непостояннее должны быть происходящие продукты, потому что члены таких порядков уже должны содержать большое число паев углерода и сравнительно малое количество паев H и O, а подобные соединения вообще малопостоянны.

Между кислотами с 3 паями кислорода есть много таких, которые представляют большую аналогию с жирными и ароматическими кислотами. Особенно поразительна аналогия анисовой кислоты $C^8H^8O^3$ с бензойною. Для анисовой кислоты известен спирт $C^8H^{10}O^2$, алдегид $C^8H^8O^2$, хлорангидрид $C^8H^7O^2Cl$ и амид $C^8H^9O^2N$, нитроанисовая и анизуровая кислоты, аналогические нитробензойной и гиппуровой кислотам, и множество других производных, судя по которым должно полагать, что анисовая кислота есть одноосновная и что ее одноатомный остаток содержит $C^8H^7O^2$. Но другие кислоты с 3 паями кислорода представляют другие свойства, многие суть несомненно двуосновные, аналогические кислотам с 4 паями кислорода, третьи занимают средину между одно- и двуосновными, и в них должно принимать двуатомный радикал. Переход от этих последних к кислотам, аналогическим анисовой, не чувствителен, а потому мы соединяем описание всех кислот с 3 паями кислорода в одну особую главу.

Результатом предыдущих глав могут служить: понятие об гомологических *порядках*, понятие о *рядах* производных от данного гидрата, сходного с уксусною кислотою по своим типическим реакциям, и, сверх того, понятие об *аналогах*, т. е. о соединениях, представляющих сходства в реакциях при различии в составе и при отсутствии гомологии. Эти три понятия дают возможность строить строго научную систему органических соединений, и они лежат в основании всего последующего изложения. В дальнейших главах мы постараемся выяснить другие понятия, выработанные при изучении органических соединений. Основой для них служат несомненно три вышеуказанные понятия. Утверждение в науке этих трех понятий составляет преимущественную заслугу Лорана и Жерара, основателей унитарной химии.

Четвертая глава

Кислоты с 3 паями кислорода. Переход от одноосновных кислот к двуосновным

§ 35. Характеристика истинных *одноосновных кислот*, описанных в двух предыдущих главах, может быть выражена таким образом: они заключают в себе *один пай* сочетательного водорода, т. е. чрез замещение дают одну соль, один ангидрид, один эфир. Они дают один алдегид чрез выделение одного пая кислорода; один хлорангидрид чрез замещение HO посредством Cl; один амид чрез замещение HO посредством NH^2. Все это достаточно точно выражается тем, что их относят к *простому* типу воды, принимая в них *одноатомный* радикал, содержащий *один пай* кислорода и принимая, что сочетание этих кислот идет на счет *одного* пая водорода. Истинные двуосновные кислоты, образцом которых могут служить кислоты с 4 паями кислорода, представляют следующий характер: они заключают 2 пая сочетательного водорода, т. е. чрез замещение могут дать две соли и два эфира. Ангидриды их обыкновенно образуются только чрез выделение H^2O (второй ангидрид). Хотя мало известны алдегиды двуосновных кислот с 4 паями кислорода, но несомненно, что они могут образовать два алдегида — *один* чрез выделение 1 пая кислорода, а другой чрез выделение 2 паев кислорода. Последний должен происходить легче, чем первый, судя по тому, что второй хлорангидрид происходит легче первого. Чрез замещение HO посредством NH^2, из них происходит сперва кислота (аминовая), потом амид, чрез замещение двух HO — двумя NH^2. Все это выражают тем, что эти кислоты относят к *удвоенному* типу воды, принимают в них *двуатомный* радикал, содержащий *два пая* кислорода.

По типической формуле тех и других кислот

$$\begin{matrix} R' \\ H \end{matrix}\Big\} O \text{ и } \begin{matrix} R'' \\ H^2 \end{matrix}\Big\} O^2$$

легко определить многие их производные.

Заметим еще, что истинные двуосновные (двуатомные) кислоты обыкновенно не летучи, а при нагревании разлагаются на ангидрид и воду, а истинные одноосновные кислоты (одноатомные) обыкновенно улетучиваются без разложения, если только не имеют столь высокой температуры кипения, как, например, стеариновая кислота.

Кислоты с 3 паями кислорода занимают средину между теми и другими, что выражают обыкновенно, причисляя их к двуатомным, но считая одноосновными. Этим выражают то, что они обыкновенно прямо дают только одну соль и один эфир чрез замещение водорода металлом или радикалом спирта. Другой же пай их типического водорода можно заместить металлом или радикалом спирта: для иных довольно легко, для других же с трудом и редко. Их ангидриды обыкновенно бывают двух родов, хлорангидриды тоже двух родов, амиды (чрез замещение $HO - NH^2$) также двух родов. Но для иных вторые[1] ангидриды, хлорангидриды и амиды отличаются постоянством, для других первые; для иных известны только вторые, для других только первые производные, для некоторых и те, и другие. Одни из этих кислот улетучиваются без изменения, — и эти представляют наибольшую аналогию с одноосновными, другие при перегонке разлагаются на воду и 2-й ангидрид, — и эти наиболее сходны с двуосновными кислотами, те же, которые дают при перегонке два ангидрида, — составляют истинный переход от двуосновных кислот к одноосновным.

Судя по нескольким примерам, кислоты с 3 паями кислорода происходят из спиртов с 2 паями кислорода точно так, как кислоты с 2 паями кислорода происходят из спиртов с 1 паем кислорода. Одни из этих спиртов с 2 паями кислорода имеют ясный двуатомный характер, другие же приближаются к одноатомным спиртам.

Между кислотами с 3 паями кислорода существует много изомерных. Иногда различие двух изомеров весьма мало,

---

[1] Припомним, что первыми хлорангидридами мы называем гидраты, в которых только один раз HO замещено Cl, во вторых хлорангидридах то же замещение произошло два раза.

а в других случаях довольно значительно, как мы увидим это над частными примерами, которые лучше всего покажут все сходство и все различие разных кислот с 3 паями кислорода. Мы распределяем их, для удобства общего обозрения, по порядкам $C^nH^{2n}O^3$, как были расположены кислоты с 2 паями кислорода.

§ 36. Порядку жирных кислот соответствует *порядок гликолевых кислот* $C^nH^{2n}O^3$. Они происходят из жирных кислот чрез прямое или непрямое окисление многими путями, которые будут указаны на частных примерах. Они происходят также чрез окисление жирных гликолей или двуатомных спиртов жирного ряда:

$$C^nH^{2n+2}O^2 + O^2 = C^nH^{2n}O^3 + H^2O.$$

Оттого их типическая формула должна соответствовать типической формуле жирных гликолей, точно так, как формула жирных кислот соответствует формуле жирных спиртов. Точно так, как из

$$\left.\begin{matrix} C^nH^{2n+1} \\ H \end{matrix}\right\} O \text{ происходят } \left.\begin{matrix} C^nH^{2n-1}O \\ H \end{matrix}\right\} O;$$

точно так же из

$$\left.\begin{matrix} C^nH^{2n} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 \text{ происходят } \left.\begin{matrix} C^nH^{2n-2}O \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Низший возможный член кислот гликолевого порядка есть *углекислота* CH^2O^3, которая, как известно, весьма легко распадается на воду и свой ангидрид или углекислый газ CO^2. Как низший член (§ 28) порядка, она представляет многие особенности, неповторяющиеся у ее гомологов. Ей нет соответствующего гликоля, который должен бы иметь состав CH^4O^2. Этот гликоль, если и будет получен, должен представлять много особенностей.

Не описывая солей и ангидрида углекислоты, потому что они известны из неорганической химии, заметим только, что соли углекислоты представляют разный состав:

кислые соли $CHMO^3$, соответствующие CH^2O^3;
средние соли CM^2O^3, „ CH^2O^3;
двойные соли $C^2M^2O^5$, „ 1-му ангидриду $C^2H^2O^5$,

и т. д.

Второму ангидриду углекислоты CO^2 соответствует *сернистый углерод* CS^2, который, как и углекислота, не образует гидрата, но дает многие соли и эфиры, совершенно соответственные вышеуказанным солям углекислоты. Судя по типической формуле углекислоты:

$$\left.\begin{matrix}CO\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 \text{ по типу } \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2,$$

можно ожидать многих производных ее соединений, известных уже в настоящее время. Опишем некоторые соединения, которые можно считать производными углекислоты.

Окись углерода CO можно производить от типа H^2, в котором оба пая водорода замещены двуатомным радикалом углекислоты. Известно, что ангидрид CO^2, при действии многих восстановляющих веществ, дает окись углерода, и что она, окисляясь, дает углекислоту.

Окись углерода может служить исходным пунктом для получения множества органических веществ уже по одному тому, что с едким кали дает муравьиную соль, а она дает целый ряд более сложных органических веществ. В растениях все самые сложные органические вещества происходят из углекислоты, но путь этот еще не известен. Судя по множеству реакций, в которые вступает CO^2 и CO, можно полагать, что со временем удастся получить все органические соединения, исходя из углекислоты, как это происходит в растениях. Окись углерода прямо соединяется с полухлористою медью. Пропуская CO в раствор Cu^2Cl в соляной кислоте или аммиаке, замечается большое поглощение газа и образование кристаллического весьма непостоянного продукта, который, вероятно, имеет состав $2Cu^2Cl$, CO, $2H^2O$. Окись углерода поглощается сплавленным калием и образует черную или цветную массу, которая легко разлагается со взрывом и при обработке спиртом оставляет красную калиевую соль особой кислоты, которую называют *родизоновою кислотою*. Она имеет состав $C^5H^1O^6$, судя по тому, что ее соль содержит $C^5H^2K^2O^6 + H^2O$, а серебряная соль имеет состав $C^5HAg^3O^6$. Вилль считает родизоновую кислоту трехосновною. При выпаривании досуха щелочного раствора родизоновокалиевой соли, она превращается в соль *крокоиовой кислоты*. Броди признает, что при действии окиси углерода на калий образуется соединение $C^nK^nO^n$, дающее при действии спирта соль $C^{10}K^6O^8$, которая при действии воды и кислорода дает родизоново-

калиевую соль $C^5H^2K^2H^6$. Лерх утверждает, что первоначально образуется только соль $C^{10}K^{10}O^{10}$. Она, если будет без доступа воздуха обработана спиртовым раствором хлористого водорода, дает кислоту, выделяющуюся при выпаривании в виде шелковистых кристаллов. Эта кислота названа Лерхом *тригидрокарбоксилевою* $C^{10}H^{10}O^{10}$. Она при действии воздуха и влажности чернеет и превращается в черную, кристаллическую *двугидрокарбоксилевую кислоту* $C^{10}H^8O^{10}$. Эта последняя превращается в первую при действии восстановляющих веществ, например действием H^2S на спиртовой раствор двугидрокарбоксилевой кислоты.

Если прежде или после обработки спиртом масса изменилась от действия воздуха, тогда по разложении кислотою кристаллизуется буроватая *гидрокарбоксилевая* кислота $C^{10}H^6O^{10}$. Если масса от действия воздуха сделалась вполне красною, то при действии HCl не выделяется ни одна из предыдущих кислот. Красная соль, образующаяся при этом, имеет состав $C^{10}K^4O^{10}$, т. е. соответствует *карбоксилевой кислоте* $C^{10}K^4O^{10}$, которая ,однако, не получена свободною.

Итак из $C^{10}K^{10}O^{10}$ чрез окисление, а именно чрез отнятие водорода или калия, постепенно образуются три соли или кислоты: из $C^{10}H^{10}O^{10}$ происходит $C^{10}H^8O^{10}$, $C^{10}H^6O^{10}$ и $C^{10}H^4O^{10}$. Это заключение Лерха так естественно и столь согласно с теоретическими понятиями, что, по всей вероятности, оно вполне справедливо. Должно заметить что первоначальный продукт $C^{10}K^{10}O^{10}$ получают обыкновенно как побочный продукт при приготовлении металлического калия. Из предыдущего понятно, что при действии воздуха может первоначальная масса изменять цвета, теряя водород, что и действительно замечается на практике. Образование же $C^{10}K^{10}O^{10}$ объясняется простым соединением K^{10} с 10 CO. Тригидрокарбоксилевая кислота растворима в воде, менее в спирте, реакция раствора кисла, она и ее растворы бесцветны, на воздухе чернеет. Воздух и окисляющие вещества превращают ее в малорастворимую черную (кристаллы с металлическим блеском) двугидрокарбоксилевую кислоту. Соли три- и двугидрокарбоксилевых кислот, кроме щелочных, не растворимы и получаются только в отсутствии воздуха.

Повидимому три-, дву- и др. гидрокарбоксилевые кислоты суть четырехосновные.

От действия воды гидрокарбоксилевая кислота мгновенно разлагается на двугидрокарбоксилевую и родизоновую кислоты:

$$2C^{10}H^6O^{10} + 2H^2O = C^{10}H^8O^{10} + 2C^5H^4O^6.$$

При обработке кислотою калиевой соли карбоксилевой кислоты, образуется также родизоновая кислота:

$$C^{10}K^4O^{10} + 4HCl + 2H^2O = 2C^5H^4O^6 + 4KCl.$$

Из этого понятно, что черная масса первоначального продукта и все предыдущие кислоты и соли при действии воздуха и влажности могут давать родизоновую соль или кислоту.

Родизоновая кислота $C^5H^4O^6$ кристаллизуется из водяного раствора карбоксилевокалиевой соли, смешанной с HCl, в виде бесцветных ромбических призм. Она растворима в воде и спирте. При кипячении раствор становится желтым или красным, но при охлаждении вновь обесцвечивается. Раствор кисел и на воздухе изменяется. Кристаллы содержат 1 пай кристаллизационной воды, которую теряют при 100°, и тогда кислота становится черною. Лерх, как и Вилль, принимает родизоновую кислоту за трехосновную. Чрез отделение элементов воды (под влиянием щелочей, воздуха и *др.*) родизоновая кислота дает двуосновную *крокоиовую* кислоту $C^5H^2O^5$. Соль ее при действии HJ дает *гидрокроконовую* кислоту $C^5H^4O^5$. При действии хлора или азотной кислоты кроконовая кислота образует *оксикроконовую* кислоту, названную Виллем лейконовою кислотою $C^5H^8O^9$. Итак окись углерода, соединяясь с калием, образует вещество, служащее исходным пунктом для получения большого ряда весьма сложных органических кислот.

Окись углерода при действии солнечных лучей прямо соединяется с хлором и дает *фосген* или *хлористый карбонил* $COCl^2$. Удобный способ получения этого газа состоит в пропускании окиси углерода чрез кипящий раствор пятихлористой сурьмы, причем она превращается в трихлористую. Фосген часто образуется при разложении органических веществ, содержащих хлор. Например при накаливании трихлороуксусных солей: $C^2Cl^3MO^2 = COCl^2 + CO + MCl$. Фосген имеет свойства кислотных хлорангидридов (§ 20): проницательный запах, разлагается с водою:

$$COCl^2 + H^2O = CO^2 + 2HCl;$$

со спиртом:

$$COCl^2 + C^2H^6O = CO(C^2H^5)OCl + HCl$$

и с аммиаком:

$$COCl^2 + 2NH^3 = N^2COH^4 + 2HCl \text{ и т. д.}$$

Эти реакции ясно показывают, что в ряду углекислоты фосген есть то же самое, что хлористый ацетил в ряду уксусной кислоты. Все различие обоих хлорангидридов основано на разности в атомности обоих соединений. $COCl^2$, заключая 2 пая хлора, способного легко реагировать с водородом и металлами, очевидно может вступать в две реакции, тогда как C^2H^3OCl вступает только в одну реакцию.

Углекислота имеет ясный двуосновный характер, а потому первое сочетание ее с аммиаком должно иметь свойства кислоты:

$$CH^2O^3 + NH^3 - H^2O = CH^3NO^2,$$

которая называется *карбаминовою кислотою* CH^3NO^2. Типическая ее формула:

$$\left.\begin{matrix}NH^2(CO)\\H\end{matrix}\right\}O \text{ по типу } \left.\begin{matrix}NH^4\\H\end{matrix}\right\}O \text{ или } \begin{matrix}NH^3\\H^2O\end{matrix}$$

В чистом виде и в отдельном состоянии она не известна, но известны многие ее производные. Аммиачная соль этой кислоты

$$\left.\begin{matrix}N(CO)H^2\\NH^4\end{matrix}\right\}O = CN^2H^6O^2$$

получается всякий раз, когда сухой аммиак соединяется с сухим углекислым газом. При этом соединяются два объема аммиака с 1 объемом CO^2, что видно и по составу соли. Эта соль с водою дает углеаммиачную соль:

$$\underset{2\times 2 \text{ объема}}{2NH^3} + \underset{2 \text{ объема}}{CO^2} = CN^2H^6O^2.$$

Известны также эфиры карбаминовой кислоты.

Мочевину (карбамид) CN^2H^4O можно считать амидом углекислоты. Амид уксусной кислоты равен кислоте $-HO+NH$, или равен кислоте $+NH^3-H^2O$. 2-й амид двуосновной углекислоты = кислоте $+2NH^3-2H^2O = CN^2H^4O$. Натансон в 1856 г. представил доказательство того, что мочевина есть амид углекислоты, показавши, что она происходит, как все амиды, при действии хлорангидрида углекислоты (фосгена)

на аммиак. Кроме того известно, что при нагревании углеэтилового эфира с аммиаком до 180° (в запаянной трубке) образуется мочевина, подобно тому, как из всех сложных эфиров образуются амиды, например как из уксусного этила происходит ацетамид (§ 22). Считая мочевину карбамидом, желают выразить то, что мочевина есть второе сочетание аммиака с углекислотою. Как все сочетанные соединения, мочевина может вновь образовать углекислоту и аммиак. Так водяной раствор мочевины при нагревании в запаянной трубке до 150° разлагается на углекислоту и аммиак. То же происходит при гниении мочевины и в многих других случаях. Подобно всем амидам, мочевина с азотистою кислотою дает азот и соответствующую кислоту:

$$CN^2H^4O + N^2O^3 = CO^2 + 2H^2O + 2N^2.$$

Как все вторые сочетания двуосновных кислот, карбамид уже потерял весь сочетательный водород кислоты и заключает только аммиачный водород, а потому мочевина не заключает водорода, столь легко замещаемого металлами, как в кислотах, но в ней есть еще водород аммиака, способный замещаться многими радикалами, например этилом, ацетилом и т. д. Так Зинин в 1854 г. показал, что при действии хлористого ацетила (при 120°) на мочевину происходит подобное замещение — ацетил вступает на место водорода, и получается *ацетилкарбамид* $CH^3(C^2H^3O)N^2O$ — кристаллическое соединение, разлагающееся при нагревании на мочевину и ацетамид. Известны также многие производные мочевины, где водород замещен радикалами спиртов (§ 89).

Мочевина была получена еще в прошлом столетии из мочи. Моча здорового человека содержит около $2\frac{1}{2}\%$ мочевины (в день около 30 граммов). В организме она образуется, по всей вероятности, вследствие разрушения белковых веществ. Ее открыли в небольшом количестве в крови людей и также у весьма многих животных. Для получения мочевины из мочи ее выпаривают и прибавляют азотной или щавелевой кислоты. Мочевина, соединяясь с ними, дает

$$CH^4N^2ONHO^3 \text{ и } 2(CH^4N^2O)C^2H^2O^4,$$

труднорастворимые в воде. Когда осядут эти соединения в виде кристаллов, то их собирают, нагревают с углебаритовою

солью и водою, выпаривают досуха и из остатка извлекают мочевину спиртом.

Велер в 1823 г. получил искусственную мочевину. Это было для того времени весьма важным открытием, потому что это был один из первых примеров получения чисто органического продукта из неорганических начал. Велер показал, что эфирный раствор циановой кислоты CNHO при пропускании аммиака дает осадок циановоаммиачной соли $CN(NH^4)O$, который трудно растворим в спирте и эфире, легко в воде. Как все аммиачные соли, осевшая соль в водяном растворе выделяет с едким кали аммиак, а с кислотами она, как все соли циановой кислоты, дает углекислоту. При выпаривании раствора циановоаммиачной соли, с ней происходит изменение, и она *превращается* в мочевину, которая уже не так легко разлагается щелочами и кислотами. Состав циановоаммиачной соли и мочевины одинаков. Для удобного приготовления мочевины употребляют следующий способ, основанный на легком превращении циановоаммиачной соли в мочевину. Смесь растворов серноаммиачной соли и цианового калия нагревают, выпаривают и охлаждают. По прошествии нескольких часов оседает *сернокалиевая соль:*

$$2(CNKO) + (NH^4)^2SO^4 = 2(CN^2H^4O) + K^2SO^4.$$

Жидкость сливают, еще раза два повторяют сгущение и выделение калиевой соли, потом остаток, содержащий в растворе мочевину, смешивают со спиртом, который растворяет мочевину, но не сернокалиевую соль. При выпаривании раствора выделяются кристаллы мочевины. Мочевина получается в длинных *призматических* кристаллах, не имеет запаха, вкус ее прохладительный, подобный вкусу селитры. Она растворяется в воде и спирте, мало в *эфире*. Плавится при 120°, а далее разлагается. Подобно многим другим амидам, мочевина прямо соединяется с многими кислотами, солями и металлическими окислами, в чем виден аммиачный тип, к которому относится мочевина. В этих соединениях мочевины, частица ее CN^2H^4O реагирует обыкновенно, как одна частица аммиака, что видно из следующих примеров:

$$CN^2H^4O\,HCl,\quad CN^2H^4OHNO^3,\quad CN^2H^4ONaCl,\quad + H^2O;$$
$$CH^4N^2OAgNO^3,\quad 2(CN^2H^4O)\,Hg^2O,\quad 2(CN^2H^4O)\,A,$$

подразумевая под A двуосновные кислоты, сходные с щавелевой.

§ 37. Мочевина, подобно всем амидам, чрез выделение воды может образовать нитрил. Первый амид углекислоты CNH^3O^2 (карбаминовая кислота) с выделением H^2O должен образовать первый нитрил углекислоты или имид CNHO, который и есть циановая кислота. Второй амид углекислоты CN^2H^4O (мочевина) с выделением воды должен образовать второй нитрил углекислоты CN^2H^2. Это соединение обыкновенно называют *цианамидом* (§ 28). Цианамид как нитрил может превращаться в амид, соединяясь с водою, что и доказали Каницаро и Клоэц, нагревая цианамид с азотною кислотою, причем они получили азотнокислую мочевину.

Амиды двуосновных кислот способны разлагаться не только на воду и нитрил, но они еще чаще разлагаются на аммиак и имид:

$$\underset{\text{Амид}}{N^2R''H^4} = \underset{\text{Имид}}{NR''H} + H^3N.$$

Так и мочевина CH^4N^2O во многих обстоятельствах разлагается с выделением аммиака и образует имид или первый нитрил углекислоты, известный под именем *циановой кислоты* CNHO. Циановая кислота при разложении мочевины обыкновенно переходит в изомерное видоизменение $C^3N^3H^3O^3$, известное под именем *циануровой кислоты*.

Циануровая кислота получается из мочевины или при простом накаливании ее, или при действии сухого хлористого водорода при 145°, или от действия хлора на расплавленную мочевину. Во всех этих случаях мочевина распадается на циануровую кислоту и аммиак. Но при многих реакциях мочевина дает и самую циановую кислоту или ее соли. Так при действии фосфорного ангидрида, из мочевины образуется и циановая кислота и циануровая, при выпаривании раствора мочевины с азотным серебром образуется циановое серебро и азотноаммиачная соль. Между циановой и циануровой кислотами то же самое различие, какое между газообразным и твердым хлористым цианом. Последний при действии воды дает циануровую кислоту, так что $C^3N^3Cl^3$ должно считать истинным хлорангидридом циануровой кислоты. Циановая и циануровая кислоты часто переходят одна в другую. Так при нагревании циануровой кислоты образуется циановая кислота. Многие циануровые соли при сплавлении переходят в циановые соли.

Циановая кислота, получаемая при нагревании циануровой кислоты, есть жидкость очень подвижная и летучая, с сильным запахом. В чистом виде она очень непостоянна и уже чрез

несколько часов начинает изменяться, образуя белое, нерастворимое ни в воде, ни в спирте, ни в эфире вещество — *циамелид*, которое при накаливании вновь дает циановую кислоту. При растворении циамелида в аммиаке или в едком кали — образуются соли циануровой кислоты. Судя по этому, должно полагать, что циамелид есть новый изомер циановой кислоты. Эта последняя в эфировом растворе может сохраняться долгое время без изменения, с водою же и кислотами она тотчас разлагается на аммиак и углекислоту:

$$CNHO + H^2O = CO^2 + NH^3.$$

Соли циановой кислоты гораздо постояннее ее. При действии кислот они выделяют циановую кислоту, которая тотчас разлагается на CO^2 и NH^3. Циановая кислота есть одноосновная. *Циановый калий* CNKO получается при окислении цианистого калия CNK на воздухе или при сплавлении его с окислами некоторых металлов, например с Pb^2O, Mn^2O^2 и т. д. Простейший способ получения цианового калия состоит в сплавлении 8 частей желтого синильного калия (§ 28) с 3 частями поташа и в прибавлении к сплавленной массе 15 частей глета Pb^2O. Сперва образуется цианистый калий, потом он окисляется, а свинец восстановляется. Обрабатывая полученную массу кипящим спиртом, извлечем всю циановую соль, которая и оседает при охлаждении раствора в виде чешуйчатых кристаллов. Циановый калий легко растворим в воде, но со временем раствор изменяется, выделяя аммиак, а в жидкости остается поташ.

Циановый калий может служить для получения циановых эфиров, т. е. продуктов замещения спиртовыми радикалами, например цианового этила $CN(C^2H^5)O$ и т. п.

Циануровая кислота $C^3N^3H^3O^3$ получается из мочевины и очищается кристаллизацией из спиртового раствора. Она образует бесцветные, непахучие кристаллы, растворимые в воде и спирте. Циануровая кислота есть трехосновная, оттого дает три ряда солей, например: $C^3N^3H^2KO^3$, $C^3N^3HK^2O^3$ и $C^3N^3Ag^3O^3$. Только щелочные соли ее растворимы в воде. Циануровая кислота дает также и эфиры, и именно легче всего средние, т. е. с 3-мя паями спиртовых радикалов. Свойство циановой кислоты образовать соединения по утроенному типу видны не только в переходе ее в момент образования (из мочевины) в циануровую кислоту, но также и по многим другим соединениям. Так *аллофановый этил*, получающийся

при пропускании паров циановой кислоты в спирт, состоит из двух частиц циановой кислоты и частицы спирта:

$$\left.\begin{matrix} CNHO \\ CNHO \\ C^2H^6O \end{matrix}\right\}.$$

Действуя на это кристаллическое соединение едким баритом, получили баритовую соль того же типа:

$$\left.\begin{matrix} CNHO \\ CNHO \\ BaHO \end{matrix}\right\}.$$

Свободная кислота не известна. Подобные этиловому, соединения происходят с амиловым, метиловым, гликолевым и глицериновым спиртами: 2 пая CNHO + спирт соединяются в одно целое. При действии циановой кислоты на уксусный альдегид получается кристаллическая *тригеновая кислота* $C^4H^7N^3O^2$, которая происходит таким образом:

$$C^2H^4O + 3\,CNHO = C^4H^7N^3O^2 + CO^2.$$

Следовательно, один пай циановой кислоты, реагируя с альдегидом, выделяет CO^2, образуется сочетание альдегида с аммиаком C^2H^5N, которое и соединяется с 2 остальными паями циановой кислоты.

Соответственно циановой кислоте известна *тиоциановая* или *родановая кислота* CNHS, в которой сера заступает место кислорода циановой кислоты. Сплавляя цианистый калий с серою, получают родановый калий: CNK + S = CNKS. Для получения его сплавляют 46 частей высушенного желтого синильного калия с 17 частями поташа и 32 частями серы, извлекают *родановый калий* кипящим спиртом. Разлагая родановую ртуть сухим H^2S или HCl, получают родановую кислоту CNHS в виде бесцветного масла. Водяной раствор ее гораздо дольше сохраняется, чем раствор циановой кислоты, но все-таки разлагается, образуя $C^2N^2H^2S^3$ и CNH. При кипячении раствора образуются, кроме этих продуктов, CO^2, NH^3 и CS^2. Раствор родановой кислоты, насыщенный сернистым водородом, разлагается на аммиак и сернистый углерод. Существуют также эфиры родановой кислоты, из которых многие происходят очень легко при действии хлористых соединений спиртовых радикалов на родановые соли. Некоторые из таких эфиров находятся в растениях.

Итак из мочевины, как второго амида двуосновной кислоты, получается нитрил (цианамид) чрез выделение H^2O и имид (циановая кислота) чрез выделение NH^3. Во многих случаях происходят более сложные реакции. Так, например, при продолжительном нагревании мочевины до 170° образуется $C^2H^3N^3O^3$. Вероятно это вещество, растворимое в воде, происходит от соединения неизмененной мочевины CH^4N^2O с образовавшейся циановой кислотой CHNO. Это соединение $C^2H^5N^3O^2$ называют *двумочевиною* (biuret).

Мы уже говорили, что мочевина содержит сочетательный водород, который можно замещать радикалами кислот. Некоторые из подобных сочетанных продуктов получены из *мочевой кислоты* $C^5H^4N^4O^3 + 2H^2O$, открытой еще Шеле и исследованной Либихом и Вёлером в 1829 г. Мочевая кислота, вместе с мочевиною, составляют одни из главных азотистых продуктов, выделяющихся из крови преимущественно в почках. Все они, без сомнения, составляют продукты разрушения белковых веществ. Аммиачные и натриевые соли мочевой кислоты и сама кислота находятся в моче млекопитающих (у человека в день около 0.5 грамма), в помете птиц и др. животных, особенно же их много в помете змей и в мочевых камнях. Лучшими материалами для добывания мочевой кислоты служат помет змей и гуано, которое состоит из остатков помета водяных птиц тропических стран. Для извлечения мочевой кислоты, гуано кипятят с раствором 1 части буры в 120 частях воды. Мочевая кислота растворяется. Процеженный раствор обесцвечивают животным углем и смешивают с соляною кислотою. Тогда мочевая кислота, весьма мало растворимая в воде, оседает. Змеиный помет кипятят с разведенным щелоком, пока не перестанет оседать на дно сосуда черный порошок, затем процеживают чрез животный уголь и осаждают мочевую соляною кислотою. Ни спирт, ни эфир почти не растворяют мочевую кислоту, которая кристаллизуется из раствора в кипящей воде (1 часть кислоты растворяется почти в 1900 частях кипящей и в 15 000 частей воды при 20°) бесцветными кристаллами, содержащими 2 пая воды. При нагревании мочевая кислота разлагается, образуя цианурову кислоту, мочевину, цианистый водород, аммиак, уголь и др. Мочевая кислота есть двуосновная; соли ее, кроме средних щелочных солей, мало растворимы. Реакции замещения мочевой кислоты не исследованы и потому об отношении ее к другим соединениям судить невозможно. Должно полагать, что она есть продукт сочетания мочевины, потому что последняя получается при многих реакциях мочевой кислоты. Должно заметить, что

мочевая кислота весьма постоянная и почти не изменяется от кипячения с раствором едкого кали и соляною кислотою. Зато окисляющие вещества легко заставляют мочевую кислоту распадаться. При окислении крепкою холодною азотною кислотою сперва образуется аллоксан и мочевина:

$$\underset{\text{Мочевая кислота}}{C^5H^4N^4O^3} + H^2O + O = \underset{\text{Аллоксан}}{C^4H^2N^2O^4} + \underset{\text{Мочевина}}{CH^4N^2O},$$

а потом отделяется углекислота, и образуется парабановая кислота:

$$\underset{\text{Аллоксан}}{C^4H^2N^2O^4} + O = CO^2 + \underset{\substack{\text{Парабановая}\\\text{кислота}}}{C^3H^2N^2O^3}.$$

Аллоксан и *парабановая кислота* имеют кислую реакцию, оба растворимы в воде, легко кристаллизуются и вообще имеют много сходного, отличаясь по составу на CO. Их можно считать производными мочевины, происшедшими от замещения в ней двух паев водорода радикалами двуатомных кислот: *щавелевой* $(C^2O^2)H^2O^2$ и *мезоксалевой* $(C^3O^3)H^2O^2$.

$$\underset{\text{Мочевина}}{CN^2H^4O};\quad \underset{\text{Парабановая кислота}}{CN^2(C^2O^2)H^2O};\quad \underset{\text{Аллоксан}}{CN^2(C^3O^3)H^2O}.$$

Сходство парабановой кислоты и аллоксана видно из того, что они дают ряд параллельных производных, различающихся на CO. Так оба под влиянием щелочей дают соли особых кислот: *оксалуровой* и *аллоксановой*.

$$\underset{\substack{\text{Парабановая}\\\text{кислота}}}{C^3H^2N^2O^3} + H^2O = \underset{\substack{\text{Оксалуровая}\\\text{кислота}}}{C^3H^4N^2O^4};$$

$$\underset{\text{Аллоксан}}{C^4H^2N^2O^4} + H^2O = \underset{\substack{\text{Аллоксановая}\\\text{кислота}}}{C^4H^4N^2O^5}.$$

Обе кислоты получаются в твердом виде и при кипячении с водою распадаются на мочевину и новые кислоты:

$$\underset{\substack{\text{Оксалуровая}\\\text{кислота}}}{C^3H^4N^2O^4} + H^2O = \underset{\text{Мочевина}}{CN^2H^4O} + \underset{\substack{\text{Щавелевая}\\\text{кислота}}}{C^2H^2O^4};$$

$$\underset{\substack{\text{Аллоксановая}\\\text{кислота}}}{C^4H^4N^2O^5} + H^2O = \underset{\text{Мочевина}}{CN^2H^4O} + \underset{\substack{\text{Мезоксалевая}\\\text{кислота}}}{C^3H^2O^5}.$$

Мезоксалевая кислота, как и щавелевая, есть двуосновная; аммиачная соль ее дает в солях извести и барита осадки, как и щавелевоаммиачная соль.

Восстановляющие вещества действуют на парабановую кислоту и на аллоксан совершенно одинаковым образом:

$$\underset{\text{Парабановая кислота}}{2C^3H^2N^2O^3} + H^2 = \underset{\text{Оксалантин}}{C^6H^4N^4O^5} + H^2O;$$

$$\underset{\text{Аллоксан}}{2C^4H^2N^2O^4} + H^2 = \underset{\text{Аллоксантин}}{C^8H^4N^4O^7} + H^2O.$$

Оксалантин и *аллоксантин* суть твердые тела, мало растворимые в воде.

Аллоксантин можно считать сочетанием аллоксана с диалуровою кислотою:

$$\underset{\text{Аллоксан}}{C^4H^2N^2O^4} + \underset{\substack{\text{Диалуровая}\\ \text{кислота}}}{C^4H^4N^2O^4} - H^2O = \underset{\text{Аллоксантин}}{C^8H^4N^4O^7},$$

потому что аллоксантин при кипячении с едким баритом разлагается на аллоксановую и диалуровую $C^4H^4N^2O^4$ (получающуюся при продолжительном действии восстановляющих веществ на аллоксан) кислоты и потому что аллоксантин образуется при смешении растворов диалуровой кислоты и аллоксана.

Из продуктов окисления мочевой кислоты особенно характерна *пурпуровая кислота* $C^8H^5N^5O^6$, известная только в виде солей. Все они отличаются яркокрасным или фиолетовым или зеленым цветами. Более других исследована (Либихом, Фрицше и Бейльштейном) аммиачная соль пурпуровой кислоты или *мурексид* $C^8N^5H^4(NH^4)O^6$, отличающийся яркокрасным цветом. Образование его может служить для открытия присутствия мочевой кислоты. Если ее облить азотною кислотою и выпарить все досуха, то получится красноватый остаток, который от прилития аммиака становится яркокрасным (мурексид), а от едкого кали голубым (пурпуровый калий). Мурексид получается при пропускании аммиака чрез сухой аллоксантин при 100°:

$$\underset{\text{Аллоксантин}}{C^8H^4N^4O^7} + 2NH^3 = \underset{\text{Мурексид}}{C^8H^5N^5O^6} + H^2O.$$

Аллоксантин, как мы выше видели, можно считать сочетанием аллоксана и диалуровой кислоты. При кипячении его с раствором (предварительно лишенным воздуха) нашатыря, получается так называемый *диалурамид*, или мурексан, или урамиль, и аллоксан:

$$\underset{\text{Аллоксантин}}{C^8H^4N^4O^7} + NH^4Cl = \underset{\text{Диалурамид}}{C^4H^5N^3O^3} + \underset{\text{Аллоксан}}{C^4H^2N^2O^4} + HCl.$$

Соединение $C^4H^5N^3O^3$ считают амидом диалуровой кислоты, судя по составу его и по способу получения:

$$\underset{\text{Диалуровая кислота}}{C^4H^4N^2O^4} + NH^3 - H^2O = \underset{\text{Диалурамид}}{C^4H^5N^3O^3}.$$

При кипячении 4 частей диалурамида с 3 частями окиси ртути и воды получается раствор мурексида, причем ртуть восстановляется:

$$\underset{\text{Диалурамид}}{2C^4H^5N^3O^3} + O = \underset{\text{Мурексид}}{C^8H^8N^6O^6} + H^2O.$$

При разложении мурексида кислотами получается диалурамид, аллоксан и аммиак:

$$\underset{\text{Мурексид}}{C^8H^8N^6O^6} + H^2O = \underset{\text{Диалурамид}}{2C^4H^5N^3O^3} + \underset{\text{Аллоксан}}{C^4N^2H^2O^4} + NH^3.$$

С растворами многих солей мурексид вступает в двойное разложение, причем на место аммония становятся металлы, и получаются другие соли пурпуровой кислоты. Мурексид кристаллизуется блестящими пластинками, которые просвечивают красным, а отражают зеленым цветами. Мурексид дает красный порошок и красный водяной раствор. Его употребляют как краску для окрашивания тканей, для чего приготовляют из мочевой кислоты, окисляя ее слабою азотною кислотою и смешивая с аммиаком.

Глазевец в 1859 г. получил изомер пурпуровой кислоты, который назван *изопурпуровой кислотою* $C^8H^5N^5O^6$. Соли ее так же окрашены, как соли пурпуровой кислоты, имеют тот же состав, как и они, при действии кислот тоже разлагаются. Соли изопурпуровой кислоты при нагревании разлагаются со взрывом. Судя по этому факту, по способу образования и по тому, что с CaHO выделяется только до половины азота в виде аммиака (§ 25), должно предполагать, что другая часть азота находится в виде остатка (NO^2) азотной кислоты. Таким образом состав изопурпуровых солей

$$C^8H^4R(NO^2)^2N^3O^2.$$

Изопурпуровый калий получается чрез прибавление горячего раствора (§ 67) тринитрофеновой кислоты (1 часть) в воде

(9 частей) к нагретому до 60° раствору (2 части) цианистого калия в 4 частях воды. Реакцию можно представить так:

$$\underset{\text{Тринитротиофеновая кислота или пикриновая кислота}}{C^6H^3(NO^2)^3O} + 3HNC + H^2O = \underset{\text{Изопурпуровая кислота}}{C^5H^5(NO^2)^2N^3O^2} + CO^2 + NH^3.$$

Получение изопурпуровой кислоты есть первый пример искусственного получения соединений, сходных с вышеописанными производными мочевой кислоты, — место которой в ряду органических соединений еще нельзя вполне определить по тем реакциям, которые известны до сих пор. Несомненно только то, что мочевая кислота и все производные ее суть сочетания аммиака, содержащие остатки кислот.

Многие из органических веществ, полученных из животных и растений, приближаются по составу и общему характеру реакций к мочевой кислоте и ее производным, но они еще меньше ее изучены, а потому мы их и не описываем. К таким соединениям можно отнести *аллантоин* $C^4H^6N^4O^3$, полученный при кипячении мочевины с перекисью свинца и водою и найденный в моче и в зародышной жидкости коров. *Гуанин* $C^5H^5N^5O$, извлеченный из гуано. Он при окислении дает *ксантин* $C^5H^4N^4O^2$, найденный в мочевых камнях. *Саркин* или *гипоксантин* $C^5N^4H^4O$ находится в мускульной жидкости, в крови, почках и др. частях тела. При окислении он образует тоже ксантин. *Креатин* $C^4H^9N^3O^2$ нашли в мускульной жидкости, в моче и крови вместе с *креатинином* $C^4H^7N^3O$, происходящим из креатина при действии кислот. При действии щелочей креатин разлагается на *сарковин* $C^2H^7NO^2$ и мочевину.

Все эти соединения, подобно многим аммиачным сочетаниям, соединяются с кислотами, одни легче, другие труднее; при окончательном распадении, они дают те же продукты, как и мочевая кислота. Все эти и множество им подобных мало исследованных соединений (§ 18), извлеченных из растений и животных, имея часто большое значение для физиологической химии, представляют пока весьма малый интерес для химии как науки об реакциях и превращениях. Со временем они, конечно, приобретут большое значение, когда известен будет способ их образования и их реакции, а особенно тогда, когда дойдет очередь до изучения самых сложных органических веществ, к каким принадлежат белковые соединения.

§ 38. Второй гомолог ряда $C^nH^{2n}O^3$ есть *гликолевая кислота* $C^2H^4O^3$. Она была получена в первый раз Штреккером

и Соколовым в 1851 г. при действии азотистой кислоты на гликоколь и при кипячении бензогликолевой кислоты с кислотами, как о том будет сказано впоследствии. Вурц показал, что гликолевая кислота происходит при окислении этиленового спирта (гликоля) точно так же, как уксусная кислота при окислении этилового спирта:

$$\underset{\text{Этиловый спирт}}{C^2H^6O} + O^2 = \underset{\text{Уксусная кислота}}{C^2H^4O^2} + H^2O,$$

$$\underset{\text{Гликоль}}{C^2H^6O^2} + O^2 = \underset{\text{Гликолевая кислота}}{C^2H^4O^3} + H^2O,$$

Сверх того нашли, что гликолевая кислота вместе с многими другими веществами происходит при медленном окислении спирта азотною кислотою. Для приготовления гликолевой кислоты по этому способу Дебус советует поступать следующим образом. В высокий и узкий сосуд вливают 22 части спирта (удельный вес 0.863 при 15°) и вставляют воронку, доходящую до дна сосуда. Чрез нее осторожно вливают сперва 10 частей воды, а потом 20 частей дымящейся азотной кислоты так, чтобы получились три слоя жидкостей, расположенных по удельному весу. Сосуд оставляют недели на полторы при 20°—22°. Тогда жидкости мало-помалу смешиваются и медленно реагируют. При этом от действия азотной кислоты на спирт происходят, во-первых, сочетанные соединения (эфиры), во-вторых продукты окисления: уксусный альдегид, уксусная кислота, ацеталь, гликолевая кислота и др. Для отделения этих продуктов друг от друга всю жидкость выпаривают на водяной ванне в малых количествах, чтобы отогнать летучие продукты. Остается только смесь щавелевой, гликолевой и глиоксалевой кислот и глиоксаль (§ 42), потому что они не летучи. Сиропообразную жидкость, содержащую эти вещества, немного разбавляют водой, насыщают мелом и обрабатывают спиртом, который извлекает один глиоксаль, а известковые соли кислот остаются нерастворенными. Кипящая вода извлекает из этой смеси солей гликолевую и глиоксалевую соли. При охлаждении раствора оседает глиоксалевая соль, которая менее растворима, чем гликолевая соль.

Мы знаем (§ 26) кроме того, что хлоро-бромо-иодоуксусные кислоты при нагревании со щелочами дают гликолевую кислоту. Следовательно гликолевая кислота может быть получена многими, повидимому, разнообразными путями.

Не вполне чистая гликолевая кислота при выпаривании раствора остается сиропообразною; но чистая, особенно же

полученная чрез разложение серебряной соли, кристаллизуется пластинками, расплывающимися на воздухе. Она легко растворяется в воде, эфире и спирте. С парами воды отчасти возгоняется, в чистом виде почти не улетучивается. При действии окисляющих веществ она переходит в щавелевую кислоту

$$C^2H^4O^3 + O^2 = C^2H^2O^4 + H^2O$$

точно так же, как гликоль переходит в гликолевую кислоту. Таким образом она (и ее гомологи) занимает средину между этиленовым гликолем (и его гомологами) и щавелевою кислотою (и ее гомологами).

Гликолевая кислота образует только один ряд солей $C^2H^3MO^3$, и в этом смысле она есть одноосновная кислота. Соли ее вообще довольно растворимы в воде. Судя по тому, что гликолевая кислота при действии пятихлористого фосфора дает хлорангидрид, содержащий 2 пая хлора

$$C^2H^4O^3 + 2PCl^5 = C^2H^2OCl^2 + 2POCl^3 + 2HCl,$$

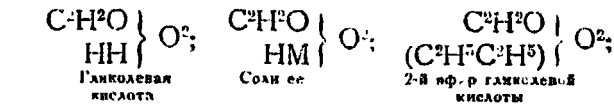
должно заключить, что она содержит двуатомный радикал C^2H^2O. Второй гликолевый хлорангидрид $C^2H^2OCl^2$ тождествен с хлорохлористым ацетилом, полученным при действии хлора на хлористый ацетил. $C^2H^2OCl^2$ кипит около 150° и с водою разлагается как хлористый ацетил, образуя хлороуксусную, а не гликолевую кислоту. Хлороуксусная кислота сама разлагается, но только при нагревании со щелочами, подобно хлорангидридам, и дает гликолевую кислоту. Эти явления должно понимать следующим образом: при действии пятихлористого фосфора *на кислоты* выделяется сочетательный водород (именно в виде группы HO), легко заменяемый металлами, и на место HO вступает хлор, который в прикосновении с водою опять легко вновь замещается посредством HO. При действии пятихлористого фосфора *на спирты* и вообще на гидраты, не имеющие свойства кислот, но все-таки заключающие сочетательный водород, также HO заменяется хлором; но происходящие хлорангидриды не реагируют с водою, а реагируют с едким кали (особенно в спиртовом растворе). Это различие понятно из самого определения кислот и спиртов. Сочетательный водород спиртов легко замещается остатками кислот, что можно выразить тем, что остатки спиртов имеют сродство с остатками кислот. Оттого хлорангидриды спиртов или соединения спиртовых остатков с хлором (остатком кислоты) гораздо труднее разлагаются, чем хлорангидриды

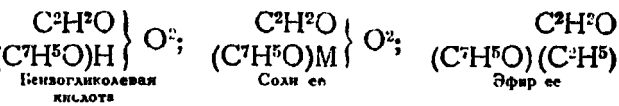
кислот. Остатки кислот имеют бóльшее сродство с металлами, чем с радикалами кислот, а оттого их хлорангидриды непостоянны. В гликолевой кислоте заключается только один пай водорода, легко заменяемого металлами, другой пай сочетательного водорода гликолевой кислоты, подобно водороду спиртов, легче замещается кислотными радикалами, чем металлическими (чему мы увидим тотчас примеры); а потому только первый хлорангидрид ее должен быть сходен с истинными хлорангидридами кислот и должен разлагаться с водою, как разлагаются все хлорангидриды кислот. Этот первый хлорангидрид гликолевой кислоты $C^2H^3O^2Cl$ не известен еще до сих пор, но мы видели (§ 33), что салициловая кислота, аналогическая гликолевой, дает такой хлорангидрид. Второй хлорангидрид гликолевой кислоты $C^2H^2OCl^2$ содержит два пая хлора: один из них должен реагировать как хлор хлорангидридов кислот, другой должен относиться как хлор спиртовых хлорангидридов. И это действительно так: $C^2H^2OCl^2$ с водою дает не $C^2H^2O(HO)^2 = C^2H^4O^3$, а $C^2H^2O(HO)Cl = C^2H^3O^2Cl$. Остается, значит, хлор, не реагирующий с водою, хлор, подобный хлору спиртовых хлорангидридов. И это подтверждается тем, что он замещается группою HO при действии едкого кали. Отчего же, спрашивается, такое различие в обоих паях сочетательного водорода гликолевой кислоты? Это различие можно объяснить, сличая разные кислоты, происходящие от спиртов чрез окисления. Это окисление может быть для простоты выражено таким образом: в радикале спирта H^2 замещается O, и образуется кислота. На каждый прибывший таким образом пай кислорода один пай водорода становится способным легко (как в кислотах) замещаться металлами. Так из $C^2H^5(HO) = C^2H^6O$ (этилового спирта) образуется $C^2H^3O(HO) = C^2H^4O^2$ — кислота одноосновная; из $C^2H^4(HO)^2 = C^2H^6O^2$ (этиленового спирта) образуется $C^2H^2O(HO)^2 = C^2H^4O^3$ — тоже одноосновная кислота (гликолевая) и $C^2O^2(HO)^2 = C^2H^2O^4$ (щавелевая) двуосновная кислота, потому что в ней против спирта прибыло 2 пая кислорода, вместо $2H^2$.[1]

В доказательство того, что гликолевая кислота и ее истинные гомологи имеют действительно 2 пая сочетательного водорода, можно привести не только то, что они дают хлоран-

[1] Судя по различию двух сочетательных водородов гликолевой кислоты, должны существовать два параллельных ряда соответствующих и изомерных соединений: в одних сочетания происходят на счет водорода, способного замещаться металлами, а в других на счет водорода, способного замещаться остатками кислот.

гидриды с 2 паями хлора, но и то, что они дают два сочетания с одноатомными спиртами и одно сочетание с одноатомными кислотами. К последним принадлежит вышеупомянутая *бензогликолевая кислота*, $C^9H^8O^4$.





Бензогликолевая кислота получена была из гиппуровой кислоты по общему способу (§ 33) получения гидратов из соединений аммиачного типа. Гиппуровая кислота есть производное *гликоколя* $C^2H^5NO^2$, а гликоколь есть первое сочетание гликолевой кислоты с аммиаком:

$$C^2H^5NO^2 = C^2H^4O^3 + NH^3 - H^2O,$$

следовательно соответствующее карбаминовой кислоте. Гликоколь, как аммиачное сочетание (§ 33), реагирует с азотистою кислотою, образуя гликолевую кислоту:

$$2C^2H^5NO^2 + N^2O^3 = 2C^2H^4O^3 + 2N^2 + H^2O.$$

Гиппуровая кислота есть сочетание гликоколя с бензойной кислотою (т. е. сочетание гликолевой и бензойной кислот с аммиаком) и потому имеет состав $C^2H^4(C^7H^5O)NO^2 = C^9H^9NO^3 = C^2H^4O^2 + C^7H^6O^2 + NH^3 - 2H^2O$, а потому она, в параллель с гликоколем, реагирует с азотистою кислотою, но дает бензогликолевую кислоту, т. е. сочетание гликолевой кислоты с бензойною, — сочетание, которое при кипячении с кислотами распадается на бензойную и гликолевую кислоты. Для приготовления бензогликолевой кислоты, открытой Штреккером в 1848 г., гиппуровую кислоту смешивают с обыкновенною азотною кислотою и в смесь пропускают струю окиси азота, которая и дает с азотною кислотою азотистую кислоту, необходимую для реакции. Образующуюся бензогликолевую кислоту очищают, превращая в известковую соль и разлагая раствор соли соляною кислотою. Бензогликолевая кислота

мало растворима в воде, с кислотами при нагревании распадается на гликолевую и бензойную кислоты.

Судя по тому, что гликоколь происходит при действии хлороуксусной кислоты на аммиак, как показал Кагур,

$$C^2H^3ClO^2 + NH^3 = C^2H^5NO^2 + HCl,$$

должно полагать, что при этом сочетании остается водород, способный замещаться металлами, а потому правильно называют гликоколь — гликолеаминовою или оксиацетаминовою кислотою (соответственно оксибензаминовой кислоте).[1]

Присутствие этого сочетательного кислотного водорода видно из того, что гликоколь в водяном растворе имеет слабокислую реакцию и дает кристаллические соединения при нагревании с окислами металлов, например $C^2H^4ZnNO^2$ и $C^2H^4AgNO^2$. Аммиачный характер гликоколя виден в том, что он прямо способен соединяться с кислотами и давать с ними кристаллические соединения, подобные аммиачным солям. Так например, существует азотнокислый гликоколь $C^2H^5NO^2HNO^3$, который легко кристаллизуется. При насыщении раствора этой соли едким кали образуется продукт замещения калием, имеющий состав $C^2H^5KN^2O^5$. Существуют многие органические соединения, гомологические и аналогические гликоколю. Чтобы выразить не только отношение гликоколя к уксусной и гликолевой кислотам, но и указать на способность гликоколя легко подвергаться металлическому замещению и в то же время соединяться с кислотами, употребляют формулы, довольно наглядно выражающие указанные факты. Гликоколь производят от смешанного типа аммиака и воды. Происходя от аммиака, гликоколь способен соединяться с кислотами. Типический водород воды в гликоколе может быть замещен металлами:

$$\text{Тип } \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \\ O \end{matrix} \quad ; \text{ гликоколь } \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C^2H^2O \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \\ O \end{matrix} \quad ; \text{ его производные } \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C^2H^2O \\ M \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N + \text{кислота.} \\ \\ O \end{matrix}$$

Эти и все им подобные формулы могут служить разве только для некоторой наглядности изложения отдельных фак-

[1] Должно существовать другое первое сочетание гликолевой кислоты с аммиаком, которое должно иметь менее кислые свойства и приближаться по свойствам к ацетамиду. Оно должно получиться при действии 1-го хлорангидрида на NH^3 или при действии аммиака на средний эфир $C^4H^8O^3$.

тов, но они ничуть не выражают общности явления. Действительно, судя по предыдущему, уксусная кислота должна быть произведена от смешанного типа

$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2O \end{matrix}\right\}, \text{ а гликолевая — от типа } \left.\begin{matrix} H^2O \\ H^2O \end{matrix}\right\},$$

в которых H^2 замещены двуатомным остатком C^2H^2O. Переход уксусной кислоты в гликолевую ясно выражается этими формулами. Но, судя по многим известным фактам (§§ 46, 47 и 82), уксусная кислота $C^2H^4O^2$ (или, точнее, ее аналоги) может переходить не только в двуатомную гликолевую кислоту $C^2H^4O^3$, но и в трехатомную кислоту $C^2H^4O^4$ и т. д. Этого нельзя выразить типическими формулами, потому что они вообще предназначены для выражения реакций *замещения*, но не реакций *присоединения*, а переход

$$C^2H^4O^2 \text{ в } C^2H^4O^3,\ C^2H^4O^4 \text{ и т. д.}$$

состоит именно в присоединении кислорода. Для наглядного обобщения этих случаев прямого прибавления O^{II} (когда Cl замещается HO, например $C^2H^3ClO^2$ переходит в гликолевую кислоту $C^2H^3(HO)O^2$), весьма полезно припомнить, что при переходе гидратов RHO и $RH^{II}O^{II}$ в хлорангидриды происходит замещение между группою HO и Cl. Совершенно то же самое явление происходит и при случаях непрямого окисления. Это простое замечание объясняет многие возможные случаи непрямого окисления. Хлористый ацетил C^2H^3OCl переходит сперва в уксусную кислоту $C^2H^3O(HO)$, потом в хлороуксусную $C^2H^2ClO(HO)$, потом в гликолевую $C^2H^2O(HO)^2$, потом в $C^2HO(HO)^3$ и т. д. Зная, что HO есть группа, вступающая в замещения, мы тотчас видим, что уксусная кислота имеет 1 пай, гликолевая 2 и т. д. пая сочетательного водорода. А зная, что по количеству кислорода в радикале можно судить об основности кислоты, мы тотчас видим, что уксусная, гликолевая кислота, $C^2HO(HO)^3$ и т. д. — суть одноосновные кислоты (§§ 50 и 82).

Итак переход уксусной кислоты $C^2H^3O(HO)$ в гликолевую, $C^2H^2O(HO)^2$ происходит чрез *окисление* одного H в HO. Оттого гликолевую кислоту называют также *оксиуксусною* кислотою, как кислоту $C^7H^5O(HO)^2$ называют *оксибензойною* (§ 33). Эти формулы выражают также и то, что продукты разложения гликолевых соединений должны иметь известное отношение с продуктами разложения уксусной кислоты. Так

Лимприхт и Кагур показали, что гликоколь и его гомологи при накаливании со щелочами выделяют углекислоту и образуют производные спиртов, как уксусная кислота и ее гомологи. Так гликоколь при накаливании с окисью бария распадается на метиламин и углекислоту

$$C^2H^5NO^2 = N\begin{cases} CH^3 \\ H \\ H \end{cases} + CO^2.$$

Гликоколь и некоторые его гомологи образуются в организмах вместе с многими азотистыми продуктами, описанными в прошлом параграфе. Они происходят вследствие окисления белковых веществ, разрушающихся в организмах. Браконно́ в 1820 г. получил гликоколь именно этим путем. Он показал, что клей — особый род белковых веществ — при действии серной кислоты и едкого кали дает гликоколь. Бопп показал, что при кипячении с слабою серною кислотою или при сплавлении с едким кали, весьма многие белковые вещества дают, кроме гликоколя, его гомолог — *лейцин* $C^6H^{13}NO^2$, который раньше того нашли в гниющем сыре, потом нашли его же в железах (печени, селезенке, в pancreas, thymus и др.), отчего стало почти несомненным, что тот же процесс разрушения происходит и в организмах, что и вне их.

Гликоколь есть тело твердое, кристаллическое, сладкое на вкус (оттого и произошло его название, которое почти однозначуще с названием *клеевой сахар*), растворимое в воде и спирте, но не в эфире; плавится при 170°, а после начинает разлагаться. При сплавлении с едким кали гликоколь, судя по аналогии с гомологами, должен образовать аммиак, цианистый калий и муравьиную соль, которая разлагается на поташ и водород. Замещая в гликоколе водород радикалами кислот, можно получить продукты, имеющие свойства кислот. Так, действуя хлористым бензоилом на $C^2H^4ZnNO^2$ или просто нагревая в запаянной трубке бензойную кислоту с гликоколем, Десень получил сочетанное соединение:

$$\underset{\text{Гликоколь}}{C^2H^5NO^2} + \underset{\text{Бензойная кислота}}{C^7H^6O^2} = H^2O + \underset{\text{Гиппуровая кислота}}{C^2H^4(C^7H^5O)NO^2}.$$

Это сочетанное соединение, называемое *гиппуровою кислотою*, $C^9H^9NO^3$, находится в моче человека (около 0.4%) и особенно у травоядных животных, как показал раньше того Либих (в 1829 г.). Как все сочетанные соединения, гиппуровая кислота при некоторых влияниях способна распадаться

на гликоколь и бензойную кислоту. Так это распадение происходит при кипячении с кислотами и с растворами щелочей. При нагревании до 240° часть гиппуровой кислоты перегоняется, другая часть разлагается, образуя между прочим бензойную кислоту и бензонитрил. При окислении гиппуровая кислота дает продукты бензойного ряда и продукты разрушения гликоколя. Образование и распадение гиппуровой кислоты происходит и в организме. Так принятая с пищею бензойная кислота превращается в печени в гиппуровую кислоту, которая и выбрасывается мочою. Присутствие гиппуровой кислоты в моче объясняется тем, что при окислении белковых веществ могут образоваться и бензойная кислота, и гликоколь. Травоядные животные, имевшие много движения, не содержат в моче гиппуровой кислоты, а только бензойную, что объясняется распадением первой, происходящим от усиленного окисления крови воздухом. Судя по всем этим свойствам, гиппуровую кислоту должно считать прямым продуктом сочетания или замещения. Если гликолевая кислота есть $C^2H^2O(HO)^2$, то гликоколь, как ее амид (амид = кислоте — HO + NH^2), есть $C^2H^2O(NH^2)(HO)$, а гиппуровая кислота есть $C^2H^2O(NHC^7H^5O)(HO)$, т. е. продукт замещения аммиачного водорода бензоилом.

Гиппуровая кислота имеет более сильные свойства кислоты, чем гликоколь, потому что в ней водород замещен радикалом кислоты. Оттого она образует совершенно определенные и постоянные соли и эфиры, которые кристаллизуются столь же легко, как и сама кислота. От действия дымящейся азотной кислоты гиппуровая кислота переходит в нитрогиппуровую, которая может распадаться на нитробензойную кислоту и гликоколь. Гомологи и аналоги бензойной кислоты дают соединения, подобные гиппуровой кислоте. Аналоги гликоколя также, подобно самому гликоколю, дают подобные сочетания. Так оксибензаминовая кислота (§§ 33 и 41), аналогическая с гликоколем, дает *ацетооксибензаминовую* кислоту, *метамерную* с гиппуровой, как показал Фостер.

Если гликоколь есть $C^2H^2O(NH^2)(HO)$, и гиппуровая кислота $C^2H^2O(NHC^7H^5O)(HO)$, то оксибензаминовая кислота должна быть выражена формулою $C^7H^4O(NH^2)(HO)$ и ацетооксибензаминовая $C^7H^4O(NHC^2H^3O)(HO)$.

Последняя распадается, подобно гиппуровой, на уксусную и оксибензаминовую кислоты. Из всего, что выше сказано, теперь будет понятно, что при действии азотистой кислоты (или при действии окиси азота на раствор в азотной кислоте) на водяной раствор гликоколя и гиппуровой кислоты должны произойти гликолевая и бензогликолевая кислоты, и послед-

няя должна распадаться, как сочетанное соединение, на гликолевую и бензойную кислоты.

Простейший способ получения гиппуровой кислоты из мочи состоит в осторожном выпаривании ее. К охлажденной моче приливают потом соляной кислоты. Гиппуровая кислота становится свободною (в моче они находятся частью в виде солей) и оседает; потому что нерастворима в воде, содержащей HCl. Полученный осадок промывают, растворяют в воде, смешивают с животным углем, процеживают и очищают кристаллизациею. Гиппуровая кислота легко кристаллизуется бесцветными блестящими призмами, растворимыми в спирте и воде. Нерастворимость в эфире, напоминая гликоколь, дает возможность легко отделить гиппуровую кислоту от бензойной. Гиппуровая кислота может служить материалом для получения: бензойной кислоты, гликоколя, гликолевой кислоты, бензогликолевой кислоты и многих их производных. Подобная гиппуровой кислоте, сочетанная кислота находится в желчи, как показали Гмелин и Штреккер. В желчи нашли, между прочим, натровые соли двух кислот: *таурохолевой* $C^{26}H^{45}NO^7S$ и *гликохолевой* $C^{26}H^{43}NO^6$. Обе они при кипячении со щелочами распадаются как гиппуровая кислота.

$$\underset{\text{Таурохолевая кислота}}{C^{26}H^{45}NO^7S} + H^2O = \underset{\text{Таурин}}{C^2H^7NO^3S} + \underset{\text{Холевая кислота}}{C^{24}H^{40}O^5};$$

$$\underset{\text{Гликохолевая кислота}}{C^{26}H^{43}NO^6} + H^2O = \underset{\text{Гликоколь}}{C^2H^5NO^2} + \underset{\text{Холевая кислота}}{C^{24}H^{40}O^5}.$$

Следовательно они — сочетания *холевой кислоты* (иногда ее называют холалевою кислотою) $C^{24}H^{40}O^5$ с гликоколем и тауурином. *Таурин* $C^2H^7NO^3S$ несколько сходен с гликоколем и должен быть рассматриваем как амид исетионовой кислоты (§ 61). Подобно тому как гликоколь с азотистою кислотою дает гликолевую кислоту, так таурин образует исетионовую $C^2H^6SO^4$. Холевая кислота сходна с яблочной, виннокаменной и тому подобными кислотами, содержащими много паев кислорода.

Гликолевая кислота, подобно своим гомологам, должна образовать ангидриды по нескольким формулам:

первый $2(C^2H^4O^3) - H^2O = C^4H^6O^5$;[1]

второй $C^2H^4O^3 - H^2O = C^2H^2O^2$.

[1] По этой формуле могло бы образоваться несколько изомерных ангидридов. Один из них, при образовании которого выделились 2 спиртовых пая водорода, должен быть двуосновною кислотою, т. е. должен быть тождествен или изомерен с яблочной кислотой.

Ни тот, ни другой ангидрид не получены прямо из гликолевой кислоты, непосредственные производные которой вообще еще мало исследованы. К формуле и свойствам второго ангидрида $C^2H^2O^2$ подходят два соединения: *глиоксаль* и *гликолид*. Оба при нагревании с раствором едкого кали дают гликолевую соль:

$$C^2H^2O^2 + KHO = C^2H^3KO^3.$$

Оба при кипячении с азотною кислотою дают щавелевую кислоту, оба суть тела твердые, некристаллические. Несмотря на это сходство, сравнивая показания Дебуса и Десеня, видим, что глиоксаль и гликолид отличаются друг от друга. Первый растворим в воде, второй не растворим. С аммиаком глиоксаль дает (?) *гликозин* $C^6H^6N^2$ и *глиоксалин* $C^3H^4NO^2$, оба они имеют свойство соединяться с кислотами, как аммиак, и давать соли. Гликолид с аммиаком дает $C^2H^5NO^2$, т. е. (изомер гликоколя) *амид гликолевой кислоты*, который при кипячении с раствором едкого кали дает гликолевый калий и аммиак. Глиоксаль, как мы уже говорили в начале этого параграфа, получается при окислении спирта азотною кислотою. Он имеет свойство алдегидов. Подобно им он соединяется с кислыми сернистощелочными солями, окисляясь дает кислоты:

$$\underset{\text{Глиоксаль}}{C^2H^2O^2} + O = \underset{\text{Глиоксалевая кислота}}{C^2H^2O^3};$$

$$\underset{\text{Глиоксаль}}{C^2H^2O^2} + O^2 = \underset{\text{Щавелевая кислота}}{C^2H^2O^4}.$$

Реакции его с аммиаком тоже сходны с реакциями алдегидов, почему глиоксаль и считают алдегидом, соответствующим этиленовому гликолю и щавелевой кислоте. Глиоксаль относится к гликолю так же, как и алдегид к спирту:

спирт — H^2 = алдегиду;
гликоль — $2H^2$ = глиоксалю;
алдегид + O = уксусной кислоте;
глиоксаль + O^2 = щавелевой кислоте.

Все различие обоих алдегидов в том, что первый есть одноатомный, а второй двуатомный.

Гликолид получен Десеном при накаливании до 180° тартроновой кислоты $C^3H^4O^5$, которая образуется при разложении нитровинной кислоты (§ 52):

$$C^3H^4O^5 = CO^2 + H^2O + C^2H^2O^2.$$

Его считают истинным ангидридом гликолевой кислоты. Точное сравнение свойств и реакций гликолида и глиоксаля до сих пор не было сделано.

§ 39. Третий гомолог порядка гликолевых кислот — *молочная кислота* $C^3H^6O^3$ — изучен больше, чем все другие. Молочная кислота была известна еще Шеле, получена между прочим Штреккером при действии азотистой кислоты на аланин $C^3H^7NO^2$ — гомолог гликоколя. Вурц получил молочную кислоту при окислении пропиленового гликоля, $C^3H^8O^2$, гомологического этиленовому гликолю.

Молочная кислота представляет вид сиропообразной жидкости, растворима в спирте и воде, несколько менее в эфире, отчасти летуча, но при нагревании до 130° уже начинает терять воду, образуя первый нелетучий аморфный ангидрид $C^6H^{10}O^5$, а при 250° перегоняется второй ангидрид или *лактид* $C^3H^4O^2$, плавящийся при 100°.

При нагревании бензойной с молочною кислотою при 200° образуется бензомолочная кислота, гомологическая бензогликолевой. При действии пятихлористого фосфора на известково-молочную соль Вурц получил второй хлорангидрид молочной кислоты, $C^3H^5OCl^2$, который с водою разлагается подобно своему гомологу, полученному из гликолевой кислоты, и дает $C^3H^5ClO^2$, которую считают хлоропропионовою кислотою, которая, подобно хлороуксусной кислоте, при кипячении с едкими щелочами дает молочную кислоту, а при действии водорода в момент отделения (просто в прикосновении с цинком и водою) переходит в пропионовую кислоту.

Молочная кислота находится в организмах и именно в соке мускулов и в крови и образуется при изменении многих органических веществ, особенно же сахаров. Многие сахаристые вещества изомерны с молочною кислотою и переходят в нее при особом виде брожения, условливаемом присутствием оснований.[1] Подобный вид брожения происходит

[1] Для получения молочной кислоты этим путем оставляют дней на 10 при температуре 40°—45° смесь 2000 частей сахара, 15 частей винной кислоты, 1500 частей окиси цинка (или $CaCO^3$), 17 000 частей воды, 250 частей старого сыра (он-то и служит ферментом), растертого в 5000 частей кислого молока. Массу часто помешивают, а по истечении 10 дней

в молоке, когда оно киснет. Тогда молочный сахар $C^6H^{12}O^6$ переходит в молочную кислоту. Кислота, получающаяся при брожении сахаристых веществ, несколько отличается от молочной кислоты, полученной из мускулов или мяса. Первая дает цинковую соль, содержащую 18.2% кристаллизационной воды, а молочная кислота из мяса дает цинковую соль, содержащую 12.8% кристаллизационной воды. Первая соль почти в десять раз менее растворима в воде, чем вторая, которая при 15° растворяется в 5.7 частей воды. Первая соль почти нерастворима в спирте, а последняя легко растворяется в нем. Штрекер показал, что мясомолочная кислота переходит при 140° в ангидрид обыкновенной молочной кислоты; а потому при продолжительном кипячении этого ангидрида с водою образуется молочная кислота, совершенно тождественная с обыкновенною молочною кислотою, получаемою при брожении сахара.

Судя по составу, кислоты гликолевого порядка должны получаться при окислении кислот жирного порядка, и обратно— при раскислении кислот гликолевого порядка должны получаться кислоты жирного порядка. То и другое превращение воспроизведено посредством хлорожирных кислот, которые получаются и из жирных кислот и из кислот гликолевого порядка и переходят от действия щелочей в $C^nH^{2n}O^3$, а от амальгамы натрия в $C^nH^{2n}O^2$. Лаутеману удалось произвести прямое раскисление молочной кислоты в пропионовую, именно при нагревании до 140° (в запаянной трубке) водяного раствора молочной кислоты, насыщенного иодистым водородом:

$$C^3H^6O^3 + 2HJ = C^3H^6O^2 + H^2O + J^2.$$

Еще проще это восстановление происходит при смешении $3\frac{1}{2}$ частей молочной кислоты с небольшим количеством воды и 4 частями иодистого фосфора PJ^2. Реакция идет при слабом нагревании, и пропионовая кислота, переходя в пары, получается в приемнике. Это соотношение кислот $C^nH^{2n}O^2$

кипятят, процеживают, выпаривают, вновь цедят и кристаллизациею извлекают бывшую в растворе молочноцинковую соль. Очищенную соль разлагают сернистым водородом в водяном растворе и полученную жидкость выпаривают до густоты сиропа. Такой сироп обливают эфиром, который извлекает молочную кислоту. При выпаривании такого эфирного раствора после просушивания под колоколом воздушного насоса получается чистая молочная кислота. Очищение молочной кислоты лучше всего производить или в виде цинковой соли $2(C^3H^5ZnO^3) + 3H^2O$ или в виде кислой баритовой соли $C^3H^5BaO^3 + C^3H^6O^3$, потому что они кристаллизуются лучше других солей молочной кислоты.

и $C^nH^{2n}O^3$ заставляет давать последним название оксижирных кислот. Так молочная кислота есть оксипропионовая кислота. Пропионовая $= C^3H^5O\,(HO)$, молочная $= C^3H^4O\,(HO)^2$, или вообще жирные кислоты суть $C^nH^{2n-1}O\,(HO)$, а оксижирные или кислоты гликолевого порядка суть $C^nH^{2n-2}O\,(HO)^2$, т. е. они одноосновные (ибо один O), но двуатомные (потому что два HO). Соли молочной кислоты, подобно солям гликолевой кислоты, имеют состав $C^3H^5MO^3$. Очень часто эти соли соединяются еще с паем кислоты, например $C^3H^5CuO^3 + C^3H^6O^3 + H^2O$. Для молочной кислоты известны, впрочем, и некоторые соли вида $C^3H^4M^2O^3$. Так Брюнинг получил оловянную соль $C^3H^4Sn^2O^3$. Это замещение обоих паев сочетательного водорода оловом объясняется тем, что второй пай сочетательного водорода вообще легко заменяется радикалами кислот или им близкими, а олово и принадлежит именно к таким радикалам. Присутствие двух паев сочетательного водорода в молочной кислоте было преимущественно доказано исследованиями Вурца, показавшего способ образования кислот $C^nH^{2n-2}O\,(HO)^2$ из гликолей $C^nH^{2n}(HO)^2$ и показавшего различие обоих паев водорода молочной кислоты и ее гомологов. Этим уяснилось различие между атомностью и основностью кислот. Одноосновность молочной кислоты видна из ее солей, двуатомность же из всех других производных. Кроме хлорангидрида и ангидрида, доказывающих двуатомность молочной кислоты, можно привести еще следующие соединения. Первый эфир молочной кислоты $C^3H^5(C^2H^5)O^3$, полученный Штреккером, кипит между 150° и 160° и легко от воды разлагается. Так как он не имеет кислых свойств, то он должен представлять продукт замещения, происшедший на счет металлического водорода. Второй эфир $C^3H^4(C^2H^5)^2O^3$ получен Вурцем и кипит при 156°5. Замещая второй пай водорода молочной кислоты радикалами кислот, получили кислоты:

$C^3H^4O\,(HO)^2$; $C^3H^4O\,(C^4H^7OO)\,(HO)$ и $C^3H^4O\,(C^7H^5OO)\,(HO)$

Молочная кислота — Масляномолочная кислота — Бензомолочная кислота

и их производные. Замещая (HO) хлором, имеем производные:

$C^3H^4O\,(HO)\,Cl$; C^3H^4OClCl и $C^3H^4OCl\,(HO)$.

1-й хлорангидрид не известен — 2-й хлорангидрид — Хлоропропионовая кислота

Замечательный ряд производных молочной кислоты получил Вислиценус. Он взял молочнонатриевую соль $C^3H^5NaO^3$,

высушил ее и при 130° нагревал ее с натрием. Тогда натрий вытеснял второй сочетательный водород (спиртовой) молочной кислоты, подобно тому как он вытесняет сочетательный (хотя и не кислотный) водород спиртов. Чрез это замещение получилась масса, содержащая двунатриевую соль $C^3H^4Na^2O^3$, разлагающаяся с водою на соль $C^3H^5NaO^3$ и на едкий натр, растворяющаяся в безводном спирте и легко реагирующая с галоидангидридами спиртов, например с иодистым метилом CH^3J. При реакции иодистого метила с $C^3H^4Na^2O^3$ происходит NaJ, и CH^3 становится на место натрия, так что получается второй метиловый эфир $C^3H^4(CH^3)^2O^3$, который при нагревании с водою в запаянной трубке дает метиломолочную кислоту и метиловый спирт:

$$\underset{\text{Второй метиломолочный эфир}}{C^3H^4O(CH^3O)^2} + H^2O = \underset{\text{Метиломолочная кислота}}{C^3H^4O(CH^3O)(HO)} + \underset{\text{Метиловый спирт}}{CH^3(HO)}.$$

Действуя на первый эфир молочной кислоты

$$C^3H^4O(HO)(C^2H^5O)$$

хлористым ацетилом, тот же исследователь получил эфир уксусномолочной кислоты $C^3H^4O(C^2H^3OO)(C^2H^5O)$, который при нагревании с водою дает уксусномолочную кислоту $C^3H^4O(C^2H^3OO)(HO)$. Существование всех вышеописанных соединений предугадывается из общего характера описываемых кислот.

Из соединений аммиачного типа, относящихся к молочной кислоте, хорошо известен[1] только *аланин* $C^3H^7NO^2$, гомолог гликоколя. Он найден в продуктах разложения белковых веществ и представляет кристаллические иглы, менее растворимые в воде и спирте, чем гликоколь. Подобно последнему аланин имеет сладковатый вкус, плавится, несколько возгоняется, соединяется с кислотами и дает продукты замещения металлами и без сомнения образует кислоты, сходные с гиппуровой. Продукты разложения аланина гомологичны с продуктами разложения гликоколя, а потому и очевидно, что с N^2O^3 аланин дает молочную кислоту. Аланин был получен в первый раз Штреккером в 1850 г. при действии HCl на смесь алдегидаммиака с синильною кислотою:

$$\underset{\text{Алдегид-аммиак}}{C^2H^7NO} + CNH + H^2O + HCl = \underset{\text{Аланин}}{C^3H^7NO^2} + NH^4Cl.$$

[1] Лактамид $C^3H^7NO^2$, изомерный аланину, не имеет свойств гликоколя, а показывает свойства обыкновенных амидов, например амида гликолевой кислоты.

Судя по этому, гликоколь должен был бы происходить из муравьиного альдегида. Из валерианового альдегида Лимприхт получил гомолог аланина — *лейцин* $C^6H^{13}NO^2$, о котором мы упомянали в прошлом параграфе. Должно заметить, что кислоты гликолевого порядка, разрушаясь, дают между прочими продуктами и альдегиды жирных кислот, содержащих меньшее число паев углерода, точно так, как кислоты жирного ряда, разрушаясь, легко образуют водородные соединения радикалов жирных спиртов (§ 24). Так при перегонке солей молочной кислоты получили уксусный альдегид. Итак молочная кислота $C^3H^6O^3$ и ее производные связываются реакциями и с пропионовою кислотою $C^3H^6O^2$ и уксусною кислотою $C^2H^4O^2$. Точно то же самое мы заметили и о связи жирных кислот со спиртами. Подобно тому как из метилового спирта CH^4O можно получить, при содействии циановых соединений, кислоту $C^2H^4O^2$ с бо́льшим содержанием паев углерода; тем же почти путем, но, конечно, при других условиях, из альдегида кислоты $C^2H^4O^2$ можно получить кислоту $C^3H^6O^3$, т. е. опять увеличить число паев углерода.

Высшие гомологи порядка $C^nH^{2n}O^3$ мало исследованы. Известны только *бутилактиновая* кислота $C^4H^8O^3$, полученная при окислении бутиленового гликоля $C^4H^{10}O^2$ и *лейциновая кислота* $C^5H^{10}O^3$, полученная из лейцина тем же путем, как и молочная, и гликолевая кислоты получены из аланина и гликоколя.

Число изомерных соединений, относящихся к порядку кислот $C^nH^{2n}O^3$, можно предвидеть из одного того, что Штедлер получил из ацетона — *ацетоновую* $C^4H^8O^3$ кислоту тем же путем, как и из альдегида получена молочная кислота. Вероятно каждый из жирных альдегидов и кетонов $C^nH^{2n}O$ может образовать соответствующую кислоту $C^{n+1}H^{2n+2}O^3$. А как альдегиды и кетоны жирных кислот изомерны между собою, то можно предполагать существование многих изомерных кислот описываемого порядка. Эти кислоты при тождестве формул и общих реакций должны быть все-таки различны между собою. При разложении кислоты $C^nH_{2n}O^3$ должен выделяться тот альдегид или кетон, из которого она произошла, т. е. $C^{n-1}H^{2n-2}O$, судя по тому, что молочная кислота дает уксусный альдегид и ацетоновая кислота $C^4H^8O^3$, образованная из ацетона C^3H^6O, выделяет ацетон. Очень возможно, что одни из известных нам кислот порядка $C^nH^{2n}O^3$ относятся к альдегидам жирных кислот (как обыкновенная молочная).

а другие (как ацетоновая) относятся к кетонам, и может быть различие двух видов молочной кислоты основано на различии кетоновых и алдегидных кислот порядка $C^nH^{2n}O^3$.[1] В других порядках кислот, аналогических с кислотами гликолевого порядка, должны быть подобные же различные *изомерные* члены, один пример которым мы уже указали, говоря об оксибензойной и салициловой кислотах (§ 33). Заметим здесь, что при изучении кислот с 3 паями кислорода, как и всех вообще соединений, сходственных по характеру, понятие об общих *свойствах и реакциях целого ряда* можно получить только чрез отвлечение признаков, наблюденных над отдельными членами группы. Этим сравнительным путем весьма часто возможно уяснить и предсказать многие факты.

§ 40. Между кислотами с 2 паями кислорода мы видели несколько гомологических порядков более или менее аналогических между собою; то же самое замечаем и между кислотами с 3, 4 паями кислорода, между спиртами, алдегидами и др. соединениями. Так же точно за порядком кислот $C^nH^{2n}O^3$ следует порядок $C^nH^{2n-2}O^3$. Представителем их можно считать оксиолеиновую или *рицинолиновую кислоту* $C^{18}H^{34}O^3$. Она представляет большое сходство с олеиновою кислотою $C^{18}H^{34}O^2$, от которой отличается точно так же, как гликолевая от уксусной. Это сходство с олеиновою видно не только в физических свойствах рицинолиновой кислоты, но также и в том, что она, подобно олеиновой кислоте, под влиянием азотистой кислоты превращается в твердое видоизменение — рицинэлайдиновую кислоту. Существенное отличие рицинолиновой кислоты от олеиновой состоит в том, что первая не поглощает кислорода, как последняя. Аналогия рицинолиновой кислоты с гликолевыми кислотами видна не только потому, что она образует один ряд солей $C^{18}H^{33}MO^3$, но и из того, что она не перегоняется без разложения, а соли ее при накаливании дают алдегид, подобно тому, как из солей молочной получается уксусный алдегид. Судя по сложности рицинолиновой кислоты, можно уже предполагать, что реакция ее распадения должна быть довольно сложна, и действительно, получается не алдегид, содержащий C^{17}, а алдегид $C^7H^{14}O$ — именно энантол. При реакции образуется кроме того кислота из порядка щаве-

---

[1] К многочисленным изомерам кислот гликолевого порядка должно отнести также кислоты, получающиеся из гликолевых кислот чрез замену одного пая водорода радикалом спирта. Так этилоугольная $C(C^2H^5)HO^3$ и метилогликолевая $C^2H^3(CH^3)O^3$ кислоты изомерны молочной.

левой кислоты: $C^{10}H^{18}O^4$, а потому, по всей вероятности, реакция распадения состоит в следующем:

$$\underset{\text{Рицинолиновая кислота}}{C^{18}H^{34}O^5} + 2NaHO = \underset{\text{Себациновый натр}}{C^{10}H^{16}Na^2O^4} + \underset{\text{Энантол}}{C^7H^{14}O} + \underset{\text{Болотный газ}}{CH^4} + H^2.$$

Сочетание рицинолиновой кислоты с глицерином образует главную часть клещевинного (или касторового) масла, из которого извлекают рицинолиновую кислоту, как олеиновую из миндального масла, т. е. масло обмыливают, кипятя со щелоком, и получают раствор рицинолиновой соли. Ее выделяют, прибавляя соли. Рицинолиновые щелочи, подобно мылам жирных и олеиновых кислот, не растворимы в соленой воде. Всплывшую соль разлагают соляною кислотою. Полученную маслянистую смесь кислот смешивают с $^1/_3$ (по объему) спирта и охлаждают до —12°. Тогда твердые жирные кислоты выделяются в виде кристаллов. Остаток превращают в свинцовую соль, которая подобно олеиновому свинцу растворима в эфире. Такой эфировый раствор свинцовой соли разлагают соляною кислотою точно так же, как то описано было для олеиновой кислоты. Кислоту очищают еще в виде баритовой соли, из которой легко извлечь рицинолиновую кислоту, смешивая с соляною кислотою. Таким образом получается малоподвижная желтоватая жидкость, удельного веса 0.94. Она не имеет запаха, не растворима в воде, но растворяется в спирте и эфире, а при охлаждении кристаллизуется. Производные ее мало исследованы. Судя по аналогии с гликолевыми кислотами, рицинолиновая кислота должна при действии иодистого фосфора давать олеиновую кислоту.

К порядку $C^nH^{2n-2}O^3$ принадлежит также *пригорело-* (или *пиро-*) *виноградная кислота* $C^3H^4O^3$, способ получения которой будет указан в § 52.

К кислотам, аналогическим гликолевой, из порядка $C^nH^{2n-6}O^3$ известны, хотя и не вполне изучены, *пиромеконовая* $C^5H^4O^3$ и изомерная ей *пирослизевая* кислоты (см. §§ 55 и 56).

§ 41. Из кислот с 3 паями кислорода, соответствующих ароматическому ряду $C^nH^{2n-8}O^3$, известны по крайней мере три параллельных порядка:[1] одни суть гомологи салициловой кислоте, другие оксибензойной и третьи анисовой. Во всех этих кислотах замечаются не только состав, но и все другие главные признаки членов ароматического ряда: легкость кристаллизации, малая растворимость в воде, летучесть, способ-

[1] Двуатомные спирты или гликоли этого ряда не получены до сих пор.

ность к нитрированию и т. д. Все они при накаливании с известью или баритом распадаются на углекислоту и летучее вещество, содержащее кислород, например:

$$\underset{\text{Салицило-вая и окси-бензойная кислоты}}{C^7H^6O^3} + Ba^2O = Ba^2CO^3 + \underset{\text{Фенол}}{C^6H^6O};$$

$$\underset{\text{Анисовая кислота}}{C^8H^8O^3} + Ba^2O = Ba^2CO^3 + \underset{\text{Метил-фенол}}{C^7H^8O}.$$

Кислоты салициловая и оксибензойная (и их гомологи) столь же сходны между собою, как и салиловая кислота с бензойною (§ 33). Весьма вероятно, что они переходят друг в друга при некоторых реакциях. Наглядное различие обеих кислот основано на том, что водяной раствор салициловой кислоты, смешанный с раствором Fe^2Cl^3, дает жидкость, похожую на чернила, а оксибензойная кислота не производит этого явления. Обе изомерные кислоты относятся к бензойной кислоте, как гликолевая к уксусной, что видно из сравнения реакций, описанных в § 26 и в § 33. Подобно гликолевой кислоте, салициловая кислота есть несомненно двуатомная (т. е. дает два сочетания), хотя и имеет многие свойства одноосновных кислот (дает обыкновенно один ряд солей, летуча и т. д.). Анисовая кислота и ее гомологи во многом отличаются от салициловой кислоты и ее гомологов. Главное отличие состоит в том, что, судя по всему, что мы знаем до сих пор об анисовой кислоте, ее должно считать одноатомною, потому что неизвестно еще ни одного второго сочетания анисовой кислоты. История всех этих кислот представляет много интереса как потому, что с ними связана история весьма многих других органических соединений, так и по причине особенно замечательных примеров изомерности. А потому опишем эти кислоты с несколько бо́льшею полнотою.[1]

Оксибензойная кислота $C^7H^6O^3$ получена Герландом из нитробензойной кислоты (§ 33). Нитробензойную кислоту растворяют в крепком аммиаке и пропускают сернистоводо-

[1] К кислотам $C^nH^{2n-8}O^3$ принадлежит еще и формобензойная кислота $C^8H^8O^3$, которая, повидимому (§ 32), есть истинный аналог молочной кислоты. Формобензойная кислота получается при действии соляной кислоты на неочищенное масло горьких миндалей (содержащее CNH) и на амигдалин. В последнем случае реакция тождественна с первою, ибо амигдалин дает и C^7H^6O, и CNH, служащие для образования формобензойной кислоты. Мы не описываем ее, потому что ни она сама, ни ее гомологи достаточно не исследованы.

родный газ. Получается *оксибензаминовая*[1] $C^7H^7NO^2$ кислота, которая точно так же относится к оксибензойной кислоте, как гликоколь к гликолевой, а потому и превращается от действия азотистой кислоты в оксибензойную кислоту. Оксибензаминовая кислота действительно есть гликоколь ароматического ряда, потому что подобно ему есть тело кристаллическое, растворимое в кипящей воде, не перегоняется, при нагревании разлагается на углекислоту и летучее соединение аммиачного типа C^6H^7N. Оксибензаминовая кислота, как и гликоколь, прямо соединяется с кислотами и дает ряд солей состава $C^7H^6MNO^2$ и подобно гликоколю может давать кислоты, в которых пай водорода заменен остатком одноатомной кислоты. Одну из этих кислот — ацетоксибензаминовую — мы указали в § 38.

Оксибензаминовая кислота при продолжительном действии азотистой кислоты (в водяном растворе; § 33) превращается в оксибензойную кислоту, которая мало растворима в холодной воде, легче в горячей воде и в кипящем спирте. Для нее известны только соли состава $C^7H^5MO^3$, но весьма вероятно, что существуют и соли $C^7H^4M^2O^3$, судя по аналогии с молочной и салициловой кислотами. Каждая из ароматических кислот, без сомнения, имеет свою оксиаминовую и оксикислоту. Так, например, известны оксикуминаминовая $C^{10}H^{13}NO^2$ и оксикуминовая кислота $C^{10}H^{12}O^3$. Исследования Кагура показали аналогию всех этих соединений с гликоколем и гликолевою кислотою.

Салициловая кислота $C^7H^6O^3$ получена была Пириа в 1838 г. при окислении так называемой *салицилистой* или *спирейной кислоты*, которая есть не что иное, как *первый альдегид салициловой кислоты* $C^7H^6O^2$, изомерной бензойной кислоте.[2]

---

[1] Ее обыкновенно называют бензаминовою кислотою, но так как она относится к оксибензойной кислоте точно так, как аминовые кислоты ко всем двуосновным кислотам, то правильнее называть ее оксибензаминовою кислотою, точно так же как кислоту CH^3NO^2 называют карбаминовою кислотою.

[2] Весьма было бы важно для истории альдегидов узнать: может ли салициловая (и ей подобные) кислота образовать второй альдегид. Альдегид = кислоте — O. Но спрашивается, какой кислород отнимается от кислоты при переходе ее в альдегид? типический или радикальный? Если типический (т. е. из водного остатка), то салициловая кислота $C^7H^4O(HO)^2$ способна дать два альдегида: кислый $C^7H^5O(HO)$ и средний C^7H^6O; если отнимается радикальный кислород, то салициловая кислота способна образовать только один альдегид $C^7H^4(HO)^2$. Второй альдегид салициловой кислоты, если он существует, вероятно можно будет получить при нагревании салицилистого калия с муравьиным калием. Вероятно он будет сходен с салиретином или ему тождествен.

История этого алдегида имела большое значение для химии в конце 30-х годов.

Пагенштекер получил салициловый алдегид из эфирного масла цветов таволги (Spirala ulmaria). Пириа же приготовил его из салицина. Тогда это был один из первых примеров искусственного получения эфирного масла, найденного в растении, из других органических соединений. Салицин (о котором будет говорено в этом же параграфе), или просто водный экстракт ивовой коры, при действии окисляющих веществ дает салициловый алдегид $C^7H^6O^2$, который образует желтоватую жидкость, быстро краснеющую на воздухе. Запах ее и жгучий вкус напоминают бензойный алдегид, с которым салициловый алдегид разделяет и многие другие свойства. Это тем замечательнее, что салициловый алдегид изомерен бензойной кислоте и отличается от бензойного алдегида паем кислорода. Салициловый алдегид кипит при 178° (в парах), имеет удельный вес 1.17 при 12°, несколько растворим в воде, а со спиртом и эфиром смешивается во всех пропорциях. Подобно всем алдегидам он окисляется и от едкого кали (с отделением H^2) и на воздухе и дает салициловую кислоту. Он соединяется с кислыми сернистощелочными солями и, реагируя с аммиаком, дает *гидросалициламид* $C^{21}H^{18}N^2O^3$, совершенно точно так, как масло горьких миндалей образует гидробензамид. Салициловый алдегид легко подвергается замещениям и металептическим, и металлическим. Так от действия хлора и брома образуются $C^7H^5ClO^2$ (новый кристаллический изомер хлоробензойной кислоты § 33) и $C^7H^5BrO^2$, а от азотной кислоты превращается в нитросоединение $C^7H^5(NO^2)O^2$. Салициловый алдегид прямо соединяется с аммиаком, выделяет водород от действия калия и даже реагирует со многими окислами, образуя соли по формуле $C^7H^5MO^2$, которые окисляются на воздухе. *Салицин* $C^{13}H^{18}O^7$ есть горькое на вкус, кристаллическое, растворимое в воде и спирте (но не в эфире) вещество, находящееся в коре весьма многих видов ивы (Salix helix, fissa, amygdalina и др.) и в некоторых видах осины и тополя (Populus tremula, graeca и др.).[1]

Водяной экстракт такой коры смешивают с раствором основного уксусного свинца, чрез что оседают многие примеси. Процеженную жидкость кипятят с мелом, чтобы разложить избыток свинцовой соли и насытить уксусную кислоту. Про-

---

[1] Вместе с салицином в коре осины находится *популин*, который есть сочетание салицина с бензойною кислотою $C^{13}H^{18}O^7 + C^7H^6O^2 - H^2O = C^{20}H^{22}O^8$.

женный раствор при выпаривании выделяет нечистый салицин, который очищают, кристаллизуя из слабого спирта. Для получения салицина, можно прямо подвергать диализу (просачиванию) настой ивовой коры, потому что салицин как кристаллоид легко просачивается чрез перепонки. При нагревании с слабыми растворами кислот (HCl или H^2SO^4) салицин, подобно многим сочетанным соединениям, распадается. Судя по этому распадению, салицин есть сочетание салигенина с глюкозой или паточным сахаром:

$$\underset{\text{Салицин}}{C^{13}H^{18}O^7} + H^2O = \underset{\text{Глюкоза}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Салигенин}}{C^7H^8O^2}.$$

Салигенин $C^7H^8O^2$, судя по составу и по тому, что он при окислении дает салициловый альдегид и салициловую кислоту, можно считать спиртом, соответствующим салициловой кислоте, как гликоль $C^2H^6O^2$ соответствует гликолевой кислоте $C^2H^4O^3$; но салигенин, сколько то известно до сих пор, не вступает во многие из тех реакций, к каким способны спирты. Салигенин получается из салицина не только от нагревания с кислотами, но и от действия ферментов, например синаптаза (§ 32). Салигенин есть кристаллическое тело, растворимое в воде, спирте и эфире. Судя по тому, что салигенин не отклоняет плоскости поляризации, а салицин отклоняет ее влево (на 56°), должно полагать, что это свойство салицина зависит от присутствия в нем элементов глюкозы. Салигенин при нагревании плавится и отчасти улетучивается. От действия весьма многих веществ (кислот, пятихлористого фосфора и др.), салигенин выделяет воду, образуя *салиретин* C^7H^6O, который есть изомер масла горьких миндалей.

Предположение о том, что салигенин есть салициловый спирт, подтверждается тем, что при действии окисляющих веществ он дает салициловый альдегид, а при сплавлении с едким кали — салициловый калий:

$$C^7H^8O^2 + KHO = C^7H^5KO^2 + 2H^2.$$

В цветочных ножках Spirala ulmaria нашли салицин, что дает повод думать, что салициловый альдегид, находящийся в цветах этого растения, происходит чрез окисляющее действие воздуха на салицин.

Салицин, салигенин и салиретин могут служить представителями целого огромного класса органических соединений, отношение которых к другим более известным соединениям

еще мало уяснено известными до сих пор реакциями. Например кристаллический, летучий *орсин* $C^7H^8O^2 + H^2O$, получаемый при разложении сложных, органических кислот, входящих в состав многих лишаев (Rocella, Lecanora, Varioluria и др.), изомерен салицину и подобно ему по некоторым признакам принадлежит к спиртам, по другим же вовсе не сходен с ними.[1] Столь же неопределенный характер имеют два жидкие гомолога, полученные Глазивецом из гуайяковой смолы и креозота $C^7H^8O^2$ (кипит при 205°—210°) и $C^8H^{10}O^2$ (кипит при 219°). *Пирокатехин* $C^6H^6O^2$, полученный при сухой перегонке смолы *кино*, сока катеху и др., есть кристаллическое летучее вещество, сходное с предыдущими. *Гидрохинон* $C^6H^6O^2$, получающийся при сухой перегонке хинной кислоты (§ 53), весьма сходен с пирокатехином. Масло отрубей или *фурфурол* $C^5H^4O^2$, получающийся при окислении сахара и крахмала смесью перекиси марганца и серной кислоты и при перегонке дерева, муки, семян и проч. со слабою серною кислотою, есть бесцветная жидкость, кипящая около 165° и принадлежащая, судя по составу, к тому же классу соединений $C^nH^{2n-6}O^2$, к которому принадлежат и все вышеуказанные вещества, сходные уже тем, что на воздухе более или менее изменяются.

Число подобных соединений весьма велико и их невозможно описывать в кратком курсе, потому что их отношения к другим соединениям еще не уяснены. Что касается до фурфурола, то его должно, как полагал Жерар, считать алдегидом пригорелослизевой кислоты $C^5H^4O^3$, которая принадлежит к порядку $C^nH^{2n-6}O^3$ и получается при сухой перегонке слизевой кислоты (§ 56). Это мнение подтверждено Шваннертом и Шульцем, показавшими, что фурфурол, как алдегиды, дает кристаллическое соединение с $HNaSO^3$ и что при кипячении с окисью серебра он превращается в пригорелослизевую кислоту. Очень вероятно, что многие из соединений $C^nH^{2n-6}O^2$ суть истинные ароматические гликоли или их сочетания со спиртами, или, наконец, кетоны, или алдегиды многоосновных кислот.

§ 42. *Салициловая кислота* $C^7H^6O^3$ получается проще всего прямо из салицина, прибавляя его понемногу к сплавленному едкому кали. При этом образующийся салигенин переходит в салициловую кислоту. Для той же цели часто употребляют летучее гаультеровое масло (huile de Wintergreen),

[1] При действии воздуха и аммиака он дает орсеин — то красящее вещество, которое приготовляют из многих лишаев. Лакмус содержит, повидимому, подобные же вещества.

извлекаемое из цветов Gaulteria procumbens. Это масло есть метиловый эфир салициловой кислоты:

$$\underset{\text{Салициловая кислота}}{C^7H^6O(HO)^2};\quad \underset{\text{Соли ее}}{C^7H^6O(MO)(HO)};\quad \underset{\text{Второй вид солей}}{C^7H^6O(MO)^2};$$

$$\underset{\text{Гаультеровое масло}}{C^7H^6O(CH^3O)(HO)};\quad \underset{\text{Соли его}}{C^7H^6O(CH^3O)(MO)};$$

$$\underset{\text{Салицилобензойный метил}}{C^7H^6O(CH^3O)(C^7H^5OO)}.$$

Следовательно, гаультеровое масло есть сочетание салициловой кислоты с метиловым спиртом CH^4O, а потому с едким кали и разлагается, как все сочетанные соединения:

$$\underset{\text{Гаультеровое масло}}{C^7H^5(CH^3)O^3} + KHO = \underset{\text{Салициловый калий}}{C^7H^5KO^3} + \underset{\text{Метиловый спирт}}{CH^4O}.$$

Судя по тому, что это разложение происходит очень легко, должно думать, что это сочетание происходит на счет того водорода салициловой кислоты, который легко замещается металлами.

Салициловый алдегид при сплавлении с едким кали дает салициловый калий, как все алдегиды. Судя по тому, что салициловая кислота при накаливании разлагается на фенол (§ 67) и CO^2, должно было полагать, что из этих элементов можно и обратно получить салициловую кислоту. И действительно, Кольбе показал, что, пропуская углекислоту во время действия натрия на фенол, можно получить соль салициловой кислоты:[1]

$$\underset{\text{Фенол}}{2C^6H^6O} + Na^2 + 2CO^2 = \underset{\text{Салициловый натрий}}{2C^7H^5NaO^3} + H^2.$$

Это дало возможность получить из гомологов фенола гомологи салициловой кислоты. Так, например, из крезола C^7H^8O получена *крезотиновая* кислота $C^8H^8O^3$, которая плавится при 153°, а из тимола $C^{10}H^{14}O$ *тимотиновая кислота* $C^{11}H^{14}O^3$, которая плавится при 120°. Салициловая кислота получается

[1] Судя по этому способу получения, можно было бы считать салициловую кислоту — углефеноловою кислотою, т. е. углекислотою, в которой фенил замещает один пай водорода: $C(C^6H^5)HO^3$. Но этому мнению противоречат реакции салициловой кислоты, многим отличающиеся от реакций эфирных кислот. Притом Кольбе получил единовременно с салициловою кислотою кислоту, изомерную с ней и имеющую свойства истинной углефеноловой кислоты, подобные свойствам углевинной кислоты.

кроме того из бензойной кислоты, как было указано в § 33. Во всех этих случаях получается соль салициловой кислоты. Ее разлагают кислотою и осевшую салициловую кислоту, мало растворимую в воде, кристаллизуют из спиртового или эфирного растворов. Она выделяется в виде довольно больших призматических кристаллов, плавится при 156° и вскоре затем возгоняется. Подобно гликолевой и молочной кислотам, с которыми столь аналогична салициловая кислота, она дает обыкновенно один ряд солей, но Пириа показал, что образуются и соли состава $C^7H^4M^2O^3$. Так, смешивая кипящий крепкий раствор $C^7H^5BaO^3$ с крепким раствором едкого барита, получается соль $C^7H^4Ba^2O^3 + 2H^2O$. Впрочем двуатомность салициловой кислоты и ее гомологов видна из характера всех салициловых производных. Существование двух хлорангидридов (§ 33), свойство салициловых эфиров (подобно гаультеровому маслу) давать соли и новые кислоты (аналогические бензогликолевой кислоте), кислые свойства первого сочетания с аммиаком и множество других фактов говорят в пользу[1] того, что салициловая кислота есть двуатомная кислота, хотя обыкновенно и дает соли только одного вида. В этом отношении особенно важно то, что салициловая кислота имеет два ангидрида:

первый $C^{14}H^{10}O^5 = 2C^7H^6O^3 - H^2O$;

второй $C^7H^4O^2 = C^7H^6O^3 - H^2O$.

Смесь обоих получается при действии хлорокиси фосфора на салициловый натрий. Второй из ангидридов не растворим ни в воде, ни в спирте, ни в эфире и только от едкого кали превращается в соль салициловой кислоты.

Салициловая кислота легко дает продукты металепсии, например двухлоросалициловую кислоту $C^7H^4Cl^2O^3$, бромо- $C^7H^5BrO^3$, нитро- $C^7H^5(NO^2)O^3$ салициловые кислоты. *Нитросалициловая кислота* получается при действии дымящейся азотной кислоты на салициловую кислоту.[2]

Та же самая кислота (под названием индиговой кислоты) получается при действии азотной кислоты на индиго, которое,

[1] Сульфосалициловая кислота $C^7H^6SO^6$ (§ 27) есть двуосновная кислота, как и следует из того, что сама салициловая есть одноосновная кислота, хотя и двуатомная.

[2] Эти продукты металепсии должны образовать кислоту $C^7H^6O^4$, например при нагревании бромосалицилового калия с едким кали или при действии N^2O^3 на оксисалициламиновую кислоту $C^7H^7NO^3$, которую можно получить из нитросалициловой кислоты. Кислоты $C^7H^4Br^2O^3$ и $C^7H^4(NO^2)^2O^3$ должны давать кислоту $C^7H^6O^5 = C^7H^2O(HO)^4$. Это доказали опыты Кольбе (§ 51).

судя по всем его реакциям, принадлежит к ряду салициловой кислоты, потому что в окончательном продукте распадения индиго всегда получается или салициловая кислота, или ее производные, или производные фенола, который столь близок к салициловой кислоте, как мы то уже указали. Весьма вероятно, что производные индиго суть цианосалициловые сочетания:

$C^7H^5O^2Cl$ и KCN должен образовать KCl и $C^8H^5NO^2$.
1-й хлорангидрид салициловой кислоты

Последнее соединение по составу сходно с исатином, получающимся чрез окисление индиго. Все производные индиго получаются из *белого индиго* $C^{16}H^{12}N^2O^2$, которое находится в соках многих тропических растений из семейств орхидных и бобовых, а особенно принадлежащих роду Indigofera. Соки многих растений умеренных стран также содержат белое индиго, например Nerium tinctorium, Polygonum tinctorium, Isatis tinctoria. Все эти соки, оставаясь на воздухе, окисляются и дают общеизвестную синюю (кубовую) краску *индиго*, которая отличается от белого индиго только числом паев водорода:

$$\underset{\text{Белое индиго}}{C^{16}H^{12}N^2O^2} + O = 2\underset{\text{Синее индиго}}{C^8H^5NO} + H^2O.$$

Обратная реакция восстановления синего индиго в белое происходит от действия восстановляющих веществ (от брожения, от действия солей закиси железа, смешанных с известью, и т. д.) и употребляется каждый раз, когда хотят окрасить индиго (кубовою краскою). Синее индиго не растворимо ни в воде, ни в спирте или эфире, ни в маслах, ни в щелочах, ни в кислотах, а потому его нельзя прямо употреблять для окрашивания. Для того его сперва восстановляют в белое индиго, которое не растворимо в воде, но растворяется в спирте, эфире и в щелочных жидкостях. Ткань, предназначенную для окрашивания, погружают в такой раствор и вывешивают на воздух. Тогда белое индиго окисляется и превращается в синее. Синее индиго, по способу Фрицше, можно получить в виде кристаллов. Для этого синее индиго восстановляют спиртовым раствором патоки и едкого кали. Получается красноватый раствор, содержащий белое индиго и выделяющий на воздухе кристаллы синего индиго. Оно не изменяется на воздухе, при накаливании отчасти улетучивается и получается в виде кристаллов, но большею частью разлагается.

Окисляющие вещества превращают индиго сперва в исатин $C^7H^5NO^2$, кристаллическое вещество красного цвета. При сильном окислении индиго выделяет и часть углерода в виде углекислоты, чрез что образуется нитросалициловая кислота $C^7H^5(NO^2)O^3$ и пикриновая кислота $C^6H^3(NO^2)^3O$. При реакции индиго с едким кали образуются производные тех же рядов, заключающие C^7 и C^6. Фрицше получил при кипячении индиго с раствором едкого кали *соль антраниловой кислоты* $C^7H^7NO^2$, которая изомерна с оксибензаминовой кислотою и разделяет с нею многие свойства гликоколя. При действии N^2O^3 она дает салициловую кислоту. Антраниловая кислота мало растворима в воде, легко растворяется в спирте и эфире, плавится при 132°. При сухой перегонке она разлагается, как и оксибензаминовая кислота, на углекислоту и анилин C^6H^7N. Нагревая индиго с едким кали до 300°, получили из него прямо салициловую кислоту, а при нагревании со сплавленным едким кали образуется анилин. Итак при разрушении группы C^8, из индиго получаются или производные от салициловой кислоты C^7, или соединения, содержащие остаток C^6H^5 — фенил, которые получаются также и из соединений салициловой кислоты. Из многих производных индиго, содержащих C^8, еще ни одно не получено искусственным путем из других соединений.

Исатин, о котором выше говорено, подобно бензилу и многим другим органическим веществам, прямо соединяется с едким кали и дает *соль исатиновой кислоты* $C^8H^7NO^3$, которая в свободном состоянии опять легко разлагается, выделяя исатин. Исатин от действия восстановляющих веществ превращается в *исатид*, $C^{16}H^{12}N^2O^4$, который относится к исатину подобно тому, как белое индиго к синему.

Нитросалициловая кислота $C^7H^6(NO^2)O^3$, составляющая столь ясный переходный член между индиговыми и салициловыми производными, есть уже совершенно двуосновная кислота, т. е. легко образует два ряда солей $C^7H^4(NO^2)MO^3$ и $C^7H^3(NO^2)M^2O^3$. Особенно ясно двуосновною кислотою становится *двунитросалициловая кислота* $C^7H^4(NO^2)^2O^3$, которую получают при действии азотной кислоты на сок коры Populus balsamifera и nigra. Метиловый эфир этой кислоты $C^7(NO^2)^2(CH^3)H^3O^3$ получается при прибавлении гаультерового масла к смеси дымящейся азотной и серной кислот. Этот эфир после непродолжительного кипячения с едким кали при охлаждении выделяет мало растворимую калиеву соль $C^7(NO^2)^2K^2H^2O^3$ в виде красивых кристаллов красного цвета. Ясная двуосновность обеих нитрокислот зависит, конечно,

от присутствия радикала NO^2 азотной кислоты. Замещая водород радикала салициловой кислоты, NO^2 превращает второй сочетательный водород ее в металлический.

Между гомологами салициловой кислоты более других исследована *флоретиновая кислота* $C^9H^{10}O^3$, полученная Глазивецом из *флоризина* (извлекаемого из коры яблонь, вишневых деревьев и т. п.) $C^{21}H^{24}O^{10}$, который подобно салицину распадается на глюкозу и *флоретин* $C^{15}H^{14}O^5$. Флоретин, в свою очередь, от едкого кали распадается на флороглюцин $C^6H^6O^3$ и флоретиновую кислоту. Таким образом флоретин есть первое сочетание флоретиновой кислоты, а флоризин второе сочетание. Флоретиновая кислота во всех отношениях гомологична с салициловой. Приведем несколько примеров. При нагревании смеси флоретиновой кислоты с баритом она разлагается, как салициловая, на CO^2 и гомолог фенола $C^8H^{10}O$. С пятихлористым фосфором флоретиновая кислота дает второй хлорангидрид $C^9H^8OCl^2$, как и салициловая кислота. С хлористым ацетилом обе кислоты реагируют одинаково — выделяется HCl и образуются уксуносалициловая и уксуснофлоретиновая кислоты. Флоретиновый этил, точно так же, как и салициловый метил (гаультеровое масло) с водным аммиаком реагируют подобно уксусному этилу (§ 22). Образуются амиды салициловый и флоретиновый: $C^7H^4O(HO)(NH^2)$ и $C^9H^8O(HO)(NH^2)$. Они отличаются от изомерных соединений, например от антраниловой и оксибензаминовой кислот $C^7H^4O(NH^2)(HO)$ тем, что при действии щелочей легко распадаются на аммиак и кислоту и не имеют ясных ни кислых, ни щелочных свойств, как все амиды. Потому различие антраниловой кислоты от салициламида можно полагать в том, что при образовании первой выделяется сочетательный водород, не замещаемый металлами, а при образовании салициламида выделяется именно металлический водород:

$$C^7H^6O^3 + NH^3 - H^2O = C^7H^7NO^2.$$

§ 43. Анисовая кислота и ее гомологи отличаются от оксибензойной и салициловой кислот и их гомологов особенно ясно тем, что в первых гораздо яснее выражена одноосновность, чем во вторых. Для анисовой кислоты известен только один ряд солей $C^8H^7MO^3$, только один хлорангидрид $C^8H^7O^2Cl$ (кипит при 262°), только один ангидрид $(C^8H^7O^2)^2O$ (плавится при 99°), только один род эфиров, именно средние эфиры. Одним словом, она вполне одноосновная кислота, что подтверждается и тем, что спирт, соответствующий ей, $C^8H^{10}O^2$ имеет

все свойства одноатомного спирта. Притом и хлоро-, и нитроанисовые кислоты дают только один ряд солей, а судя по примеру салициловой кислоты, должно думать, что если бы анисовая кислота заключала два пая сочетательного водорода, то второй пай сделался бы металлическим в нитрокислоте. Эти одноосновные свойства анисовой кислоты находятся в связи с тем, что анисовая кислота распадается на CO^2 и *анизол* $C^7H^8O = (C^6H^5)(CH^3)O$. Анизол не заключает сочетательного водорода, а по правилу, изложенному в § 27, тело, не заключающее сочетательного водорода, + ангидрид SO^3 или CO^2 дает одноосновную кислоту. В этом-то и есть разность анисовой кислоты от салициловой. Последняя = фенолу, заключающему 1 пай сочетательного (хотя трудно замещаемого металлами) водорода + CO^2; следовательно она должна заключать 2 пая сочетательного водорода. Анисовая кислота = анизолу, не имеющему сочетательного водорода, + CO^2; следовательно она должна быть не только одноосновною, но и должна содержать только 1 пай сочетательного водорода. Таким образом анисовая кислота не только по физическим свойствам и составу (как и салициловая кислота), но и по типическим реакциям близка к ароматическим кислотам, потому что подобно им должна принадлежать к истинным одноосновным кислотам. Судя по тому, что анисовая кислота дает метилофениловый эфир или анизол $(C^6H^5)(CH^3)O$, а салициловая кислота дает при тех же обстоятельствах фенол $(C^6H^5)HO$, можно полагать, что анисовая кислота есть метилосалициловая:

$$C^7H^5(CH^3)O^2 = C^7H^4O(CH^3O)(HO).$$

Но подобную же формулу имеет и гаультеровое масло, которое, судя по способу его получения и по всем его реакциям, должно считать именно салицилометиловою кислотою, в которой один пай сочетательного водорода замещен метилом.[1] Можно полагать, что различие обеих кислот состоит в том, что гаультеровое масло $C^7H^4O(HO)(CH^3O)$ получается чрез замещение в салициловой кислоте *металлического* или основного водорода метилом, а анисовая кислота $C^7H^4O(CH^3O)(HO)$ получается чрез замещение метилом водорода *сочетательного* (стр. 285), т. е. того водорода описываемых кислот, который

[1] Неизвестно, полное ли тождество существует между тем анизолом, который получается из анисовой кислоты, и тем, который получили из гаультерового масла, и тем, наконец, который должен получиться при действии иодистого метила на C^6H^5NaO?

имеет сходство с сочетательным водородом спиртов. При замещении сочетательного водорода спиртов метилом получаются соединения, не разлагаемые щелочами на взятый спирт и метиловый спирт, и потому и анисовая кислота не разлагается едким кали на метиловый спирт и салициловую кислоту. Если наше предположение о составе анисовой кислоты справедливо, то ее должно получить из салициловой кислоты (или из ее изомера) как метилогликолевая кислота получается из гликолевой кислоты.

Все анисовые соединения получаются из летучего *анисового масла* и многих его изомеров $C^{10}H^{12}O$. Семена аниса (Pimpinella Anisum), эстрагона (Artemisia Dracunculus), укропа (Foeniculum vulgare) и многих с ними сходных заключают летучее эфирное масло, способное при окислении давать анисовый алдегид. Разные виды этого масла представляют некоторые оттенки различия и легко дают изомерные видоизменения. Так анисовое масло кипит при 222°, плавится при + 18°; эстрагоновое масло есть жидкость, кипящая при 206°. Судя по тому, что анисовое масло не образует прямых сочетаний и не окисляется прямо, а при окислении всегда распадается, можно полагать, что оно есть сочетанное соединение, подобное кетонам.

При действии азотной кислоты на анисовое масло и его изомеры получается смесь анисовой кислоты с *анисовым алдегидом*, $C^8H^8O^2$. При этом образуется сверх того щавелевая кислота:

$$\underset{\text{Анисовое масло}}{C^{10}H^{12}O} + 3O^2 = \underset{\text{Анисовый алдегид}}{C^8H^8O^2} + H^2O + \underset{\text{Щавелевая кислота}}{C^2H^2O^4}.$$

Промывая маслянистую жидкость, оседающую после реакции, слабым раствором едкого кали, отделим кислоты от алдегида. Анисовый алдегид кипит около 254°, имеет ароматический запах, а по реакциям совершенно сходен с бензойным алдегидом. Так, например, со спиртовым раствором едкого кали он распадается на анисовый спирт и анисовую кислоту, с водяным аммиаком дает гидроанисамид.

При сильном окислении (например от двухромистого калия и серной кислоты, от крепкой азотной) анисовое масло прямо переходит в *анисовую* (драконовую) *кислоту* $C^8H^8O^3$ (изомер окситолуиновой и крезотиновой кислотам). Если для окисления употребляют азотную кислоту, то обыкновенно получается примесь нитроанисовой кислоты, которую (§ 33), впрочем, легко восстановить в анисовую кислоту. Анисовая кислота, почти нерастворимая в холодной воде, легче рас-

творяется в кипящей воде, в спирте и эфире и из растворов выделяется в виде бесцветных, блестящих кристаллов. Плавится при 175°, перегоняется без изменения. Хлор, бром, азотная кислота, реагируя на анисовую кислоту, дают продукты металепсии.

Нитроанисовая кислота $C^8H^7(NO^2)O^3$ по общему способу (§ 6) превращена Зининым в оксианисаминовую кислоту $C^8H^9NO^3$, которая, по Грису, реагирует с азотистою кислотою так, как оксибензаминовая (§ 33), а судя по этому, должно полагать, что в водяном растворе она от действия N^2O^3 перейдет в оксианисовую кислоту $C^8H^8O^4 = C^8H^6O^2(HO)^2$.

Анисовая кислота, так же как и бензойная, салициловая и их гомологи, принятая внутрь, выделяется мочею в виде сочетания с гликоколем, сходным с гиппуровою кислотою. Так салициловая кислота дает салицилуровую кислоту $C^2H^1(C^7H^5O^2)NO^2$, анисовая — анизуровую кислоту $C^2H^4(C^8H^7O^2)NO^2$.

Анисовая кислота, исследованная Кагуром и Лораном, дает свой следующий гомолог — гомоанисовую кислоту $C^9H^{10}O^3$ следующим путем, как показал Каницаро. Анисовый альдегид превращается в анисовый спирт $C^8H^{10}O^2$, который дает сочетание с цианистым водородом C^8H^9OCN, т. е. гомоанисовый нитрил, а он по общему свойству нитрилов (§§ 18 и 25) при кипячении с едким кали дает гомоанисовую кислоту:

$$C^8H^9OCN + KHO + H^2O = C^9H^9KO^3 + NH^3.$$

Из этого мы видим, что общие реакции данного рода соединений повторяются в самых отдаленных друг от друга рядах, что и дает возможность итти строгим путем в исследовании органических соединений.

§ 44. Таким образом кислоты $C^nH^{2n-8}O^3$, соответствующие ароматическим кислотам, представляют три параллельных порядка: оксиароматические кислоты (например оксибензойная, оксикуминовая), салициловые кислоты (например крезотиновая, флоретиновая) и анисовые кислоты. Последние должно рассматривать как производные первых. Кислотам коричного порядка (§ 34) соответствует из кислот с 3 паями кислорода *кумаровая кислота* $C^9H^8O^3$, представитель порядка $C^nH^{2n-10}O^3$. Кумаровая кислота относится к салициловой кислоте точно так же, как коричная кислота[1] относится к бензойной:

---

[1] Коричная кислота при тех условиях, при которых бензойная переходит в $C^7H^6O^3$, должна образовать кумаровую или ее изомер. Для того могут служить или нитро- или хлорокоричные кислоты.

$C^7H^6O^2 = C^7H^5O(HO)$; $C^7H^6O^3 = C^7H^4O(HO)^2$;
Бензойная кислота — Салициловая кислота

$C^9H^8O^2 = C^9H^7O(HO)$; $C^9H^8O^3 = C^9H^6O(HO)^2$.
Коричная кислота — Кумаровая кислота

Действительно, при сплавлении кумаровой кислоты с едким кали выделяется водород, и образуется салициловая кислота, точно так же, как из коричной кислоты происходит бензойная.

Кумаровая кислота плавится при 190°, при дальнейшем нагревании разлагается. Она мало исследована. Известны соли только $C^9H^7MO^3$. Кумаровая кислота получается при нагревании *кумарина* $C^9H^6O^2$ с крепким раствором едкого кали; причем кумарин, наподобие бензила, глиоксаля и исатина, прямо соединяется с едким кали и дает соль кумаровой кислоты, которая = кумарину + H^2O, а потому кумарин образует нечто вроде ангидрида кумаровой кислоты.

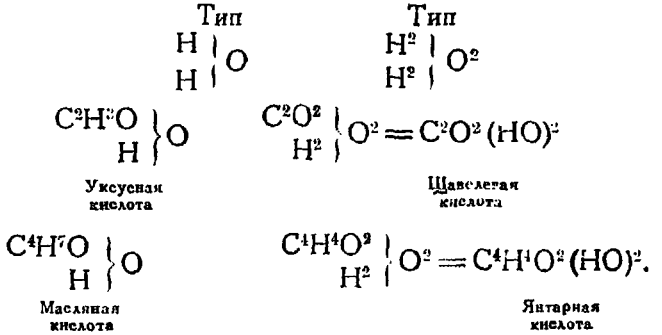
Кумарин открыт Гюибуром и найден впоследствии в весьма многих ароматических растениях: в цветах донника (Melilotus officinalis), в пахучке (Asperula odorata), в золотом колоске (Anthoxanthum odoratum), в некоторых орхидных, а особенно в так называемых бобах тонка (семена Dipterix odorata). Все эти растения имеют особый запах, свойственный свежему сену, что зависит от присутствия слаболетучего кумарина. Его извлекают из растений или спиртом или кипящею водою и очищают кристаллизациею или возгонкою. Кумарин плавится при 50°, кипит при 270°, не изменяется от слабых кислот и слабых щелочей, хотя последние и растворяют его. Крепкая азотная превращает его в нитрокумарин $C^9H^5(NO^2)O^2$.

Гомологи, равно как и подробная история кумарина и кумаровой кислоты, не известны.

Пятая глава

Двуосновные кислоты с 4 паями кислорода и их производные

§ 45. Точно так, как в кислотах с 2 паями кислорода, аналогических уксусной, яснее всего выражается характер одноосновных и одноатомных кислот, так точно в кислотах с 4 паями кислорода, аналогических щавелевой кислоте, яснее всего выражается двуосновность единовременно с двуатомностью. Если типическая формула первых производится из простого типа воды, то типическая формула вторых из удвоенного типа:



Эти типические формулы показывают, что в одноосновных кислотах радикал содержит 1 пай, а в двуосновных 2 пая кислорода. Чтобы видеть общие свойства этих кислот, опишем щавелевую кислоту и ее гомологи, а потом для примера опишем производные янтарной кислоты, потому что они известны более других. Зная законы гомологии, легко уже будет определить и свойства, и реакции других гомологов.

Кислоты (двуосновные) порядка $C^nH^{2n-2}O^4$ до сих пор не известны.[1] Из кислот $C^nH^{2n-2}O^4$ первый член образует *щавелевая кислота* $C^2H^2O^4$. В 1784 г. Шееле показал тождество кислот, получаемых из щавелевой соли $C^2KHO^4 + H^2O$ и при окислении сахара азотною кислотою, и тем прочно установил существование этого вида органических кислот. Двуосновность этой кислоты, признанная только при развитии частичной или унитарной химии, доказывается всеми ее производными. Она дает два рода солей: C^2HMO^4 и $C^2M^2O^4$, два эфира, два сочетания с аммиаком. И первый эфир, например $C^2H(C^2H^5)O^4$, и первое сочетание с аммиаком, $C^2H^3NO^3 = C^2H^2O^4 + NH^3 - H^2O$, суть кислоты, потому что при образовании их выделяется один пай металлического водорода щавелевой кислоты, а она заключает два таких пая. Второй эфир и второй амид не суть уже кислоты. Второй эфир $C^2(C^2H^5)^2O^4$ есть тело летучее, и потому его двуобъемную формулу легко было определить по плотности пара. Опыты показали, что она равна 5.1, что согласно с вышенаписанною формулою (смотри предисловие). Сама же щавелевая кислота, как все почти двуосновные кислоты, при перегонке разлагается, а потому плотность пара ее нельзя было определить.

Соли щавелевой кислоты находятся в соках многих растений. Известковая соль $C^2Ca^2O^4 + 2H^2O$ очень часто входит в состав растений, живущих на известковой почве, и иногда в них кристаллизуется. Минеральные кислоты выделяют щавелевую кислоту из этих солей.

Щавелевая кислота образует самый обыкновенный продукт окисления многих органических веществ. Обыкновенно получают щавелевую кислоту, окисляя 1 часть сахара 8 частями азотной кислоты (удельный вес 1.38). Смесь подогревают, пока отделяются бурые пары азотистых окислов. При выпаривании жидкости, щавелевая кислота выделяется в виде кристаллов $C^2H^2O^4 + 2H^2O$. Ту же кислоту получают, обрабатывая едким кали древесные опилки, муку и т. п. вещества, содержащие клетчатку. Для того в крепкий раствор едкого кали, нагретый до 180°, бросают древесные опилки и смесь нагревают часа четыре не выше 250°. Потом ее разводят водою и щавелевую кислоту осаждают в виде известковой соли.

Гликоль $C^2H^6O^2$ при действии сильных окисляющих веществ превращается в щавелевую кислоту, что совершенно

[1] Судя по тому понятию о пределе органических соединений, которое развито в главе 8-й, эти кислоты и не могут существовать.

тождественно переходу обыкновенного спирта в уксусную кислоту, с тою только разностью, что здесь вследствие двуатомности гликоля выделяются $2H^2$ и вступает O^2, а в обыкновенных одноатомных спиртах H^2 заменяется O.

Безводная щавелевая кислота $C^2H^2O^4$ может быть получена при осторожном нагревании обыкновенной кристаллической кислоты. При 98° кислота $C^2H^2O^4 + 2H^2O$ плавится в своей кристаллизационной воде и теряет часть ее. При 110° малая часть кислоты возгоняется, вероятно распадаясь на ангидрид и воду, которые впоследствии вновь соединяются. При этом, впрочем, всегда вместе с водою перегоняется и муравьиная кислота, образующаяся из щавелевой с выделением CO^2. При 110° щавелевая кислота, нагретая под колоколом воздушного насоса, где помещена и серная кислота, отдает всю кристаллизационную воду. При дальнейшем нагревании щавелевая кислота распадается, образуя CO^2, CO, CH^2O^2 и H^2O. Окисляющие вещества, например хлористое золото, восстановляются щавелевою кислотою, которая при том превращается в углекислоту. Серная кислота и при слабом нагревании разлагает уже щавелевую кислоту. Хлорангидрид и ангидрид щавелевой кислоты не известны. Глиоксаль (§ 38) и глиоксалевую кислоту, по справедливости, можно считать алдегидами щавелевой кислоты:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C^2O^2 \\ H \end{matrix}\right\};\qquad \left.\begin{matrix} H \\ C^2O^2 \\ H \end{matrix}\right\}O;\qquad \left.\begin{matrix} H \\ C^2O^2 \\ H \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ O. \end{matrix}$$

Глиоксаль — Глиоксалевая кислота — Щавелевая кислота

Первые алдегиды двуосновных кислот действительно должны быть кислотами, как и глиоксалевая кислота; потому что первые алдегиды образуются чрез отнятие одного пая кислорода от двуосновной кислоты, а несомненно из всего предыдущего, что основность кислот имеет связь с количеством кислорода. Глиоксаль, как все алдегиды, легко окисляется и при этом переходит сперва в глиоксалевую кислоту, а потом в щавелевую. Глиоксалевая кислота, подобно многим алдегидам, при кипячении с едким кали распадается на два соединения:

$$\underset{\text{Бензойный алдегид}}{2C^7H^6O} + H^2O = \underset{\text{Бензойная кислота}}{C^7H^6O^2} + \underset{\text{Бензойный спирт}}{C^7H^8O};$$

$$\underset{\text{Глиоксалевая кислота}}{2C^2H^2O^3} + H^2O = \underset{\text{Щавелевая кислота}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Гликолевая кислота}}{C^2H^4O^3}.$$

Следовательно, в обоих случаях реакции совершенно параллельны — все различие продуктов обеих реакций зависит от природы взятых соединений. Средний бензойный альдегид (одноатомный) C^7H^6O дает средний же (одноатомный) спирт $C^7H^7(HO)$ и одноосновную (и одноатомную) кислоту $C^7H^5O(HO)$; а кислый одноосновный (двуатомный) альдегид $C^2HO^2(HO)$ дает одноосновную (двуатомную) кислоту $C^2H^2O(HO)^2$ и двуосновную (двуатомную) щавелевую кислоту $C^2O^2(HO)^2$. При окислении гликоксалевой кислоты образуется щавелевая кислота. Потому щавелевая кислота при действии восстановляющих веществ должна сперва образовать гликоксалевую кислоту, а потом гликоксаль (или гликолевую кислоту; § 38).

Щавелевая кислота дает, кроме кислых C^2HMO^4 и средних солей $C^2M^2O^4$, еще соли, имеющие состав $C^2HMO^4 + C^2H^2O^4$. Последние соли сходны с солями, образуемыми уксусною кислотою и имеющими состав $C^2H^3MO^2 + C^2H^4O^2$. Для обеих кислот такие соли существуют только для щелочных металлов. Все соли щавелевой кислоты, исключая щелочных, почти не растворимы в воде, но растворяются в слабых минеральных кислотах. Особенно замечательна в этом отношении известковая соль, которая не растворима ни в уксусной кислоте, ни в аммиачных солях, ни в щелочных жидкостях. Медная соль не растворима ни в щавелевой, ни в слабых минеральных кислотах, но как все медные соли легко растворяется в аммиаке. Она имеет состав $2(C^2Cu^2O^4) + H^2O$. Серебряная соль щавелевой кислоты $C^2Ag^2O^4$ также почти не растворима. Соли щавелевой кислоты при накаливании выделяют или только окись углерода, например $C^2Na^2O^4 = Na^2CO^3 + CO$, или только углекислоту, например $C^2Ag^2O^4 = Ag^2 + 2CO^2$, или смесь обоих газов, например $C^2Pb^2O^4 = Pb^2O + CO + CO^2$. К первому роду солей относятся соли металлов, образующих постоянные окислы и трудно разлагаемые соли углекислоты; ко второму роду солей относятся те, которых металлические окислы легко восстановляются; к третьему соли тех металлов, которых окислы довольно постоянны, а углекислые соли легко разлагаются. Некоторые из солей второго рода при нагревании разлагаются со взрывом, например соль окиси ртути и серебряная соль. Щавелевая кислота, как двуосновная, дает два сочетания с аммиаком.

$$\underset{\text{Кислая}}{C^2H^2O^4} + NH^3 - H^2O = \underset{\text{Оксаминовая соль}}{C^2H^3NO^3} = C^2O^2(NH^2)(HO);$$
аммиачная соль

$$\underset{\text{Средняя аммиачная соль}}{C^2H^2O^4} + 2NH^3 - 2H^2O = \underset{\text{Оксамид}}{C^2H^4N^2O^2} = C^2O^2(NH^2)^2.$$

Из них могут образоваться нитрилы и некоторые другие продукты:

$$\underset{\text{Оксаминовая кислота}}{C^2H^3NO^3} - H^2O = \underset{\text{Оксамид, или первый нитрил}}{C^2HNO^2}.$$

$$\underset{\text{Оксамид}}{C^2H^4N^2O^2} - 2H^2O = \underset{\text{Циан или второй нитрил}}{C^2N^2} \text{ и др.}$$

Оксамид не известен, но второй нитрил хорошо известен под именем циана. Амид щавелевой кислоты *оксамид* $N^2(C^2O^2)H^4$ был открыт в 1817 г. Баугофом. Дюма изучил его и тем положил начало для всех последующих исследований над амидами. Вскоре затем Балар описал первую аминовую кислоту, а именно оксаминовую, а Лоран, Малагути, Леблан, Жерар, Кольбе и многие другие описали уже весьма многие амиды кислот. Их отношение к другим соединениям и их типические реакции изучены и указаны по преимуществу Жераром. Оксамид получается не только при накаливании аммиачной соли, но и при смешении щавелевого этила с аммиаком:

$$\underset{\text{Щавелевый этил}}{(C^2O^2)(C^2H^5)^2O^2} + 2NH^3 = \underset{\text{Оксамид}}{N^2(C^2O^2)H^4} + 2\underset{\text{Спирт}}{(C^2H^5)HO}.$$

Следовательно, он образуется точно так, как и амиды одноатомных кислот (§ 22). Оксамид есть белый непахучий порошок, нерастворимый ни в воде (холодной), ни в спирте, ни в эфире. При нагревании некоторая часть его возгоняется, а бо́льшая часть разлагается. Эти разложения видны из следующих уравнений:

$$N^2C^2O^2H^4 = C^2N^2 + 2H^2O.$$
$$C^2O^2N^2H^4 + Hg^2O = N^2COH^4 + CO^2 + Hg^2.$$

Обе эти реакции показывают переход от щавелевой кислоты к углекислоте и ее производным. Первая реакция идет особенно легко при нагревании оксамида с фосфорным ангидридом и показывает, что циан есть нитрил щавелевой кислоты. Образование (вторая реакция) мочевины (карбамиды) из оксамида совершенно параллельно тому, что сама щавелевая кислота легко переходит в углекислоту. Известно также, что оксамид при накаливании дает и синильную кислоту (муравьиный нитрил), что согласно с тем, что сама щавелевая кислота переходит в муравьиную. Итак три низшие кислоты трех порядков с O^2, O^3 и O^4, т. е. муравьиная, угольная и щавелевая, тесно связаны между собою не только прямыми пере-

ходами одни в другую, но и своими производными. Так называемый циановый ряд представляет аммиачные производные этих трех кислот.

Оксаминовая кислота $C^2NH^3O^3$ получается в смеси с оксамидом при накаливании кислой аммиачной соли щавелевой кислоты и отделяется от него водою, в которой растворима. Она есть одноосновная кислота, что можно узнать и из способа ее образования:

$$C^2H^2O^4 + NH^3 - H^2O = C^2NH^3O^3.$$

Пай воды, выделившийся при ее образовании, содержит 1 пай водорода от кислоты и 1 пай водорода от аммиака. А как в щавелевой кислоте 2 пая металлического водорода, то значит в продукте остался еще 1 пай такого же водорода. Так как в аммиаке 3 пая сочетательного водорода (хотя и трудно замещаемого металлами) — значит, в оксаминовой кислоте есть еще 2 пая аммиачного (сочетательного) водорода. Итак из 3 паев водорода оксаминовой кислоты есть 1 пай металлический, оттого она дает соли и эфиры состава $C^2NH^2RO^3$. Другие 2 пая суть аммиачные. На счет их могут образоваться продукты замещения, имеющие вновь кислые свойства. Оба рода продуктов замещения могут быть метамерны, что особенно ясно при замещении радикалами спиртов:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\C^2H^5\end{matrix}\right\}N$
$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\H\end{matrix}\right\}O;$	$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O;$	$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\H\end{matrix}\right\}O.$
Оксаминовая кислота	Оксаминовый этил, или оксаметан	Этилооксаминовая кислота [1]

Оксаметан происходит при действии сухого аммиака на щавелевый этил:

$$\underset{\text{Щавелевый этил}}{C^6H^{10}O^4} + NH^3 = \underset{\text{Оксаметан}}{C^4H^7NO^2} + \underset{\text{Спирт}}{C^2H^6O}.$$

---

[1] Мы нарочно в этом описании щавелевой кислоты и ее производных приводим и просто эмпирические формулы, как $C^2NH^3O^3$, и формулы по теории пределов, например $C^2O^2(HO)^2$ или $C^2O^2(NH^2)(HO)$, и формулы типические (как вышенаписанные), чтобы дать пример перехода от одного рода формул к другим.

Он есть продукт замещения металлического водорода оксаминовой кислоты — этилом. Этилоксаминовая кислота есть первое сочетание этиламина (§ 91) со щавелевой кислотою:

$$C^2H^2O^4 + N(C^2H^5)H^2 - H^2O = C^4H^7NO^3.$$

Она есть продукт замещения металлического водорода оксаминовой кислоты этилом, а потому и имеет свойства кислоты. Подобные рассуждения применимы к большинству реакций, происходящих с органическими соединениями. Они могут уяснить многие из свойств продуктов этих реакций. Оксаминовая кислота получается также при сплавлении средней аммиачной соли $C^2(NH^4)^2O^4$.

Нитрил щавелевой кислоты или *циан* (синерод) C^2N^2 происходит таким путем:

$$C^2H^2O^4 + 2NH^3 - 4H^2O = C^2N^2.$$

Следовательно, ни он, ни его гомологи не содержат ни металлического водорода кислоты, ни сочетательного водорода аммиака. Циан получают обыкновенно при нагревании цианистой ртути:

$$Hg^2(CN)^2 = Hg^2 + C^2N^2.$$

При нагревании оксамида с фосфорным ангидридом также происходит циан. При нагревании циана с калием образуется циановый калий, а при продолжительном действии воды циан дает, между прочим,[1] щавелевую кислоту и аммиак, т. е. обратно дает те продукты, из которых происходит. Водяной раствор циана в смеси с алдегидом дает оксамид, причем алдегид повидимому не изменяется. Циан есть бесцветный пахучий газ, горящий пурпурово-фиолетовым пламенем. При —30° и при давлении в 2.7 атмосферы при 0° он превращается в жидкость, которая при охлаждении кристаллизуется и плавится при —34°.

Циан, подобно многим нитрилам, способен вступать в прямые соединения. Так с сернистым водородом он дает кристаллы $C^2N^2H^2S$ и $C^2N^2{2}H^2S$, которые называют флавеановою и рубеановою кислотами. Второе соединение можно рассматривать как оксамид, в котором кислород замещен серою, доказательством чего может служить и то, что $C^2N^2{2}H^2S$ при кипячении со щелочами дает щавелевую кислоту.

[1] При этом образуются кроме того синильная кислота, углекислота, мочевина и особое бурое вещество, которое по исследованию Пелуза содержит $C^2N^2H^4O^2$. Оно растворимо в щелочах и кислотах.

§ 46. Второй гомолог порядка $C^nH^{2n-2}O^4$ есть *малоновая кислота* $C^3H^4O^4$, полученная Дессеньем при действии хромистого калия на яблочную кислоту (§ 50). Она по реакциям и свойствам есть истинный гомолог щавелевой. Подобно тому, как щавелевая кислота при нагревании распадается на CO^2 и муравьиную кислоту, малоновая образует CO^2 и уксусную кислоту:

$$C^3H^4O^4 = CO^2 + C^2H^4O^2.$$

Таким образом все кислоты щавелевого порядка можно рассматривать как сульфожирные кислоты (§ 27), в которых серный ангидрид заменен ангидридом углекислоты. Подобно тому, как из жирной кислоты (одноосновной) и SO^3 происходит двуосновная (сульфокислота), так же точно из жирной кислоты и CO^2 происходит двуосновная кислота щавелевого порядка $C^mH^{2m}O^2 + CO^2 = C^mH^{2m-2}O^4$.

Третий гомолог этого порядка есть *янтарная кислота* $C^4H^6O^4$, изученная больше всех других кислот этого порядка. Ее в XVII столетии получили при перегонке янтаря. Впоследствии ее нашли в растениях и животных и получили при окислении жирных кислот, начиная с масляной:

$$C^4H^8O^2 + 3O = C^4H^6O^4 + H^2O.$$

При окислении высших жирных кислот и жиров получается целый ряд кислот этого порядка. Их отделяют дробною кристаллизациею (§ 17), а также и на основании различной степени растворимости в воде и эфире. Так янтарную кислоту можно извлечь на основании того, что она малорастворима в эфире и легче своих высших гомологов растворяется в воде. Янтарную кислоту обыкновенно получают при брожении яблочной кислоты, которая отличается от янтарной только одним паем кислорода и может быть получена из янтарной кислоты тем же путем, как из уксусной получена гликолевая. Янтарная кислота образуется также при спиртовом брожении сахара (около 5 частей из 1000 частей сахара). Синтетический способ получения янтарной кислоты состоит в образовании ее из этилена C^2H^4. Этот последний соединяется с Cl^2, Br^2 и J^2. Эти соединения, реагируя с цианистым калием, дают *нитрил янтарной кислоты* (гомолог циана), или цианистый этилен:

$$C^2H^4Br^2 + 2CNK = C^2H^4C^2N^2 + 2KBr.$$

Цианистый этилен, подобно цианистому этилу (§ 25), при кипячении с едким кали дает соль кислоты, которой он соответствует как нитрил:

$$\underset{\text{Цианистый этилен}}{C^2H^4C^2N^2} + 2KHO + 2H^2O = \underset{\text{Янтарный калий}}{C^4H^4K^2O^4} + 2NH^3.$$

Сравнивая эту реакцию с реакцией цианистого метила, видим, что там на 1 частицу нитрила реагирует 1 частица KHO и H^2O, а здесь 2 частицы. В этой реакции, как и во всех подобных ей, видно различие двуатомных и одноатомных соединений.[1]

Образование янтарной кислоты из цианистого этилена ясно показывает, что кислоты щавелевого порядка точно так же относятся к гликолям, как жирные кислоты к жирным спиртам:

$$\left.\begin{matrix} C^nH^{2n+1} \\ H \end{matrix}\right\} O \text{ образуют } \left.\begin{matrix} C^nH^{2n-1}O \\ H \end{matrix}\right\} O;$$

$$\left.\begin{matrix} C^nH^{2n} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 \quad , \quad \left.\begin{matrix} C^nH^{2n-4}O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Как жирные кислоты получаются из цианистых соединений радикалов жирных спиртов, так щавелевые кислоты — из цианистых соединений радикалов гликолей. Все различие состоит в атомности. Можно ожидать, что гликоли при окислении будут давать кислоты щавелевого порядка, как это видно для этиле-

[1] Янтарную кислоту обыкновенно получают из сока рябиновых ягод, содержащего яблочную кислоту. Его насыщают известью, выпаривают и, смешавши с теплою водою (около 40°) и старым сыром, оставляют до тех пор, пока отделяются газы. На 4 части сухой массы, содержащей яблочную известь $C^4H^4Ca^2O^5$, берут 12 частей воды и $^1/_3$ части сыра. При брожении происходит, кроме янтарной кислоты, уксусная, масляная и угольная кислоты:

$$\underset{\text{Яблочная кислота}}{3C^4H^6O^5} = \underset{\text{Янтарная кислота}}{2C^4H^6O^4} + \underset{\text{Уксусная кислота}}{C^2H^4O^2} + 2CO^2 + H^2O.$$

Полученную известковую соль всех этих кислот промывают, разлагают серною кислотою и полученную янтарную кислоту очищают кристаллизацией. Способ получения янтарной кислоты из винной $C^4H^6O^6$ и яблочной кислот, данный Шмитом и Дессенем, гораздо рациональнее и выгоднее этого. О нем будет сказано в конце параграфа. Винную кислоту растворяют в воде, насыщают иодистым водородом и нагревают до 120° часов восемь — получается иод и янтарная кислота. Еще проще делают это таким образом: в трубку кладут слой фосфора, потом слой винной кислоты и слой иода. Прибавляют немного воды, запаивают и нагревают в кипящей воде несколько дней. При этом винная кислота восстановляется в янтарную (и яблочную).

нового гликоля, дающего щавелевую кислоту, но до сих пор не удалось произвести этого окисления для всех гликолей. При окислении они дают кислоты гликолевого порядка. При дальнейшем же окислении происходит обыкновенно распадение групп, и образуется щавелевая кислота, которая есть общий продукт окисления органических веществ. Янтарная кислота легко кристаллизуется бесцветными призмами, плавится при 180°. Она менее растворима в воде, чем низшие гомологи, и более, чем высшие гомологи. Именно для ее растворения при 16° требуется 5 частей воды, а при 100° 2.2 части воды. Янтарная кислота растворима в спирте, но мало растворима в эфире. Многие ее производные можно определить из рациональной формулы:

$$C^4H^4O^2(HO)^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2,$$

по которой в янтарной кислоте принимается двуатомный радикал $C^4H^4O^2$ — сукцинил:

	Тип
ангидрид $(C^4H^4O^2)O$	H^2O;
хлористый сукцинил $(C^4H^4O^2)Cl^2$.	H^2Cl^2;
амид $N^2(C^4H^4O^2)H^4$	N^2H^6;
имид $N(C^4H^4O^2)H$	NH^3 и т. д.

Соли янтарной кислоты суть $C^4H^5MO^4$ и $C^4H^4M^2O^4$. Они мало растворимы в воде, исключая солей щелочных металлов.

Янтарный ангидрид, или окись сукцинила, $C^4H^4O^3$ получается при нагревании янтарной кислоты до 235°, при действии пятихлористого фосфора на избыток янтарной кислоты и при нагревании ее с фосфорным ангидридом. В этих случаях янтарная кислота *прямо распадается* на воду и ангидрид. Особенно замечательно действие пятихлористого фосфора:

$$C^4H^6O^4 + PCl^5 = C^4H^4O^3 + POCl^3 + 2HCl.$$

При подобной реакции одноосновные кислоты дают хлорангидрид, потому что не могут распадаться прямо на воду и ангидрид, что зависит от того, что они заключают только один пай сочетательного водорода, а пятихлористый фосфор выводит из гидратов только типический водород. При дальнейшем действии пятихлористого фосфора (на ангидрид) происходит и хлорангидрид:

$$C^4H^4O^3 + PCl^5 = C^4H^4O^2Cl^2 + POCl^3.$$

Этот хлорангидрид не дает с солями других кислот двойного или смешанного ангидрида. Если существуют соединения вида

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ R^2 \end{matrix}\right\} O^2,$$

где R″ есть двуатомный радикал двуосновной кислоты, то только тогда, когда R^2 есть или одноатомный радикал, или радикал спирта, или металл. Каждый же раз, когда хотят заместить R^2 радикалом кислоты, происходит распадение на R^2O и R″O.

Заметим еще здесь, что истинные органические двуатомные и двуосновные кислоты, примером которых может служить янтарная кислота и ее гомологи, не дают первого ангидрида $R''^2H^2O^3$ (см. предисловие), даже первые хлорангидриды таких кислот до сих пор не известны.[1]

Янтарный ангидрид есть тело твердое, летучее, мало растворимое в воде, более растворимое в спирте. При кипячении с водою, а особенно при нагревании со щелочами, ангидрид переходит в кислоту.

Янтарный хлорангидрид, или хлористый сукцинил, $C^4H^4O^2Cl^2$ получается в виде жидкости, кипящей около 190°, при действии избытка (2 пая PCl^5 на 1 пай кислоты) пятихлористого фосфора на янтарную кислоту или при действии его на янтарный ангидрид. Реакции его сходственны с реакциями других кислотных хлорангидридов (§§ 20 и 36). С водою он дает вновь янтарную кислоту, с аммиаком — амид, со спиртом — эфир и т. д.

Сукцинамид или янтарный амид $C^4H^8O^2N^2$ образуется из янтарного эфира при действии на него водного аммиака, как и все амиды. Мало растворим в холодной воде, в горячей гораздо более растворим. При нагревании плавится и разлагается на аммиак и *сукцинимид* $C^4H^5O^2N$, который получается при накаливании янтарноаммиачной соли и при действии NH^3 на янтарный ангидрид. Этот имид легко кристаллизуется (с паем кристаллической воды), растворим в воде и спирте, но не в эфире, плавится и без изменения перегоняется. В амиде и имиде нет уже водорода янтарной кислоты, но еще есть водород аммиака, который от присутствия кислотного радикала довольно легко замещается металлами. Так, смешивая раствор сукцинимида с небольшим количеством аммиака

[1] Первый хлорангидрид должен образоваться чрез соединение ангидрида $C^4H^4O^3$ с HCl и должен иметь свойства кислоты.

и с серебряною солью, Лоран и Жерар получили соединение $C^4H^4AgO^2N$, из которого вновь легко получается имид. При действии этого серебряного соединения на хлористый сукцинил получается *трисукцинамид* $N^2(C^4H^4O^2)^3$.

Сукцинаминовая кислота, или первое сочетание янтарной кислоты с аммиаком — не известна, но известны некоторые ее производные чрез замещение.

Ни первый $C^4H^6O^4$,[1] ни второй $C^4H^6O^2$ альдегиды янтарной кислоты, равно как и кетоны, ей соответствующие, не известны.

К характеристике кислот щавелевого порядка должно прибавить, на основании работ Рише, что они при накаливании с едким баритом разлагаются точно так, как жирные кислоты:

$$\underset{\text{Жирные кислоты}}{C^nH^{2n}O^2} + Ba^2O = C^{n-1}H^{2n} + CBa^2O^3;$$

или C^nH^{2n+2}

$$\underset{\text{Кислота щавелевого порядка}}{C^nH^{2n-2}O^4} + 2Ba^2O = C^{n-2}H^{2n-2} + 2CBa^2O^3.$$

или C^nH^{2n+2}

Так пробковая кислота $C^8H^{14}O^4$, гомолог янтарной, выделяет углеродистый водород C^6H^{14} (кипит при 75°), себациновая $C^{10}H^{18}O^4$ дает C^8H^{18} (кипит при 127°). Эти углеродистые водороды, хотя изомерны с теми, которые получаются из жирных кислот, но не тождественны с ними. Так энантиловая кислота $C^7H^{14}O^2$ с Ba^2O дает C^6H^{14}, но этот углеродистый водород не тождествен с тем, который получается из пробковой кислоты; потому что первый кипит при 58°, а последний при 75°. На основании гомологии должно полагать, что янтарная кислота дает при накаливании с баритом $C^2H^6 = C^4H^6O^4 - 2CO^2$.

Янтарная кислота прямо поглощает пары серного ангидрида и образует *сульфоянтарную кислоту* $C^4H^6SO^7$. Это есть трехосновная кислота, как о том должно заключить из общего правила, приведенного в § 27. Потому она дает соли состава $C^4H^3M^3SO^7$.

От действия азотной и хлористой кислот — янтарная не изменяется. С Cl, Br, J не дает прямо продуктов металепсии. Чтобы получить эти продукты, можно действовать хлором, иодом или бромом на хлорангидрид или на ангидрид. Эти производные, не заключая сочетательного водорода, легко подвергаются металепсии. Так Перкин и Дуппа (1860, апрель)

---

[1] Он должен быть аналогичен с молочною кислотою, а гомологичен с гликолевою.

получили хлористый двубромосукцинил ($C^4H^2Br^2O^2$)Cl^2, действуя бромом на хлористый сукцинил. Этот продукт превращается в *двубромоянтарную кислоту* $C^4H^4Br^2O^4$ от действия воды, как все хлорангидриды превращаются в гидраты. Кекуле получил (1860, август) ту же самую кислоту при простом нагревании в запаянной трубке до 180° смеси 12 частей янтарной кислоты, 33 части брома и 12 частей воды. Употребляя бо́льшее количество воды, получим *однобромоянтарную кислоту* $C^4H^5BrO^4$. Обе эти кислоты суть бесцветные кристаллические тела. Они суть двуосновные кислоты, как сама янтарная кислота. Соли их,[1] особенно серебряные, столь же легко и даже еще легче разлагаются, как соли хлороуксусной кислоты. Чрез это разложение из уксусной кислоты получили гликолевую, т. е. прибавили пай кислорода. Так и здесь, при действии окиси серебра на однобромоянтарную кислоту происходит яблочная кислота $C^4H^6O^5$, а при нагревании с водою серебряной соли двубромоянтарной кислоты $C^4H^2Br^2Ag^2O^4$ образуется 2AgBr и винная кислота $C^4H^6O^6$.

$$C^4H^5BrO^4 + KHO = KBr + C^4H^6O^5;$$

$$C^4H^2Br^2Ag^2O^4 + 2H^2O = 2AgBr + C^4H^6O^6.$$

Итак посредством продуктов металепсии возможно получить кислоты с бо́льшим количеством кислорода: из янтарной $C^4H^6O^4$ получаются — яблочная $C^4H^6O^5$ и винная $C^4H^6O^6$ точно так, как из уксусной гликолевая, а из бензойной оксифеновая и салициловая. Тождество этого отношения особенно ясно из того, что при действии иодистого водорода и иодистого фосфора, Шмит (1850, апрель) и Дессень (тогда же) получили из винной и яблочной кислот — янтарную, точно так же, как Лаутеман (1860, февраль) получил из молочной — пропионовую. Итак яблочная кислота есть оксиянтарная, а винная кислота есть оксияблочная, гликолевая есть оксиуксусная и т. д. Так как янтарную кислоту можно получить из неорганических элементов при посредстве цианистого этилена, то значит и яблочная, и винная кислоты — одни из наиболее сложных органических кислот — могут быть искусственно приготовлены из простых тел.

Производные янтарной и щавелевой кислот могут служить типом для других кислот того же порядка и для производных от аналогических двуосновных кислот.

Из этих кислот известны *липиновая кислота* $C^5H^8O^4$, *адипиновая* $C^6H^{10}O^4$, *пимелиновая* $C^7H^{12}O^4$, *пробковая* $C^8H^{14}O^4$

[1] В подобное же разложение должна вступать и нитроянтарная кислота.

и *лепаргиновая* $C^9H^{16}O^4$. Все эти кислоты щавелевого порядка получаются при продолжительном окислении жиров и жирных кислот азотною кислотою, вместе с янтарною и щавелевою кислотами, как показали исследования Лорана (1837), Арпе и Вюрца (1857). Их отделяют друг от друга дробною кристаллизациею. Пробковая кислота получается кроме того при окислении пробки, бумаги и других веществ азотною кислотою. *Себациновая кислота* $C^{10}H^{18}O^4$ возгоняется при сухой перегонке олеиновой кислоты и олеина (сочетание олеиновой кислоты с глицерином) и при нагревании рицинового масла (§ 40) с едким кали. Ее потому называют иногда пригорело-олеиновою (Brenz- oder pyro-oleinsäure). *Роцелловая кислота* $C^{17}H^{32}O^4$ получена из лишая Rocella tinctoria. Все эти кислоты, по составу — гомологи, что можно видеть и по свойствам:

	Температура плавления	В 100 частях воды при 18° растворяется кислоты
Янтарная кислота . . .	180°	25 частей
Липиновая „ . . .	151°	10.6
Адипиновая „ . . .	140°	1.7
Пимелиновая „ . . .	130°	2.7
Пробковая „ . . .	124°	1.04
Лепаргиновая „ . . .	118°	0.46
Себациновая „ . . .	127°	0.3 (около)
Роцелловая „ . . .	132°	—

Все они более или менее растворимы в спирте и эфире и легко дают ангидриды. Одна себациновая кислота при нагревании улетучивается, повидимому, без изменения. Весьма вероятно, что она распадается на ангидрид и воду, которые потом вновь соединяются.

§ 47. Переходя к кислотам, аналогическим с $C^nH^{2n-2}O^4$, должно заметить, что многие из них столь мало исследованы, что нельзя ручаться за то, что они суть истинные аналоги щавелевой кислоты. В этом убеждает нас кроме того возможность получить кислоты с 4 паями кислорода иным путем и с иными типическими свойствами, чем щавелевая кислота и ее гомологи. Лучшим доказательством этого может служить *глицериновая кислота*, полученная единовременно Дебусом и Соколовым в 1858 г. Она происходит при окислении глицерина равным по весу количеством азотной кислоты вместе со щавелевою и другими кислотами, от которых отделяется в виде известковой соли, растворимой в воде,

но нерастворимой в спирте. Соль эта имеет состав $C^3H^5CaO^4 + H^2O$. Разлагая раствор этой соли щавелевою кислотою, можно получить раствор свободной глицериновой кислоты, которая остается при выпаривании в виде густой сиропообразной массы. Образование глицериновой кислоты $C^3H^6O^4$ из глицерина $C^3H^8O^3$ совершенно сходно с образованием *пропионовой* кислоты $C^3H^6O^2$ из пропилового спирта C^3H^8O и молочной кислоты $C^3H^6O^3$ из пропиленового (спирта) гликоля $C^3H^8O^2$. Параллелизм увеличивается еще тем, что глицерин есть спирт, как и пропиловый и пропиленовый спирты. Во всех трех случаях из *спирта*, не *содержащего водорода*, *подобного* водороду кислот (т. е. способного легко замещаться металлами и давать соли), получается *одноосновная* кислота чрез выделение H^2 и чрез присоединение O:

$C^3H^6O^2 = C^3H^8O - H^2 + O$ пропионовая кислота;
$C^3H^6O^3 = C^3H^8O^2 - H^2 + O$ молочная кислота;
$C^3H^6O^4 = C^3H^8O^3 - H^2 + O$ глицериновая кислота.

Судя по различию спиртов: C^3H^8O, $C^3H^8O^2$ и $C^3H^8O^3$, должно предполагать такое же различие и в кислотах, от них происходящих. Если из одноатомного спирта C^3H^8O происходит одноатомная кислота $C^3H^6O^2$, а из двуатомного гликоля *происходит двуатомная кислота* $C^3H^6O^3$, то должно полагать, что из трехатомного глицерина $C^3H^8O^3$ происходит трехатомная кислота — глицериновая. Потому ее типическая формула есть:

$$\left.\begin{matrix} C^3H^5O \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3 = C^3H^5O(HO)^3.$$

Она есть одноосновная, хотя и трехатомная, точно так, как молочная, несмотря на то, что есть двуатомная, все-таки есть *одноосновная*. Сличая *многие кислоты*, *происходящие из спиртов*, должно полагать, что их атомность = атомности спирта, а основность = числу паев кислорода, вступивших на места H^2. Таким образом из спирта $C^nH^m(HO)^r$ происходят одноосновные кислоты $C^nH^{m-2}O(HO)^r$, двуосновные $C^nH^{m-4}O^2(HO)^r$ и т. д. Атомность всех этих кислот = атомности спирта = r. Это значит, что эти спирты и кислоты заключают r паев водорода, способного замещаться металлами и радикалами спиртов и кислот. Число же *чистометаллических паев водорода* и показывает их основность. Так из двуатомного спирта (гликоля) $C^4H^8(HO)^2$ можно произвести одноосновную $C^4H^6O(HO)^2$ и двуосновную

$C^4H^4O^2(HO)^2$ кислоты. К глицерину или трехатомному спирту $C^3H^8O^3 = C^3H^5(HO)^3$ должны быть отнесены: одноосновная кислота $C^3H^6O^4 = C^3H^5O(HO)^3$ и двуосновная $C^3H^4O^5 = C^3H^3O^2(HO)^3$ (не известна). Итак между кислотами с 4 пзями кислорода могут быть кислоты одноосновные и трехатомные — гомологи и аналоги глицериновой кислоты. Их никаким образом нельзя считать аналогами щавелевой кислоты.

Кислоты с 4 паями кислорода, конечно, могут происходить из одноосновных кислот с 3 пзями кислорода или прямым путем окисления (=кислота — H^2 + O) или тем косвенным путем окисления, каким из уксусной получена гликолевая, и из янтарной яблочная. Так как между кислотами с 3 паями кислорода мы видели многие кислоты разнообразного характера (глава 4-я), то значит и между кислотами с четырьмя паями кислорода должно быть подобное же различие. Должно только полагать, что кислоты, подобные гликолевой, дадут чрез прибавление пая кислорода оксикислоты $C^2H^4O^4$ и $C^3H^6O^4$, тоже одноосновные, хотя и трехатомные, а чрез выделение H^2 и замещение его O произойдут кислоты с высшей основностью, но той же атомности. Так из молочной кислоты этим путем должна происходить двуатомная и двуосновная малоновая кислота.

Для большинства же кислот с 4 паями кислорода мы не знаем способа их образования из спиртов или кислот с низшим содержанием кислорода, а потому не можем сделать заключения об их атомности. Притом многие из кислот с 4 паями кислорода исследованы недостаточно точно, чтобы решить тот же вопрос по их реакциям. Так об глицериновой кислоте известно только, что она одноосновная, заключение об ее трехатомности делается только по аналогии. Ее можно бы доказать, действуя на глицериновую кислоту хлорангидридами уксусной, бензойной и т. п. кислот. Должны произойти одноосновные кислоты состава

$$\left.\begin{matrix} C^3H^3O \\ R\,H\,H \end{matrix}\right\}O^3 \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix} C^3H^3O \\ R\,R\,H \end{matrix}\right\}O^3,$$

где R=ацетилу, бензоилу и т. д. При действии пятихлористого фосфора глицериновая кислота должна дать 1-й хлорангидрид $C^3H^5O^3Cl$, который с водою должен вновь дать глицериновую кислоту. Таких хлорангидридов должно существовать по крайней мере два: в одном Cl замещает тот водяной остаток (HO), в котором водород легко замещается металлами (этот хлорангидрид должен непосредственно реагировать с водою), а в другом Cl замещает тот водяной остаток, который остался

от спирта. 2-й хлорангидрид $C^3H^4O^2Cl^2$ должен с водою дать хлоромолочную кислоту $C^3H^5ClO^3$, откуда при действии амальгамы натрия должна получиться $C^3H^6O^3$ молочная кислота, а при кипячении с едким кали глицериновая кислота. 3-й хлорангидрид $C^3H^3OCl^3$ должен с водою дать одноосновную кислоту $C^3H^5Cl^2O^2$, которая при кипячении с едким кали должна дать вновь глицериновую кислоту, а при действии амальгамы калия пропионовую кислоту $C^3H^6O^2$. Эти и многие заключения можно сделать потому, что известен способ образования глицериновой кислоты. Если бы нам были известны подобные реакции для всех кислот с 4 паями кислорода, то мы бы могли сделать обратное заключение — из реакций узнать способ происхождения. Так из реакций яблочной и винной кислот можно было узнать способ их образования и судить об атомности, а следовательно и об их типической формуле, как о том будет сказано в следующей главе. Что же касается до справедливости того мнения, что глицериновая кислота $C^3H^3O(HO)^3$ есть трехатомная оксимолочная кислота, то это доказывается тем, что из глицериновой кислоты при сплавлении ее с едким кали получили молочную кислоту, а от действия иодистого фосфора успели превратить глицериновую кислоту в твердое вещество состава $C^3H^5JO^2$, изомерное с иодопропионовою кислотою. Но полный и чистый способ перехода от глицериновой кислоты к молочной и пропионовой кислотам еще неизвестен, хотя без сомнения и должен существовать.

Бельштейн указал реакцию перехода глицериновой кислоты в аллиловую. Это превращение происходит при тех условиях, при которых должно было ждать образования пропионовой кислоты, а именно из вышеупомянутой кислоты $C^3H^5JO^2$ не удалось получить $C^3H^6O^2$, т. е. заместить иод водородом, а только удалось выделить иодистый водород, что и дает аллиловую или акриловую кислоту $C^3H^4O^2$.

К одноосновным трехатомным кислотам (с 4 паями кислорода) относятся вератриновая $C^9H^{10}O^4$ и карбогидрохиноновая $C^7H^6O^4$. Они должны быть аналогичны с глицериновой.

Описывая некоторые из кислот с 4 паями кислорода, мы распределим их для удобства изложения в порядки, как то делали для кислот с 2 и 3 паями кислорода.

§ 48. Из кислот порядка $C^nH^{2n-4}O^4$, следующего за $C^nH^{2n-2}O^4$, более других исследованы *фумаровая* и *малеиновая* $C^4H^4O^4$, получающиеся из яблочной кислоты, и *цитраконовая* и *итаконовая* $C^5H^6O^4$ из лимонной кислоты. Они будут описаны

в следующей главе. К тому же порядку, судя по составу, относится *камфорная кислота* $C^{10}H^{16}O^4$, получающаяся при окислении истертой[1] камфоры крепкою азотною кислотою (на 1 часть камфоры 10 частей кислоты). Смесь нагревают в реторте и что перегоняется — вливают назад. Окисление идет медленно, как все почти реакции камфоры, одного из трудно реагирующих органических соединений. Когда окисление кончено, жидкость выпаривают, остаток насыщают поташом, раствор соли процеживают и разлагают кислотою. Осевшую камфорную кислоту очищают кристаллизациею из спиртового или эфирного растворов или из раствора в кипящей воде. Она плавится при 70°, а потом разлагается на воду и ангидрид $C^{10}H^{14}O^3$, кипящий при 270° и плавящийся при 217°. По всем свойствам и реакциям камфорная кислота сходна с янтарною, а потому ее считают истинною двуатомною и двуосновною кислотою. Реакция ее образования из камфоры $C^{10}H^{16}O$ состоит, повидимому, в простом окислении.

К порядку $C^nH^{2n-6}O^4$, судя по составу, принадлежит *медовая кислота* (?) $C^4H^2O^4$, извлеченная из медового камня (меллита), находимого в природе и содержащего глиноземную соль этой кислоты.

Нафталиновая, или *фталевая, кислота* $C^8H^6O^4$ есть представитель *порядка* $C^nH^{2n-10}O^4$. Судя по тому, что она есть истинно двуосновная кислота и при накаливании с окисью бария разлагается на $2CO^2$ и углеродистый водород (бензин C^6H^6), как и кислоты щавелевого порядка, должно полагать, что она есть истинный их аналог. Фталевая, или нафталиновая, кислота по составу относится к бензойной точно так, как щавелевая к муравьиной. Должно полагать, что при осторожном накаливании с небольшим количеством окиси бария фталевая кислота даст бензойную. Фталевая кислота получается при окислении азотною кислотою нафталина $C^{10}H^8$ или его соединения с хлором $C^{10}H^8Cl^2$. При этом образуется щавелевая кислота:

$$C^{10}H^8 + 4O^2 = C^8H^6O^4 + C^2H^2O^4.$$

Фталевая кислота мало растворима в воде, дает ангидрид, два рода солей, аминовую кислоту, имид, эфир — совершенно точно так же, как и янтарная кислота. Она как кислота ароматического ряда легко образует продукты металепсии при действии азотной кислоты. Нитронафталиновая кислота

[1] Для того чтобы истереть камфору, ее должно смочить спиртом.

$C^8H^5(NO^2)O^4$ при действии восстановляющих веществ должна дать оксифталаминовую кислоту $C^8H^5(NH^2)O^4$, которая при действии N^2O^3 в водяном растворе должна дать двуосновную трехатомную оксифталевую кислоту $C^8H^6O^5 = C^8H^3O^2(HO)^3$. Фталевая кислота, если бы исследовать ее продукты металепсии, дала бы кислоты многоатомные, сходные с яблочною и винною, но принадлежащие к ароматическому ряду.[1]

Гомолог фталевой — *инсолиновая* кислота $C^9H^8O^4$ получается при продолжительном кипячении куминового масла (§ 31) с хромовою кислотою.

---

[1] Фталевая кислота получается также из красильных веществ, происходящих из марены. Марена содержит в корнях своих бесцветное вещество (руберитриновую кислоту), которое, изменяясь на воздухе от брожения и от действия кислот, дает красящее вещество *ализарин* $C^{10}H^6O^3$, растворимое в крепкой серной кислоте. Ализарин, содержа кристаллизационную воду, имеет вид желтых блестящих пластинок, при нагревании он теряет воду и частью возгоняется, образуя красновато-желтые призмы. Он мало растворим в воде, в эфире и спирте растворяется, в щелочах дает жидкость пурпурового цвета. Водный глинозем легко соединяется с ализарином, образуя красную массу (ализариновый лак). При дальнейшем изменении марены на воздухе или от брожения образуется другое красящее вещество — *пурпурин* $C^9H^6O^3$, более растворимое в воде, но во всех других отношениях очень сходное с ализарином. Типический характер обоих этих веществ почти не известен. Известно только, что от азотной кислоты оба они превращаются во фталевую кислоту $C^8H^6O^4$.

Шестая глава

Многоатомные кислоты с 5, 6, 7 и 8 паями кислорода

§ 49. Во многих растениях находятся нелетучие кислоты, богатые кислородом, легко изменяющиеся от нагревания и от действия реактивов. Некоторые из таких кислот получены искусственно чрез окисление или сахаристых веществ (как высших спиртов) или более простых кислот, рассмотренных в предыдущих главах. Вот, например, ряд кислот, полученных чрез непрямое окисление масляной кислоты $C^4H^8O^2$:

янтарная	$C^4H^6O^4 = C^4H^4O^2(HO)^2$;
яблочная	$C^4H^6O^5 = C^4H^3O^2(HO)^3$,
паравинная	$C^4H^6O^6 = C^4H^2O^2(HO)^4$.

Приведенные формулы можно подтвердить тем, что при том способе окисления, которым получены яблочная и винная кислоты из янтарной, не изменяется основность, но меняется атомность кислот, как это видно из перехода уксусной в гликолевую и бензойной в салициловую кислоту.

Справедливость этого заключения видна уже из того, что яблочная и винная кислоты суть, как и янтарная, двуосновные, а в винной кислоте опыты Дессеня показали присутствие водорода, способного замещаться радикалами кислот. В подобном же отношении, по всей вероятности, находятся и многие другие из кислот, описание которых мы соединяем в этой главе. Большинство этих кислот при 200° уже разлагается, выделяя иногда воду, иногда углекислый газ (или оба вместе), и образует продукты, которые обыкновенно называют *пригорелыми кислотами* (пирокислоты, acides pyrogènes, Brenzsäure, Pyrosäure), хотя они и не всегда имеют свойства кислот. Понятие о них введено в науку преимущественно Пелузом и Робике. Эти продукты обыкновенно постояннее самих кислот

При нагревании с едким кали или с едким баритом все эти кислоты дают чаще всего уксусную и щавелевую кислоты. При этом часто отделяется водород. Например:

$$\underset{\text{Яблочная кислота}}{C^4H^6O^5} + 3KHO = \underset{\text{Щавелевый калий}}{C^2K^2O^4} + \underset{\text{Уксусный калий}}{C^2H^3KO^2} + 2H^2O + H^2;$$

$$\underset{\text{Винная кислота}}{C^4H^6O^6} + 3KHO = C^2K^2O^4 + C^2H^3KO^2 + 3H^2O;$$

$$\underset{\text{Лимонная кислота}}{C^6H^8O^7} + 4KHO = C^2K^2O^4 + 2C^2H^3KO^2 + 3H^2O.$$

Так как до сих пор почти не известны ни гомология этих кислот, ни отношение их к спиртам, часто даже не известны никакие другие производные, кроме солей, то при описании этих кислот уже невозможно держаться той системы порядков, какой мы держались до сих пор. Между кислотами, богатыми кислородом, нам известны только отрывочные члены. По ним, впрочем, уже до некоторой степени можно составить понятие о возможном богатстве соединений этого рода, и в главе 8-й мы укажем на систематический ряд, в каком стоят эти кислоты. Во всяком случае при описании этих кислот, равно как и всех других органических соединений, мы начинаем с представителей жирного ряда, а оканчиваем теми, которые относятся к ароматическому, коричному и т. п. рядам.

§ 50. Сок спаржи, алтейного корня и многих других растений после выпаривания выделяет кристаллы *аспарагина* $C^4H^8N^2O^3 + H^2O$, открытого в 1805 г. Вокеленом. Аспарагин растворим довольно легко в горячей воде (в 4.5 частях), но в холодной воде, спирте и эфире растворяется гораздо менее. Подобно гликоколю и аминовым кислотам, аспарагин соединяется с кислотами и образует металлические производные состава $C^4H^7MN^2O^3$, а при действии азотистой кислоты Пириа получил из него яблочную кислоту, точно так, как потом Штреккер извлек молочную и гликолевую кислоты из аланина и гликоколя:

$$\underset{\text{Аспарагин}}{C^4H^8N^2O^3} + N^2O^3 = \underset{\text{Яблочная кислота}}{C^4H^6O^5} + 2N^2 + H^2O.$$

Из аспарагина при кипячении со щелочами и кислотами получается аспарагиновая кислота:

$$\underset{\text{Аспарагин}}{C^4H^8N^2O^3} + H^2O = \underset{\text{Аспарагиновая кислота}}{C^4H^7NO^4} + NH^3,$$

опять-таки сходная с аминовыми кислотами и при действии N^2O^3 дающая яблочную кислоту. Потому аспарагин и аспарагиновую кислоту должно считать аминовыми кислотами яблочной кислоты, как гликоколь есть аминовая кислота гликолевой кислоты.

Судя по способу образования яблочной кислоты из янтарной (§ 46), должно полагать, что яблочная есть трехатомная кислота, хотя и двуосновная. Придерживаясь того обозначения, какое употреблено в главе 4-й, формула *яблочной кислоты* $C^4H^6O^5$ будет:

$$\underset{\text{Янтарная кислота}}{C^4H^4O^2(HO)^2};\quad \underset{\text{Бромянтарная кислота}}{C^4H^3BrO^2(HO)^2};\quad \underset{\text{Яблочная кислота}}{C^4H^3O^2(HO)^3};$$

$$\underset{\text{Аспарагин}}{C^4H^3O^2(HO)(NH^2)^2}\ \text{и}\ \underset{\text{Аспарагиновая кислота}}{C^4H^3O^2(NH^2)(HO)^2}.$$

Принимая в яблочной кислоте и ее производных трехатомный радикал $C^4H^3O^2$, мы видим, что все три последние соединения происходят из тройного типа:

$$\left.\begin{matrix}H^2O\\H^2O\\H^2O\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}H^3N\\H^3N\\H^2O\end{matrix}\right\}\ \text{и}\ \left.\begin{matrix}H^3N\\H^2O\\H^2O\end{matrix}\right\}.$$

Сравнивая типические формулы большинства кислот с 2, 3, 4 и 5 паями кислорода, можно сделать вместе с Кекуле заключение, что *основность органических кислот* (т. е. число паев водорода, легко заменяемого металлами) *равна числу паев кислорода в их радикале*, например одноосновные:

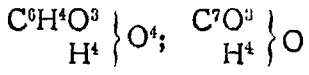
$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O;\quad \underset{\text{Уксусная}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O};\quad \underset{\text{Бензойная}}{\left.\begin{matrix}C^3H^4O\\H^2\end{matrix}\right\}O^2};\quad \underset{\text{Молочная}}{};$$

$$\underset{\text{Салициловая}}{\left.\begin{matrix}C^7H^4O\\H^2\end{matrix}\right\}O^2};\quad \underset{\text{Глицериновая}}{\left.\begin{matrix}C^3H^3O\\H^3\end{matrix}\right\}O^3}.$$

Двуосновные:

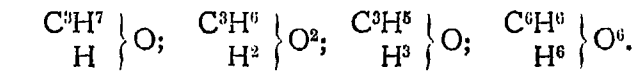
$$\underset{\text{Янтарная}}{\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2};\quad \underset{\text{Фталевая}}{\left.\begin{matrix}C^8H^4O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2};\quad \underset{\text{Яблочная}}{\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H^3\end{matrix}\right\}O^3};\quad \underset{\text{Винная}}{\left.\begin{matrix}C^4H^2O^2\\H^4\end{matrix}\right\}O^4}.$$

Трехосновные:



Лимонная кислота Меконовая кислота

С этим согласуется и то, что в спиртах должно допустить радикалы, не содержащие кислорода, например:



Пропиловый спирт Пропиленовый спирт Глицерин Глюкоза

И они действительно не имеют свойств кислот.[1]

Яблочная кислота известна в двух видоизменениях: одна отклоняет плоскость поляризации $\alpha_j = -5°$, другая не действует на плоскость поляризации. Последняя получена искусственно из янтарной кислоты, из аспарагиновой кислоты, не действующей на плоскость поляризации,[2] и из винной кислоты.[3] Яблочная кислота, отклоняющая плоскость поляризации влево, получается из природного аспарагина ($\alpha_j = +35°$, когда аспарагин растворен в кислотах и $\alpha_j = -11°$, когда в щелочах). Та же яблочная кислота находится во многих растениях, особенно же в соках кислых плодов: в рябинных ягодах, в незрелых яблоках, в барбарисе, в терне, бузине, крыжовнике, облепихе, в малине, чернике и т. д., также в листьях и стеблях табака. Обыкновенно она смешана с лимонною и винною кислотами. Для извлечения яблочной кислоты из сока рябинных ягод его смешивают с таким количеством извести, чтобы осталась еще кислая реакция. При кипячении жидкости образуется соль $C^4H^4Ca^2O^5$, которая

---

[1] Это правило не оправдывается над анисовым спиртом, остаток которого, повидимому, содержит O, над анисовою кислотою и над многими неорганическими и простыми органическими кислотами, например угольною. Что касается до анисового спирта $C^8H^{10}O^2$, то, судя по тому, что замечено нами об анисовой кислоте (стр. 311), он должен быть первый метиловый эфир ароматического двуатомного спирта $C^7H^8O^2 = C^7H^6(HO)^2$, т. е. имеет строение $C^7H^6(CH^3O)HO$, а потому представляет характер одноатомного, хотя и содержит два пая кислорода.

[2] Аспарагиновая кислота, не действующая на плоскость поляризации, получается из кислой яблочноаммиачной соли при накаливании ее после кипячения остатка с соляною кислотою $C^4H^6O^5 + NH^3 - H^2O = C^4H^7NO^4$.

[3] Дессень показал, что при действии иода и фосфора на винную кислоту (§ 52) кроме янтарной происходит и яблочная кислота.

и оседает, потому что мало растворима в воде. Осадок промывают и растворяют в малом количестве нагретой слабой азотной кислоты (смесь 1 части азотной кислоты и 1 части воды). Горячий раствор процеживают. По охлаждении выделяются кристаллы кислой соли $C^4H^5CaO^5 + 4H^2O$. Ее очищают кристаллизацией, затем превращают в свинцовую соль $C^4H^4Pb^2O^5$ (прибавляя раствор свинцового сахара). Эту соль разлагают в воде сернистым водородом и получают в растворе яблочную кислоту. Лучший способ очищения яблочной кислоты состоит в превращении ее в кислую аммиачную соль $C^4H^5(NH^4)O^5$, которая легко кристаллизуется ясными кристаллами.

Различие двух видов яблочной кислоты состоит в следующем: кислота, действующая на плоскость поляризации, плавится при 100°, расплывается на воздухе и трудно кристаллизуется ясными кристаллами. Та же кислота, которая не отклоняет плоскости поляризации, плавится при 133°, легче кристаллизуется, кристаллы ее не расплываются на воздухе.

Вурц в 1860 г. получил при окислении двуэтиленового гликоля (§ 83) $(C^2H^4)^2H^2O^3$ кислоту, изомерную (?) с яблочной кислотой;

$$C^4H^{10}O^3 + 2O^2 = C^4H^6O^5 + 2H^2O.$$

Эта кислота, подобно яблочной, дает два рода солей, из которых средняя соль $C^4H^4Ca^2O^5 + 3H^2O$ менее растворима, чем кислая $C^4H^5CaO^5 + H^2O$. Различие этой кислоты от яблочной, вероятно, столь же незначительно, как и различие обоих видоизменений яблочной кислоты, описанных выше.

Яблочная кислота есть двуосновная, потому что дает два рода солей и эфиров $C^4H^5RO^5$ и $C^4H^4R^2O^5$, и первый род солей и эфиров имеет свойства кислоты. Кроме того она дает два сочетания с аммиаком — аспарагиновую кислоту и аспарагин.[1] Кислые соли яблочной кислоты растворимы в воде и образуются очень легко.

Ангидриды и хлорангидриды яблочной кислоты не известны, потому что она при накаливании и при действии пятихлорис-

[1] Чтобы доказать трехатомность яблочной кислоты, должно получить двуосновную кислоту $C^4H^5RO^5$, где R есть радикал кислоты, или три хлорангидрида $C^4H^3O^2(HO)^2Cl$, $C^4H^3O^2(HO)Cl^2$ и $C^4H^3O^2Cl^3$ и т. п. Последний хлорангидрид и есть ни что иное, как хлористый сукцинил $C^4H^4O^2Cl^2$, в котором пай водорода замещен хлором.

того фосфора легко переходит в две кислоты: *малеиновую* и *фумаровую* (дымянковую) или парамалеиновую $C^4H^4O^4$, отличающиеся от яблочной только паем воды. Эти кислоты изомерны между собою, обе суть двуосновные кислоты и образуют соли $C^4H^2M^2O^4$. Ни одну из них нельзя рассматривать как ангидрид яблочной кислоты, потому что при кипячении со щелочами они не дают вновь яблочной кислоты. При действии пятихлористого фосфора на яблочную кислоту и ее соли образуется или фумаровая кислота, или ее хлорангидрид, который с водою дает фумаровую кислоту. При нагревании яблочной кислоты до 180° образуются: вода, летучий ангидрид (плавится при 57°, кипит при 176°) малеиновой кислоты $C^4H^6O^5 = C^4H^4O^5 - 2H^2O$, и остается фумаровая кислота $C^4H^4O^4 = C^4H^6O^5 - H^2O$. Малеиновый ангидрид, перегоняясь вместе с водою, образует в приемнике малеиновую кислоту. Фумаровая кислота так же, как и яблочная и малеиновая кислоты, при нагревании дает один и тот же продукт — малеиновый ангидрид, который, соединяясь с водою, дает малеиновую кислоту. Потому при нагревании яблочной кислоты всю ее можно превратить по произволу или в малеиновую, или в фумаровую кислоту. Нагревая быстро до 200°, получим только малеиновую, нагревая же только до 140°, получим только фумаровую кислоту. Малеиновая кислота легко кристаллизуется, растворима в 1 части воды (также в спирте и эфире), плавится при 150°, разлагается при 160°. Фумаровая или дымянковая кислота трудно кристаллизуется, растворяется в 200 частях воды, начинает плавиться при 200°. Дымянковая кислота дает с азотным серебром почти нерастворимый осадок $C^4H^2Ag^2O^4$, а малеиновая кислота вовсе не дает осадка с серебряными солями. Фумаровая кислота находится во многих растениях: в исландском мхе, во многих грибах, в дымянке (Fumaria officinalis). Эфиры яблочной и фумаровой кислот с аммиаком дают амиды: яблочный $C^4H^8O^3N^2$ (изомерен аспарагину, как лактамид изомерен аланину или как салицилламид изомерен антраниловой кислоте) и фумаровый $C^4H^6O^2N^2$, которые должны от кипячения со щелочами превращаться в соли яблочной и фумаровой кислот. Известковые соли яблочной и малеиновой (дымянковой?) кислот при брожении (с сыром) дают янтарную кислоту. Различие янтарной $C^4H^6O^4$ от фумаровой (и малеиновой) $C^4H^4O^4$ состоит только в 2 паях водорода, следовательно переход фумаровой кислоты в янтарную есть восстановление, состоящее в присоединении водорода. Кекуле в 1861 г. удалось воспроизвести это восстановление непосредственно. При действии амальгамы

натрия и иодистого водорода из фумаровой кислоты происходит янтарная: $C^4H^4O^4 + 2HJ = C^4H^6O^4 + J^2$. Кроме того Кекуле получил при действии бромистого водорода из фумаровой бромоянтарную кислоту $C^4H^4O^4 + HBr = C^4H^5BrO^4$, а при нагревании с бромом образуется двубромоянтарная кислота (§ 46).[1]

Кислоты тартроновая $C^3H^4O^5$ (§ 52), мезоксалевая $C^3H^2O^5$ (§ 37), крокоповая $C^5H^2O^5$ (§ 36) и холевая или холалевая $C^{24}H^{40}O^5$ (§ 38), повидимому, аналогичны с яблочной кислотою.[2]

§ 51. Из кислот с пятью паями кислорода *орешковая кислота*[3] (acide gallique) $C^7H^6O^5$ несколько аналогична с яблочною. Если яблочная кислота приближается к жирному ряду, к которому принадлежат кислоты: масляная $C^4H^8O^2$, кротоновая $C^4H^6O^2$, бутимолочная $C^4H^8O^3$ и янтарная $C^4H^6O^4$, то орешковая кислота близка к ароматическому ряду, члены которого с 7 паями углерода суть: бензойная $C^7H^6O^2$ и салициловая $C^7H^6O^3$ кислоты. Отличие орешковой кислоты от яблочной видно из того, что она легко образует только средние соли $C^7H^5MO^5$. При действии серной кислоты орешковая кислота образует руфигалловую кислоту $C^7H^4O^4$, которая, повидимому, относится к орешковой так, как фумаровая к яблочной. Большое количество углерода при малом количестве водорода делает орешковую кислоту очень непостоянною. От нагревания она легко разлагается на углекислоту и *пирогаллин* (пригорелоорешковую кислоту)

$$C^7H^6O^5 = CO^2 + C^6H^6O^3.$$

---

[1] Эти факты прямого соединения представляют, повидимому, совершенно неожиданное явление. Только та теория пределов органических соединений, которая изложена мной в главе 8-й, предугадывает эти явления и объясняет их.

[2] К кислотам с 5 паями кислорода, судя по исследованиям Броди, принадлежит весьма замечательная кислота, которую Броди называет *графитовою кислотою*. По анализам она имеет состав $C^{11}H^4O^5$. Она получается из графита следующим образом: графит тщательно смешивают с 3 частями бертолетовой соли, потом смесь смачивают азотною кислотою и оставляют при 60° 3 или 4 дня, пока отделяются бурые пары. Потом смесь промывают водою, темный остаток высушивают и вновь обрабатывают смесью $KClO^3$ и HNO^3, что повторяют, пока не получится желтоватое вещество, уже не изменяющееся от действия окисляющих веществ. Это вещество есть графитовая кислота. Она не растворима ни в одном из обыкновенных растворяющих веществ. Соли ее также нерастворимы. При действии восстановляющих веществ графитовая кислота выделяет вещество, похожее на графит, от нагревания она взрывает. Графитовая кислота по Броди сходна с кислотою $Si^6H^4O^5$ (Si = 14), полученною Велером и Буффом.

[3] И повидимому гомологичная ей коменовая кислота (§ 55) $C^9H^4O^5$.

Последнее соединение очень часто называют кислотою, хотя оно и не имеет кислых свойств, а скорее приближается к спиртам, а особенно к фенолу. Это видно не только из свойств и реакций пирогаллина, но из способа его образования:

бензойная кислота $C^7H^6O^2 - CO^2 = C^6H^6$ бензин;
салициловая кислота $C^7H^6O^3 - CO^2 = C^6H^6O$ фенол;
$C^7H^6O^4 - CO^2 = C^6H^6O^2$;[1]
орешковая кислота $C^7H^6O^5 - CO^2 = C^6H^6O^3$ пирогаллин.

Из этих формул видно также, что орешковую кислоту можно получить по общему способу из бензойной и салициловой кислот. Последнее уже выполнено. Двуиодосалициловая кислота при настаивании с поташем переходит в орешковую кислоту. Как сама орешковая кислота, так и пирогаллин, растворимы в воде, особенно в кипящей, и легко притягивают из воздуха кислород. Особенно ясно это свойство в щелочном растворе орешковой кислоты и еще более в пирогаллине, почему его и употребляют для поглощения кислорода при анализе газов и для восстановления серебра из серебряных солей в светописи. От окисления и орешковая кислота и пирогаллин буреют и чернеют.

Отношение орешковой кислоты к другим ароматическим кислотам, повидимому, такое же, как и отношение глицериновой кислоты к пропионовой и молочной, т. е. орешковая кислота есть триоксибензойная. Бензойная $C^7H^5O(HO)$, оксибензойная (и салициловая) $C^7H^4O(HO)^2$, двуоксибензойная (карбогидрохиноновая, мориновая) $C^7H^3O(HO)^3$ и триоксибензойная (орешковая $C^7H^6O^5$) $C^7H^2O(HO)^4$. Судя по этому, орешковая кислота должна быть одноосновною, хотя и четырехатомна, а потому может давать не один ряд солей.

Орешковая кислота получается из таннина чернильных орешков. Чернильные орешки суть наросты на ветвях левантского дуба (Quercus infectoria), образующиеся чрез уколы насекомых Cynips gallae tinctoriae. Водяной настой их упо-

---

[1] Составу $C^7H^6O^4$ соответствуют кислоты: карбогидрохиноновая (из хинной кислоты при действии брома) и повидимому мориновая кислота, извлекаемая из таннина желтого дерева точно так, как орешковая кислота из таннина чернильных орешков. Обе при сухой перегонке распадаются на CO^2 и $C^6H^6O^2$. Первая дает гидрохинон (§ 53), а вторая пирокатехин (§ 84) — вещества, сходные между собою. Недавно из иодосалициловой кислоты $C^7H^5JO^3$ получена была кислота, дающая при перегонке пирокатехин $C^7H^6O^4 - CO^2 = C^6H^6O^2$.

требляется для получения чернил. Эфир извлекает из них *таннин* или *дубильную кислоту*,[1] растворимую в воде и спирте и дающую с солями окиси железа чернила. Таннин, по всей вероятности, есть сочетание сахаристого вещества (глюкозы) с орешковой кислотой.

$$\underset{\text{Таннин}}{C^{27}H^{22}O^{17}} = \underset{\text{Глюкоза}}{C^6H^{12}O^6} + 3\underset{\text{Орешковая кислота}}{C^7H^6O^5} - 4H^2O.$$

От действия кислот и от брожения таннин распадается и дает орешковую кислоту. Ее очищают, кристаллизуя из спирта. Та же кислота находится во многих растениях.

Пирогаллин (как и орешковую кислоту) обыкновенно приготовляют прямо из чернильных орешков, нагревая их с песком. Пирогаллин возгоняется в виде блестящих гибких пластинок, растворим в воде, мало растворим в спирте и эфире, плавится при 115°, кипит при 210°. В сухом виде ни орешковая кислота, ни пирогаллин не изменяются на воздухе. Растворы обоих дают с солями железа окрашенные жидкости.

§ 52. Из кислот с шестью паями кислорода особенно замечательна *винная кислота*. Многие видоизменения этой кислоты имеют состав:

$$C^4H^6O^6.$$

Хотя спирт, соответствующий этой кислоте, не известен, но, судя по тому, что она получена из двубромоянтарной кислоты $C^4H^4Br^2O^4$ точно так, как гликолевая получается из бромоуксусной, должно полагать, что типическая формула винной кислоты есть:

$$C^4H^2O^2(HO)^4 \text{ или } C^4H^2O^2\Big\}O^4.$$
$$H^4\Big\}$$

Из этой формулы уже видно, что она есть двуосновная кислота и что в ней, как в гликолевой кислоте, кроме ясно-металлического водорода, есть еще сочетательный водород, способный замещаться радикалами кислот. Это подтверждается тем,

---

[1] Таннин играет важную роль в технике, потому что употребляется для дубления кож. Он находится во многих растениях и особенно в коре деревьев. Различают многие виды таннина. Одни дают при сухой перегонке пирогаллин, а другие пирокатехин $C^6H^6O^2$. Таков, например, таннин кофейных зерен, катеху (экстракт коры Acacia Catechu и зерен Areca Catechu) и др.

что Дессень в 1847 г. получил, при нагревании смеси винной кислоты с бензойною, *бензовинную кислоту*:

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ (C^7H^5O)H^3 \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Винная кислота Бензойная Бензовинная кислота

Бензовинная кислота, как и сама винная, есть двуосновная кислота, следовательно при реакции произошло замещение неметаллического водорода. Образование бензовинной кислоты совершенно тождественно образованию бензомолочной кислоты. Бензовинная кислота имеет свойства, средние между свойствами винной и бензойной кислот. Вслед затем Баллик получил, при действии хлористого ацетила на винную кислоту, кислоту, которая, вероятно, есть уксусновинная.

Винная кислота представляет несколько видоизменений.

1) Обыкновенная *винная кислота* (или виннокаменная кислота, acide tartarique ou dextroracèmique, Weinsteinsäure) или *правая виноградная кислота* образует, как и два следующие видоизменения, кристаллы моноклиномерной системы. Кристаллы этой кислоты и ее солей обыкновенно имеют правые гемиэдрические площадки. Раствор кислоты отклоняет плоскость поляризации вправо. Кристаллы кислоты не содержат кристаллизационной воды и имеют удельный вес 1.76. Это видоизменение винной кислоты было еще известно в XVIII столетии. Винная кислота находится в соках многих кислых плодов вместе с яблочною и лимонною кислотами. Виноградный сок содержит кислую калиевую соль винной кислоты. После брожения этого сока соль оседает в виде твердых корок, потому что очень мало растворима в жидкостях, содержащих спирт. Осевшая соль носит название винного камня или кремортартара и имеет состав $C^4H^5KO^6$. Винный камень при кипячении с мелом образует нерастворимую среднюю известковую соль $C^4H^4Ca^2O^6$ и растворимую среднюю соль калия $C^4H^4K^2O^6$. Прибавляя к жидкости раствора хлористого кальция, получают всю винную кислоту в виде малорастворимой средней известковой соли $C^4H^4Ca^2O^6 + 4H^2O$. Ее промывают, разлагают серною кислотою и получают раствор винной кислоты, которую очищают кристаллизациею. Винная кислота легко растворима в воде и спирте, но в эфире вовсе не растворяется. Она отклоняет плоскость поляризации вправо на 9°.6 при 21°.

Точно такую же кислоту, отклоняющую плоскость поляризации вправо, получил Либих в 1859 г. искусственно при

окислении 1 части молочного сахара, $2^1/_2$ частей азотной кислоты (плотность = 1. 32), смешанной с $2^1/_2$ частями воды. При нагревании выделяются CO^2 и N^2O^4, и оседает слизевая кислота (§ 56). При кипячении маточного раствора, прибавляя понемногу азотной кислоты, получают жидкость, содержащую винную кислоту. В этом легко убедиться, разделив жидкость на две части. Одну насыщают поташом и смешивают с другою порциею, содержащею свободную кислоту. По истечении некоторого времени оседает соль $C^4H^5KO^6$.

2) *Виноградная кислота* или *паравинная* (acide paratartarique ou racémique, Traubensäure) открыта в 1822 г. Кестнером. Кислая калиевая соль этой кислоты находится в соке винограда некоторых мест Австрии, Венгрии и Италии, вместе с солью винной кислоты. При очищении кристаллизациею винного камня этих местностей виноградная соль остается в растворе. Обрабатывая этот маточный раствор (солями извести и серною кислотою), получают большие кристаллы винной кислоты, на которых сидят маленькие кристаллы виноградной кислоты. Их отбирают и очищают кристаллизациею. Та же кислота получена Пастёром из винной кислоты. Соединение винной кислоты с цинхонином (§ 87) при осторожном и продолжительном нагревании до 170° претерпевает некоторое изменение, так что из него от действия кислот выделяется смесь винной и виноградной кислот. Отделение обеих кислот весьма легко произвести на основании того, что хлористый кальций производит в растворе виноградной кислоты осадок средней соли

$$C^4H^4Ca^2O^6 + 4H^2O,$$

тогда как винная кислота при этом остается в растворе, потому что ее средняя известковая соль растворима в кислотах. Виноградную кислоту получил Карлэ из особого сахаристого вещества (не действующего на плоскость поляризации) точно так, как Либих получил винную кислоту из молочного сахара. Кристаллы виноградной кислоты, которую получают из $C^4H^4Ca^2O^6$ так же, как и винную кислоту, содержат пай кристаллизационной воды, которую выделяют при 100°. Виноградная кислота менее растворима в спирте (в 48 частях при 15°) и в воде (5.7 части), чем винная (в 0.5 части воды).

Ни на кристаллах самой виноградной кислоты, ни на кристаллах многих ее солей нет гемиэдрических площадей. Она не отклоняет плоскости поляризации. Она производит осадок в растворах $NCaO^3$, $CaCl$, даже в растворе гипса; этим она

лучше всего отличается от винной кислоты. Весьма замечательные исследования Пастёра в 1849 г. показали, что виноградная кислота распадается на равное количество правой и левой виноградных кислот.

3) *Левая виноградная кислота* (acide tartarique gauche ou lévoracémique) получена Пастёром из виноградной кислоты следующим путем. Насыщая две равные порции виноградной кислоты одну аммиаком, другую содой и сливая оба раствора, получим двойную аммиачнонатриевую соль $C^4H^4(NH^4)NaO^6$. При выпаривании раствора этой соли получаются кристаллы, имеющие вид коротких, по концам притупленных призм (как сегнетова соль $C^4H^4NaKO^6$); они образуются в двояком виде: одни с правыми гемиэдрическими площадями, другие с левыми. Первые дают винную (правую виноградную) кислоту, а вторые левую виноградную кислоту. Простейший способ получения этой последней кислоты дан Пастёром в недавнее время. Он основан на том, что правая винная кислота легко разлагается от брожения, а левая не изменяется. Потому для получения левой кислоты в раствор виноградноаммиачной соли кладут зародыши гриба Penicillium glaucum, который легко развивается в дрожжах. По мере того, как гриб растет, правая виноградная кислота разрушается. Из остатка легко извлечь левую виноградную кислоту. Состав, углы кристаллов кислоты и ее солей, их растворимость и удельный вес совершенно те же, что у правой виноградной или винной кислоты. Различие от нее состоит в том, что левая виноградная кислота отклоняет плоскость поляризации влево и имеет левые гемиэдрические площадки. Весьма замечательно, что обе (правая и левая) кислоты действуют различно только на тела, отклоняющие плоскость поляризации, каковы, например, аммиачные соединения — аспарагин (§ 50), хинин (§ 87), бруцин (§ 87) и т. п. Так соединение левой кислоты с аспарагином (отклоняющим влево) есть некристаллизующаяся сиропообразная жидкость, тогда как соединение правой виноградной кислоты с аспарагином легко кристаллизуется. Из распадения виноградной кислоты следует заключить, что она состоит из соединения двух кислот, правой и левой. И действительно, смешивая растворы равных количеств обеих кислот, Пастёр заметил отделение тепла и в растворе получил виноградную кислоту.

4) Кислота, полученная Перкином, Дуппа и Кекуле из янтарной кислоты, не действует на плоскость поляризации и в этом отношении подобна виноградной кислоте, но отличается от нее тем, что неспособна распадаться на правую и левую кислоты.

5) *Метавинная кислота* получается при нагревании винной кислоты до 180°, причем она плавится и превращается в особое видоизменение, без всякой потери в весе. Она расплывается на воздухе, отклоняет плоскость поляризации вправо и дает соли других форм и более растворимые в воде, чем соли винной кислоты.

Существуют еще несколько видоизменений винной кислоты, но они менее исследованы, чем вышеописанные. Так как реакции всех видоизменений, сколько то известно до сих пор, одинаковы, то мы при описании их не будем делать различия между производными разных кислот и опишем только производные правой, или винной, кислоты, как самой обыкновенной.

Винная кислота как двуосновная дает два ряда солей. Средние соли калия, натрия, аммония $C^4H^4M^2O^6$ растворимы, кислые $C^4H^5MO^6$ менее растворимы в воде, для других металлов обратно кислые соли растворимее средних.[1] Из солей винной кислоты наибольшее употребление, особенно в медицине, имеют $C^4H^5KO^6$ (cremortartari) или кремортартар, $C^4H^4FeKO^6$ (tartarus martialis), которая получается при кипячении железных опилок с кремортартаром,[2] и $C^4H^4K(SbO)O^6$. Эта последняя соль известна под именем рвотного камня (tartarus emeticus). Она получается при продолжительном кипячении окиси сурьмы с кремортартаром и водою. При охлаждении процеженного раствора соли выделяются кристаллы, содержащие на два пая (1 частицу) соли 1 пай кристаллизационной воды, которую теряют при 108°. Чтобы согласить состав этой соли $C^4H^4SbKO^7$ с составом других солей винной кислоты, должно допустить существование сложного радикала SbO, который заступает место металлов. Подобную же соль дает мышьяковистая кислота $C^4H^4K(AsO)O^6$. Подобный же сложный радикал, заступающий место металлов, дает и урановая окись, что видно из состава уксусной соли ее $C^2H^3(UO)O^2$. Рвотный камень при 200° теряет еще один пай воды и дает соль состава $C^4H^2KSbO^6$. Можно полагать, что эта соль соответствует винной кислоте, принимая, что Sb замещает три пая сочетательного водорода кислоты:

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ SbK \end{matrix}\right\} O^4.$$

[1] Винная кислота и винный камень употребляются при окраске тканей, так же как и щавелевая кислота для вытравки глинозема, которым закрепляют красящие вещества. Места, покрытые кислотою, не удерживают красок и глинозема.

[2] Эта бесцветная соль не выделяет закиси железа со щелочами.

Из этой соли получили кислоту, котора имеет свойства метавинной кислоты. Замещение трех сочетательных водородов винной кислоты сурьмою совершенно согласно с теми общими понятиями, которые высказаны были на стр. 285 и т. п., потому что в винной кислоте должно принимать 2 пая водорода кислотного и 2 сочетательного или спиртового, способного замещаться радикалами кислот, и сходными с ними. К таким-то радикалам и относится сурьма.

При быстром нагревании винной кислоты до того, что она после сплавления начинает вновь застывать, — отделяется пай воды и образуется растворимый ангидрид (тартрелевая кислота) $C^4H^4O^5$, имеющий свойства кислоты (соли ее $C^4H^3MO^5$) и переходящий при кипячении с водою сперва в метавинную, а потом в винную кислоту. При нагревании этого ангидрида до 150° он превращается в аморфное видоизменение $C^4H^4O^5$, нерастворимое ни в воде, ни в спирте, ни в эфире. Этот нерастворимый ангидрид при продолжительном кипячении с водою дает винную кислоту.

При действии смеси азотной и серной кислоты на винную кислоту получается весьма непостоянная *нитровинная кислота*, которая долее сохраняется в спиртовом растворе, чем в водном. Водный раствор, насыщенный аммиаком и сернистым водородом, дает вновь винную кислоту, а оставленный при обыкновенной температуре он выделяет кристаллы *тартроновой кислоты* $C^3H^4O^5$.

$$C^4H^6O^6 + O^2 = C^3H^4O^5 + CO^2 + H^2O.$$

При 175° эта кислота плавится, выделяет CO^2 и H^2O и оставляет гликолид C^2H^2O (§ 38). Тартроновая кислота есть двуосновная и, судя по составу, гомологична яблочной кислоте.[1] При сухой перегонке винной кислоты образуется сперва ангидрид, который потом (около 300°) выделяет углекислый газ и дает жидкую, сиропообразную, летучую (при 165°) *пригореловиноградную кислоту*, $C^3H^4O^3$ (acide pyruvique):

$$\underset{\text{Винный ангидрид}}{C^4H^4O^5} - CO^2 = C^3H^4O^3.$$

Эта кислота растворима в воде, спирте и эфире; имеет удельный вес 1.29 при 18°. Соли ее, особенно щелочные,

[1] Если наше замечание справедливо, то при действии иодистого водорода тартроновая кислота должна дать малоновую кислоту (стр. 322), подобно тому, как яблочная дает янтарную.

не кристаллизуются и имеют состав $C^3H^3MO^3$. Должно полагать, что она аналогична гликолевой кислоте и при действии водорода в момент выделения дает молочную кислоту.

При нагревании солей этой кислоты (и солей самой винной кислоты, особенно винного камня) выделяется еще углекислый газ, и образуется *пригореловинная кислота* (acide pyrotartarique) $C^5H^8O^4$:

$$2(C^3H^4O^3) - CO^2 = C^5H^8O^4.$$

Она дает кристаллы, растворяется в воде, спирте и эфире, плавится при 100°, а при 190°—220° перегоняется, отчасти разлагаясь на воду и ангидрид. Судя по тому, что она дает два ряда солей $C^5H^7MO^4$ и $C^5H^6M^2O^4$, легко дает ангидрид и т. д., ее должно считать двуосновною кислотою, гомологичною янтарной (стр. 328) кислоте.[1] Пригореловинную кислоту открыл Розе, а пригореловиноградную Берцелиус.

§ 53. Из кислот, повидимому содержащих 6 паев кислорода, заметим *хинную кислоту* $C^7H^{12}O^6$, находящуюся в виде солей в коре хины. Ее нашли потом в чернике (Vaccinium myrtillus), в кофейных бобах и некоторых других растениях. Извлечение ее основано на растворимости ее самой и ее известковой соли, которую легко очистить кристаллизациею и разложить щавелевою кислотою.

Судя по анализу кристаллической кислоты и ее серебряной соли, Воскресенский в 1838 г. дал им формулы $C^7H^{12}O^6$ и $C^7H^{11}AgO^6$, которые и принимают в настоящее время. При 155° хинная кислота плавится и теряет $5^0/_0$ воды, т. е. из двух паев ее выделяется пай воды, и образуется $C^{14}H^{22}O^{11}$. Свойства этого аморфного соединения не известны. При дальнейшем нагревании хинная кислота дает летучие продукты: бензойную кислоту, водородистый салицил, гидрохинон и др. Хинная кислота и ее соли при действии окисляющих веществ, особенно смеси серной кислоты с перекисью марганца, дают

---

[1] В этом мнении утверждает особенно то, что пригореловинная кислота вступает в реакции, сходные с янтарною кислотою, например образуется из цианистого пропилена $C^3H^6{\cdot}CN$ точно как янтарная из цианистого этилена. Кроме того она происходит из итаконовой кислоты $C^5H^6O^4$ точно так, как янтарная из фумаровой. При действии брома на цитраконовую кислоту образуется бромокислота $C^5H^6Br^2O^4$, которая при кипячении с KHO дает CO^2 и бромомасляную кислоту, что подобно распадению щавелевой и малоновой кислот на CO^2 и муравьиную или уксусную кислоты. Итак, пригореловинную кислоту должно считать истинным гомологом янтарной кислоты. Этому противоречат, впрочем, физические свойства кислоты, особенно ее температура плавления.

золотистые иглы летучего *хинона* $C^6H^4O^2$, открытого Воскресенским:

$$\underset{\text{Хинная кислота}}{C^7H^{12}O^6} + O = \underset{\text{Хинон}}{C^6H^4O^2} + \underset{\text{Муравьиная кислота}}{CH^2O^2} + 3H^2O.$$

Хинон тяжелее воды, плавится около 100°, мало растворим в воде, легче растворяется в спирте и эфире, возгоняется без изменения. От действия хлора хинон дает продукты металепсии, а от действия смеси хлорноватистого калия и соляной кислоты образуется последний продукт металепсии — называемый *хлоранилом* $C^6Cl^4O^2$. Это самое вещество получается при тех же обстоятельствах из производных фенола, салициловой кислоты и индиго, почему и должно думать, что хинон относится к феновому ряду, куда принадлежат фенол C^6H^6O и салициловая кислота $C^7H^6O^3$, потому что получается из фенола и сама легко его выделяет. Эта связь хинона, а следовательно и хинной кислоты с феновым рядом видна уже и по тому, что многие продукты этого ряда получаются при сухой перегонке хинной кислоты. Главную массу при этом составляет *гидрохинон* $C^6H^6O^2$, отличающийся от хинона только 2 паями водорода, а от фенола только паем кислорода. Он получается также при действии восстановляющих веществ на хинон. Гидрохинон, полученный Вёлером, составляет в сочетании с глюкозою кристаллическое вещество *арбутин*, находящееся в листьях Arctostaphylos (Arbutus) Uva ursi. Арбутин при кипячении с кислотою распадается, как все сочетанные соединения (например салицин; § 41), и дает гидрохинон, который можно извлечь эфиром. Гидрохинон есть бесцветное кристаллическое вещество, растворим в воде, спирте и эфире, легко плавится и возгоняется. Окисляющие вещества легко отнимают от гидрохинона часть водорода. Образовавшийся этим путем хинон соединяется с неизменившимся гидрохиноном и дает весьма красивые зеленые кристаллы, которым свойствен металлический блеск. Это соединение $C^6H^6O^2C^6H^4O^2$ легче всего получается при смешении раствора гидрохинона с раствором соли окиси железа. То же соединение получается каждый раз, когда в жидкости находится смесь хинона с гидрохиноном. До сих пор неизвестно, каково химическое отправление хинона и гидрохинона. Гидрохинон изомерен пирокатехину (§ 41 и 84), который получается вместе с гидрохиноном при сухой перегонке хинной кислоты.

§ 54. Из кислот с 7 паями кислорода мы знаем две трехосновные кислоты: лимонную $C^6H^8O^7$ и меконовую $C^7H^4O^7$. Эти кислоты представляют некоторую аналогию не только

сами по себе, но и в своих производных. Первая из них приближается к производным жирного ряда, вторая к производным ароматического ряда, что видно во всем характере обеих кислот. Лимонная кислота, как все низшие гидраты жирного и близких к нему порядков, растворима в воде. Меконовая кислота, как все почти производные ароматического ряда, очень мало растворяется в воде. Первая почти нерастворима в эфире, вторая легко растворяется в нем.

Лимонная кислота $C^6H^8O^7$ получена Шееле из лимонного сока. Она находится и во многих других соках кислых плодов, например: в крыжовнике, землянике и т. п. Лимонный сок оставляют до тех пор на воздухе, пока не осядут слизистые вещества, потом его насыщают мелом и едкою известью, и смесь кипятят. При кипячении оседает средняя известковая соль $C^6H^5Ca^3O^7 + 2H^2O$,[1] которую разлагают слабою серною кислотою, и из раствора выкристаллизовывают лимонную кислоту.

Кристаллы лимонной кислоты, полученные при испарении раствора ее при обыкновенной температуре, содержат пай кристаллизационной воды, которую теряют при 100°. При нагревании лимонной кислоты с многими неорганическими веществами (серною кислотою, фосфорным ангидридом, азотною кислотою, едким кали и т. п.) получаются ацетон, CO^2, CO, уксусная и щавелевая кислоты. При действии хлора и брома получаются хлорные и бромные продукты, не растворимые в воде, вероятно происходящие от ацетона и уксусной кислоты чрез металепсию.

Лимонная кислота, как трехосновная, дает три ряда солей и три ряда эфиров:

$$C^6H^7MO^7,\ C^6H^6M^2O^7 \text{ и } C^6H^5M^3O^7.$$

Первые два ряда соединений, содержащие водород, способный легко замещаться металлами, имеют свойства кислот. Судя по тому, что лимонная кислота есть трехосновная, должно полагать, что она образует по крайней мере три хлорангидрида:

$$\text{первый} = C^6H^8O^7 - HO + Cl = C^6H^7O^6Cl;$$
$$\text{второй} = C\,H^8O^7 - 2HO + 2Cl = C^6H^6O^5Cl^2;$$
$$\text{третий} = C^6H^8O^7 - 3HO + 3Cl = C^6H^5O^4Cl^3.$$

---

[1] Соль эта при охлаждении отчасти растворяется, а потому осадок отделяют до охлаждения жидкости и его промывают горячею водою.

Пебаль при действии пятихлористого фосфора на лимонную кислоту действительно получил хлорангидрид, который, как все хлорангидриды кислот, дает с водою опять кислоту; но истинный состав этого хлорангидрида еще не известен.

При быстром нагревании лимонной кислоты до 175° она выделяет несколько ацетона, углекислоты и воды, а остается большая масса *аконитовой кислоты*, которая происходит из лимонной, чрез выделение воды:

$$\underset{\text{Лимонная кислота}}{C^6H^8O^7} - H^2O = \underset{\text{Аконитовая кислота}}{C^6H^6O^6}.$$

Происхождение ее тождественно происхождению фумаровой кислоты из яблочной. Фумаровая, как и яблочная кислота, есть двуосновная. Она = яблочной — H^2O. Аконитовая, как и лимонная кислота, есть трехосновная. Она = лимонной — H^2O.

$$\underset{\text{Фумаровая кислота}}{C^4H^2O^2(HO)^2}; \quad \underset{\text{Яблочная кислота}}{C^4H^3O^2(HO)^3}.$$

Точно так же:[1]

$$\underset{\text{Аконитовая кислота}}{C^6H^3O^3(HO)^3}; \quad \underset{\text{Лимонная кислота}}{C^6H^4O^3(HO)^4}.$$

Аконитовая кислота $C^6H^6O^6$ метамерна фумаровой и малеиновой кислотам $C^4H^4O^4$. В Aconitum Napellus, в хвощах и в Delphinium consolida нашли ту же самую аконитовую кислоту, которую Дальштрём получил из лимонной кислоты. Аконитовая кислота растворяется в эфире, воде и спирте; плавится при 140°, а при 160° разлагается, выделяя углекислоту, воду, жидкий ангидрид цитраконовой кислоты и кристаллическую итаконовую кислоту. *Цитраконовая кислота* $C^5H^6O^4$, получаемая при действии воды на жидкий цитраконовый ангидрид $C^5H^4O^3$, изомерна с *итаконовою кислотою* $C^5H^6O^4$. Эта кислота относится к цитраконовой так, как фумаровая к малеиновой. Как фумаровая при перегонке дает ангидрид малеиновой кислоты, так точно итаконовая дает ангидрид цитраконовой. Фумаровая изомерна малеиновой, а итаконовая изомерна цитраконовой. Обе последние кислоты называются *пригорелолимонными*. Основность обеих последних одинакова — обе суть двуосновные кислоты, как и обе первые кислоты. При

[1] Превращения аконитовой кислоты должны быть очень сходны с превращениями фумаровой кислоты.

продолжительном нагревании цитраконовой кислоты до 100° она превращается в итаконовую. Цитраконовая кислота вступает в те же реакции, как и янтарная: дает хлорангидрид $C^5H^4O^2Cl^2$, ангидрид $C^5H^4O^3$, амид и имид. Итаконовая и цитраконовая кислоты гомологичны фумаровой и малеиновой, а потому подобно им (стр. 340) соединяются и с водородом, и с бромом и дают производные пирогероловинной кислоты, как те дают производные янтарной кислоты.

§ 55. *Меконовая кислота* $C^7H^4O^7 + 3H^2O$ получена Сертурнёром из опиума. Кристаллы ее при 100° теряют кристаллизационную воду, а при 220° выделяют углекислоту, оставляя двуосновную *комеиовую кислоту* $C^6H^4O^5$. Та же кислота получается при продолжительном кипячении меконовой кислоты. Меконовая кислота при 300° вновь выделяет углекислоту и дает летучую, кристаллическую одноосновную *пиромеконовую кислоту* $C^5H^4O^3$.

Основность этих кислот подчиняется тому самому закону, который указан в § 27. Точно так, как серный ангидрид, присоединяясь к одноосновной кислоте, делает ее двуосновною, а двуосновную делает трехосновною; точно так же должен действовать и ангидрид углекислоты. И действительно, присоединяясь к фенолу, основность которого есть средняя между нулем и единицей (§ 67), углекислый ангидрид дает салициловую кислоту, основность которой более единицы и менее двух.[1] Если чрез прибавление CO^2 и SO^3 основность увеличивается на единицу, то чрез убавление CO^2 и SO^3 основность должна уменьшаться на единицу, т. е. двуосновная кислота, выделивши CO^2, должна дать одноосновную кислоту, а одноосновная кислота, выделивши CO^2, должна дать соединение, не имеющее свойств кислоты. И это действительно подтверждается множеством примеров, часть которых мы и приводим здесь, выражая при каждом соединении его основность цифрою, поставленною в скобках:

бензойная кислота (1) $C^7H^6O^2 - CO^2 = C^6H^6$ бензин (0);
фталевая кислота (2) $C^8H^6O^4 - 2CO^2 = C^6H^6$ бензин (0);
щавелевая кислота (2) $C^2H^2O^4 - CO^2 = CH^2O^2$ муравьиная кислота (1);

---

[1] Этим я хочу выразить, что салициловая кислота занимает средину между одно- и двуосновными кислотами. Говоря, что основность * фенола более нуля и менее единицы, я хотел сказать, что он занимает средину между спиртами и кислотами.

* В подлиннике ошибочно: „основность фенола более 1-цы и менее 2-х" — [*Прим. ред.*].

анисовая кислота (1) $C^8H^8O^3 - CO^2 = C^7H^8O$ анизол (0)
себациновая . . . (2)$C^{10}H^{18}O^4 - 2CO^2 = C^8H^{18}$ углеродистый водород (0);
аконитовая . . . (3) $C^6H^6O^6 - CO^2 = C^5H^6O^4$ итаконовая кислота (2);
меконовая кислота(3) $C^7H^4O^7 - CO^2 = C^6H^4O^5$ коменовая (2);
коменовая кислота (2) $C^6H^4O^5 - CO^2 = C^5H^4O^3$ пирокоменовая кислота (1)

Таким образом основность весьма многих продуктов можно определить по уравнению:

$$na - m = x,$$

где x есть основность продукта, происшедшего чрез выделение m частиц CO^2 из n частиц кислоты, основность которой $= a$. Зная притом, что с замещением металлического водорода основность кислот уменьшается и чрез металептическое замещение водорода Cl, Br, J и NO^2 основность не изменяется так же, как и чрез прибавление nO (когда при этом увеличивается атомность) — можно определить основность весьма многих продуктов. Сверх того для определения основности могут служить еще следующие правила, которых начала и многие примеры высказаны были в предыдущих главах и в предисловии.

Всякое сочетанное соединение может распадаться под влиянием кислот или щелочей, или воды, на первоначальные продукты. Таким образом сочетания можно представить уравнением:

$$A + B - H^2O = C,$$

как мы видели тому многие примеры. Если известно количество сочетательного водорода тел A и B, то легко определить и количество сочетательного водорода продукта C по уравнению сочетания, как показал Бекетов и как выражают типические формулы. Например:

$$\underset{\text{Уксусная кислота}}{C^2H^4O^2} + NH^3 - H^2O = \underset{\text{Ацетамид}}{C^2H^5NO}.$$

Количество сочетательного водорода уксусной кислоты $= 1$, аммиака $= 3$; следовательно, ацетамид заключает $1+3-2=2$ сочетательных водорода. Замечая далее, что половина водорода, выделяющегося в виде воды, берется от A, а другая половина от B, легко определить основность сочетанного соединения C, зная основность A и B и количество выделившегося водорода в виде воды.

Основность ацетамида $= 1 + 0 - \frac{1}{2} = 0$, где 1 выражает основность уксусной кислоты, 0 основность аммиака (он не есть кислота, следовательно, его основность $= 0$) и $\frac{2}{2}$ выражает, что половина выделившегося водорода взята от тела, имеющего металлический водород. Это правило основности дано Жераром и изменено Штреккером, Пириа и Бекетовым. Таким образом по уравнению сочетания можно определить и степень сочетания (количество сочетательного водорода) и основность (количество металлического водорода) продуктов, точно так же, как и их физические свойства (§§ 11, 12 и 13). При описании этих свойств мы уже заметили, что от сочетанных соединений отличаются продукты металепсии. По уравнению образования нельзя определить ни степени сочетания, ни основности продуктов металепсии, точно так же, как и точки кипения и т. д. Например по способу образования нитробензойной кислоты можно бы думать, что она должна не заключать сочетательного водорода:

$$C^7H^6O^2 + NO^3H - H^2O = C^7H^5NO^4;$$

потому что число сочетательного водорода бензойной кислоты и азотной $= 1$, а воды $= 2$, следовательно нитробензойной кислоты $= 1 + 1 - 2 = 0$, а между тем нитробензойная кислота есть одноосновная. Эта разность продуктов сочетания и продуктов металепсии видна во всем их характере, как мы уже имели случай указать несколько раз.

§ 56. Сахаристые вещества, как мы увидим в главе 11-й, приближаются по своим реакциям к спиртам и подобно им чрез окисление азотною кислотою дают кислоты. Состав многих видов подобных сахаристых веществ может быть выражен формулою $C^6H^{12}O^6$. При окислении такие сахаристые вещества дают, между прочим, кислоты состава $C^6H^{10}O^8$. Образование таких кислот подобно образованию гликолевой кислоты из спирта. Спирт $C^2H^6O - H^2 + O^2 =$ гликолевой кислоте $C^2H^4O^3$. Точно так же сахаристое вещество $C^6H^{12}O^6 - H^2 + O^2 = C^6H^{10}O^8$. Судя по этому сходству, должно полагать, что сахаристые вещества способны образовать кислоты состава $C^6H^{10}O^7$, которые относились бы к ним как уксусная к этиловому спирту, или как глицериновая кислота к глицерину. Эти кислоты $C^6H^{10}O^7$ до сих пор не известны. При действии азотной кислоты на кристаллический сахар и маннит $C^6H^{14}O^6$ получается кроме щавелевой кислоты — *сахарная кислота* $C^6H^{10}O^8$. Образование ее из маннита совершенно сходно образованию ща-

велевой кислоты из гликоля. Гликоль $C^2H^6O^2 - H^4 + O^2 = C^2H^2O^4$ щавелевой кислоте. Маннит $C^6H^{14}O^6 - H^4 + O^2 =$ сахарной кислоте $C^6H^{10}O^8$. Сходство увеличивается еще тем, что маннит, как и гликоль, есть спирт, а сахарная кислота, как и щавелевая, есть двуосновная кислота. Сахарная кислота образует расплывающуюся, некристаллическую массу; растворима в воде и спирте, но не в эфире. Она дает два ряда худо кристаллизующихся солей, $C^6H^9MO^8$ и $C^6H^8M^2O^8$, и два рода эфиров.

Изомерная ей *слизевая кислота* (Schleimsäure, acide mucique) $C^6H^{10}O^8$ образуется при окислении азотною кислотою камедк и молочного сахара вместе со щавелевою, сахарною и винною кислотами, от которых отличается своею нерастворимостью в холодной воде и в холодном спирте. Она получается в виде кристаллических чешуек. Она также двуосновная кислота, как и сахарная. При сухой перегонке слизевая кислота дает летучую, кристаллическую *пригорелослизевую* $C^5H^4O^3$ кислоту:

$$C^6H^{10}O^8 = C^5H^4O^3 + CO^2 + 3H^2O.$$

Эта кислота дает один ряд солей, $C^5H^3MO^3$; известен только один хлорангидрид ее, $C^5H^3O^2Cl$, один амид $C^5H^3O^2NH^2$ и один алдегид, называемый фурфуролем (§ 41) $C^5H^4O^2$ (почему ее и должно считать одноосновною кислотою $C^5H^2O(HO)^2$.

В недавнее время Горуп-Безанец получил при окислении маннита особую кислоту: *маннитовую*, $C^6H^{12}O^7$. Она образуется тогда, когда маннитовый раствор окисляется от прикосновения с губчатою платиною. Переход маннита $C^6H^{14}O^6$ в маннитовую кислоту $C^6H^{12}O^7$ вполне одинаков с превращением обыкновенного спирта в уксусную кислоту, гликоля в гликолевую и глицерина в глицериновую кислоту. Маннитовая кислота сходна с сахарною, но легко отличается от нее тем, что не дает ни одной кристаллической соли.

Гарт и Глазивец, обрабатывая молочный сахар бромом и водою, превратили его в одноосновную кислоту состава $C^6H^{10}O^6$.

Из кислот с 8 паями кислорода должно обратить внимание на *дезоксалевую кислоту* $C^5H^6O^8$, полученную недавно Лёвигом. Он действовал на щавелевый этил $C^2(C^2H^5)^2O^4$ амальгамою натрия. Обрабатывая полученную массу эфиром, Лёвиг извлек из нее растворимое в эфире соединение, которое оказалось сочетанием дезоксалевой кислоты со спиртом. Это тем более замечательный факт, что дезоксалевая кислота есть, судя

по составу и свойствам, одна из самых сложных органических кислот, и она произошла из щавелевой кислоты — одной из самых простейших органических кислот. Дезоксалевая кислота легко кристаллизуется, дает три ряда солей, растворима в воде. Так как она трехосновна, то значит в радикале ее три пая кислорода, а потому ее типическая формула, по всей вероятности, есть:

$$\left.\begin{matrix} C^5HO^3 \\ H^5 \end{matrix}\right\} O^5 = C^5HO^3(HO)^5.$$

Она при простом кипячении с водою, подобно меконовой кислоте (§ 55), распадается на CO^2 и на виноградную кислоту $C^4H^6O^6$.

Седьмая глава

Одноатомные спирты и их эфиры

§ 57. Порядкам кислот соответствуют порядки спиртов. Химический характер этих органических соединений представляет много особенностей. В них и их ближайших производных выражается вся своеобразность органических соединений. Спирты, по своим реакциям, занимают средину между кислотами и щелочами. Не имея ни кислой, ни щелочной реакции, они только в редких случаях прямо при обыкновенных условиях сочетаются с кислотами и щелочами. Но при других условиях они способны образовать и металлические производные как кислоты и сочетания с кислотами как основания. Так при действии металлов они выделяют водород и образуют металлические производные, подобные солям, но не имеющие постоянства солей. Так при действии калия на обыкновенный (этиловый) спирт C^2H^6O происходит этиловый калий C^2H^5KO. При более или менее продолжительном прикосновении с кислотами спирты дают сочетанные соединения и тем уподобляются щелочам:

$$KHO + C^2H^4O^2 = H^2O + \underset{\text{Уксусный калий}}{C^2H^3KO^2};$$

$$\underset{\text{Спирт}}{C^2H^6O} + C^2H^4O^2 = H^2O + \underset{\text{Уксусный этил}}{C^2H^3(C^2H^5)O^2}.$$

Эти сочетания кислот со спиртами называются *сложными эфирами*. Эфиры по химическим реакциям подобны солям. Различие обоих состоит только в том, что эфиры труднее вступают в те реакции двойного разложения, какие свойст-

венны солям, хотя и менее постоянны, чем соли.[1] Своеобразность характера спиртов проявляется во всех их производных. К общим реакциям спиртов должно отнести способность их

---

[1] Чтобы дать более подробную характеристику эфиров, приводим слова Бертело́ из его творения „Chimie organique fondée sur la synthèse", делая в них незначительные изменения, согласные системе, принятой в нашей книге.

„Свойства сложных эфиров, получающихся при действии кислот нах спирты, заслуживают особенного внимания. При известных обстоятельствах сложные эфиры способны вновь образовать кислоту и спирт, из которы-произошли. В большинстве случаев они суть вещества средние. На осно, вании этого эфиры можно рассматривать как соли, а спирты как основания, подобные минеральным. Некоторые явления подтверждают это сходство но оно далеко от полноты, потому что ни в способе образования, ни в физических свойствах, ни в реакциях эфиров нет полного сходства с солями".

„Соль образуется непосредственно и вполне от прикосновения основания с кислотой". „Кислоту соли можно заменить другою кислотою при-непосредственной реакции новой кислоты на соль. Точно также и основание соли можно заменить другим основанием. Соль может прямо менять свои элементы с другою солью при двойном соляном разложении. Все эти реакции происходят непосредственно, при одном прикосновении".

„Сложные эфиры относятся совершенно иначе: реакция спирта с кислотою обыкновенно происходит медленно, несмотря на полное прикосновение обоих веществ в растворе. Часть спирта и кислоты всегда остаются свободными. Раз образовавшийся эфир с таким же трудом дает вновь спирт и кислоту, с каким образуется из них. Кислоту сложного эфира нельзя заместить чрез прямое действие новой кислоты. Нельзя также заместить и спирт ни при непосредственном действии щелочи, ни при действии другого спирта на сложный эфир. Наконец эфиры прямо не вступают и в двойные разложения между собою, как соли".

„Легко подтвердить эти заключения характеристическими примерами. Достаточно указать, что хлористоводородный эфир не осаждает азотносеребряной соли, даже если оба вещества взяты в спиртовых растворах; что щавелевый эфир не осаждает солей извести; что эфиры серной кислоты не осаждают солей бария".

„Образование сложных эфиров и их разложение требует или значительного времени, или содействия более или менее высокой температуры, или особых специальных условий".

„Эфиры и соли не менее различны по их физическим свойствам".

„Эти различия солей и эфиров не зависят от бо́льшего сродства элементов, образующих эфиры, чем сродство элементов, входящих в состав соли. Сравнивая отношение солей и эфиров к щелочам, можно было бы думать, что эфиры постояннее солей, а между тем в действительности замечается обратное: даже вода производит разложение сложных эфиров — только при достаточной продолжительности времени".

В прошлом году и в нынешнем Бертело́ и Сенжиль опубликовали ряд весьма важных для теоретической химии исследований над быстротою и пределом образования эфиров. Подробное изложение этих исследований должно войти в теоретическую химию.

чрез окисления образовать сперва алдегиды, а потом кислоты:

Спирт — nH^2 = алдегиду.
Спирт — nH^2 + mO = кислоте.

Здесь n не бывает больше числа паев кислорода в спирте. Эти продукты не происходят прямо из спиртов на воздухе. При обыкновенной температуре спирты не изменяются на воздухе. Но в присутствии губчатой платины, ферментов или при нагревании воздух уже изменяет спирты, а окисляющие вещества, щелочи и т. п. еще более способствуют этому окислению спиртов, как мы видели тому многие примеры, описывая кислоты и алдегиды. Легкость окисления спиртов, обыкновенно, не позволяет им давать продуктов металепсии. Каждый раз, когда хотят производить металептическое замещение, например хлором, происходят продукты окисления — алдегиды и кислоты или их производные. Например при действии хлора на спирт C^2H^6O происходит хлораль C^2HCl^3O, т. е. продукт, уже выделивший H^2 — именно продукт металепсии алдегида C^2H^4O. Когда хотят произвести продукт замещения остатком азотной кислоты — получают или продукты окисления, или сочетание спирта с азотною или азотистою кислотами.

История спиртов и их производных заключает в себе историю всей органической химии. Важным моментом для истории спиртов служило обобщение способа образования эфиров, сделанное Дюма́ и Буле, показавшими, что эфиры по способу образования и по способу распадения = спирту + + кислоты — вода. Чтобы видеть все особенности спиртов и их сходство с кислотами и основаниями, рассмотрим одноатомные спирты и их сочетания.

Одноатомными спиртами называют те спирты, которые заключают один пай сочетательного водорода, т. е. одна частица такого спирта образует только одно сочетание с кислотами, с аммиаком и т. д. Например:

$$\underset{\text{Спирт}}{RHO} + HCl = \underset{\substack{\text{Хлористо-}\\\text{водородный}\\\text{эфир}}}{RCl} + H^2O;$$

$$\underset{\text{Спирт}}{RHO} + C^2H^4O^2 = \underset{\substack{\text{Уксусный}\\\text{эфир}}}{C^2H^3RO^2} + H^2O;$$

$$\underset{\text{Спирт}}{RHO} + H^2SO^4 = \underset{\substack{\text{Кислый}\\\text{серный}\\\text{эфир}}}{RHSO^4} + H^2O \text{ и т. д.}$$

Одноатомные спирты дают также только одно металлическое производное, которое может быть рассматриваемо как сочетание спирта со щелочью:

$$RHO + KHO = RKO + H^2O.$$

Одноатомным спиртам соответствует только один альдегид:

$$RHO - H^2 = \text{альдегиду};$$

и одна одноосновная кислота:

$$RHO - H^2 + O = \text{кислоте}.$$

Но при окислении одноатомных спиртов могут образоваться еще производные другого рода. Судя по составу, из одноатомных спиртов, чрез прямое присоединение кислорода, могут происходить многоатомные спирты (гликоли, глицерины и т. п.) или их производные. Это образование многоатомных спиртов совершенно соответствует образованию оксикислот. Оксикислота = кислоте + O. Так точно и гликоль = одноатомному спирту + O. Как при образовании оксикислот число паев сочетательного водорода увеличивается сообразно числу прибавленного кислорода, точно так же из одноатомного спирта (с одним паем сочетательного водорода) чрез прибавление O образуется двуатомный спирт (гликоль с двумя паями сочетательного водорода), а чрез прибавление O^2 происходит трехатомный спирт (глицерин с тремя паями сочетательного водорода). Этот параллелизм, равно как и многие типические реакции спиртов, ясно выражается формулами:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O = C^2H^5(HO)$$

Этиловый спирт

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O = C^2H^3O(HO);$$

Уксусная кислота.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 = C^2H^4(HO)^2$$

Этиленовый спирт или гликоль

$$\left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 = C^2H^2O(HO)^2.$$

Гликолевая или оксиуксусная кислота

Как C^2H^6O при окислении дает $C^2H^4O^2$, так точно и $C^2H^6O^2$ дает $C^2H^4O^3$. Если гликолевую кислоту назовем оксиуксусною кислотою, то гликоль должны назвать оксиэтиловым спиртом. Прямого перехода этилового спирта в гликоль, вероятно, не будет происходить, точно так и пря-

мого перехода уксусной кислоты в гликолевую. Это последнее превращение происходит посредством продуктов металепсии. В спиртах нельзя употребить и этого пути, потому что сами спирты не дают продуктов металепсии. Для получения окси-спиртов употребляют косвенный путь, о котором будем говорить, описывая гликоли.

Чтобы указать на реакции одноатомных спиртов и на отношение их ко многим производным, им придают типическую формулу:

$$\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O;\ \text{по типу}\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O;\ \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\ \text{и т. д.}$$

Судя по этой формуле, должно ожидать следующих производных:

$$\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\};\ \left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\};\ \left.\begin{matrix}R\\Cl\end{matrix}\right\};\ \left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}O;\ \left.\begin{matrix}R\\M\end{matrix}\right\}O;\ \left.\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\right\}O;\ \left.\begin{matrix}RH\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2;$$

$$\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}S;\ \left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}S;\ \left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}S^2,\ N\left\{\begin{matrix}H\\H\\R\end{matrix};\ N\left\{\begin{matrix}R\\R\\H\end{matrix};\ N\left\{\begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}\right.\right.\right.\ \text{и т. д.}$$

Эти соединения действительно получены и именно иногда теми самыми путями, какими получаются соответственные соединения калия, ацетила и т. п. гидратов RHO одноатомных радикалов. Употребляя подобные типические формулы спиртов, мы не должны забывать, что имеем дело со сложными органическими соединениями, что радикал R спиртов состоит из частей. Чтобы яснее всего показать это, достаточно указать на окисление спиртов, при котором радикал изменяется, и на то, что многие одноатомные спирты способны распадаться на воду и углеродистый водород. Так этиловый спирт C^2H^6O распадается на этилен C^2H^4 и воду. Этилен не есть ангидрид спирта, потому что образование ангидридов происходит только на счет сочетательного водорода, а в этиловом спирте только 1 пай сочетательного водорода. Это распадение спирта на воду и углеродистый водород Дюма уподобил распадению водного аммиака на воду и NH^3. Он полагал, что этиловые эфиры суть соли этилена, как аммиачные соли суть соли аммиака. Либих смотрел на дело иначе, утверждая, что этиловые эфиры суть соединения этила C^2H^5, как калиевые соли — соли калия и как аммиачные соли — соли аммония. Это разногласие мнений, имевшее большое значение для науки, не может существовать для нас, потому что нашими

формулами мы уже не стараемся выразить истинного строения тел, а только сходство их реакций с реакциями более известных и простых соединений. Рациональные формулы не заключают в себе ничего абсолютного и полезны преимущественно для того, чтобы облегчить выражение многих реакций, к которым способны известные тела. Это есть сокращенная, общенародная химическая речь, подчиненная известным законам, как и всякая разумная речь. Отношение между многими производными какого-либо соединения можно уподобить отношению между многими формами глаголов и т. д.

Изучение производных одноатомных спиртов послужило, между прочим, к развитию понятий о частице, а следовательно к изменению паев, о котором было говорено в предисловии. Чтобы дать понятие об этом, заметим, что частицею этила $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}$ = C^4H^{10} долгое время считали и теперь еще многие считают C^2H^5. Этого нельзя допустить потому, что:

1) Образование этила происходит на счет двух тел и выражается простейшим образом уравнением:

$$ZnC^2H^5J + C^2H^5J = \underset{\text{Этил}}{C^4H^{10}} + ZnJ.^1$$

2) Заменяя ZnC^2H^5 другим подобным соединением, например ZnC^5H^{11}, получим совершенно подобную же реакцию:

$$ZnC^5H^{11} + C^2H^5J = \underset{\text{Амилэтил}}{C^7H^{16}} + ZnJ.$$

Если формулу этила C^4H^{10} можно делить пополам, то формулу амилэтила C^7H^{16} невозможно подвергнуть этому делению, ни потому, что число паев углерода есть нечетное, ни потому, что в этом теле должны уже непременно быть остатки двух групп C^2H^5 и C^5H^{11}. Притом, что весьма важно, соединение $C^2H^5C^5H^{11}$ есть одно целое, а не делится на два соединения C^2H^5 и C^5H^{11}, что можно доказать постоянством точки кипения и т. п.

3) Сравнивая физические свойства происходящих через подобные реакции продуктов, видим, что с постепенным увеличением числа углерода — постепенно изменяются свойства

---

[1] Для простоты изложения здесь мы пишем простейшие эмпирические формулы ZnJ и ZnC^2H^5 — обе они неделимы, как все простейшие формулы. Они выражают получастицы, а не целые частицы.

соединений. Судя по плотности пара, видно, что и C^4H^{10}, и C^7H^{16} соответствуют двум объемам пара, что C^4H^{10} более летуче, чем C^7H^{16}, что точки кипения C^4H^{10}, C^5H^{12}, C^6H^{14}, C^7H^{16}, C^8H^{18} и т. д. увеличиваются по мере увеличения веса частицы, так же, как и удельные веса в жидком состоянии. Разделивши формулы тех соединений, которые заключают четное число паев углерода, получим ряд C^2H^6, C^5H^{12}, C^3H^7, C^7H^{16} и т. д., который не показывает той последовательности, как предыдущий ряд, а потому последовательность изменения свойств и не нашла бы себе уяснения в последовательности изменения состава.

Совершенно подобное же рассуждение прилагается ко многим другим производным одноатомных спиртов. В этом виден ясный пример того, что выработанное понятие о частице служит для уяснения свойств и реакций химических соединений.

Следуя тому же порядку изложения, в каком описаны кислоты, мы опишем и спирты, начиная со спиртов жирного порядка.

§ 58. Общая формула *спиртов жирного порядка* есть:

$$C^nH^{2n+2}O = C^nH^{2n+1}\Big\}O = C^nH^{2n+1}(HO).$$

Типом для них служит обыкновенный или этиловый спирт C^2H^6O. Жирные спирты и их производные изучены более всех других. Имена всех известнейших химиков последних 40 лет связаны с историею этих органических соединений и их производных. При окислении их происходят алдегиды $C^nH^{2n}O$ и кислоты $C^nH^{2n}O^2$ жирного ряда. Мы уже видели, что возможен и обратный переход тех и других в спирты или их производные. Кислоту можно раскислить в алдегид, а алдегид, соединяясь с водородом, дает вновь спирт.

Жирные спирты заключают, как все одноатомные спирты, один пай водорода, который можно заместить некоторыми металлами. Происходят

$$C^nH^{2n+1}MO,$$

где M = Na, K, Zn и т. п.

Эти соединения могут служить отличным средством для получения многих сочетаний спиртов, потому что реагируют очень легко, например:

$$C^nH^{2n+1}MO + RCl = C^nH^{2n+1}RO + MCl.$$

Металлические производные спиртов происходят гораздо труднее солей, водою разлагаются, а на воздухе легко окисляются.

При действии хлористого водорода, спирты дают сочетания или хлористоводородные эфиры, причем Cl замещает HO:

$$C^nH^{2n+2}O + HCl = C^nH^{2n+1}Cl + H^2O.$$

Эти соединения суть истинные хлорангидриды спиртов, ибо хлорангидрид = гидрату — HO + Cl или, что все равно, гидрату + HCl — H^2O. Хлорангидриды спиртов настолько отличаются от хлорангидридов кислот, как сами спирты от кислот. Кислоты легко реагируют с окислами металлов, спирты очень трудно; хлорангидриды кислот прямо реагируют с водою, хлорангидриды спиртов не разлагаются водою. Хлорангидриды спиртов, как и многие другие эфиры, весьма трудно вступают в реакции при обыкновенной температуре. Смешивая спиртовые растворы этих эфиров со спиртовым раствором азотносеребряной соли, не получим осадки хлористого серебра. Зато при нагревании с металлическими соединениями хлористоводородные эфиры весьма легко реагируют. То же самое, конечно, относится и до иодистоводородных и бромистоводородных эфиров, т. е. вообще до галоидангидридов. Эти последние обыкновенно приготовляют, действуя фосфором и иодом или бромом на спирт. При этом образуется, конечно, соединение фосфора с иодом или бромом, которое и действует на спирт. Действие хлористого, иодистого и бромистого фосфора на спирты не так ясно, как действие тех же соединений на кислоты; потому что, кроме галоидных эфиров, происходят еще эфиры фосфорной и фосфористой кислот, тогда как кислоты не образуют сочетаний с фосфорною кислотою.

Посредством металлических производных спиртов и галоидангидридов можно получить почти все производные спиртов гораздо легче, чем прямо из самых спиртов. Для получения производных жирных спиртов весьма важное значение имеют еще кислые эфиры серной кислоты, так называемые *серноспиртовые кислоты*. Эти кислоты — первые сочетания спиртов с серною кислотою:

$$C^nH^{2n+2}O + H^2SO^4 = H^2O + (C^nH^{2n+1})HSO^4;$$

например серноэтиловая кислота $(C^2H^5)HSO^4$. Эти кислоты можно рассматривать как серную кислоту, в которой пай водорода замещен радикалом спирта. Они соответствуют кислым

серным солям, как средние эфиры соответствуют средним солям. Подобные же кислые эфиры дают и другие двуосновные кислоты. Они дают, следовательно, два рода эфиров:

$$1\text{-й кислый эфир} = (C^nH^{2n+1})HR''O^2;$$

$$2\text{-й средний} \quad „ \quad = (C^nH^{2n+1})^2R''O^2.$$

Первые эфиры суть кислоты и, как само собою разумеется, одноосновные. Такие-то серноспиртовые кислоты дают растворимые баритовые, известковые и др. соли состава $C^nH^{2n+1}BaSO^4$ и т. п. Эти соли и сами кислоты легко реагируют со многими веществами; например, при нагревании их с солями кислот происходят сложные эфиры. Так, например, при нагревании серноэтилового бария с цианистым калием происходит цианистый этил или пропионитрил.

Жирные спирты суть жидкости или твердые тела, как это видно на прилагаемой таблице, где указаны температуры плавления и кипения спиртов, их удельный вес и их растворимость в воде. Из этой таблицы видно, что физические свойства жирных спиртов постепенно изменяются, как и физические свойства соответствующих им кислот:

Спирт		Температура кипения	Температура плавления	Удельный вес	Растворимость в воде
Метиловый	CH^4O	64°	—	0.814 (0°)	Смешиваются
Этиловый	C^2H^6O . . .	78°	—	0.809 (0°)	
Пропиловый	C^3H^8O . . .	96°	—	0.817	Мало растворимы
Масляный	$C^4H^{10}O$ . . .	109°	—	0.803 (18°)	1 часть в 10 частях воды
Амиловый	$C^5H^{12}O$ . . .	132°	— 20°	0.825 (0°)	Очень мало растворимы
Капроновый	$C^6H^{14}O$ . . .	151°	?	0.833 (0°)	
Цетиловый	$C^{16}H^{34}O$ . . .	360°	+ 49°	—	Не растворимы в воде
Цериловый	$C^{27}H^{56}O$ . . .	?	+ 79°	—	
Мирициловый	$C^{30}H^{62}O$ . . .	?	+ 85°	—	

Температура кипения спиртов увеличивается около на 17° на каждые CH^2. Температура кипения жирной кислоты около на 40° выше температуры кипения соответствующего спирта, например уксусная кислота кипит при 117°, а этиловый спирт при 78°.

Подобная же последовательность в физических свойствах видна и во всех сочетаниях спиртов, что должно быть очевидно уже из того, что сказано в первой главе о зависимости свойств сочетанных соединений от свойств веществ, их образующих. Для примера приводим сравнение температур кипения нескольких галоидангидридов:

CH^3Cl	— 26°;	CH^3Br	+ 13°;	CH^3J	+ 43°;
C^2H^5Cl	+ 11°;	C^2H^5Br	38°;	C^2H^5J	71°;
$C^5H^{11}Cl$	+ 102°;	$C^5H^{11}Br$	122°;	$C^5H^{11}J$	147°;
$C^8H^{17}Cl$	+ 165°;	$C^8H^{17}Br$	190°;	$C^8H^{17}J$	210°.

Каждому жирному спирту соответствует *простой эфир* или ангидрид спирта:

$$(C^nH^{2n+1})^2O = C^nH^{2n+2}O + C^nH^{2n+2}O - H^2O.$$

Эти ангидриды настолько же сходны с ангидридами кислот, насколько сами спирты сходны с кислотами. Ангидриды спиртов не реагируют с водою, — даже при нагревании в запаянных трубках. Образование, свойства и реакции простых эфиров весьма сходны с образованием, свойствами и реакциями сложных эфиров. Этот взгляд на простые эфиры указал Жерар, сличая объемы паров сложных и простых эфиров, а Вильямсон и Шансéль доказали это многими опытами, показавши, что для образования простого эфира необходимы *две* частицы, содержащие спиртовой радикал, точно так, как для образования сложного эфира необходимы две частицы — одна, заключающая остаток спирта, другая, заключающая остаток кислоты. Образование обоих родов эфиров можно представить следующими схемами:

Спирт + спирт — вода = простому эфиру

$$\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O - \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}O$$

Спирт + кислота — вода = сложному эфиру

В обоих случаях происходит реакция замещения:

$$2 + 2 - 2 \text{ объема} = 2 \text{ объемам}.$$

Это же подтверждается и многими другими физическими свойствами. Укажем хотя на температуры кипения. Из изложенного взгляда на строение эфиров ясно, что сложный эфир

относится к кислоте точно так, как простой эфир к спирту. Например:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O;$$

Уксусный этил — Уксусная кислота

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Этиловый эфир — Этиловый спирт

И в самом деле, точка кипения сложного эфира настолько же отличается от точки кипения кислоты, насколько точка кипения простого эфира разнится от точки кипения спирта:

уксусный этил	74°	этиловый эфир	35°
уксусная кислота	117°	этиловый спирт	78°
разность =	−43°	разность =	−43°

То же самое воззрение на образование простых эфиров подтверждается и способами их происхождения.[1] Простые эфиры образуются при реакции галоидангидридов с металлическими производными спиртов, например:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}O + C^2H^5J = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + KJ.$$

Если C^2H^5J заменить галоидангидридом другого спирта, то реакция пойдет совершенно тем же путем,—только получится не простой эфир, содержащий два одинаковых радикала спирта, а смешанный эфир, содержащий два различных спиртовых радикала. Например:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}O + C^5H^{11}J = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O + KJ.^2$$

---

[1] При тех паях, которые употребляются в этой книге, нельзя и допустить прежде господствовавшего мнения о способе образования простых эфиров. Если через O_8 обозначим старый пай кислорода = 8, то формула этилового эфира будет по-старому $C^2H^5O_8$, а формула уксусного эфира будет $C^2H^5O_8C^2H^3O_8{}^3$, т. е предполагалось, что сложные эфиры *содержат* простые эфиры. Против этого говорит и способ образования эфиров, и их физические свойства, и их реакции, которые показывают все сходство простых и сложных эфиров.

[2] Если бы прежнее воззрение на эфиры было верно, то получилось бы два эфира (смесь эфиров), но в действительности получается один так называемый смешанный эфир, что можно узнать по температуре кипения и др.

Смешанные эфиры и по свойствам, и по образованию сходны с простыми эфирами, как это можно отчасти видеть из прилагаемой таблицы точек кипения нескольких эфиров:

Эфир	Кипит при
метиловый $(CH^3)(CH^3)O$	—21°
метилэтиловый $(CH^3)(C^2H^5)O$ . . .	+11°
этиловый $(C^2H^5)(C^2H^5)O$	+3 °
метиламиловый $(CH^3)(C^5H^{11})O$ . .	92°
этиламиловый $(C^2H^5)(C^5H^{11})O$ . . .	112°
амиловый $(C^5H^{11})(C^5H^{11})O$ . . .	170°

Заменяя галоидангидрид спирта галоидангидридом кислоты, получим сложный эфир, например:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}O + C^2H^3OCl = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + KCl.$$

Те же самые смешанные и сложные эфиры произойдут при замещении металлического производного одного спирта — металлическим производным другого спирта или солью кислоты. Итак мы имеем следующий ряд ангидридов:

простой эфир, например $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ этиловый эфир;

смешанный эфир, например $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O$ этиламиловый эфир;

сложный эфир, например $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$ уксусный этил;

ангидрид кислоты, например $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$ уксусный ангидрид;[1]

сходных по образованию и по отношению к гидратам.

Другой способ получения эфиров, известный с давнего времени, состоит в действии серной кислоты. Если взять смесь серной кислоты с одним каким-либо спиртом, то получится

---

[1] Чтобы выразить названием это сходство, должно употребить имена: этиловый этил $C^2H^5(C^2H^5)O$, амиловый этил $C^5H^{11}(C^2H^5)O$, уксусный этил $C^2H^3(C^2H^5)O^2$ и уксусный ацетил $C^2H^3(C^2H^3O)O^2$.

простой эфир. Реакция его образования имеет две фазы. Сперва образуется серноспиртовая кислота, например:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^2\\(C^2H^5)\,H\end{matrix}\right\}O^2,$$

а потом она реагирует с новым количеством спирта, например:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^2\\(C^2H^5)\,H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

Вновь образовавшаяся серная кислота превращает в эфир новое количество спирта, а потому данное количество серной кислоты при известных условиях может превратить неопределенно большое количество спирта в эфир.[1] При действии серной кислоты на смесь двух спиртов получаются смешанные эфиры, а при действии серной кислоты на смесь спирта и органической кислоты получается сложный эфир.

Подобно серной кислоте действуют многие другие вещества: фосфорная кислота, хлористый бор, хлористый цинк, хлористое олово, хлористый магний, хлористый водород, даже многие соли серной кислоты превращают обыкновенный спирт в эфир или при небольшом нагревании, или при сильном нагревании в запаянных трубках. Действие этих веществ подобно действию серной кислоты. Так, например, при нагревании спирта, насыщенного хлористым водородом, до 200° происходит несомненно две реакции. Сперва образуется хлорангидрид спирта:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + HCl = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^2H^5Cl,$$

а потом хлорангидрид реагирует со спиртом:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + C^2H^5Cl = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + HCl.$$

Для доказательства справедливости этого можно привести то, что при 200° действительно смесь хлористого этила C^2H^5Cl и спирта реагирует и дает эфир и HCl.

[1] Конечно, не всегда реакция образования эфиров идет начисто — образуются иногда и другие продукты, например углеродистые водороды, равные спирту — H^2O, серные эфиры или вторые сочетания спиртов с серной кислотою и т. п.

Свойства простых, смешанных и сложных эфиров находятся в одинаковой зависимости от свойств веществ, служащих для их образования. Уравнение сочетания:

$$A + B - H^2O = C,$$

прилагающееся ко всем трем видам эфиров, может служить для приближенного вычисления свойств продуктов сочетания (глава 1-я). Этим законом можно, например, объяснить тот факт, что температура кипения простых низших эфиров ниже, чем у спиртов, а для высших гомологов эфир труднее кипит, чем спирт. Применяя правило сочетания к температурам кипения простых эфиров, имеем:

$$t^\circ + t^\circ - 100^\circ = T^\circ,$$

где t° есть температура кипения спирта, а T° — эфира. Из этого ясно, что:

$$t^\circ - 100^\circ = T^\circ - t^\circ,$$

т. е. когда t° меньше 100° (что и существует для низших спиртов), тогда T° меньше t°, т. е. тогда эфир кипит раньше спирта. Так температура кипения этилового спирта = 78° (т. е. $t^\circ = 78^\circ$), а этилового эфира = 35°, т. е. ниже температуры кипения спирта. Если же t° будет больше 100°, то T° должно быть больше t°, т. е. эфир должен кипеть выше спирта. Например амиловый спирт кипит при $t^\circ = 132^\circ$, а его эфир при $T^\circ = 160^\circ$.

Об образовании сложных эфиров должно заметить, что они могут происходить не только из спиртов, но и из простых эфиров и из углеродистых водородов, образованных из спирта чрез выделение элементов воды. Итак этиловые эфиры можно получить не только из этилового спирта $(C^2H^5)HO$, но также и из обыкновенного простого эфира $(C^2H^5)^2O$ и из этилена C^2H^4. Смесь эфира с бензойною, масляною и т. п. кислотами, нагретая до 360° (в запаянной трубке), или смесь эфира, органической кислоты и серной кислоты — дают сложный эфир взятой кислоты, например бензойный и масляный этил. Из этилена, при нагревании его с галоидными кислотами, образуется галоидангидрид спирта, например C^2H^5Br. Этот последний, реагируя с солями данной кислоты, дает ее эфиры.

О реакциях эфиров заметим следующее: о числе паев сочетательного водорода эфиров можно легко судить по их образованию. Если при образовании эфира выделился весь

сочетательный водород, бывший в обоих сочетающихся телах, то значит в эфире уже нет сочетательного водорода, например:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O - \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O;$$

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O - \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O.$$

Если же взята многоосновная кислота, то первые продукты сочетания будут еще заключать сочетательный водород и именно водород кислоты, потому продукт сочетания будет кислота. Например:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 - \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2O^2\\(C^2H^5)H\end{matrix}\right\}O^2;$$

$$\left.\begin{matrix}PO\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O - \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}PO\\(C^2H^5)H^2\end{matrix}\right\}O^3 \text{ и т. д.}$$

Очевидно, что частица двуосновной кислоты $R''H^2O^2$ может сочетаться с одной или двумя частицами спирта и давать два эфира — кислый $R''RHO^2$ и средний эфир $R''R^2O^2$. Трехосновная кислота $R'''H^3O^3$ дает три эфира: $R'''RH^2O^3$, $R'''R^2HO^3$, $R'''R^3O^3$, и т. д. Кислые эфиры носят название винных или эфирных кислот.

Когда в сочетание со спиртом входит кислота, имеющая два пая сочетательного водорода, но одноосновная, тогда, очевидно, могут произойти три различных сочетания, или три эфира. Первые два произойдут чрез сочетание одной частицы кислоты с одной частицею спирта. При образовании одного из этих эфиров выделится (в виде воды) тот водород, который в кислоте легко замещается металлами. Это должен быть средний эфир, подобный всем эфирам одноосновных кислот. Если же сочетание произошло на счет второго пая водорода двуатомной кислоты, то в эфире остается металлический водород и потому эфир будет такою же одноосновною кислотою, как и сама взятая кислота. Этот вид эфиров должен ясно отличаться по свойствам и реакциям от обыкновенных средних сложных эфиров одноосновных кислот и должен по реакциям приближаться к кислым эфирам двуосновных кислот, но и от них он должен отличаться, потому что при образовании его выделяется водород, не имеющий свойства легко заменяться металлами. Третий вид эфиров происходит чрез сочетание

двух частиц спирта с одной частицею кислоты. Этот эфир, очевидно, уже не будет иметь свойств кислоты.

Если состав такой кислоты есть $C^nH^{2m}O(HO)^2$, то она должна дать следующие три эфира:

средний, кислый и средний
$C^nH^{2m}O(HO)(RO)$, $C^nH^{2m}O(RO)(HO)$ и $C^nH^{2m}O(RO)^2$.

Для молочной кислоты известны все три рода таких эфиров:

$C^3H^4O(CH^3O)(HO)$, $C^3H^4O(HO)C^2H^5O$ и $C^3H^4O(C^2H^5O)^2$.
Метилмолочная кислота (стр. 297) — Средний этилмолочный эфир — Средний двуэтилмолочный эфир

Первый эфир есть кислота, полученная Вислиценусом (стр. 297), второй эфир есть средний. Он получен (Штреккером) при перегонке смеси молочной извести с серноэтиловым калием. Третий средний эфир получен Вурцем при действии второго хлорангидрида молочной кислоты на этиловый натрий. При этом сперва происходит следующая реакция;

$$C^3H^4OCl^2 + C^2H^5HO = C^3H^4OClC^2H^5O + HCl;$$

потом:

$$C^3H^4OClC^2H^5O + C^2H^5NaO = C^3H^4O(C^2H^5O)^2 + NaCl.$$

Для салициловой кислоты известны также все три эфира — кислый и два средних. Например для метилового спирта: метилосалициловая кислота $C^7H^4O(CH^3O)HO$; средний или слабокислый, т. е. гаультеровое масло $C^7H^4O(HO)(CH^3O)$ и двуметиловый эфир $C^7H^4O(CH^3O)^2$. Для гликолевой кислоты известен кислый эфир, названный Гейнцом этоксацетовою кислотою: $C^2H^2O(C^2H^5O)HO$. Эта кислота получена при действии этилового натрия на хлороуксусную кислоту:

$$C^2H^2OCl(HO) + C^2H^5NaO = C^2H^2O(C^2H^5O)HO + NaCl.$$

Гейнц выставляет на вид то, что этот эфир не реагирует, как многие кислые эфиры, именно не выделяет спирта от действия едкого кали. Но этого и нельзя было ожидать, потому что замещение произошло на счет водорода, не имеющего свойств сочетательного водорода кислот. Это замещение подобно замещению сочетательного водорода спирта радикалом того же спирта. Из продукта такого замещения (простого эфира) действием щелочей нельзя получить вновь спирта.

Спирт легко получается обратно только из сложных эфиров, в которых замещение произошло на счет водорода, легко заменяемого металлами. Оно и понятно: действие щелочи на сложный эфир и состоит в замещении спиртового остатка металлом. Если взято соединение

$$\left.\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\right\} O,$$

в котором R есть радикал спирта, то разложение щелочью MHO произойдет только в тех случаях легко, когда соединение $\left.\begin{matrix} R' \\ M \end{matrix}\right\} O$ отличается постоянством. Оттого сложные эфиры, где R′ есть радикал кислоты, довольно легко разлагаются щелочами, а простые и смешанные эфиры, где R′ есть радикал спирта, — не разлагаются щелочами. Так как гликолевая кислота не дает ни кислой, ни средней, с 2 паями металла, щелочной соли, то очевидно, что ее кислый эфир и не может разлагаться щелочами.

Сложные эфиры разлагаются не только щелочами (особенно в спиртовом растворе), но даже и водой, особенно при нагревании с нею в запаянной трубке, как показал Бертело́. Некоторые эфиры, особенно средние эфиры двуосновных кислот, например серной, сернистой и щавелевой, очень легко разлагаются водою. Повидимому, это противоречит тому, что сложные эфиры могут образоваться при простом смешении или нагревании в запаянной трубке смеси кислоты и спирта, ибо первый процесс прямо противоположен второму. Сложный эфир и вода дают спирт и кислоту. Спирт и кислота дают сложный эфир и воду. Но при суждении о химических процессах никогда не должно забывать закона масс, указанного Бертолетом. Оба вышеупомянутые процесса не происходят нацело. При реакции спирта с кислотою — всегда остается часть свободного спирта и свободной кислоты. При реакции сложного эфира с водою — всегда остается часть неизмененного эфира. Из этого видно, что обе противоположные реакции могут совершаться единовременно при одинаковых, повидимому, условиях. Различие условий состоит в различии масс. При первом случае в начале реакции находится избыток свободной кислоты и свободного спирта, при второй реакции находится избыток эфира и воды. Избытки и реагируют. В результате же при равном количестве взятых веществ — в обеих реакциях —

должно получиться одно и то же, если все условия будут одинаковы.[1]

Многие типические реакции эфиров идут тождественно с реакциями самих спиртов и кислот. Такова, например, реакция пятихлористого фосфора. Общая формула действия этого вещества есть следующая (для простоты берем только одноатомные соединения):

$$\left.\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\right\} O + PCl^5 = \frac{R'Cl}{RCl} + POCl^3.$$

Если взять спирт RHO, то произойдут HCl и RCl — хлорангидрид спирта. Если взять простой, или смешанный, или сложный эфир RR'O, то произойдут два хлорангидрида RCl и R'Cl: или оба спиртовые, или спиртовой и кислотный. Если взята кислота R'HO, то произойдет ее хлорангидрид R'Cl и HCl. Если взят простой или смешанный ангидрид кислоты, то произойдут хлорангидриды кислот RCl и R'Cl. Некоторые из этих реакций идут легко и просто, — другие с трудом и не отличаются чистотою, что зависит преимущественно от второстепенных реакций между $POCl^3$ и эфирами.

Чтобы дать более реальное понятие о жирных спиртах и происходящих из них эфирах, опишем спирты, а при обыкновенном или этиловом спирте опишем и некоторые его эфиры.

§ 59. Низший спирт жирного порядка есть древесный или *метиловый спирт* CH^4O. Открытый Тейлором в 1812 г., он был исследован Дюмá и Пелигó. Он получается в водянистом продукте сухой перегонки дерева. Эта водянистая жидкость (древесная кислота) содержит водяной раствор многих веществ: уксусной кислоты, ацетона, метилового спирта, а также и некоторых маслянистых веществ (углеродистых водородов и др.), растворимых в спиртовой жидкости. [illegible]кую смесь для получения древесного спирта перегоняют, причем собирают только первый продукт перегонки. Его смешивают с известью и вновь перегоняют, потом вновь перегоняют с небольшим количеством серной кислоты, чтобы отделить от аммиака

[1] Чтобы ясно доказать это, должно сделать следующий весьма простой опыт. При одинаковой температуре нагреть две смеси. Одну из 1 пая уксусной кислоты и 1 пая спирта, другую из 1 пая уксусного эфира и 1 пая воды. После реакции должно остаться в первой смеси то же количество уксусной кислоты, какое получится во второй смеси. При равных температурах количества кислоты должны быть, конечно, различные. Это заключение, сделанное мною á priori, на основании Бертолетова закона, ныне находит фактическое подтверждение в изысканиях Бертелó и Сенжиля, о которых подробный отчет должен войти в теоретическую химию.

ли осадить летучие смолы. Полученный спирт нельзя совершенно очистить повторенною перегонкою. Всегда останется примесь воды, ацетона и некоторых углеродистых водородов. Такой неочищенный метиловый спирт имеет пригорелый запах. Для получения чистого метилового спирта нечистый спирт смешивают со щавелевою и серною кислотами и нагревают. При этом образуется щавелевый метил (или щавелевометиловый сложный эфир) $C^2(CH^3)^2O^4$. Этот эфир легко очистить перегонкою и кристаллизациею. Он плавится при 51°, возгоняется при 161°. От действия слабых щелочей и даже при нагревании с водою этот эфир разлагается на спирт и кислоту. Спирт улетучивается, а кислота остается в водяном или щелочном растворе. В приемнике получается водяной раствор метилового спирта. Чтобы получить безводный спирт, его несколько раз перегоняют в водяной ванне над негашеной известью, которая, отнимая воду, не изменяет самый спирт.[1]

Чистый древесный спирт имеет слабый спиртовой запах, растворяясь в воде, не дает мути, смешивается со спиртом, эфиром, уксусною кислотою и многими эфирными маслами. Свойства древесного спирта, как ближайшего гомолога обыкновенного спирта, весьма сходны с ним. А потому древесный спирт и в технике имеет то же употребление, как и обыкновенный спирт. Древесный спирт горит, растворяет смолы и дает лаки (растворы смол в летучих веществах) — словом, во многом может заменять обыкновенный спирт.[2] Метиловый спирт растворяет едкое кали, как и обыкновенный спирт.

Бертело́ получил древесный спирт из болотного газа CH^4, а болотный газ, как мы уже видели (§§ 18 и 24), может быть получен из муравьиной и уксусной кислот, которые можно произвести искусственно. Тот же болотный газ получается при действии смеси паров CS^2 и H^2S на накаленную медь (§ 1). Болотный газ по составу и некоторым реакциям относится к метиловому спирту, как альдегиды к кислотам или как кислоты к оксикислотам. Действительно, болотный газ + кислород = метиловому спирту.[3] Чтобы перевести уксусную кислоту

---

[1] Древесный спирт, особенно нечистый, перегоняется очень неспокойно, с толчками, а потому при перегонке кладут куски платины или наливают в реторту ртуть.

[2] Для отличия древесного спирта от обыкновенного может служить определение точки кипения и то, что от едкого кали древесный спирт быстро буреет, а обыкновенный очень медленно.

[3] Вероятно, от действия некоторых восстановляющих веществ спирты будут переходить в углеродистые водороды, гомологичные болотному газу, а гликоли в спирты и т. д. Например можно бы испытать реакцию: $CH^3KO + CHKO^2 = CH^4 + K^2CO^3$.

в гликолевую, т. е. чтобы прибавить к уксусной кислоте пай кислорода, употреблен продукт металепсии

$$C^2H^3ClO^2 + KHO = C^2H^4O^3 + KCl.$$

Так же точно получил Бертело́ и древесный спирт из болотного газа. Болотный газ при действии хлора (при рассеянном свете нет взрыва) дает продукт CH^3Cl и HCl. CH^3Cl есть газ, который не поглощается сухим едким кали, но растворим в воде (в $^1/_4$ объема) и (в $^1/_{40}$ своего объема) в кристаллической уксусной кислоте. Потому его легко отделить от HCl. Бертело́ показал, что CH^3Cl есть истинный хлорангидрид метилового спирта, или хлористый метил, который получен Дюма́ и Пелиго́ при действии хлористого водорода (смеси NaCl и H^2SO^4) на метиловый спирт. А потому получение метилового спирта из CH^3Cl очень понятно.

a) Раствор CH^3Cl в уксусной кислоте при нагревании до 200° с уксусным натром дает сложный эфир, именно — уксусный метил:

$$CH^3Cl + C^2H^3NaO^2 = NaCl + C^2H^3(CH^3)O^2.$$

Этот последний при действии щелочей выделяет древесный спирт, как все сложные эфиры.

b) При нагревании CH^3Cl со смесью серной кислоты и серносеребряной соли Бертело́ получил сернометиловую кислоту, которую по общим способам легко превратить в эфиры метилового спирта.

c) Самый же прямой способ превращения CH^3Cl в метиловый спирт состоит в нагревании его с раствором едкого кали до 100° в течение нескольких дней:

$$CH^3Cl + KHO = CH^4O + KCl.$$

Этот последний способ ясно показывает тождество двух реакций: превращения $C^2H^4O^2$ в $C^2H^4O^3$ и т. д. и CH^4 в CH^4O.

Мы не описываем производных метилового спирта, потому что они весьма сходны с производными этилового спирта. Заметим только, что эфирное масло, получаемое из цветов северо-американского верескового растения Gaulteria procumbens (его много в окрестностях Нью-Джерсея), содержит эфир метилового спирта и салициловой кислоты $C^7H^5(CH^3)O^3$. Этот эфир кипит при 222°. Он есть жидкость с приятным запахом.[1] С едким кали при нагревании легко разлагается,

[1] Употребляется для духов под именем huile de Wintergreen или Gaulteriaöl.

выделяя древесный спирт и оставляя соль салициловой кислоты. *Салицилометиловый эфир* или *гаультеровое масло* получается искусственно при перегонке смеси древесного спирта, салициловой и серной кислот, по общему способу, как бо́льшая часть эфиров. Как кислота, он дает соли $C^8H^7MO^3$. При нагревании в запаянной трубке с иодистым метилом CH^3J, он дает средний эфир $C^7H^4(CH^3)^2O^3$, кипящий при 248°. Гаультеровое масло изомерно анисовой кислоте и разделяет с нею свойство выделять фениловый метил $C^6H^5(CH^3)O$ при накаливании с окисью бария.

§ 60. Второй гомолог из порядка жирных спиртов C^2H^6O известен всем под именем *спирта* или алкооля, которому придают название *этилового*, в отличие от других аналогических и гомологических ему спиртов. Этот спирт получается при брожении многих сахаристых веществ: виноградного сахара, маннита, крахмала, молочного сахара, глицерина и др. Некоторые из этих веществ под влиянием ферментов (дрождей) переходят сперва в превращенный или паточный сахар (§ 96), другие же непосредственно подвергаются спиртовому брожению (§§ 106 и 107). Брожение это состоит в распадении сахаристых веществ на CO^2, спирт и некоторые другие вещества. Оно определяется известными условиями, иначе оно принимает другой вид или прекращается. Распадение виноградного сахара происходит почти нацело следующим путем:

$$C^6H^{12}O^6 = 2CO^2 + 2C^2H^6O.$$

Этот вид брожения и происходит в виноградном соке, в сусле, в соках многих плодов и т. п., когда их употребляют для приготовления спиртовых напитков: виноградного вина, водки, пива и т. п. Обыкновенная водка, получающаяся при перегонке перебродившего сусла, состоит из смеси воды и спирта (если очищена от сивушного масла). Спирт, обыкновенно находящийся в продаже (esprit de vin), есть такая же смесь, но более богатая спиртом, — оттого-то она и горит.[1] Перегоняя такой спирт несколько раз и собирая первые порции перегонки, можно получить еще более крепкий спирт, содержащий уже не более $^1/_{10}$ воды (Spiritus vini rectificatissimus). Но одною перегонкою нельзя отделить от спирта всей

[1] По закону у нас существуют следующие сорта спирта: *полугар* — удельный вес 0.9541, крепость 38% при 15°5 Ц (38 объемов абсолютного спирта в 100 объемах полугара при 15°5 Ц), *пенное вино* — крепость 44.25%, удельный вес 0.9440 при той же температуре, *трехпробное вино* — крепость 47.4%, удельный вес 0.9384, *двойной спирт* — крепость 74.7%, плотность 0.8773, все при температуре 15°5 Ц или 12°44 Реомюра.

воды и получить безводный или абсолютный спирт (Spir. vini absolutus). Для получения такого спирта, весьма часто употребляемого в химической практике, крепкий спирт смешивают со сплавленным поташом. Поташ не растворяется в спирте, а отнимает от него воду. Слой спирта сливают с поташа и оставляют стоять несколько времени с мелкими кусками негашеной извести. Потом отгоняют, вновь смешивают с известью, отгоняют и т. д., пока не получится спирт, не изменяющий своих свойств от новой перегонки над известью. Такой спирт кипит при 78°, при 0° имеет удельный вес = 0.8064, при 20° Ц 0.7895. Оставаясь на воздухе, он скоро поглощает воду. Сродство спирта к воде видно уже из того, что при смешении безводного спирта с водою отделяется теплота. При смешении спирта с водою происходит сокращение объемов. Наибольшее сокращение (при 15°5 Ц) происходит при смешении 50.4 объемов воды с 53.4 объемами абсолютного спирта. Тогда происходит не 103.5 объемов смеси, а только 100 объемов. (Во всех других пропорциях происходит меньшее сокращение.) Такой спирт называют 53.4-процентным. Крепостью спирта обыкновенно называют число объемов абсолютного спирта, необходимое для получения 100 объемов смеси с водою при 15°55 Ц. Если говорят, что взят 80-процентный спирт — это значит, что в ста объемах такого спирта находится 80 объемов абсолютного спирта при 15°5 Ц. Для определения крепости спирта, обыкновенно определяют его удельный вес.

Крепость спирта, или число объемных процентов	Удельный вес при 15°5 Ц. Вода при 4° = 1
0%	0.9991
5	0.9919
10	0.9857
15	0.9802
20	0.9751
25	0.9700
30	0.9646
35	0.9583
40	0.9510
45	0.9427
50	0.9335
55	0.9234
60	0.9126
65	0.9013

Крепость спирта, или число объемных процентов	Удельный вес при 15°5 Ц. Вода при $4^{\circ}=1$
70	0.8892
75	0.8765
80	0.8631
85	0.8488
90	0.8332
95	0.8157
100	0.7939

Если удельный вес определен при температуре t° Ц, то крепость спирта $= K + (15.5 - t)[0.21 + (100 - K)\,0.003]$, где K означает крепость, соответствующую найденному удельному весу. Например при 23°7 Ц дан спирт удельного веса 0.8631, следовательно $K = 80$, а крепость спирта $= 80 + (15.5 - 23.7)\,0.27 = 77.8\%$.

Достоинство спирта реже определяют, выражая весовое количество безводного спирта, заключающееся в 100 частях водного спирта.[1] Нет сомнения, что весовая система имеет много преимуществ пред объемною, хотя последняя и чаще употребляется в общежитии. Мы приводим таблицу Баумгауэра, показывающую отношение между числом весовых процентов безводного спирта и удельным весом водного спирта.[2]

Крепость спирта, в весовых процентах	Удельный вес при 15° Ц Вода при $4^{\circ}=1$
100	0.7941
95	0.8089
90	0.8225
85	0.8357
80	0.8484
75	0.8602
70	0.8720
65	0.8838
60	0.8954
55	0.9068
50	0.9179

[1] Эта система называется системою Рихтера. Если говорят: спирт 20% по Рихтеру, то это значит, что в 100 фунтах такого спирта 20 фунтов безводного спирта.

[2] Подробности об измерении крепости спирта можно найти в 3-м выпуске «Технологии» по Вагнеру, в конце.

Крепость спирта в весовых процентах	Удельный вес при 15° Ц. Вода при 4° = 1
45	0.9288
40	0.9387
35	0.9482
30	0.9596
25	0.9642
20	0.9706
15	0.9766
10	0.9830
5	0.9903

Бертело́ получил этиловый спирт из этилена. Этилен = спирту — H^2O, следовательно надобно было присоединить к этилену воду. Этилен поглощается мало-по-малу серною кислотою. Разбавляя ее потом водою и перегоняя смесь, — Бертело́ и получил спирт. Здесь должно заметить, что искусственное получение многих веществ основано на процессах распадения этих веществ. Спирт под влиянием серной кислоты при 170° распадается на воду и этилен. Та же серная кислота при обыкновенной температуре (при взбалтывании до 57 000 раз) поглощает этилен и образует серноэтиловую кислоту, которая при нагревании с водою и выделяет спирт. Так как этилен получен искусственно из неорганических элементов, значит и спирт можно получить тем же путем. Пропуская пары спирта чрез накаленную трубку, наполненную пористыми камнями, получают, кроме угольного остатка, много газов, алдегид, нафталин, бензин, фенол и др. вещества.

От действия окисляющих веществ этиловый спирт дает продукты, которые мы уже описали ранее: алдегид, ацеталь, муравьиную кислоту, уксусную кислоту, гликолевую и т. д. Из уксусного алдегида при действии амальгамы натрия можно обратно получить спирт, т. е. присоединить водород. Главный продукт действия хлора на спирт есть хлораль C^2HCl^3O.

Металлический калий и натрий растворяются в водном и безводном спирте с отделением водорода, причем в жидкости образуются этиловый калий и натрий, C^2H^5KO и C^2H^5NaO, если был взят безводный спирт. Первое соединение легко кристаллизуется. Оба легко реагируют с водою, кислотами, а особенно с соединениями, содержащими Cl, Br, J. Однако сродство, обусловливающее образование этих металлических производных, столь слабо, что амальгама натрия уже почти не

разлагается безводным спиртом, как нашел я, желая обезводить спирт этим способом.

При перегонке этилового спирта, насыщенного HCl или HBr, или HJ, получаются галоидный эфир или галоидангидрид этилового спирта.

Хлористый этил C^2H^5Cl обыкновенно получают при перегонке смеси поваренной соли, спирта и серной кислоты. Отделяющиеся пары просушивают в трубке с CaCl и собирают в хорошо охлажденном приемнике, потому что хлористый этил есть жидкость, кипящая уже при 11°. Он имеет эфирный запах, слабо растворим в воде. Пары его в накаленной трубке разлагаются на C^2H^4 и HCl. Пары хлористого этила легко реагируют с хлором при действии рассеянного света, причем получаются продукты металепсии: $C^2H^4Cl^2$ кипит при 64° и получается также от действия пятихлористого фосфора на альдегид; $C^2H^3Cl^3$ кипит при 75°, $C^2H^3Cl^4$ кипит при 102°, C^2HCl^5 кипит при 146°. Последний продукт действия хлора на хлористый этил есть кристаллический хлористый углерод C^2Cl^6. Это соединение получается из многих этиловых производных при долгом действии хлора. C^2Cl^6 плавится при 160°, кипит при 182°. При пропускании паров его чрез раскаленную трубку получается хлор и C^2Cl^4.

Бромистый этил C^2H^5Br, кипящий при 38°, обыкновенно получают, прибавляя к очень крепкому спирту маленькие куски фосфора и приливая понемногу брома, пока все не обесцветится. Подобным же образом приготовляют и *иодистый этил* C^2H^5J, кипящий при 71°. Так как иодистый этил есть одно из наиболее употребительных в химии веществ, то мы и опишем его с бо́льшею подробностью, чем другие эфиры. Употребление иодистого этила основано на том, что он, как все галоидангидриды, легко вступает в двойные разложения. Его предпочитают хлор- и бромангидриду, потому что в большинстве случаев, особенно по специальному сродству иода с серебром, иодистый этил реагирует легче, чем C^2H^5Cl и C^2H^5Br. Притом C^2H^5J удобнее употреблять в практике, потому что он не так летуч, как C^2H^5Cl и C^2H^5Br.

Для приготовления иодистого этила употребляют на 100 частей иода 70 частей 83-процентного спирта и 5 частей фосфора. Эти вещества нельзя прямо смешать, потому что иод с фосфором реагирует столь сильно, что жидкость выбрасывается из сосуда, а потому смешение производят медленно.[1]

---

[1] Заменяя *простой* фосфор — красным, можно производить смешение безопасно и вдруг, потому в недавнее время и предложен был этот способ

Для этого Гофман советует поступать таким образом: весь фосфор в тубулатной реторте обливают $^1/_4$ отвешенного количества спирта. Тубулус реторты соединяют с шаром, снабженным трубою и краном. В этот шар вливают раствор иода в остальном количестве спирта (много иода еще остается нерастворенным). Затем реторту нагревают до сплавления фосфора, и тогда, отворивши кран, приливают иодный раствор тонкою струею. Тотчас же происходит реакция, и смесь спирта с иодистым этилом перегоняется в приемник. Эту перегнанную смесь прибавляют к оставшемуся иоду, чтобы растворить его. Спиртовая жидкость, содержащая иодистый этил, легко растворяет иод. Такой раствор вливают в шар, укрепленный в тубулусе реторты, и постепенно приливают к фосфору. Необходимо при этом способе приготовления постоянно наблюдать, чтобы при перегонке в растворе был всегда некоторый избыток иода, потому что при перегонке над фосфором иодистый этил разрушается, как показывал мне прямой опыт. Под конец перегоняется уже бесцветный иодистый этил. Его промывают водой для удаления спирта и потом сушат, опуская в него куски хлористого кальция. Такой иодистый этил уже достаточно чист для большинства реакций, в которых его употребляют. Для полного очищения иодистый этил должно промыть раствором едкого кали и водою, высушить и перегнать в водяной ванне, собирая только среднюю порцию.

Этим же путем можно приготовлять и иодистый метил, и иодистый амил, и т. п.

Реакция, при этом происходящая, может быть выражена так:

$$6(C^2H^6O) + P + 5J = 5(C^2H^5J) + \underset{\text{Фосфорно-этиловая кислота}}{(C^2H^5)H^2PO^4} + 2H^2O.$$

Количество употребляемого фосфора немного более теоретического, потому что часть фосфора при реакции превращается в красное видоизменение. Количество получающегося иодистого этила немного менее того, сколько бы должно было получиться, если бы весь взятый иод превратился в иодистый этил. Из 100 частей иода получают обыкновенно около 100—116 частей иодистого этила, а не 122.8 частей, как следует по теории. Это зависит от того, что часть иода превращается в иодистый водород, который улетучивается, а другая

приготовления иодистого фосфора. Количество иодистого этила по этому способу выходит больше, чем по обыкновенному.

часть иода остается (неизвестно в каком виде) в нелетучей жидкости, содержащей преимущественно фосфорноэтиловую кислоту.

Иодистый этил есть бесцветная пахучая жидкость; удельный вес ее при 0°=1.98, при 15°=1.93; она кипит при 71°, в воде не растворяется, но со спиртом и эфиром смешивается во всех пропорциях. Сгорая, иодистый этил выделяет пары иода. Оставаясь на солнце, иодистый этил буреет, выделяя иод и вероятно образуя этил C^4H^{10}. Взбалтывая такой иодистый этил со ртутью, можно вновь обесцветить побуревшую жидкость. Пары иодистого этила в накаленной трубке разлагаются, без сомнения (судя по аналогии с другими), сперва на C^2H^4 (этилен) и HJ, но как HJ сам весьма легко разлагается на H^2 и J^2, а этилен соединяется с J^2, то в результате получается следующая реакция:

$$2C^2H^5J = C^2H^4J^2 + C^2H^4 + H^2.$$

Хлор и азотная кислота тотчас выделяют иод из иодистого этила. С металлическими соединениями иодистый этил при обыкновенной температуре прямо реагирует очень медленно, но при нагревании реакция идет обыкновенно на счет образования иодистого металла. Во многих случаях иодистый этил реагирует и с водородистыми соединениями, причем образуется иодистый водород. Например при 150° иодистый этил реагирует с водою. Сперва, конечно, происходит спирт и иодистый водород, а потом спирт реагирует с остальным иодистым этилом и происходит — эфир. Едкое кали при обыкновенной температуре не действует на C^2H^5J, а при нагревании дает также эфир, ибо и спиртовой раствор едкого кали (который происходит сперва) реагирует с иодистым этилом, образуя эфир. Спиртовой раствор иодистого этила, смешанный со спиртовым раствором $AgNO^3$, тотчас выделяет иодистое серебро, что зависит, с одной стороны, от специального сродства[1] иода с серебром, а с другой стороны, от непрочности самого иодистого этила. При нагревании C^2H^5J с солями, особенно серебряными, образуются эфиры кислот, например:

$$C^2H^3AgO^2 + C^2H^5J = C^2H^3(C^2H^5)O^2 + AgJ.$$

Обрабатывая полученный эфир едким кали, можно получить спирт. Следовательно, этот и другие галоидангидриды можно

[1] Известно, что иод имеет к серебру большее сродство, чем к калию. Серебро разлагает иодистый калий при известных условиях.

легко превратить в соответствующие спирты и эфиры. Сухая окись серебра превращает иодистый этил в эфир, влажная — в спирт:

$$2C^2H^5J + Ag^2O = (C^2H^5)^2O + 2AgJ;$$

$$C^2H^5J + AgHO = C^2H^6O + AgJ.$$

Многие металлы, реагируя *при* нагревании с иодистым этилом, дают металлоорганические соединения (глава 8-я), например:

$$2C^2H^5J + 2Zn^2 = \underset{\text{Цинкэтил}}{(C^2H^5)^2Zn^2} + Zn^2J^2$$

или углеродистые водороды (глава 8-я):

$$2C^2H^5J + Na^2 = (C^2H^5)^2 + 2NaJ.$$

Аммиак и тела аммиачного типа, заключающие еще сочетательный водород, реагируют с иодистым этилом, причем C^2H^5 замещает водород, например:

$$NH^3 + C^2H^5J = N(C^2H^5)H^2 + HJ.$$

При этом HJ соединяется с образовавшимся этиламином (глава 10-я).

Это-то разнообразие соединений, какие можно получить посредством иодистого этила, и делает это вещество одним из драгоценнейших реактивов органической химии.

§ 61. Пропуская пары *серного ангидрида* в охлажденный абсолютный спирт, получают желтоватую маслянистую жидкость, которая при постепенном разведении водою не изменяется. Она содержит раствор *этионовой* кислоты:

$$C^2H^6O + 2SO^3 = C^2H^6S^2O^7.$$

Насыщая жидкость углебаритовою солью, получают растворимую баритовую соль $C^2H^4Ba^2S^2O^7$. Раствор кислоты легко разлагается от нагревания на серную кислоту и *исетионовую* или *сульфоэтиловую кислоту:*

$$C^2H^6S^2O^7 + H^2O = \underset{\substack{\text{Исетионовая}\\\text{кислота}}}{C^2H^6SO^4} + H^2SO^4.$$

Эта последняя кислота замечательна постоянством своих солей, чем и отличается от серноэтиловой кислоты, с которою изомерна. Серноэтиловая кислота, как эфирная, сочетанная кислота, легко распадается, образуя вновь спирт, а исетионовая трудно разлагается, как все сульфокислоты, например

сульфобензойная, сульфоуксусная и т. д. Должно заметить здесь, что при продолжительном действии серной кислоты на спирт кроме серноэтиловой кислоты происходит и исетионовая кислота. Принимая в соображение то, что ангидрид углекислоты может реагировать подобно ангидриду серной кислоты, должно заключить, что молочная кислота соответствует исетионовой кислоте:

$$C^2H^6O + SO^3 = C^2H^6SO^4,$$
$$C^2H^6O + CO^2 = C^3H^6O^3.$$

Как исетионовая кислота имеет изомерную себе серноэтиловую кислоту, так точно и молочная кислота имеет изомерную себе углеэтиловую кислоту. Эта последняя, как и серноэтиловая кислота, легко разлагается на спирт и CO^2, следовательно, есть истинная эфирная кислота. Чтобы видеть аналогию молочной и исетионовой кислот, достаточно сличить их производные.

$C^3H^6O^3$; Молочная кислота	$C^2H^6SO^4$; Исетионовая кислота
$C^3H^5MO^3$; Соли ее	$C^2H^5MSO^4$; Соли ее
$C^3H^7NO^2$; Аланин	$C^2H^7NSO^3$; Таурин[1]
$C^3H^5O^2Cl$; 1-й хлорангидрид	$C^2H^5SO^3Cl$; 1-й хлорангидрид
$C^3H^4OCl^2$; 2-й хлорангидрид	$C^2H^4SO^2Cl^2$. 2-й хлорангидрид, и т. д.

Как молочная кислота есть двуатомная, такова же и исетионовая кислота. Этого заключения можно достичь и на основании правила, высказанного в §§ 27 и 55. Спирт не заключает водорода, легко заменяемого металлами, а потому с SO^3 он должен дать одноосновную кислоту, а как в спирте уже был пай сочетательного водорода, то в исетионовой их, значит, должно быть два пая. Это подтверждается тем, что Кольбе

[1] Таурин (§ 38) в виде сочетания с холевой кислотою находится в желчи, так же как и гликоколь, гомолог аланина. Штреккер получил таурин при нагревании аммиачной соли исетионовой кислоты, чем доказал, что таурин есть амид исетионовой кислоты. Таурин легко кристаллизуется и растворяется в воде и спирте. С едким кали таурин не дает соли исетионовой кислоты, как аланин не дает молочной кислоты.

получил два хлорангидрида исетионовой кислоты. Наконец полную аналогию соединений CO^2 и SO^3 можно видеть из того, что при действии CO^2 на фенол (в котором растворяется натрий) получается сразу две кислоты: одна, аналогичная молочной и, следовательно, исетионовой; другая, сходная с углеэтиловою и серноэтиловою кислотами. Первая есть салициловая, вторая есть углефениловая, как показал Кольбе.

Чтобы получить чистую исетионовую кислоту, раствор баритовой соли ее разлагают слабою серною кислотою, пока получается осадок. Выпаривая раствор кислоты, получают сиропообразную очень кислую жидкость, которую можно без изменения нагревать только около до 150°. Из этого видно, что и по физическим свойствам исетионовая кислота сходна с молочной.[1]

Действие обыкновенной *серной кислоты* на спирт весьма различно, смотря по крепости спирта и кислоты, по продолжительности реакции, по температуре, при которой она происходит, и по относительному количеству спирта.

Нагревая смесь крепкого спирта с гораздо бо́льшим против него весом крепкой серной кислоты, получают этилен:

$$C^2H^6O = C^2H^4 + H^2O.$$

В колбе, где нагревалась смесь, остается студенистая масса, содержащая многие вещества и между ними особую кислоту (тиомелановую), мало исследованную, серный этил $(C^2H^5)^2SO^4$ (его называли прежде huile de vin pesante) и два углеродистых водорода, изомерных этилену, — один жидкий (кипит при 280°), другой твердый (кипит при 260°). Смесь обоих последних называли huile de vin douce ou légère ou éthérine. При быстром смешении крепкой серной кислоты с меньшим по весу количеством безводного или очень крепкого спирта образуется *серновинная* или *серноэтиловая* кислота $(C^2H^5)HSO^4$. Ее очищают, разводя первоначально водою, а потом насыщая углеизвестковою или баритовою солью и разлагая полученный серноэтиловый барий $C^2H^5BaSO^4$ серною кислотою. При выпаривании раствора серновинной кислоты под колоколом воздушного насоса получается сиропообразная жидкость, растворимая в воде и спирте, имеющая удельный вес 1.317, вкусом очень кислая. Свободная кислота быстро изменяется при сохранении. При нагревании слабого

[1] Судя по существованию этионовой кислоты $C^2H^6S^2O^7$, должно полагать, что будет получена кислота $C^4H^6O^5$ (двуосновная), изомерная (?) яблочной, которая при известных условиях разложится на молочную и CO^2.

раствора серновинной кислоты получается спирт и серная кислота. Крепкая же серновинная кислота и, особенно, спиртовый раствор ее при нагревании выделяют эфир. При сильном нагревании крепкой серновинной кислоты выделяется этилен:

$$(C^2H^5)HSO^4 = C^2H^4 + H^2SO^4.$$

Серновинная кислота легко образует кристаллические соли, вытесняя углекислоту из углекислых солей или растворяя металлы или их окислы. Соли серноэтиловой кислоты имеют состав $C^2H^5MSO^4$. Они жирны на ощупь. При нагревании они образуют, между прочим, этилен и те побочные продукты, какие происходят при получении его из смеси спирта и серной кислоты. Соли серноэтиловой кислоты при нагревании с KHO дают спирт, а при нагревании с солями какой-либо кислоты — эфир этой кислоты:

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)M\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}KM\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O;$$

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)M\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\R\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}KM\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\R\end{matrix}\right\}O.$$

При кипячении водного раствора солей серновинной кислоты они разлагаются. Все соли серновинной кислоты, не исключая и солей Ag, Ba, Pb, Ca, растворимы в воде. Серноэтиловая кислота в бо́льшем или ме́ньшем количестве происходит каждый раз, когда спирт смешивается с серною кислотою. Она может служить типом винных кислот.

При нагревании серной кислоты с равным по весу количеством спирта в 90% до 136° получается *эфир*, или этиловый ангидрид, или *окись этила*, $(C^2H^5)^2O = C^4H^{10}O$, называемый в продаже обыкновенно серным эфиром, ибо получается при содействии серной кислоты. Процесс, происходящий при этом, состоит в следующем, как показали исследования Виллиамсона: сперва из части спирта и серной кислоты происходит серновинная кислота:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}(C^2H^5)H\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O;$$

потом образовавшаяся серновинная кислота при 136° действует на новое количество спирта и образует эфир и серную кислоту:

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)H\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

Эфир при этой температуре уже образует пары, а потому улетучивается, а серная кислота вновь образует серновинную кислоту, если есть еще спирт, а потому данное количество серной кислоты может превратить неопределенное количество спирта в эфир. Не зная процесса, происходящего при образовании эфира, в прежнее время приписывали серной кислоте особенную силу (каталитическую) превращать спирт в эфир чрез одно прикосновение. Серную кислоту можно заменить многими другими веществами, как мы уже сказали ранее (§ 58).

Способ образования эфира определяется легче всего по другим способам получения его (§ 58), которыми легко доказать, что эфир содержит 2 пая C^2H^5, ибо один из них можно заменить метилом CH^3 или другим спиртовым или кислотным радикалом. Для получения *метилоэтилового эфира* $(C^2H^5)(CH^3)O$ можно действовать иодистым этилом C^2H^5J на метиловый натрий CH^3NaO. При этом происходит $(C^2H^5)(CH^3)O$ и NaJ. Первое вещество имеет все свойства, средние между свойствами этилового и метилового эфиров, но не есть их смесь, ибо имеет постоянную точку кипения. Такой и ему подобные смешанные эфиры можно получить, подвергая действию серной кислоты смесь двух спиртов.

Лучший способ получения обыкновенного эфира есть следующий: в колбу (или тубулатную реторту) вливают 5 частей 90-процентного спирта и мало-по-малу 9 частей крепкой серной кислоты. Шейку колбы сообщают с Либиховым холодильником и посредством воронки с резервуаром, содержащим алкоголь в 90%. Чрез пробку колбы сверх того проходит термометр. Когда смесь спирта и серной кислоты нагреется до 130°—137°, начинают отделяться пары воды, алкоголя и эфира, которые, охлаждаясь, и собираются в приемнике. По мере уменьшения жидкости в колбе приливают спирта из резервуара. Струю притекающего спирта стараются (посредством крана) так уменьшить, чтобы уровень жидкости в колбе оставался постоянным.

Притекающий спирт отчасти перегоняется без изменения, а главная его часть образует эфир. Полученную в приемнике смесь эфира, спирта, воды и тех углеродистых водородов, которые образуются при получении этилена, обливают водя-

ным раствором едкого кали (с которым оставляют на сутки), потом промывают водою, причем эфир всплывает наверх. Всплывший эфир перегоняют над $CaCl$, или Ca^3O, чтобы отнять воду.

Чистый эфир кипит при 35°, имеет удельный вес 0.737 при 0° и 0.713 при 20°, запах его известен по весьма обыкновенным в употреблении гофманским каплям, которые есть смесь эфира и спирта. Эфир легко смачивает стекло и имеет ту консистенцию, которую определяют словами *подвижная жидкость*. Вода растворяет около $^1/_{11}$ своего объема эфира, т. е. около $^1/_{15}$ своего веса; сам же эфир растворяет только весьма малое количество воды (Абашев). При —31° эфир кристаллизуется. Эфир легко воспламеняется, и пары его, смешавшись с воздухом, легко дают взрыв в прикосновении с накаленным веществом, что должно иметь в виду при обращении с эфиром, особенно при его перегонке. Эфир, подобно спирту, служит для растворения очень многих веществ, нерастворимых в воде. Эфирные и жирные масла, как и вообще вещества, богатые углеродом и водородом, большею частью растворимы в эфире. Бром, иод, сера, фосфор, хлористое золото, хлористое железо, едкое кали, сулема и т. п. растворимы в эфире.

Эфир или смесь эфира и воды со многими реагентами дает те же продукты, как и спирт, а между тем *смесь чистого эфира с водою не превращается в спирт* даже при нагревании в запаянной трубке до 160°, как я убедился в том многими опытами. При смешении с серною кислотою эфир дает серновинную кислоту. С серным ангидридом эфир дает исетионовую кислоту. С кислотами эфир образует, подобно спирту, сложные эфиры, например:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O.$$

Мы уже говорили, что спирт в присутствии хлора образует только продукты окисления и их хлорные замещения, но эфир действует так только в присутствии воды, а сухой эфир при действии сухого хлора образует продукты металептического замещения, изученные преимущественно Малагути. Жидкий продукт $(C^2H^3Cl^2)^2O$ и твердый хлорноэфир (éther perchloré) $(C^2Cl^5)^2O$ составляют главные продукты этого замещения. При перегонке хлорноэфира $C^4Cl^{10}O$ с водною серною кислотою, образуются соляная и трихлороуксусная кислоты:

$$C^4Cl^{10}O + 3H^2O = 2C^2HCl^3O^2 + 4HCl.$$

При действии серной кислоты на спирт, как мы уже упомянули, образуется также и *серный этил* $(C^2H^5)^2SO^4$, то есть средний эфир серной кислоты. Этот сложный эфир лучше всего получается, пропуская пары безводной серной кислоты в охлаждаемую склянку, наполненную эфиром, не содержащим воды. Тогда $SO^3 + C^4H^{10}O$ образуют прямо $C^4H^{10}SO^4$. Это есть сиропообразная жидкость с запахом мяты, могущая перегоняться только при очень осторожном нагревании, иначе она разлагается. Вода медленно разлагает этот эфир.

Спирту C^2H^6O и эфиру $C^4H^{10}O$ соответствуют *тиоэтиловый спирт* или *меркаптан* C^2H^6S и *сернистый этил* $C^4H^{10}S = (C^2H^5)^2S$. Меркаптан получается при двойном разложении KHS (в спиртовом растворе) с иодистым этилом или серновинною кислотою или просто пропуская HCl в спиртовой раствор KHS. Это есть сильно и неприятно пахучая жидкость, кипящая при 62°, мало растворимая в воде и легко образующая с металлическими окислами металлические производные (меркаптиды) C^2H^5MS. Свойство меркаптана действовать на окись ртути дало ему и самое название, происходящее от латинского mercurium captans.

Заменяя в предыдущем разложении KHS посредством K^2S или K^2S^2, получим *сернистый* $(C^2H^5)^2S$ или *двусернистый* $(C^2H^5)^2S^2$ *этил*. Оба вещества суть жидкости луковичного запаха, первая кипит при 73°, вторая при 151°. Двусернистый этил можно получить из меркаптида натрия, обрабатывая его иодом: $2C^2H^5NaS + J^2 = (C^2H^5)^2S^2 + 2NaJ$.

Все эти три тиосоединения[1] при действии окисляющих веществ превращаются в *серноэтиловую кислоту* $(C^2H^5)HSO^3$, образующую соли $C^2H^5MSO^3$ и дающую хлорангидрид $C^2H^5SO^2Cl$. *Сернистоэтиловый эфир* $(C^2H^5)^2SO^3$ получается при действии хлористой серы на безводный спирт. При этом отделяется сера, хлористый этил, хлористый водород и др. При перегонке смеси собирают часть, кипящую при 160°. Это есть эфирная жидкость, с запахом, похожим на мятный.

Селен и теллур, как известно, представляют большую аналогию с серою. И в отношении к спирту эта аналогия отчасти утверждается. Действительно, перегоняя смесь серновинного калия с K^2Se или K^2Te, получили *селенистый этил* $(C^2H^5)^2Se$ и *теллуристый этил* $(C^2H^5)^2Te$. Это суть жидкости, сходные по свойствам с сернистым этилом. Но различие их при всем сходстве весьма велико, что зависит от большого сходства

[1] Припомним, что мы называем тиосоединениями такие, в которых кислород замещен серою.

Se и Te с металлами. Действительно — с хлором сернистый этил образует только продукты металептического замещения, что видно уже из отделения HCl, тогда как селенистый и теллуристый этил прямо соединяются с хлором, образуя *хлористый селенэтил* $(C^2H^5)^2SeCl^2$ и *хлористый теллурэтил* $(C^2H^5)^2TeCl^2$. И селенистый, и теллуристый этил при окислении образуют окислы, способные насыщать кислоты: *окись селенэтила* $(C^2H^5)^2SeO$ и *окись теллурэтила* $(C^2H^5)^2TeO$. Эти свойства последних соединений заставляют считать $(C^2H^5)^2Se$ и $(C^2H^5)^2Te$ подобными многим металлоорганическим соединениям, о которых мы будем говорить в главе 8-й.

§ 62. Все почти кислоты, подобно серной, способны, при смешении со спиртом, давать сложные эфиры, но образование некоторых из них совершается очень медленно. Пелуз показал, что при простом смешении некоторых кислот со спиртом изменяются некоторые их реакции. Так, например, смесь серной кислоты и спирта, не содержа еще серноэтиловой кислоты, не разлагает углекислых солей. Раствор соляной кислоты в спирте не разлагает K^2CO^3, а разлагает Na^2CO^3 и $CaCO^3$ и др. Щавелевая, масляная и многие другие кислоты скоро образуют со спиртом эфиры; многие же другие кислоты только при содействии серной или соляной кислот или в запаянных трубках при нагревании. Впрочем, смесь спирта с кислотою и при обыкновенной температуре дает уже сложный эфир, но эта реакция идет медленно. Она сопровождается выделением воды. Чем выше температура смеси, тем скорее идет образование эфира, но оно никогда не доходит до конца, а только достигает известного предела, свойственного данной смеси спирта с кислотою. Приводим несколько примеров для уяснения вышесказанного, заимствуя их из исследований Бертело́ и Сенжиля. Взявши 100 частей чистой уксусной кислоты и смешивая ее с пайным количеством безводного спирта, оставим их стоять при температуре в 6°—9°, тогда заметим, что по прошествии 1 дня 0.9 (из 100 частей) взятой кислоты превратились в эфир, в 2 дня — 1.8 частей, в 4 дня — 3.9, в 8 [дней] — 7.3, в 20 дней — 11.8, в 34 дня — 16.2, в 49 дней — 21.0, в 72 дня — 26.0, в 95 дней — 30.0 и т. д. еще образуется уксусный эфир. Та же смесь при 100° (в запаянной трубке) реагирует скорее, а именно, в 4 часа из 100 частей уксусной кислоты уже 25.8 частей превратятся в эфир, в 5 часов — 31.0, в 9 часов — 41.2, в 15 часов — 47.4, в 32 часа — 55.7 частей, в 60 часов — 59.0, в 83 часа — 60.6 частей, в 150 часов — 65.0 частей. Из той же смеси в 3 часа при 170° 64.1 части уксусной кислоты превращаются в эфир,

в 42 часа — 66.5 и в 22 часа при 200° — 66.4 части. Заменяя уксусную кислоту валериановой или другою высшею, заметим замедление в ходе реакции. Так, например, при 100° в течение 5 часов превратились в эфир (из 100 частей) 31.0 часть уксусной кислоты и только 17.1 частей валериановой. Потому стеариновая кислота реагирует еще медленнее. Заменяя же обыкновенный спирт каким-либо его гомологом, не заметим изменения в быстроте хода реакции. Например при обыкновенной температуре:

	Длительность реакции (в днях)				
	22	72	128	154	277
Смесь уксусной кислоты и обыкновенного спирта дает эфира (%)	14.0	38.3	46.8	48.1	53.7
Смесь уксусной кислоты и амилового спирта дает эфира (%)	12.6	37.2	45.0	47.6	55.5

Предельное количество кислоты, образующей эфир при нагревании с обыкновенным спиртом, есть следующее: из 100 частей кислот — уксусной 66.5 (например при 170° — 24 часа), масляной 70.2 (при 200° — 23 часов), валериановой 65.8 (при 210° — 43 часа), стеариновой 72.0 (при 210° — 24 часа), бензойной 66.5 (при 200° — 20 часов). Обыкновенно из 100 частей кислоты эфиризуется со спиртом около 66 частей (т. е. $^2/_3$), а $^1/_3$ кислоты остается неизмененною.

Опишем более замечательные сложные эфиры неорганических кислот.

Хлорноэтиловый эфир $(C^2H^5)ClO^4$ получается при весьма осторожном нагревании серновинного барита и хлорнобаритовой соли.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5Ba \\ SO^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} ClO^3 \\ Ba \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} Ba^2 \\ SO^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} ClO^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O.$$

Сразу берут не более 4 граммов смеси, потому что она легко производит сильные взрывы. Реторту ставят в масляную ванну и осторожно нагревают до 171°. В приемнике получается хлорноэтиловый эфир в виде капель, собирающихся под водою. Это есть приятно пахучая жидкость, нерастворимая в воде, но легко растворяющаяся в спирте. Такой раствор легче сохраняется, чем чистый эфир. Этот эфир легко образует взрывы при температуре высшей 100°, при трении, ударе, иногда без всякой видимой причины, а потому с ним должно

обращаться весьма осторожно. Он получен и описан двумя английскими химиками: Clark Hare и M. Boyle. Подобно другим сложным эфирам, хлорноэтиловый эфир образует хлорноокалиевую соль и спирт, когда будет облит спиртовым раствором едкого калия.

Азотистый этил $(C^2H^5)NO^2$ получается при действии азотистой и азотной кислот на спирт. Лучший способ получения этого эфира состоит в действии медных опилок на смесь равных объемов спирта и азотной кислоты. Реакция происходит без нагревания. Пары и газы, происходящие при ней, пропускают сперва чрез теплую воду, а потом чрез трубку с хлористым кальцием. Приемник, в который проводят пары, окружают льдом или сильно охлаждающею смесью. Это необходимо, потому что азотистый этил очень легко испаряется при обыкновенной комнатной температуре. Этот желтоватый эфир имеет весьма приятный запах ранет, растворяется в 48 частях воды, а со спиртом и эфиром смешивается во всех пропорциях. Удельный вес его 0.947 при 15°. Точка кипения азотистого этила около 20°. Налитый на равный объем воды, эфир этот испаряется и чрез то до того понижает температуру, что вода замерзает. Азотистый этил не может быть долго сохраняем, ибо со временем отделяет окись азота, что облегчается присутствием влажности, а особенно щелочей.

Азотный этил $(C^2H^5)NO^3$. Перегоняя спирт с крепкой азотной кислотой, получают только азотистый этиловый эфир. Прибавляя же к смеси веществ, разлагающих азотистую кислоту, например мочевины (1 часть на 10 частей смеси 1 объема азотной кислоты и 2 объемов спирта), Миллон получил только азотный этил. При перегонке такой смеси в приемнике получается смесь спирта и азотного этила. Разводя эту смесь водою, получим на дне сосуда слой этого эфира. Азотный этил получается также при смешении чистой азотной кислоты со спиртом, когда смеси не дают нагреваться. Для этого мало-по-малу приливают 1 часть спирта к 2 частям охлажденной чистой и крепкой азотной кислоты, потом бросают в смесь кусок льда и под конец перегоняют. Реакцию должно производить в малых порциях. Эфир очищают, промывая слабым раствором щелочи, оставляя стоять с CaCl и, наконец, перегоняя. Азотный этил кипит при 85°, имеет удельный вес 1.1, горит белым пламенем, имеет приятный запах. Пропуская серный водород в растворе азотного этила в спирте, получили меркаптан:

$$C^2H^5NO^3 + 5H^2S = C^2H^6S + NH^3 + 3H^2O + 4S.$$

При нагревании пары его взрывают.

Судя по способу образования и по составу сложных эфиров, ясно видно, что эфиры равны кислотам, в которых металлический водород замещен радикалом спирта. Потому по составу эфиров, точно так, как по составу солей, можно определять состав кислот и обратно. Таким образом должно полагать, что фосфор образует четыре кислоты. Известны кислоты — фосфорноватистая H^3PO, фосфористая H^3PO^3 и фосфорная H^3PO^4. Кроме их, должна существовать еще одна низшая кислота, H^3PO, потому что Кагур и Гофман получили эфир, соответствующий этой последней кислоте $(C^2H^5)^3PO$; он получен при сухой перегонке водной окиси четырехэтилового фосфора (о ней мы скажем при описании соединений аммиачного типа). При действии треххлористого фосфора на водный и безводный спирт получается *фосфористоэтиловая кислота* $(C^2H^5)H^2PO^3$ и *фосфористоэтиловый эфир* $(C^2H^5)^3PO^3$. Средний между ними кислый эфир $(C^2H^5)^2HPO^3$ неизвестен. Образование обоих соединений есть:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + PCl^3 = \left.\begin{matrix}(C^2H^5)H^2\\P\end{matrix}\right\}O^3 + 3\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\};$$

$$3\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + PCl^3 = \left.\begin{matrix}(C^2H^5)^3\\P\end{matrix}\right\}O^3 + 3\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Первое из названных соединений есть двуосновная кислота, легко разлагающаяся на спирт и фосфористую кислоту. Средний эфир представляет жидкость неприятного запаха; удельный вес ее 1.075; она растворима в воде, спирте и эфире, кипит при 191°, на воздухе мало-по-малу разлагается.

Фосфорная кислота как трехосновная образует со спиртом три сочетания. *Фосфорноэтиловая* или фосфорновинная кислота $(C^2H^5)H^2PO^4$ есть первая степень сочетания. Она получается при нагревании равных по весу частей спирта и стекловидной фосфорной кислоты:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}PO\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}PO\\H^2(C^2H^5)\end{matrix}\right\}O^3 + H^2O.$$

Эта кислота представляет густую, сиропообразную жидкость, весьма кислую на вкус, растворимую в воде, спирте и эфире. Она растворяет окислы и со многими металлами выделяет водород, образуя соли. Соли этой кислоты как

двуосновной бывают двух родов. При нагревании ее со спиртом отделяется эфир:

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)H^2\\PO\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H^3\\PO\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O,$$

потому-то фосфорная кислота и способна превращать спирты в эфиры. *Фосфорнодвуэтиловая кислота* $(C^2H^5)^2HPO^4$ (второе сочетание) получается при смешении фосфорного ангидрида с безводным спиртом. Растворяя происшедшую сиропообразную жидкость в воде и насыщая ее углесвинцовою солью, получим в осадке фосфорный и фосфорновинный свинец, тогда как свинцовая соль описываемой кислоты (одноосновной) остается в растворе. При выпаривании раствор выделяет кристаллы $C^4H^{10}PbPO^4$. Соли этой кислоты легко растворимы.

Фосфорный этил $(C^2H^5)^3PO^4$ есть третье сочетание трехосновной фосфорной кислоты с этиловым спиртом. Нагревая только что названную соль $C^4H^{10}PbPO^4$ не выше 190°, получим фосфорновинный свинец и фосфорный этил:

$$2\,C^4H^{10}PbPO^4 = C^6H^{15}PO^4 + C^2H^5Pb^2PO^4.$$

Тот же эфир получается при нагревании фосфорносеребряной соли с иодистым этилом:

$$\left.\begin{matrix}PO\\Ag^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3\left.\begin{matrix}C^2H^5\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}PO\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3\left.\begin{matrix}Ag\\J\end{matrix}\right\},$$

а также при действии хлорокиси фосфора на безводный спирт:

$$3\,(C^2H^6O) + POCl^3 = (C^2H^5)^3PO^4 + 3HCl.$$

Это есть бесцветная пахучая жидкость, кипящая около 200°; удельный ее вес 1.08.

Нагревая пирофосфорносеребряную соль $Ag^4P^2O^7$ с иодистым этилом в запаянной трубке, Мошнин получил *пирофосфорный этил* $(C^2H^5)^4P^2O^7$, который можно извлечь эфиром. Этот сложный эфир имеет вид сиропообразной жидкости, растворимой в обыкновенных растворяющих жидкостях, не перегоняющейся без разложения. Он на воздухе изменяется.

Пропуская газообразный хлористый бор BCl^3 в безводный спирт, получают два слоя. Верхний содержит *борный этил*

$(C^2H^5)^3BO^3$. Нижний есть раствор хлористого водорода в спирте. Реакция выражается так:

$$3\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}B\\Cl^3\end{matrix}\Big\} = 3\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}B\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\Big\}O^3.$$

Перегоняя верхний слой, получают эфир в виде приятно-пахучей жидкости; удельный вес его 0.88; кипит при 119°. Водяной раствор этого эфира скоро выделяет борную кислоту. Хлористый кремний Si^2Cl^4 действует подобно хлористому бору. Перегоняя остаток, при 165—166° получают *кремнеэтиловый эфир* $(C^2H^5)^4Si^2O^4$ в виде жидкости с эфирным запахом, имеющей удельный вес 0.93. Вода разлагает и этот эфир, причем образуется студенистый водный кремнезем и спирт.

§ 63. Кислоты жирного порядка, как и все им аналогические, образуют со спиртом только один сложный эфир. Общая формула таких эфиров есть:

$$\begin{matrix}C^2H^5\\C^nH^{2n-1}O\end{matrix}\Big\}O = C^mH^{2m}O^2.$$

Из их формулы видно, что они изомерны с жирными кислотами. Так муравьиный этил изомерен с пропионовою кислотою и т. д. Они получаются или при нагревании смеси алкооля, кислоты жирного порядка и серной кислоты, или при пропускании хлористого водорода чрез спиртовый раствор кислоты. Так как они летучи, то их очищают перегонкою. Для удаления же алкооля и серной кислоты их промывают водою, не растворяющей эфиры и извлекающей спирт и серную кислоту. Для удаления воды их вновь перегоняют, высушивая хлористым кальцием. Гомологичность их видна по их свойствам:

			Удельный вес	Температура кипения
муравьиный	этил	$C^3H^6O^2$ . . .	0.924	54°
уксусный	„	$C^4H^8O^2$ . . .	0.900	74°
пропионовый	„	$C^5H^{10}O^2$ . . .	0.895	97°
масляный	„	$C^6H^{12}O^2$ . . .	0.890	117°
валериановый	„	$C^7H^{14}O^2$ . . .	0.875	132°
пеларгоновый	„	$C^{11}H^{22}O^2$ . . .	0.872	217°
лавровый	„	$C^{14}H^{28}O^2$ . . .	0.867	264°

Реакции всех этих эфиров весьма сходны между собою. Так при действии пятихлористого фосфора они образуют

C^2H^5Cl и $C^nH^{2n-1}OCl$, при действии аммиака C^2H^6O и амид кислоты $C^nH^{2n-1}OH^2N$; при действии спиртового раствора едкого кали соль кислоты $C^nH^{2n-1}KO^2$ и C^2H^6O, при действии хлора $C^m(HCl)^{2m}O^2$ и т. д. Высшие гомологи этих эфиров суть тела твердые, низшие — жидкости. Так как многие из эфиров жирного порядка имеют приятный запах, напоминающий букет вин, то их употребляют при фабрикации искусственных вин. Для этого употребляют преимущественно ту смесь эфиров, которая получается при обрабатывании коровьего масла. Это масло обмыливают едким кали, растворяют полученное мыло в безводном спирте и, смешивая этот раствор с серною кислотою, перегоняют. При перегонке получается смесь масляного, каприлового, капронового и рутового эфиров. Она известна в продаже под названием ананасного эфирного масла (essence d'ananas, pine apple oil), потому что запах ее сходен с запахом ананаса.

Свойства и способы приготовления эфиров других одноосновных кислот, например ароматических, не отличаются от вышеописанных ничем особенным.

Двуосновные органические кислоты, подобно серной кислоте, образуют два сочетания со спиртом. Для примера опишем сочетание спирта со щавелевой кислотой и углекислотой.

Щавелевый этил $C^6H^{10}O^4$ получается: 1) при перегонке смеси 1 части кислого щавелевого калия, 1 части крепкого (в 90%) спирта и 2 частей крепкой серной кислоты; 2) при простом растворении щавелевой кислоты в спирте, оставляя раствор стоять в течение нескольких месяцев при температуре 40—50°; 3) при нагревании щавелевой кислоты до тех пор, пока не покажутся белые пары, прибавляя в это время по каплям спирта:

$$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2O^2\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Продукт реакции перегоняют, дистиллат обмывают водою, и собирают эфир, падающий на дно (щавелевый этил имеет удельный вес 1.09). Его перегоняют с хлористым кальцием и собирают часть, переходящую при 184°. Щавелевый этил имеет вид бесцветной маслянистой жидкости, с ароматным запахом. Он растворим в спирте и эфире. Смоченный водою и даже во влажном воздухе, этот эфир разлагается, образуя щавелевую кислоту и спирт. От действия хлора легко образуются продукты металептического замещения, особенно

щавелевый хлорноэтил: $C^6Cl^{10}O^4$, в виде бесцветных кристаллов, плавящихся при 144°. Избыток водной щелочи при нагревании разлагает щавелевый этил на щавелевую соль и спирт. Но спиртовой раствор щавелевого этила, смешанный с небольшим количеством спиртового раствора едкого кали, выделяет только половину спирта, могущего из него образоваться; остальная же половина входит в состав щавелевоэтилового калия:

$$\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ (C^2H^5)K \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Образовавшаяся соль кристаллизуется в самом растворе, ибо она мало растворима в крепком спирте. Эта соль сходна по строению с серновинным калием. *Щавелевоэтиловая* или *щавелевовинная кислота* $C^4H^6O^4 = (C^2H^5)HC^2O^4$ (первое сочетание щавелевой кислоты со спиртом) может быть получена из этой соли. Для того соль калия растворяют в слабом спирте, разлагают серною кислотою, тогда выделяется сернокалиевая соль, а в растворе остается щавелевовинная кислота. Ее насыщают углесвинцовою солью, раствор процеживают, и полученный щавелевовинный свинец $C^4H^5PbO^4$ разлагают струею сернистого водорода. Свободная щавелевовинная кислота очень непостоянна и при простом сгущении раствора разлагается на щавелевую кислоту и спирт.

При действии металлов калия или натрия на щавелевый этил Эттлинг получил *углеэтиловый эфир*, $C^5H^{10}O^3 = (C^2H^5)^2CO^3$. При реакции отделяется окись углерода (см. § 56). Продукт реакции обливают водою, эфир всплывает наверх. Очищенный эфир имеет, как бо́льшая часть органических эфиров, приятный запах. Это есть бесцветная жидкость; удельный вес ее 0.975; она кипит при 125°. *Углеэтиловая* или *углевинная кислота* известна только в виде соли калия $C^3H^5KO^3 = C(C^2H^5)KO^3$. Эта соль получается из раствора сильно прокаленного едкого кали в безводном алкооле или из этилового калия, пропуская в него струю сухого углекислого газа и постоянно охлаждая раствор:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O + CO^2 = \left.\begin{matrix} CO \\ C^2H^5K \end{matrix}\right\} O^2.$$

При этом выделяется осадок кристаллических солей, состоящий из смеси K^2CO^3, $K^2C^2O^5$ (кислая соль углекислоты) и углевинного калия. Эту смесь солей промывают сперва эфиром (для удаления KHO), потом безводным спиртом.

Последний растворяет только углевинный калий. Процеженный раствор смешивают с эфиром, который вытесняет названную соль из спиртового раствора. Усилия превратить эту соль в углевинную кислоту остались напрасны, потому что соль не только от кислот, но даже в прикосновении с водою быстро разлагается на углекалиевую соль и спирт.

Соответственно углеэтиловому эфиру и углеэтиловой кислоте, как соединениям углекислоты, существуют соединения сернистого углерода, например: $C^5H^{10}S^3 = (C^2H^5)^2CS^3$. Этот средний эфир получается при смешении хлористого этила со спиртовым раствором сернистого калия и сернистого углерода:

$$2\begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ Cl \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} K \\ K \end{Bmatrix} S + CS^2 = 2\begin{Bmatrix} K \\ Cl \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} CS \\ (C^2H^5)^2 \end{Bmatrix} S^2.$$

Это есть желтая маслянистая жидкость, кипящая около 240°, имеющая чесночный запах. Подобно тому, как спиртовой раствор едкого кали с CO^2 образует углеэтиловый калий, так точно меркаптид калия (стр. 390) с сернистым углеродом образует *сернистоуглеродоэтиловый калий:*

$$\begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ K \end{Bmatrix} S + CS^2 = \begin{Bmatrix} CS \\ C^2H^5K \end{Bmatrix} S^2.$$

Эта соль столь же непостоянна и так же не образует свободной кислоты, как и ей соответствующая углевинная соль.

Гораздо постояннее их кислота, средняя между ними, называемая *ксантиновою,* потому что она осаждает соли меди в виде нерастворимого желтого осадка:

углевинный калий . . . . . $(C^2H^5)KCO^3$;
ксантиновый калий . . . . . $(C^2H^5)KCS^2O$;
сернистоуглеродистый калий . $(C^2H^5)KCS^3$.

Ксантиновый калий получается прямо при смешении сернистого углерода с раствором сильно прокаленного едкого кали в безводном спирте:

$$\begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ K \end{Bmatrix} O + CS^2 = \begin{Bmatrix} CS \\ C^2H^5K \end{Bmatrix} \begin{matrix} S \\ O \end{matrix}.$$

Смесь охлаждают до 0°, и тогда ксантиновый калий кристаллизуется в виде игл. Их промывают эфиром и сушат между листами пропускной бумаги. Соль эта, облитая слабою

серною кислотою, выделяет свободную ксантиновую кислоту: $C^3H^6OS^2 = C(C^2H^5)HS^2O$. Эта кислота имеет вид маслообразной жидкости, с сильным запахом, напоминающим сернистую кислоту. Она тяжелее воды и в ней нерастворима, имеет ясные свойства кислоты. При нагревании она легко разлагается на спирт и CS^2.

Щелочные соли ксантиновой кислоты и соли щелочных земель растворимы в воде; но соли тяжелых металлов нерастворимы. Этой кислоте соответствует средний эфир, который можно назвать *ксантиновым этилом* $C(C^2H^5)^2S^2O$. Этот средний эфир образуется при действии хлористого этила на ксантиновый калий:

$$\begin{matrix} CS \\ (C^2H^5)K \end{matrix}\Big\{\begin{matrix} S \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} C^2H^5 \\ Cl \end{matrix}\Big\} = \begin{matrix} CS \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\Big\{\begin{matrix} S \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\Big\}.$$

Этот жидкий, пахучий эфир имеет удельный вес 1.07 и кипит при 200°.

Последние соединения представляют ясный пример постепенного замещения между кислородом и серою. Примеры подобного замещения между O и S мы уже видели, описывая тиоуксусную кислоту, CS^2, меркаптан и т. д. Исследования Кариуса увеличили этот ряд тиопродуктов многими примерами. Так он получил соответственно фосфорной кислоте:

$$(C^2H^5)M^2PO^3S; \quad (C^2H^5)^2MPO^3S;$$
$$(C^2H^5)^2MPO^2S^2; \quad (C^2H^5)^3PO^2S^2;$$

а соответственно первому ангидриду фосфорной кислоты (пирофосфорной кислоты $2(H^3PO^4) - H^2O = H^4P^2O^7$ кристаллический эфир состава $(C^2H^5)^4O^2S^5$.

Чтобы дать некоторое понятие об эфирах кислот, богатых кислородом, скажем несколько слов об эфирах винной кислоты.

Пропуская хлористый водород в спиртовой раствор винной кислоты, Демондесир получил средний эфир винной кислоты $C^4H^4(C^2H^5)^2O^6$. Для извлечения его нельзя перегонять смесь, потому что эфир этот при нагревании разлагается. А потому смесь насыщают сперва поташом, потом обрабатывают эфиром, который извлекает весь винный этил. При выпаривании эфирного раствора под колоколом воздушного насоса, эфир улетучивается (и поглощается серною кислотою), а *винный этил* остается. Это есть жидкость, растворимая в воде. С аммиаком этот сложный эфир, как и все сложные эфиры, легко реагирует, образуя амид винной кислоты и спирт.

Спиртовый раствор винной кислоты при выпаривании выделяет кристаллическую *винноэтиловую кислоту* (первое сочетание C^2H^6O и $C^4H^6O^6$) $C^4H^5(C^2H^5)O^6$. Это есть одноосновная кислота, как и следует ожидать, судя по способу ее образования. При 90° она плавится, при 140° разлагается. При кипячении с водою распадается на спирт и винную кислоту.

Описанные этиловые эфиры могут служить типом для эфиров других спиртов. Заменяя этиловый спирт, или иодистый этил, или серноэтиловую соль другим спиртом или его производными, можно получить эфиры, соответствующие взятому спирту. Так этиловым соединениям (с остатком C^2H^5) соответствуют метиловые соединения (остаток CH^3), исходным пунктом для которых служит вышеописанный метиловый спирт. Подобно тому, как реакции уксусной кислоты и ее производных повторяются в самых отдаленных от нее кислотах и их производных, так точно реакции этилового спирта и его производных повторяются в большем или меньшем развитии во всех спиртах.

§ 64. При брожении сахаристых веществ, особенно при получении спирта из картофеля, свекловицы и виноградных выжимок образуется не один этиловый спирт, но и его высшие гомологи. Так как они имеют высшую точку кипения, чем C^2H^6O, то для получения их нечистый спирт перегоняют собирая только последнюю часть перегонки. Эта часть мутится от прибавления воды и называется в торговле картофельным или сивушным маслом (huile de pommes de terre, Fuselöl). Она состоит из воды, этилового, амилового спиртов, с большею или меньшею примесью тритилового, тетрилового и гексилового спиртов, которые все суть гомологи этилового. Обыкновенно в сивушном масле заключаются также и кислоты и эфиры.

Тритиловый или *пропиловый спирт* $C^3H^8O = (C^3H^7)HO$. Этот алкооль улетучивается из сивушного масла (от виноградных выжимок) при нагревании его до 100°. Переходящую смесь обыкновенного и тритилового спиртов первоначально оставляют стоять несколько дней с едким кали, потом делают безводною (перегоняя с известью) и, наконец, разделяют повторенною перегонкою, потому что C^2H^6O кипит при 78° и C^3H^8O при 96°—97°. Пропиловый иодангидрид (иодистый пропил) C^3H^7J получается из глицерина при действии на него избытка иодистого водорода. Реакция состоит в восстановлении (иодистый водород ведь есть восстановляющее вещество) и образовании эфира (потому что HJ есть кислота). В самом деле чрез восстановление глицерина $C^3H^8O^3$ должен получаться

пропиловый спирт C^3H^8O, как чрез восстановление винной кислоты $C^4H^6O^6$ получается янтарная $C^4H^6O^4$, а потому реакция состоит в следующем:

$$C^3H^8O^3 + 5HJ = C^3H^7J + 3H^2O + 2J^2.$$

Берут 20 граммов глицерина, смешивают с 250 куб. сантиметрами раствора HJ в воде (кипящего при 125° и имеющего удельный вес 1.66) и смесь перегоняют. Выделяется много иоду, образуется иодистый пропил и иодистый аллил. Темный (от содержания иода) дистиллат промывают раствором серноватистонатриевой соли, чтобы освободить от иода, оставляют со ртутью, чтобы заставить соединиться с ней иодистый аллил, потом сливают и перегоняют, собирая то, что кипит около 71°. Это будет иодистый пропил. Его можно превратить по обыкновенному способу в сложные пропиловые эфиры и из них получить пропиловый спирт. Эта реакция указана Эрленмейером. Фридель утверждает, что ацетон, обработанный водою и натрием, дает также пропиловый спирт; но это требует еще проверки. Приятный запах, растворимость в воде и отношение к реактивам ясно напоминают сходство пропилового спирта с этиловым. Это сходство подтверждается еще и тем, что тритиловый спирт может быть получен из пропилена (или тритилена) C^3H^6 точно так же, как C^2H^6O из C^2H^4. Для этого пропилен пропускают в серную кислоту: она поглощает пропилен, а при разведении водою и перегонке с поташом выделяет тритиловый спирт. Так как пропилен может быть получен из неорганических элементов, то и пропиловый алкоголь тоже можно получить из них. При окислении он образует пропионовую кислоту. Отношение его к кислотам то же, что и этилового алкоголя.

Для отделения из сивушного масла *тетрилового*, или *масляного*, или *бутилового спирта* $C^4H^{10}O = (C^4H^9)HO$, собирают ту часть продуктов перегонки сивушного масла, которая переходит от 100° до 130°. Она состоит из двух слоев. В верхнем содержится тетриловый, этиловый и амиловый алкоголи. Этот слой сливают, оставляют кипеть с едким кали в течение суток,[1] потом подвергают повторенной перегонке. Для этого берут колбу с высоким горлом,[2] чтобы

[1] Для этого шейку колбы, в которой производится кипячение, соединяют с нижним концом Либихова холодильника, так что выходящие пары, охлаждаясь, стекают в виде жидкости вновь в колбу.

[2] Или вставляют в горло колбы вертикальную (Вурцевскую; стр. 139) трубку с шариками; из нее проходят уже пары в холодильник. В ней же помещают и термометр.

пары, переходя в охладник, предварительно могли выделить унесенные жидкие части. Собирают ту часть дистиллата, которая перешла при 109°. Тетриловый спирт как по составу, так и по свойствам весьма близок к амиловому. Отношение его к кислотам, калию и натрию и др. реактивам то же самое, как и у этилового алкооля. При окислении он образует масляную кислоту. Простой и сложные эфиры тетрилового алкооля изучены Вурцем.

Амиловый спирт $C^5H^{12}O$, или водная окись амила (Amyloxydhydrat; hydrate d'amyle) $(C^5H^{11})HO$. Еще Шеле знал, что в обыкновенной водке заключается особое маслянистое вещество (сивушное масло), придающее водке неприятный запах. Дюма показал состав этого масла, а Кагур доказал аналогию его с обыкновенным спиртом.

Амиловый спирт извлекают из сивушного масла различными путями. Проще всего употреблять для этого дробную перегонку и собирать ту часть, которая переходит при 100° и выше. Обливая этот дистиллат водою, можно отделить этиловый и тритиловый алкооли, а собирая при повторенной перегонке ту часть, которая кипит при 132°, получим чистый амиловый спирт.

Сивушное масло отделяют от слабого (в 50% и менее) спирта посредством древесного угля, потому что последний поглощает сивушное масло. Для этого водку или процеживают сквозь уголь или оставляют с ним стоять. При нагревании такого угля выделяется сивушное масло. Для отделения сивушного масла из водки может служить также оливковое или ему подобное масло, потому что при смешении со слабым спиртом оно не растворяется в нем, а извлекает из него сивушное масло. Амиловый спирт составляет главную массу сивушного масла, получаемого из картофельной водки. Для извлечения из сивушного масла амилового спирта должно масло промыть соленою водою (для отделения обыкновенного спирта), потом смешать с большим количеством воды и перегонять. Сперва гонится смесь воды со спиртом. Ей дают отстояться, собирают верхний слой и, высушив его, перегоняют. Чистый амиловый алкооль есть бесцветное, легко подвижное масло с особенным, сильным запахом. Пастер показал, что многие сорта сивушного масла содержат два изомерные видоизменения амилового спирта. Одно изменение, обыкновенное, не действует на поляризованный свет и образует серноамиловые соли без гемиэдрических комбинаций; другое видоизменение, напротив того, отклоняет плоскость поляризации не только само, но и во всех своих соединениях; например в серно-

амиловых солях, нитриле и т. д. Кристаллические соединения, образованные этим спиртом, имеют гемиэдрические комбинации.

От действия окисляющих веществ амиловый алкоголь превращается в валериановый альдегид и в валериановую кислоту. Серная кислота, как с этиловым спиртом, образует серноамиловую кислоту $(C^5H^{11})HSO^4$, амилен, гомолог этилену, C^5H^{10}, и *окись амила*, или амиловый эфир $(C^5H^{11})^2O$. Последний легче всего получается при нагревании окиси серебра с иодистым амилом. Он имеет удельный вес 0.799; запах его эфирный, вовсе не похожий на запах амилового алкоголя. Действуя *амиловым калием* $(C^5H^{11})KO$ (получающимся при действии K на $C^5H^{12}O$) на иодистый этил, легко получить смешанный эфир, окись амила и этила $(C^5H^{11})(C^2H^5)O$. Тот же смешанный эфир происходит при нагревании смеси амилового спирта и мелкого едкого кали с иодистым этилом.[1]

Крепкая соляная кислота растворяет амиловый спирт, образуя хлористый амил. Азотная кислота, действуя на амиловый спирт, образует азотистый, азотный амил и продукты окисления. Образование и свойства сложных амиловых эфиров сходны с образованием и свойствами соответствующих этиловых соединений. Кагур, Дюма́ и Стас, Генри, Ке́куле, Риккер, Вурц и др. исследовали многие соединения амилового спирта. Из этого изучения ясно видно, что продукты, получаемые из амилового и этилового алкоголей, вполне гомологичны между собою.

Из той части сивушного масла, получаемого из виноградных выжимок, которая кипит выше 135°, извлекли *гексиловый* или *капроновый спирт* $C^6H^{14}O=(C^6H^{13})HO$. Этот спирт получен также из водородистого гексила C^6H^{14}, находящегося в северо-американском минеральном масле (нефти). Пелуз и Кагур показали, что при действии хлора этот углеродистый водород дает продукт металепсии, который есть хлорангидрид рассматриваемого спирта $C^6H^{13}Cl$, а потому он дает сложные эфиры и самый спирт, кипящий при 150°. Эта реакция совершенно тождественна реакции получения метилового спирта из болотного газа.

Седьмой гомолог порядка эфирных спиртов, или *эйнантиловый спирт* $C^7H^{16}O$ получается, по показаниям Райлтона, Вилльса и Штеделера, вместе с другими продуктами при перегонке касторового масла с избытком (43%) едкого натра. Дистиллат кипит от 150° до 183°. Если его смешать с крепким

[1] При сухой перегонке амилового натрия $C^5H^{11}NaO$ я заметил образование значительного количества амилена C^5H^{10}.

раствором кислой сернистонатриевой соли, то одна часть его (именно кетоны и алдегиды) образует кристаллическое соединение. Это соединение прожимают в пропускной бумаге. Та часть, которая поглотится бумагою, содержит эйнантиловый спирт, а потому бумагу обливают водою и перегоняют. В приемнике вместе с водою получается слой маслянистого спирта. Очищенный, он кипит при 178°.5 и имеет удельный вес 0.819. Райлтон превратил этот алкооль, чрез окисление, в эйнантиловую кислоту.

Исследования Ж. Буи и В. Мошнина над действием щелочей на касторовое масло, хотя согласны во многих отношениях с предыдущими, но, по мнению Буи и Мошнина, спирт, происходящий при перегонке, есть не эйнантиловый, а *октиловый*, или *каприловый* $C^8H^{18}O$. По мнению Буи, дистиллат содержит то каприловый алдегид $C^8H^{16}O$, то каприловый алкооль $C^8H^{18}O$, смотря по тому, быстро или медленно будет нагревание. Образование обоих веществ Буи объясняет разложением рицинолиновой кислоты следующим образом:

$$C^{18}H^{34}O^3 + 2KHO = C^{10}H^{16}K^2O^4 + C^8H^{18}O + H^2;$$
$$C^{18}H^{34}O^3 + 2KHO = C^{10}H^{16}K^2O^4 + C^8H^{16}O + 2H^2;$$

Штеделер же полагает, что разложение идет таким путем:

$$C^{18}H^{34}O^3 + 2KHO = C^{10}H^{16}K^2O^4 + C^7H^{16}O + CH^4.$$

Во всяком случае несомненно, что при реакции образуется себациновая кислота $C^{10}H^{18}O^4$. Мнение Штеделера подтверждается тем, что при простой сухой перегонке касторового масла образуется эйнантиловый алдегид $C^7H^{14}O$, а не каприловый $C^8H^{16}O$, и тем, что продукт перегонки состава $C^8H^{16}O$ есть не алдегид, а кетон.

Несомненно следует из всех исследований, что при действии жара на смесь касторового масла и едких щелочей образуется, между прочим, алкооль, кипящий при 177°—180°. Он есть гомолог этиловому спирту, что видно из всех его реакций, например: с K, H^2SO^4, HNO^3, HCl и др. Очень может быть, что продукт перегонки в действительности содержит смесь двух спиртов.

Лучший способ получения энантилового спирта $C^7H^{16}O$ состоит в превращении энантола (алдегида энантовой кислоты) в спирт при действии воды и амальгамы натрия.

Цетиловый спирт, или *эталь*, или водная окись цетила $C^{16}H^{34}O = (C^{16}H^{33})HO$, соответствующий пальмовой кислоте,

есть один из высших гомологов (16-й) спиртов жирного порядка, открытый Шевреле́м при изучении спермацета. Спермацет (Walrath, blanc de baleine), как известно, есть жир, находящийся в головных углублениях кашалотов и некоторых других китов. Главная масса этого вещества состоит из *цетина* или *пальмитинового цетила* $C^{32}H^{64}O^2 = (C^{16}H^{31}O)(C^{16}H^{33})O$. Чтобы получить чистый цетин, спермацет промывают сперва слабым спиртом, потом растворяют в безводном спирте, процеживают и выпаривают. Цетин есть твердый, кристаллизующийся сложный эфир, могущий при 360° перегоняться без изменения, когда нет доступа воздуха. Как сложный эфир, цетин разлагается (обмыливается) при нагревании со щелочами:

$$C^{32}H^{64}O^2 + KHO = C^{16}H^{31}KO^2 + C^{16}H^{34}O.$$

К такому раствору прибавляют крепкого раствора хлористого бария, чтобы осадить пальмитиновый барий. Процеженный раствор (осадок промывают несколько раз спиртом) выпаривают и из остатка (смесь эталя и соли) извлекают эталь эфиром. Повторенная кристаллизация из эфира может служить для очищения эталя.

По мнению Гейнца, эталь, полученный этим путем, состоит из смеси эталя (пальмитинового спирта) $C^{16}H^{34}O$ с небольшим количеством стеталя (стеаринового спирта) $C^{18}H^{38}O$ и др. сходных алкоолей. Это мнение основано на том, что при сплавлении такого эталя со щелочами получается смесь солей пальмитиновой, стеариновой, миристиновой и лавровой кислот.

Эталь образует белую твердую кристаллическую массу, которая плавится при 49°, перегоняется при 360° без изменения, растворяется в спирте и эфире, но нерастворима в воде. С серною кислотою эталь образует *серноцетиловую кислоту* $(C^{16}H^{33})HSO^4$. Калий и натрий, сплавленные с этилем, образуют $C^{16}H^{33}KO$ и $C^{16}H^{33}NaO$. Нагревая эти соединения с иодистым или хлористым цетилом, можно получить цетиловый эфир или *окись цетила* $(C^{16}H^{33})^2O$. Эта окись, выделяясь из эфирового раствора, образует блестящие пластинки, которые плавятся при 55° и перегоняются около 300° (?). Цетиловые соединения:

$$(C^{16}H^{33})HS;\ (C^{16}H^{33})^2S;\ (C^{16}H^{33})KCS^2O;\ C^{16}H^{33}Cl$$

и пр. вполне соответствуют этиловым соединениям по реакциям и способу образования, хотя их физические свойства, как и свойства самых алкоолей, значительно удалены друг

от друга, что видно уже из того, что этиловый спирт еще не удалось заморозить, а цетиловый алкоголь при 49° только что плавится.

С этилем весьма сходен *церотин, или цериловый спирт* $C^{27}H^{56}O$, открытый Броди и соответствующий восковой кислоте. Он извлекается из воскового цериля $(C^{27}H^{55})(C^{27}H^{53}O)O$, сходного с цетином и составляющего главную массу китайского воска, собираемого в Китае с деревьев, уколотых особыми видами coccus. Очищение китайского воска и получение из него цетилового алкоголя производится так же, как и получение этиля. Сплавленный с едким кали, церотин образует восковую кислоту, подобно тому, как этиловый спирт образует уксусную, а этиль — пальмовую.

Мелиссин, или мирициловый спирт $C^{30}H^{62}O$, или водная окись мирицила $(C^{30}H^{61})HO$; последний из известных нам гомологов рассматриваемого порядка. Его сочетание входит в состав пчелиного воска. Пчелиный воск есть продукт, выделяющийся между последними брюшными кольцами пчел. Пчелы производят его из элементов пищи, как доказали Губер, Гундлах, Дюма и Мильн-Эдвардс, а не собирают с цветов, как полагали прежде. Желтый неочищенный воск плавится при 62°—63°; он содержит красящее вещество, изменяющееся от действия света, потому для беления воск подвергают обыкновенно действию солнечных лучей и влажности. *Воск* состоит главным образом из смеси двух веществ: восковой кислоты $C^{27}H^{54}O^2$ и *мирисцина*, который есть ни что иное, как сложный эфир пальмитиновой кислоты и мелиссина $(C^{16}H^{31}O)(C^{30}H^{61})O$. Восковая кислота извлекается из воска кипящим спиртом, тогда как мирисцин остается нерастворенным. Различные сорта воска содержат различное относительное количество обоих составных веществ. Для очищения мирисцин промывают несколько раз спиртом, растворяют в эфире и выпаривают такой раствор. Чистый мирисцин плавится при 71°—72°. Спиртовой раствор едкого кали разлагает мирисцин, причем получается пальмитиновый калий и мелиссин, подобно тому, как из цетина получается этиль. Обыкновенно для получения мелиссина плавят мирисцин с едким кали на слабом огне, продукт растворяют в воде, смешивают с раствором BaCl (для осаждения пальмовой соли), процеживают, и то, что остается на фильтре, промывают эфиром, который и извлекает мелиссин. Его очищают повторенною кристаллизациею из эфирного раствора. Чистый мелиссин представляет кристаллы с шелковистым блеском, плавится при 85°, при сильном нагревании только отчасти возгоняется;

бо́льшая же часть его разлагается на воду и твердые углеродистые водороды. При сплавлении со щелочами мелиссин, как все спирты, выделяет $2H^2$ и образует соль соответствующей жирной кислоты. Здесь образуется мелиссиновая соль, например $C^{30}H^{59}KO^2$, и водород.

§ 65. Спирты *акрилового, или аллилового порядка.*

Они относятся к кислотам олеинового порядка точно так, как алкооли жирного порядка — к жирным кислотам. Хорошо известен, впрочем, только один алкооль из этого порядка — именно *аллиловый* или *акриловый спирт* C^3H^6O. Общая формула спиртов этого порядка есть $C^nH^{2n}O$, типическая формула:

$$\left.\begin{matrix} C^nH^{2n-1} \\ H \end{matrix}\right\} O = C^nH^{2n-1}(HO).$$

Так аллиловый алкооль есть водная окись аллила $(C^3H^5)HO$. Исследования Вертгейма и Вилля, Бертело́ и Люка, Зинина, Кагура и Гофмана довели историю производных этого спирта до той же почти степени совершенства, в какой изучены производные этилового спирта. Поводом к началу этих исследований было изучение двух эфирных масл, содержащих аллил: луковичного масла, или сернистого аллила $(C^3H^5)^2S$, и горчичного масла, или тиоцианистого (роданистого) аллила $(C^3H^5)CNS$. Но только тогда, когда Бертело́ и Люка получили иодистый аллил C^3H^5J при действии иодистого фосфора на глицерин и когда Зинин показал, что это соединение есть иодангидрид особого спирта, что подтвердили вскоре многие другие исследования, только тогда вполне уяснилась история этих аллиловых соединений. Тогда уже было легко получить все соединения, содержащие этот радикал, подобно тому, как посредством иодистого этила легко получить все этиловые соединения. Действуя эфирным раствором иодистого аллила на серебряную соль какой-либо кислоты, при слабом нагревании, производят двойное разложение: получается иодистое серебро и сложный аллиловый эфир. Так для получения щавелевого аллила должно взять щавелевое серебро:

$$\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ Ag^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ J \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ (C^3H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\left.\begin{matrix} Ag \\ J \end{matrix}\right\}.$$

Обрабатывая остаток эфиром, получим AgJ в осадке, а щавелевый аллил в растворе. При слабом нагревании процеженного раствора эфир улетучивается, и остается один щавелевый аллил в виде густой ароматической жидкости, кипящей при 207°. Если пропускать в этот сложный эфир сухой аммиак,

то получается оксамид (амид щавелевой кислоты) и аллиловый спирт:

$$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\(C^3H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.=N^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2 & C^3H^5\\H^2 + 2 & \\H^2 & H\end{matrix}\right\}O.$$

Точно тем же путем из щавелевого этила можно получить оксамид и этиловый спирт. Получивши уксусный алил (из C^3H^5J и $C^2H^3AgO^2$) и действуя на него едким кали, можно добыть тот же самый *аллиловый спирт*. Очищенный, он имеет вид легкоподвижной жидкости, острый запах, поражающий глаза и лёгкие. Он смешивается вполне с водою, спиртом и эфиром, горит ярким пламенем, кипит около 100°. При действии металлического калия выделяется водород и образуется аллиловый калий C^3H^5KO, соответственно этиловому калию. Это соединение очень легко реагирует с C^3H^5J, образуя *окись аллила*, или простой аллиловый эфир $(C^3H^5)^2O = C^6H^{10}O$. То же соединение происходит при действии C^3H^5J на Hg^2OJ. Этот эфир кипит около 87° и отличается пронзительным запахом. Он образует весьма легко кристаллическое соединение с азотным серебром $C^6H^{10}O2AgNO^3$. Серная кислота с аллиловым спиртом образует *серноаллиловую кислоту* $(C^3H^5)HSO^4$, во всех отношениях аналогическую с серновинною. Под влиянием окисляющих веществ аллиловый спирт, подобно этиловому, образует алдегид и кислоту. Алдегид этот называется акролеином (§ 29).

$$C^3H^6O + O = C^3H^4O + H^2O,$$

а кислота есть акрилевая:

$$C^3H^6O + O^2 = C^3H^4O^2 + H^2O.$$

Для получения аллиловых эфиров употребляют, как мы уже сказали, иодистый алил и им действуют на серебряные соли кислот. *Иодистый алил* (иодопропилен), или иодангидрид аллилового спирта C^3H^5J, получается из него при действии иодистого фосфора, как C^2H^5J из C^2H^6O. Тот же иодистый алил получается при действии иодистого фосфора (или просто иода и фосфора) на глицерин $C^3H^8O^3$. 54 грана глицерина с 51 частью PJ^3 дают около 30 гран C^3H^5J. Эрленмейер в недавнее время показал, что глицерин, смешанный с водяным раствором иодистого водорода (но взятым не в избытке, иначе образуется C^3H^7J), при перегонке дает гораздо большее количество чистого C^3H^5J, чем при обрабатывании глицерина

иодистым фосфором. Процесс образования иодистого алила из глицерина можно выразить уравнением:

$$C^3H^8O^3 + 3HJ = C^3H^5J + 3H^2O + J^2.$$

Иодистый алил есть бесцветная жидкость, кипит при 101°, нерастворим в воде, на воздухе быстро буреет. Действуя иодистым алилом на ртуть, Зинин получил соединение этих обоих веществ $C^3H^5JHg^2$. Оно образует, выделяясь из горячего спиртового или эфирного раствора, серебристые блестящие чешуйки, плавится при 135° и улетучивается без разложения. Эфиры, получающиеся при действии C^3H^5J на серебряные соли, например уксусный $C^2H^3(C^3H^5)O^2$, бензойный $C^7H^6(C^3H^5)O^2$ и др., по свойствам и реакциям весьма близки к соответствующим этиловым эфирам. Сходство этиловых и аллиловых соединений так велико, что, например, из щавелевого алила при действии калия получается углеаллиловый эфир точно так, как из щавелевого этила происходит углеэтиловый эфир. При действии едкого калия и CS^2 на аллиловый спирт получается аллоксантиновая кислота, подобная ксантиновой. *Сернистый алил* $C^6H^{10}S$ (луковичное масло) соответствует сернистому этилу и окиси алила. Он образуется при медленном приливании иодистого алила к спиртовому раствору сернистого калия:

$$2\left.\begin{matrix}C^3H^5\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} S = 2\left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^3H^5\\C^3H^5\end{matrix}\right\} S.$$

Это же вещество входит в состав многих природных эфирных масл. Так его нашли в луковицах и листьях лука и чеснока, в редьке, в крессалате и жерухе (Lepidium rudeale, sativum и campestre), в семенах репы, вообще в семенах и траве многих крестоцветных. Все эти растения или в свежем состоянии, или при некотором разложении (как, например, семена Thlaspi arvense) имеют особенный запах, известный по запаху лука и редьки и напоминающий запах сернистого углерода. Он происходит, между прочим, от присутствия эфирного вещества — сернистого алила. В большей части случаев сернистый алил сопровождается окисью алила и тиосинеродистым алилом (или горчичным маслом). Этот последний $(C^3H^5)CNS$ может быть превращен в сернистый алил, от нагревания с K^2S или калием. Для получения сернистого алила из лука, его перегоняют с водою, и полученное масло очищают повторенною перегонкою, прибавляя кусочки калия. 100 фунтов лука дают около 20 золотников сернистого алила. Это есть бесцветное масло, пере-

гоняющееся без изменения, почти нерастворимое в воде. При смешении сернистого аллила с азотносеребряною солью происходит сернистое серебро и выделяются кристаллы, содержащие окись аллила:

$$(C^3H^5)^2S + 4AgNO^3 + H^2O = (C^3H^5)^2O, 2AgNO^3 + 2HNO^3 + Ag^2S.$$

Другие гомологи спиртов порядка $C^nH^{2n}O$, к которому принадлежит аллиловый спирт, достоверно неизвестны. Они должны, конечно, существовать и при окислении образовать кислоты акрилевого порядка.[1] Спирты акрилевого порядка изомерны алдегидам и кетонам жирных кислот. Так аллиловый спирт изомерен пропиловому алдегиду и ацетону.

Камфоль, или борнеол, или борнейская камфора $C^{10}H^{18}O$, по исследованию Бертело́, есть спирт, которому камфора $C^{10}H^{16}O$ соответствует как алдегид, а камфиновая кислота $C^{10}H^{16}O^2$ как кислота, производная от спирта. Бертело́ доказал, что борнейская камфора, как спирт, реагирует с кислотами и дает эфиры при нагревании с ними в запаянной трубке до 200°. Бертело́ полагает, что многие эфиры этого спирта находятся в природе. Спиртовой характер борнейской камфоры виден также и в том, что она, реагируя с HCl (при нагревании в запаянной трубке), дает кристаллическое соединение, которое, по всей вероятности, есть ее хлорангидрид $C^{10}H^{17}Cl$. Это соединение по физическим свойствам весьма сходно с так называемою искусственною камфорою, которая получается при действии HCl на терпентинное масло и его изомеры $C^{10}H^{16}$. Эти последние находятся в таком же отношении к борнеолу, как C^2H^4 к C^2H^6O. И действительно, при нагревании с фосфорным ангидридом борнеол распадается на воду и углеродистый водород $C^{10}H^{16}$. Подобно другим спиртам, при окислении борнеола выделяется сперва H^2, и образуется алдегид — обыкновенная камфора $C^{10}H^{16}O$. Она может быть, как многие алдегиды, вновь превращена в свой спирт, т. е. в борнеол.

Борнеол получен Пелузом из той массы, которая отлагается в старых деревьях Dryobalanos camphora. Борнеол образует прозрачные кристаллики, плавится при 198°, кипит при 220°,

[1] Судя по составу и некоторым реакциям стеароптена, заключающегося в эфирном мятном масле, можно полагать, что он есть гомолог аллилового спирта. Состав мятного стеароптена есть $C^{10}H^{20}O$. Он плавится при 25°, перегоняется при 203°, почти нерастворим в воде. От действия азотной кислоты он дает особую, неисследованную кислоту. При нагревании с P^2O^5 дает ментен $C^{10}H^{18}$ (кипит при 163°), при действии PCl^5 — соединение $C^{10}H^{19}Cl$, кипящее при 204°.

мало растворим в воде, но в спирте и эфире легко растворяется. Относительно действия на плоскость поляризации должно заметить, что есть многие видоизменения камфоля, так же как и углеродистых водородов $C^{10}H^{16}$ и камфоры $C^{10}H^{16}O$. Искусственный камфоль из обыкновенной камфоры имеет $\alpha_j = +44°9$, естественная борнейская камфора $\alpha_j = +33°9$, камфоль из янтаря $\alpha_j =$ около $+5°$. Камфоль из марены отклоняет влево.

§ 66. Кислотам ароматического порядка соответствуют *спирты ароматического порядка*. Их общая формула есть:

$$C^nH^{2n-}O = C^nH^{2n-7}\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O = C^nH^{2n-7}(HO)$$

При окислении они дают ароматические алдегиды и кислоты. Известны два спирта этого порядка:

бензойный, или толуэниловый спирт	$C^7H^7\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O$;
куминовый, или цименовый спирт	$C^{10}H^{13}\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O$.

Способ их получения дан в 1853 г. Каницаро, показавшим, что алдегиды ароматических кислот при действии спиртового раствора едкого кали распадаются на спирты и кислоты, им соответствующие. Так бензойный алдегид образует бензойную соль и бензойный спирт:

$$2C^7H^6O + KHO = C^7H^5KO^2 + C^7H^8O.$$

Краут подобным же путем получил куминовый спирт. Алдегиды многих других кислот способны к подобному же превращению. Бензойный спирт, как мы уже говорили (§ 34), получается при обмыливании перувина, который есть коричный эфир этого спирта. Спирты этого порядка получаются также и из соответственных алдегидов чрез прямое соединение с водородом. Для получения бензойного спирта обрабатывают масло горьких миндалей водою и амальгамою натрия. По истечении некоторого времени значительная часть алдегида превращается в спирт. Алдегид отделяют от спирта на основании способности первого соединяться с $NaHSO^3$. Оба известные спирта этого порядка суть жидкости, более тяжелые, чем вода (удельный вес C^7H^8O есть 1.05), улетучивающиеся без

изменения (первый при 204°, а второй при 243°), имеющие ароматный запах и нерастворимые в воде. Реакции этих спиртов во многом сходны с реакциями спиртов жирного порядка; так при окислении они образуют альдегиды и кислоты. Например куминовый алкооль $C^{10}H^{14}O$ образует куминовый альдегид $C^{10}H^{12}O$ и куминовую кислоту $C^{10}H^{12}O^2$. Металлический калий вытесняет сочетательный водород из ароматических спиртов и образует металлические их производные. Смесь ароматических спиртов и кислот при нагревании с серною кислотою образует сложные эфиры. Те же эфиры получаются при смешении спиртов с хлорангидридами кислот. Так, хлористый бензоил C^7H^5OCl, действуя на бензойный спирт, образует сложный эфир состава $C^7H^5(C^7H^7)O^2$. Кислоты HCl, HBr и др., действуя на эти ароматические спирты, дают галоидангидриды. Так из бензойного спирта можно получить его хлорангидрид C^7H^7Cl. Это же соединение получается при действии хлора на бензоэн или толуэн C^7H^8, один из продуктов сухой перегонки дерева. Из сложных эфиров и соединений, сходных с C^7H^7Cl, можно вновь получить спирты, при действии щелочей, особенно их спиртового раствора. Так и получен бензойный спирт из хлоробензоэна:

$$C^7H^7Cl + KHO = KCl + (C^7H^7)HO.$$

Итак бензоэн относится к бензойному спирту так, как болотный газ к метиловому. Все эти реакции сходны с реакциями прежде рассмотренных спиртов. Но есть несколько реакций, отличающих рассматриваемые спирты от предыдущих: так серная кислота, действуя на ароматические спирты, превращает их в смолистое вещество, не образуя ни серноспиртовых кислот, ни простых эфиров; едкое кали при нагревании превращает спирты ароматического порядка в кислоты и углеродистые водороды:

$$3(C^7H^8O) + KHO = C^7H^5KO^2 + 2C^7H^8 + 2H^2O.$$

Окись толуэнила, или простой эфир, соответствующий бензойному спирту $(C^7H^7)^2O = C^{14}H^{14}O$, получается при нагревании в плотно закрытом или запаянном сосуде бензойного спирта с измельченною безводною борною кислотою. При перегонке маслянистой части продукта, промытого водою, собирают ту часть, которая кипит между 310° и 315°.[1] Это есть

[1] Судя по тому, что это есть ангидрид бензойного спирта, он должен кипеть при 204 + 204 — 100 = 308°. Это согласие наблюдения и вычисления дает большое ручательство за точность наблюдения.

бесцветная маслообразная жидкость. При нагревании в запаянной трубке она разлагается на алдегид бензойной кислоты и бензоен:

$$C^{14}H^{14}O = C^7H^6O + C^7H^8.$$

§ 67. Весьма замечательное явление изомерности представляет ряд веществ, гомологических фенолу или C^6H^6O. Эти соединения имеют ту же общую эмпирическую формулу как и алкооли ароматического порядка $C^nH^{2n-6}O$ и ту же типическую формулу:

$$C^nH^{2n-7}\left\{\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O,$$

хотя по свойствам и реакциям отличны от них. Эти соединения по одним признакам суть спирты, по другим кислоты. a) Серная кислота образует с ними кислоты, подобные серноэтиловой кислоте, например сернофеноловая кислота $(C^6H^5)\,HSO^4$. Соли этой кислоты при перегонке выделяют фенол; b) калий выделяет из них водород, образуя соединения, аналогические с C^2H^5KO; c) сочетаясь с аммиаком, эти вещества образуют алкалоиды, аналогические тем, какие происходят из алкоолей жирного порядка; d) с хлорангидридами кислот (например с хлористым бензоилом C^7H^5OCl) фенолы образуют вещества, весьма сходные со средними эфирами; e) они не действуют на реактивную бумажку. Указанные признаки принадлежат фенолам как спиртам. Но, по другим признакам, они суть кислоты: a) они прямо соединяются с окислами щелочных металлов, хотя неспособны вытеснять даже углекислоту и не имеют кислой реакции; b) с азотною кислотою они не *образуют*, как алкооли, *алдегидов* $C^nH^{2n-8}O$ и *кислот* $C^nH^{2n-8}O^2$, а дают нитропродукты металептического замещения, которые суть истинные кислоты, чего не дает ни один из известных спиртов; c) при действии галоидов происходят также продукты металепсии, которые суть кислоты; d) с многими кислотами они неспособны прямо сочетаться, как то свойственно спиртам. Это ясно показывает, что соединения этого порядка должны занять среднее место между кислотами и спиртами и что они представляют особый род органических соединений. Многие другие соединения, вероятно, имеют с ними аналогию.

Фенол, или феновая, или карболевая кислота, или феновый алкооль, или (водная окись) гидрат фенила: $C^6H^6O = (C^6H^5)HO$. При сухой перегонке дерева, а особенно каменного угля,

в смоле получается всегда бо́льшее или меньшее количество фенола, как показали Рунге и Лоран. При обработке (перегонке) смолы это вещество входит в состав того продукта, который называют креозотом (часть, растворимая в щелочах). Продажный креозот весьма часто состоит почти весь из фенола. Для отделения его из каменноугольной смолы последнюю несколько раз перегоняют и собирают ту часть, которая кипит между 150° и 200°. Эту часть смешивают с крепким раствором и порошком едкого кали, тогда фенол образует кристаллическое соединение C^6H^5KO, растворимое в воде. Его собирают, растворяют в воде, снимают получающийся маслянистый слой, а водянистый раствор разлагают соляною кислотою, тогда выделяется свободный фенол. Его высушивают хлористым кальцием и перегоняют. В приемнике, при охлаждении, получаются кристаллы фенола. Салициловая кислота при перегонке с известью распадается на фенол и углекислоту. Гомологи салициловой кислоты дают гомологи фенола. Кроме того, фенол получается при перегонке многих растительных соков и находится в бобровой струе (Castoreum) и др.

Фенол кристаллизуется длинными бесцветными иглами, имеет жгучий вкус и запах дыма или копченого мяса, плавится около 35°, расплавленный кристаллизуется при 15°, кипит без разложения при 188°. Удельный вес сплавленного фенола при $16° = 1{,}06$. Кристаллы фенола сильно притягивают влагу из воздуха и легко расплываются от малого количества воды, эфира или спирта. Такая смесь не кристаллизуется даже при 0°. Вода растворяет около $^1/_{20}$ части фенола, но эфир и спирт растворяют его во всех пропорциях Лакмусовая бумажка не изменяется фенолом. Он весьма ядовит для животных и растений, свертывает белок и разъедает кожу; употребляется же для предохранения дерева и других органических веществ от гниения, а также для приготовления пикриновой кислоты, употребляющейся при окрашивании.

Серная кислота с фенолом образует сернофеноловую кислоту $(C^6H^5)HSO^3$; пятихлористый фосфор дает хлористый фенил C^6H^5Cl и фосфорный фенил $(C^6H^5)^3PO^4$.

От действия хлора, брома и азотной кислоты фенол дает металептические продукты. Так от действия хлора происходят двухлорофеновая $C^6H^4Cl^2O$, трихлорофеновая $C^6H^3Cl^3O$ и пятихлорофеновая C^6HCl^5O кислоты. Первая из них жидка, не имеет кислой реакции и не вытесняет углекислоты из углекислых солей, чем легко и отличается от двух последних, которые легко кристаллизуются. Действие азотной кислоты на фенол весьма сильно; каждая капля азотной кислоты,

падая в фенол, производит кипение, как от погружения раскаленного железа в воду. При этом получаются одно-, двуи тринитрофеновые кислоты. Те же кислоты происходят при действии азотной кислоты на индиго, салицин, его продукты и многие вещества, дающие при известных обстоятельствах фенол.

Нитрофеновая кислота $C^6H^5(NO^2)O$ получается, по способу Фрицше, при действии 3 частей крепкой азотной кислоты (удельного веса 1.51) на раствор 2 частей фенола во 100 частях воды:

$$C^6H^6O + HNO^3 = C^6H^5(NO^2)O + H^2O.$$

При перегонке полученной смеси отделяются бурые пары окислов азота; в приемнике получается вода, нитрофеновая кислота и побочные продукты (CNH и др.), а в реторте остается смолистое вещество. Так как нитрофеновая кислота очень мало растворима в воде, то она и кристаллизуется при охлаждении дистиллата. Ее очищают вторичною перегонкою с водою и кристаллизациею из спирта. Этим путем она может быть получена в виде больших призматических кристаллов, светложелтого цвета. При 45° она плавится, при 216° кипит; раствор ее изменяет синюю лакмусовую бумажку, что несвойственно самому фенолу. С основаниями нитрофеновая кислота образует красные и оранжевые соли $C^6H^4(NO^2)MO$, но сродство ее к основаниям столь мало, что углекислота отчасти разлагает эти соли. При действии азотной кислоты на фенол (4 части фенола, 100 воды, 5 азотной кислоты, разведенной в 20 частях воды) образуется, кроме нитрофеновой кислоты, изомерная ей *изонитрофеновая кислота* $C^6H^5(NO^2)O$, как показал Фрицше. Выделяясь из раствора в теплой воде, она образует бесцветные блестящие иглы. Выделенная из эфирного раствора, изонитрофеновая кислота дает желтовато-красные большие кристаллы. Такие же окрашенные кристаллы получаются от действия света на бесцветные кристаллы изонитрофеновой кислоты. Она плавится при 110°, а под водою около 50°; легко улетучивается.

Двунитрофеновая кислота $C^6H^4(NO^2)^2O$ вместе с тринитрофеновою кислотою получаются при действии азотной кислоты на фенол. Обыкновенно для приготовления их берут ту часть каменноугольной смолы, которая кипит от 150° до 200°, и ее прямо обрабатывают крепкою азотною кислотою. Когда перестанет шипение и отделение газов, к бурой массе прибавляют воды и аммиака, смесь кипятят и горячую проце-

живают. По охлаждении выделяется осадок нечистого двунитрофенового аммиака, который и очищают многократною кристаллизациею. Очищенную соль растворяют в малом количестве кипящей воды и разлагают азотною кислотою. При охлаждении кристаллизуется двунитрофеновая кислота, ее очищают новою кристаллизациею из спирта. Очищенная кислота представляет слабожелтые кристаллы; плавится при 104°, в малых порциях перегоняется, в воде мало растворима. Хлор и бром дают продукты металепсии. Основания, соединяясь с двунитрофеновою кислотою, образуют соли по формуле $C^6H^3(NO^2)^2MO$. Они сильно и скоро окрашивают животные ткани желтым цветом и при нагревании, как все вещества, заключающие C и NO^2, дают вспышку. Двунитрофеновая кислота не только изменяет цвет лакмусовой бумажки, но и вытесняет углекислоту из ее солей.

Тринитрофеновая, или *пикриновая кислота* (amer de Welter) $C^6H^3(NO^2)^3O$ есть, повидимому, окончательный продукт действия азотной кислоты на многие смолы, шелк, фенол, салицин и др. Для получения ее обыкновенно обрабатывают крепкою азотною кислотою все остатки от получения двунитрофеновой кислоты или самую двунитрофеновую кислоту, или прямо ту часть каменноугольной смолы, которая растворима в щелочах и содержит фенол и крезол. Продукт обрабатывают тем же путем, как и при получении двунитрофеновой кислоты. Пикриновую кислоту можно получить, кипятя индиго с 10—12 частями крепкой азотной кислоты и очищая продукт вышеуказанным способом. При очищении полезно заменять аммиак углекислым или едким кали, потому что пикриновый калий $C^6H^2(NO^2)^3KO$ весьма мало растворим в холодной воде (в 260 частях воды при 15°). Это последнее свойство делает спиртовой раствор пикриновой кислоты довольно хорошим реактивом для открытия солей калия. Чистая пикриновая кислота кристаллизуется светложелтыми призмами, при 5° растворяется в 160 частях воды, а при 21° в 81 частях воды; она плавится и возгоняется. Раствор ее имеет яркожелтый цвет, какой сообщает и животным тканям. Потому-то пикриновую кислоту и употребляют для окраски шелка (протравленного квасцами и винным камнем) и шерсти в желтый цвет. Она очень ядовита, тем не менее слабый раствор ее, по причине горького вкуса (отчего и название), прибавляют к пиву вместо хмеля. Фрицше в 1857 г. показал весьма интересный факт, что пикриновая кислота способна образовать кристаллические соединения с многими углеродистыми водородами. Так нагретый раствор пикриновой

кислоты в бензине, C^6H^6, при охлаждении выделяет светло-желтые кристаллы $C^6H^3(NO^2)^3O + C^6H^6$, плавящиеся около 85°. В воздухе кристаллы быстро теряют бензин. Они растворяются в эфире и спирте, но при выпаривании раствора не может быть вновь получено то же соединение; это зависит от того, что соединения пикриновой кислоты с углеродистыми водородами легко разлагаются. При охлаждении кипящего спиртового раствора пикриновой кислоты и нафталина $C^{10}H^8$ выделяются желтые кристаллы, начинающие разлагаться при кипячении с водою. Углеродистые водороды в этих соединениях заключаются, вероятно, в том виде, в каком кристаллизационная вода заключается во многих солях и других соединениях. Подобно тому, как кристаллизационная вода легко отделяется из таких соединений, так и бензин легко отделяется из соединения с пикриновою кислотою.

Крезол, или гидрат (водная окись) крезила, $C^7H^8O = (C^7H^7)HO$, представляет замечательный пример изомерности с бензойным спиртом. Точка кипения (203°) и удельный вес (1.05) обоих, если не совершенно одинаковы, то весьма близки, но свойства обоих, как мы уже сказали, ясно отличаются во многих отношениях. То, что известно в продаже под именем креозота, получается из каменноугольной или древесной смолы и есть смесь многих веществ, способных растворяться в щелочах. Креозот тяжелее воды; его очищают повторенною перегонкою. Та часть, которая кипит от 180° до 190°, содержит фенол, а та часть, которая кипит около 203°, есть крезоль, как показали Виллиамсон и Ферли.[1] Креозот был исследован Рейхенбахом, который нашел, что ему обязаны дым и смолы своими свойствами предохранять органические вещества от гниения, отчего и составилось самое название (которое происходит от греческих слов: легко и сохраняю). Впоследствии креозот считали состоящим главным образом из фенола, тем более, что свойства обоих весьма сходны; но Горуп-Безанец доказал, что в креозоте есть вещество, хотя имеющее сходные свойства, однако ясно отличающееся от фенола. В недавнее время Виллиамсон и Ферли нашли, что это вещество есть гомолог фенола. Это есть маслянистая жидкость, не кристаллизующаяся даже при —27°, с неприятным запахом

[1] Глазивец из смолы, получающейся при перегонке букового дерева и из гваяковой смолы, получил жидкость $C^8H^{10}O^2$; кипит при 219°, с калием выделяет водород, удельный вес = 1.09 при 13°, во многом сходна с креозолем, но с азотною кислотою не дает кристаллических нитропродуктов. В гваяковой смоле, кроме того, Глазивец описал $C^7H^8O^2$; кипит при 205°—210°, удельный вес 1.117 при 13° (§ 41).

и жгучим вкусом, напоминающая фенол. Она мало растворима в воде, свертывает белок, растворяет многие краски, смолы и кислоты, предохраняет органические вещества от гниения; принятая внутрь — ядовита; налитая на кожу, разъедает ее. Все эти свойства принадлежат и фенолу. Щелочи растворяют крезол, только аммиак растворяет его меньше, чем фенол. Крепкая азотная кислота превращает крезол в *тринитрокрезиловую кислоту* $C^7H^5(NO^2)^3O$, гомологическую пикриновой. Серная кислота растворяет креозот, образуя сернокрезиловую кислоту $(C^7H^7)HSO^4$. При действии пятихлористого фосфора из крезола происходит кроме хлористого крезиля фосфорный крезил, как и при действии на феновую кислоту.

Тимол, или гидрат (водная окись) тимола, $C^{10}H^{14}O = (C^{10}H^{13})HO$. Этот гомолог фенола есть вещество, изомерное куминовому спирту. Тимол составляет твердую составную часть (стеароптен) летучего масла из пахучего тимиана (Thymus vulgaris). Это эфирное масло состоит из жидкого углеродистого водорода — тимена $C^{10}H^{16}$ (изомер терпентинового масла) и тимола. Современем эта последняя составная часть кристаллизуется из раствора. Кристаллы отбирают и перегоняют, собирая ту часть, которая кипит при 230°. Для отделения тимола можно также перегонять тиминовое масло с едким кали. Тогда тимол остается в растворе, а тимен перегоняется. Разлагая тимоловый калий $C^{10}H^{13}KO$ соляною кислотою, можно выделить тимол. Тимол плавится при 44°, имеет приятный запах, а вкус едкий, перечный. Расплавленный, он трудно затвердевает, для ускорения должно прибавить к жидкости несколько кристаллов затвердевшего тимола. Хорошо растворимый в спирте и эфире, тимол мало растворим в воде, как и его гомологи, с которыми он сходен и тем, что не действует на лакмус, растворяется в щелочах, с серною кислотою образует одноосновную сернотимоловую кислоту; с азотною образует двунитротимоловую $C^{10}H^{12}(NO^2)^2O$ и тринитротимоловую $C^{10}H^{11}(NO^2)^3O$ кислоты, гомологи нитрофеновым кислотам. С металлами K, Na образует $C^{10}H^{13}KO$ и $C^{10}H^{13}NaO$. При действии хлора на тимол образуется трихлоротимол $C^{10}H^{11}Cl^3O$ и пятихлоротимол $C^{10}H^9Cl^5O$; оба суть вещества, нерастворимые в воде, кристаллические. Замечательно то, что хлоротимол при нагревании образует пропилен C^3H^6 и трихлорокрезил $C^7H^5Cl^3O$. В летучем масле из Monandra punctata Арпе открыт стеароптен, по составу и многим свойствам сходный с тимолом. Такое же вещество открыто Фёлькелем и Варентрапом в тминном масле (из семян тмина Carum Carvi) и Гейнцом в летучем масле семян индийского зонтичного

растения Ptychotis ajowan. Но пока эти соединения не будут вполне исследованы так, как Лалеман исследовал тимол, нельзя еще утверждать тождественность их с тимолом. Действительно, в рассматриваемых веществах столь часто встречаются замечательные явления изомерности, что трудно по немногим данным решить вопрос о тождестве и гомологии рассматриваемых веществ. Достаточно припомнить изомерность фенолового метила $C^6H^5(CH^3)O = C^7H^8O$, бензойного спирта $C^7H^8O = (C^7H^7)HO$ и крезола C^7H^8O, чтобы воздержаться от скорого суждения. Потому-то и нельзя еще дать истинного места многим веществам, по составу гомологическим фенолу. Так, например, в летучем масле, получаемом из древесины виргинского кедра, Вальтер нашел стеароптен, по составу гомологический фенолу и тимолу — $C^{16}H^{26}O$. Он плавится при 74°, кипит при 282°. По отношению к растворяющим веществам этот стеароптен сходен с фенолом и его гомологами.

Есть много других органических соединений, особенно стеароптенов эфирных масл, содержащих пай кислорода и представляющих некоторую аналогию с фенолом и его гомологами. Эти соединения требуют целого обширного ряда исследований, чтобы можно было дать им истинное место в ряду известных органических соединений. Этот вопрос должен много разъясниться, когда будет указано и практически (анализом и синтезом) утверждено различие в строении таких изомерных веществ, как бензойный спирт и крезол, тимол и куминовый алкооль.

Из флоретиновой кислоты $C^9H^{10}O^3$, как истинного гомолога салициловой кислоты (§ 42), получается гомолог фенола $C^8H^{10}O$. Способность фенола и его гомологов образовать, при действии CO^2 и Na, салициловую кислоту и ее гомологи составляет один из главных характеров соединений рассматриваемого порядка.

§ 68. *Спирты коричного порядка.* Мы рассмотрели спирты $C^nH^{2n+2}O$, $C^nH^{2n}O$... $C^nH^{2n-6}O$, соответствующие порядкам кислот $C^nH^{2n}O^2$, $C^nH^{2n-2}O^2$... $C^nH^{2n-8}O^2$. Коричной кислоте также есть соответствующий спирт, представитель порядка $C^nH^{2n-8}O$, *стирон, перувин,* или *коричный спирт* $C^9H^{10}O$, или гидрат (водная окись) стириля $(C^9H^8)HO$. Этот алкооль находится, как мы уже говорили (§ 34), в styrax liquida в виде стирацина $C^{18}H^{16}O^2$. Это есть сочетание коричной кислоты с коричным спиртом, или коричный стириль:

$$\left.\begin{matrix} C^9H^7O \\ C^9H^9 \end{matrix}\right\} O.$$

Единовременное присутствие стирацина, стирона и коричной кислоты весьма понятно. Достаточно, чтоб был стирон, чрез окисление его произойдет коричная кислота, а из них обоих стирацин. Так точно в спермацете мы находим этал $C^{16}H^{34}O$, сочетанный с пальмовою кислотою $C^{16}H^{32}O^2$; в китайском воске находится сочетание воскового спирта с восковою кислотою и т. п. Стирацин получается из styrax liquida, как нерастворимый остаток при обработке этой смолы слабым едким натром для извлечения коричной кислоты. Он смешан в этом остатке с смолами и углеродистыми водородами. Для отделения его высушенный остаток промывают холодным спиртом и обрабатывают эфиром (или легким каменноугольным маслом), полученный раствор процеживают и выпаривают. Тогда стирацин кристаллизуется из раствора в виде призм, собранных в пучки, нерастворимых в воде и мало растворимых в холодном спирте. Стирацин плавится около 40°. Он находится также в перуанском и толуанском бальзамах. Подобно другим сложным эфирам, стирацин легко разлагается при нагревании со спиртовым раствором едкого кали:

$$\left.\begin{matrix}C^9H^7O\\C^9H^9\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^9H^7O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^9H^9\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Стирацин — Коричный калий — Стирон

По охлаждении бесцветного раствора выделяются кристаллы коричного кали. Процеженный раствор разбавляют водою, тогда выделяется стирон и часть неразложившегося стирацина. Смесь обливают эфиром, извлекающим стирон, и смешивают с поваренною солью для легчайшего и полнейшего отделения эфирного раствора, при выпаривании которого стирон выделяется. Его перегоняют с хлористым кальцием и получают по охлаждении в виде бесцветной кристаллической массы с шелковистым блеском и приятным запахом. Стирон плавится от теплоты руки, кипит при 250°, мало растворим в воде, но легко растворим в спирте и эфире. При окислении (губчатою платиною, хромовою кислотою, щелочами и др.) стирон как истинный спирт превращается в соответствующий алдегид коричной кислоты

$$C^9H^{10}O + O = C^9H^8O + H^2O$$

и соответствующую кислоту — коричную:

$$C^9H^{10}O + O^2 = C^9H^8O^2 + H^2O.$$

Под влиянием сильных окисляющих веществ образуются бензойные соединения, как из самой коричной кислоты. Исследования Тёля, Штреккера и Вольфа разъяснили отношение стирона к коричной кислоте и показали, что это есть истинный спирт. Рамдор получил *окись стириля* $(C^9H^9)^2O = C^{18}H^{18}O$, или эфир стирона, нагревая стирон в запаянной трубке с порошком безводной борной кислоты. Это есть жидкость, нерастворимая в воде, легко окисляющаяся и образующая тогда коричную кислоту.

К тому порядку $C^nH^{2n-8}O$, к которому принадлежит коричный спирт, относится, вероятно, и *холестерин* $C^{26}H^{44}O$, как полагал Жерар и как доказывает это Бертело́. Холестерин составляет главную массу легких желчных камней, находится в желчи и крови, мозге, яичном желтке и т. п. Для извлечения его пользуются тем, что он нерастворим в воде, более растворим в спирте, легко растворяется в эфире и выделяется из такого раствора при произвольном выпаривании в виде ясно образованных призм, содержащих пай кристаллизационной воды. Холестерин плавится около 140°, при нагревании до 360° отчасти улетучивается, но бо́льшая часть его тогда разлагается, при осторожном же нагревании возгоняется.

Следующие реакции заставляют считать холестерин спиртом: a) при действии серной (фосфорной) кислоты холестерин разлагается на воду и несколько изомерных между собою углеродистых водородов (холестериленов) $C^{26}H^{42}$. Это разложение совершенно подобно разложению этилового спирта на воду и этилен; b) при нагревании до 250° с едким кали и известью холестерин выделяет водород, как все спирты. При этом, вероятно, образуется сперва кислота состава $C^{26}H^{42}O^2$, а потом она разлагается подобно коричной; c) при действии азотной кислоты холестерин дает многие кислоты; d) при нагревании до 200° в запаянной трубке холестерина с стеариновой, масляной и бензойной кислотами происходит *прямое* сочетание, как это свойственно всем истинным спиртам. Холестерин + кислота $- H^2O =$ сложному эфиру. Происходящие сложные эфиры почти нерастворимы в спирте, легче плавятся, чем холестерин, похожи на воск, от действия щелочей, хотя очень трудно (почти как спермацет и гораздо труднее, чем жиры), но разлагаются (обмыливаются), подобно всем сложным эфирам, на спирт и соль взятой кислоты.

Итак, соответственно многим порядкам одноосновных кислот с 2 паями кислорода

$$C^nH^{2m}O^2,$$

существуют многие порядки одноатомных спиртов состава

$$C^nH^{2n+2}O.$$

Мы увидим далее, что существуют спирты с бóльшим содержанием кислорода, как видели кислоты с бóльшим числом паев кислорода.

Но прежде, чем перейдем к этим последним, мы опишем еще некоторые производные спиртов. Одни из них можно уже ожидать, потому что спирты, как и кислоты, относят к типу воды.

Вода H^2O;	кислота $(C^nH^{2n-1}O)HO$;	спирт $(C^nH^{2n+1})HO$;
HCl;	$(C^nH^{2n-1}O)Cl$;	$(C^nH^{2n+1})Cl$;
HKO;	$(C^nH^{2n-1}O)KO$;	$(C^nH^{2n+1})KO$;
H^2O;	$(C^nH^{2n-1}O)^2O$;	$(C^nH^{2n+1})^2O$

и т. д.

Кроме этих производных спиртов, уже рассмотренных нами, существуют еще другие:

H^2;	$(C^nH^{2n-1}O)H$;	$(C^nH^{2n+1})H$;
H^2;	$(C^nH^{2n-1}O)^2$;	$(C^nH^{2n+1})^2$;
NH^3;	$N(C^nH^{2n-1}O)H^2$;	$N(C^nH^{2n+1})H^2$;
NH^3;	$N(C^nH^{2n-1}O)^2H$;	$N(C^nH^{2n+1})^2H$;
NH^3;	$N(C^nH^{2n-1}O)^3$;	$N(C^nH^{2n+1})^3$

и т. д.

И действительно, существуют многие производные этого рода, соответствующие уже описанным производным кислот и известным производным воды. Конечно, между альдегидами кислот $C^nH^{2n}O$ и углеродистыми водородами C^nH^{2n+2}, соответствующими спиртам, должно быть такое же различие, какое существует между самими кислотами и спиртами. Если в кислотах легко *прямо* заместить водород металлами, а в спиртах трудно, то тем труднее в углеродных водородах C^nH^{2n+2} произвести это замещение. Если кислоты отличаются от спиртов ясностью и скоростью многих реакций, то и альдегиды должны отличаться от углеродистых водородов подобным же признаком. И действительно, альдегиды гораздо легче окисляются, чем углеродистые водороды; последние превращаются в спирты не прямым окислением, как мы это видели при превращении болотного газа CH^4 в древесный спирт CH^4O и бензоена C^7H^8 в бензойный спирт C^7H^8O.[1] Сходство и различие между производными спиртов и кислот ясно выражается теми типическими формулами, какие им придают.

Сходство способов образования и многих типических реакций тех и других производных выражается сходством типических формул; различие же в некоторых характеристических реакциях обоих видов гидратов видно из различия состава радикалов, входящих в состав тех и других и их производных. Как соль отлична от кислоты:

$$\left.\begin{matrix} R \\ K \end{matrix}\right\} O \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O,$$

как одна соль отлична от другой, например

$$KCl \text{ от } SnCl \text{ или } KNO^3 \text{ от } CuNO^3 \text{ и т. п.,}$$

подобно тому и спирт отличен от кислоты:

$$(C^nH^{2m+1})HO \text{ от } (C^nH^{2m-1}O)HO.$$

Разность соединений простых радикалов даже не столь ясна, как разность соединений сложных радикалов. В этих последних разность состава и содержание кислорода (в радикале или остатке) ясно указывает уже на разность продуктов. Таково, например, различие соединений аммиака и азотной кислоты:

$$\left.\begin{matrix} NH^4 \\ Cl \end{matrix}\right\} \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix} NO^3 \\ Cl \end{matrix}\right\},$$

$$\left.\begin{matrix} NH^4 \\ H \end{matrix}\right\} O \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix} NO^2 \\ H \end{matrix}\right\} O.^2$$

---

[1] Чтобы доказать подобие отношения между спиртами и углеродистыми водородами, как между кислотами и альдегидами, я полагаю, должно превратить спирты в углеродистые водороды тем путем, как кислоты превращаются в альдегиды. Например при действии C^2H^5KO на $CHKO^2$ (при накаливании) должен получиться C^2H^6. Действуя на цианистый бензоил водородом в момент его образования, получили водородистый бензоил. Действуя калием на цианистый этил, получили водородистый этил; вероятно, процесс тождествен $RCN + H^2 = RH + CNH$.

[2] Вероятно, будут получены соединения, промежуточные между обоими, например по типу NR^3O^2, где R есть одноатомный радикал. Азотная кислота NHO^3 равна гидрату аммония $NH^5O - 2H^2 + 2O$. Первая форма подобного превращения должна быть $NH^5O - H^2 + O$. Должны, конечно, существовать и члены отдельных фаз превращения; такова азотистая кислота, например $NH^5O - 2H^2 + O = NHO^2$.

Восьмая глава

Углеродистые водороды и металлоорганические соединения. Теория пределов

§ 69. При нагревании цинка с избытком иодистого этила в запаянной трубке происходит реакция, продукты которой могут служить типом для целого ряда органических соединений. Описанию этих и им подобных соединений посвящена эта глава.

После продолжительного нагревания смеси цинка и иодистого этила цинк мало-по-малу растворяется, а количество иодистого этила убывает. Открывши трубку, замечают быстрое отделение газов. В первой порции содержатся два газа: C^2H^4 (этилен) и C^2H^6 (водородистый этил). Вслед затем, особенно при слабом нагревании жидкости, выделяется газ состава $C^4H^{10} = (C^2H^5)^2$ (этил). При перегонке оставшейся жидкости получается легко воспламеняющаяся на воздухе жидкость состава $(C^2H^5)^2Zn^2$ (цинкэтил). Чтобы показать происхождение этих продуктов реакции, достаточно несколько изменить опыт. При избытке цинка и если взят совершенно сухой (высушенный фосфорным ангидридом) иодистый этил, происходит весьма мало газов и вся почти масса иодистого этила превращается в цинкэтил:

$$2\,Zn^2 + 2C^2H^5J = Zn^2(C^2H^5)^2 + Zn^2J^2.$$

Нагревая цинкэтил с сухим иодистым этилом, получим газ C^4H^{10} — этил:

$$2\,C^2H^5J + Zn^2(C^2H^5)^2 = Zn^2J^2 + 2(C^2H^5)^2.$$

Итак образование этого газа при реакции цинка с иодистым этилом можно представить уравнением:

$$Zn^2 + 2C^2H^5J = Zn^2J^2 + (C^2H^5)^2.$$

Если цинкэтил прибавлять к воде, то происходит столь же сильная реакция, как при действии калия на воду. При этом отделяется много газа, который есть водородистый этил:

$$\underset{\text{Цинкэтил}}{Zn^2(C^2H^5)^2} + 2H^2O = \underset{\text{Водородистый этил}}{2C^2H^6} + \underset{\text{Водная окись цинка}}{Zn^2H^2O^2}.$$

Тот же газ происходит при нагревании смеси воды и иодистого этила с цинком, что очень понятно уже из сказанного выше.

Образование этилена C^2H^4 из иодистого этила может быть уже понятно из того, что аналоги иодистого этила (например C^2H^5Cl) при нагревании могут распадаться на этилен (§ 60). Так как при вышеуказанной реакции цинка и C^2H^5J происходит очень немного C^2H^6 и C^2H^4, то их можно считать побочными продуктами реакции. Оба газа могут образоваться чрез распадение этила:

$$\underset{\text{Этил}}{C^4H^{10}} = \underset{\text{Этилен}}{C^2H^4} + \underset{\text{Водородистый этил}}{C^2H^6}.$$

Четыре соединения, образование которых здесь указано, могут служить типами для большого ряда соединений. Они относятся к жирному ряду, как и спирты, жирные кислоты и т. п. В других рядах они имеют много аналогов.

Этилен, его гомологи и аналоги получаются при действии на спирт серной кислоты, фосфорного ангидрида и тому подобных, с водою легко соединяющихся веществ. Эти вещества отнимают элементы воды от спирта $C^nH^{2m+2}O$ и дают углеродистые водороды состава C^nH^{2m}. Так из этилового спирта получается этилен C^2H^4, из амилового — амилен C^5H^{10}, из камфорного спирта (борнеола) — борнеен $C^{10}H^{16}$. Те же углеродистые водороды получаются при разложении хлорангидридов соответствующих спиртов $C^nH^{2m+1}Cl = C^nH^{2m} + HCl$, иногда при накаливании самих спиртов или их эфиров, и т. п. Эти углеродистые водороды способны вновь превращаться в соответственные спирты $C^nH^{2m+2}O$, подобно тому, как этилен превращен в этиловый спирт. Многие из C^nH^{2m} могут соединяться с HCl и давать хлорангидриды тех же спиртов. Самая же замечательная реакция этих углеродистых водородов состоит в том, что они прямо и легко соединяются с Cl^2, Br^2, J^2. Соединения $C^nH^{2m}Br^2$ и т. п. суть галоидангидриды двуатомных спиртов $C^nH^{2m+2}O^2$ или гликолей.

В настоящее время достоверно известны только два ряда углеродистых водородов этого характера:

спирту $C^nH^{2n+2}O$ соответствует C^nH^{2n}
„ $C^nH^{2n}O$ „ C^nH^{2n-2}

Например из C^nH^{2n} — этилен, амилен и пр., из C^nH^{2n-2} — ацетилен C^2H^2, амилен C^3H^4 и т. д.

Водородистый этил C^2H^6 служит представителем другого класса углеродистых водородов. Они образуются чрез раскисление спиртов:

$$C^nH^{2n+2}O - O = C^nH^{2n+2}.$$

Это раскисление иногда происходит при простом нагревании спирта со щелочью:

$$3C^nH^{2n+2}O = \underset{\text{Спирт}}{C^nH^{2n}O^2} + \underset{\text{Кислота}}{2C^nH^{2n+2}} + H^2O.$$

Так из бензойного спирта C^7H^8O получается бензоен C^7H^8; но обыкновенно подобное раскисление спиртов идет очень затруднительно. Вышеописанный способ получения водородистого этила из иодистого этила, а следовательно и из этилового спирта, прилагается и к другим жирным спиртам. Чаще всего для получения углеродистых водородов C^nH^{2n+2} употребляют одноатомные кислоты соответствующего ряда, содержащие большее число паев углерода. Так для получения бензоена C^7H^8 употребляют толуиновую кислоту $C^8H^8O^2$; для получения водородистого этила можно употребить пропионовую кислоту. Эти кислоты при накаливании с избытком щелочи разлагаются, образуя углеродистые водороды и углещелочные соли, как мы о том уже говорили во 2-й и в 3-й главах. Например:

$$\underset{\substack{\text{Бензойная}\\\text{кислота}}}{C^7H^6O^2} + Ba^2O = \underset{\text{Бензин}}{C^6H^6} + CBa^2O^3;$$

$$\underset{\substack{\text{Энантиловая}\\\text{кислота}}}{C^7H^{14}O^2} + Ba^2O = \underset{\substack{\text{Водороди-}\\\text{стый капрон}}}{C^6H^{14}} + CBa^2O^3;$$

$$C^2H^4O^2 + Ca^2O = CH^4 + CCa^2O^3 \text{ и т. д.}$$

Эти углеродистые водороды относятся к спиртам точно так, как альдегиды относятся к кислотам. Но прямое окисление

таких углеродистых водородов не удается. Для превращения же углеродистых водородов C^nH^{2m+2} в спирты $C^nH^{2m+2}O$, пользуются тем же непрямым путем окисления, какой столь часто употребляется в настоящее время. Этот путь основан на том, что углеродистые водороды, аналогические водородистому этилу, при действии хлора дают продукты металепсии $C^nH^{2m+1}Cl$. Они тождественны (всегда или нет — неизвестно) с хлорангидридами спиртов. Так хлоробензоен C^7H^7Cl тождествен с хлорангидридом бензойного спирта.[1] А потому такие продукты замещения легко уже превратить в спирты. Сперва можно получить сложный эфир, действуя на соль какой-либо кислоты RMO:

$$\underset{\text{Соль}}{RMO} + \underset{\text{Хлорангидрид}}{C^nH^{2m+1}Cl} = \underset{\text{Сложный эфир}}{R(C^nH^{2m+1})O} + MCl.$$

Из сложного эфира уже легко получить спирт действием щелочей:

$$\underset{\text{Сложный эфир}}{R(C^nH^{2m+1})O} + KHO = \underset{\text{Соль}}{RKO} + \underset{\text{Спирт}}{C^nH^{2m+2}O}.$$

Так из болотного газа CH^4 (водородистого метила) получен метиловый спирт CH^4O; из бензоена C^7H^8 — бензойный спирт C^7H^8O. Соответственно спиртам многих порядков существуют углеродистые водороды описываемого рода. Так

$$\text{спиртам } \begin{matrix} C^nH^{2n+2}O \\ C^nH^{2n-6}O \end{matrix} \text{ соответствуют } \begin{matrix} C^nH^{2n+2} \\ C^nH^{2n-6} \end{matrix}.$$

Очевидно, что спиртам $C^nH^{2n}O$ должны соответствовать углеродистые водороды состава C^nH^{2n}, т. е. изомерные этилену и его гомологам. Очень вероятно, что некоторые из тех углеродистых водородов, которые считают гомологами этилена, соответствуют спиртам алилового порядка $C^nH^{2n}O$.

Третий вид углеродистых водородов, аналогических этилу $(C^2H^5)^2$, известен до сих пор только для спиртов жирного и алилового порядков. Эти углеродистые водороды получаются из иодангидридов спиртов при действии на них металлов. Например:

$$\underset{\substack{\text{Иодистый} \\ \text{бутил}}}{2C^4H^9J} + Na^2 = 2NaJ + \underset{\text{Бутил}}{(C^4H^9)^2};$$

[1] Точно так же при действии хлора на бензойный алдегид (водородистый бензоил) получается хлорангидрид бензойной кислоты.

$$\underset{\text{Иодистый аллил}}{2C^3H^5J} + Na^2 = 2NaJ + \underset{\text{Аллил}}{(C^3H^5)^2};$$

$$\underset{\text{Иодистый этил}}{2C^2H^5J} + Zn^2 = Zn^2J^2 + \underset{\text{Этил}}{(C^2H^5)^2} \text{ и т. д.}$$

Те же углеродистые водороды получаются при разложении гальваническим током раствора щелочных солей соответствующих кислот. Так из уксусного калия получается метил $(CH^3)^2$, из валерианового — бутил $(C^4H^9)^2$ и т. д.:

$$\underset{\text{Уксусный калий}}{2C^2H^3KO^2} + H^2O = \underset{\text{Метил}}{(CH^3)^2} + H^2 + CO^2 + K^2CO^3.$$

В доказательство того, что при этих реакциях, указанных Кольбе и Франкландом, действительно реагируют две частицы иодангидрида или соли, и получается углеродистый водород, содержащий два спиртовые остатка (как в простых эфирах). Вурц получил смешанные соединения, соответствующие смешанным эфирам:[1]

$$\underset{\text{Иодистый этил}}{C^2H^5J} + \underset{\text{Иодистый амил}}{C^5H^{11}J} + Na^2 = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\} \underset{\text{Этил-амил}}{} + 2NaJ;$$

$$\underset{\text{Уксусный калий}}{C^2H^3KO^2} + \underset{\text{Валериановый калий}}{C^5H^9KO^2} + H^2O = \left.\begin{matrix}CH^3\\C^4H^9\end{matrix}\right\} \underset{\text{Метил-бутил}}{} + CO^2 + H^2 + K^2CO^3.$$

Свойства таких смешанных соединений (это не суть смеси двух тел, ибо имеют постоянные точки кипения и т. п.) суть средние между свойствами простых соединений. Например:

	Температура кипения	Удельный вес при 0°	Удельный вес пара
$\left.\begin{matrix}C^4H^9\\C^4H^9\end{matrix}\right\}$ Бутил	107°	0.7057	3.93
$\left.\begin{matrix}C^4H^9\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}$ Бутил-амил	132°	0.7247	4.42
$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}$ Амил	158°	0.7413	4.90

[1] Если водородистый этил равен спирту — O, то этил равен простому эфиру — O, сложный эфир — O = кетону. Судя по тому, что уксусная кислота при избытке щелочи дает водородистый метил $= C^2H^4O^2 - CO^2$, можно полагать, что уксусный ангидрид $(C^2H^3O)^2O$ при нагревании с избытком щелочи даст ацетон $C^4H^6O^3 - CO^2 = C^3H^6O$ и т. п.

Углеродистые водороды этого рода еще не превращены в соответствующие спирты или эфиры. О них известно только, что они дают продукты металепсии,[1] но реакции этих продуктов металепсии неизвестны.

О физических свойствах углеродистых водородов этого рода должно заметить, что они находятся в ясной связи со свойствами иодангидридов, из которых получаются. Так как:

$$\left.\begin{matrix} C^nH^{2n+1} \\ C^nH^{2n+1} \end{matrix}\right\} = C^nH^{2n+1}J + C^nH^{2n+1}J - J^2,$$

то, зная свойства иодангидридов, можно определить свойства углеродистого водорода, из него происходящего. Температура кипения $(C^nH^{2n+1})^2$ равна (около) температуре кипения $C^nH^{2n+1}J$ + + температура кипения $C^nH^{2n+1}J - 135°$. Температура кипения этил-бутила $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^4H^9 \end{matrix}\right\} = 62°$. Иодистый этил кипит при 71°, иодистый бутил при 121°; следовательно определим, что этил-бутил кипит при 71+121—135=57°, что близко к истине. Зная, что иодистый амил кипит при 147°, вычислим, что амил кипит при 147+147—135=159°, по опытам найдено 158°. Иодистый алил кипит при 101°, алил $(C^3H^5)^2$ при 59°, иодистый этил кипит при 71° — этил $(C^2H^5)^2$ есть газ, легко превращающийся в жидкость, что и следует ожидать, ибо 71+71—135=7°.

Сличая формулы углеродистых водородов трех главных родов, можно видеть, что между ними могут быть многие случаи изомерии и полимерии. Так соединения последнего рода, относящиеся к жирным спиртам $(C^nH^{2n+1})^2 = C^mH^{2m+2}$, изомерны с углеродистыми водородами второго рода, относящимися к жирным спиртам. Так метил $(CH^3)^2 = C^2H^6$ изомерен водородистому этилу. Водородистый каприл $\left.\begin{matrix} C^6H^{13} \\ H \end{matrix}\right\} = C^6H^{14}$ изомерен пропилу $\left.\begin{matrix} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{matrix}\right\}$; метил—амилу $\left.\begin{matrix} C^5H^{11} \\ CH^3 \end{matrix}\right\}$; этил—бутилу $\left.\begin{matrix} C^4H^9 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}$ и т. д. Подобную изомерность иногда можно определить по способам получения и по свойствам продуктов. Это отличие свойств становится весьма затруднительным, когда имеют дело с газами. Исследование же реакций углеродистых

[1] Алил прямо соединяется с бромом и иодом, образуя $(C^3H^5)^2J^4$, что зависит от того, что он не достиг предела, как то будет объяснено в этой же главе.

водородов весьма трудно в большинстве случаев, потому что углеродистые водороды, исключая этилен и его аналоги, довольно трудно вступают в определенные реакции. Потому-то многие давно известные углеродистые водороды еще не имеют надлежащего места в ряду химических соединений. Это особенно касается труднолетучих соединений, которые, как все высшие гомологи, еще труднее поддаются ясным реакциям замещения или соединения, а взамен того легко подвергаются разложениям и изменениям в свойствах.

Четвертый род веществ (цинкэтил), получающихся при реакции металлов с иодангидридами спиртов, характеризуют названием металлоорганических соединений. Так как эти соединения представляют много особенностей и весьма поучительны для общей характеристики химических соединений, то мы и остановимся пока на них.

§ 70. Металлоорганические соединения содержат металлы и остатки спиртов. До сих пор известны только соединения, соответствующие жирным спиртам, а между ними преимущественно изучены метиловые и этиловые соединения, а потому мы будем говорить только о них одних.

Эти соединения получаются или при действии иодистого метила и иодистого этила на металлы, или на их сплавы с натрием, или при действии цинкэтила и цинкметила на хлористые соединения металлов; например: $2XJ + 2Zn^3 = Zn^3J^2 +$ $+ Zn^2X^2$ и $Zn^2X^2 + Pb^2Cl^2 = Zn^2Cl^2 + Pb^2X^2$, где X означает остаток спирта. Из этого видно, что для образования таких соединений пользуются общим приемом, какой употребляется и во многих других случаях. Реакция образования таких соединений состоит, значит, в замещении иода металлом или в замещении хлора остатком спирта. Принимая то или другое замещение, можно достичь до одинаковых выводов о природе металлоорганических соединений. Принимая, что образование металлоорганических соединений состоит в замещении хлора в хлористых металлах остатками спиртов C^2H^5, CH^3 (или вообще X), можно всего удобнее достичь до понятия о многих реакциях рассматриваемых соединений, а потому мы и удерживаем этот способ рассматривания металлоорганических соединений.

Сравнивая летучие хлористые соединения нескольких простых тел, видим, что в них заключается неодинаковое число паев хлора. Двум объемам соответствуют:

Hg^2Cl; Hg^2Cl^2; PCl^3; $AsCl^3$; $BoCl^3$; Sn^2Cl^4; Si^2Cl^4; Al^4Cl^6 и т. п.

Некоторые из этих соединений способны или прямо или косвенным путем переходить в высшие соединения. Например

Hg^2Cl переходит в Hg^2Cl^2, PCl^3 в PCl^3O и PCl^5 и т. д. Таким образом для каждого простого тела существуют известные, более или менее постоянные, пределы, в каких оно соединяется с хлором. Те же самые пределы существуют и для металлоорганических соединений. Если получится соединение, не достигшее этого предела, то оно способно прямо соединяться с хлором, бромом, кислородом, серою и т. д. Количество присоединяемых простых тел определяется теми же пределами, о которых говорено выше. Чтобы сделать это определение более ясным, приведем в пример оловянноэтиловые соединения. Известны следующие соединения:

Sn^2Cl Cl Cl Cl = 2 объемам;
$Sn^2(C^2H^5)(C^2H^5)Cl$ Cl = 2 объемам;
$Sn^2(C^2H^5)(C^2H^5)(C^2H^5)Cl$ = 2 объемам;
$Sn^2(C^2H^5)(C^2H^5)(C^2H^5)(C^2H^5)$ = 2 объемам.

Общий тип их Sn^2X^4. Как Sn^2Cl^4 не соединяется прямо ни с хлором, ни с кислородом, так точно и $Sn^2(C^2H^5)^4$ прямо не соединяется ни с хлором, ни с кислородом. При нагревании с иодом $Sn^2(C^2H^5)^4$ выделяет C^2H^5 в виде C^2H^5J, но зато пай иода заступает место выбывшей группы C^2H^5, и получается соединение $Sn^2(C^2H^5)^3J$. В нем можно вновь заместить (C^2H^5) — иодом и т. д., под конец получим Sn^2J^4, но при этих замещениях предел не изменился, ибо все равно, будет ли Sn^2J^4, или Sn^2Cl^4 или $Sn^2(C^2H^5)^4$, все они неспособны соединяться с хлором, иодом и т. д. и достигли предела оловянных соединений Sn^2X^4.

Галоиды, находящиеся в подобных металлоорганических соединениях, реагируют столь же легко, как и галоиды, находящиеся в солях и хлорангидридах кислот, а потому из подобных соединений можно получить множество других продуктов и даже свободные металлоорганические соединения, в которых количество органических остатков не достигло до предела, требуемого свойствами простого тела, образующего данное металлоорганическое соединение. Так от действия натрия иодистые соединения теряют иод, $Sn^2(C^2H^5)^3J$ образует тогда соединения $Sn^4(C^2H^5)^6$, точно так, как иодистый водород HJ от действия натрия дает водород H^2. Это соединение $Sn^4(C^2H^5)^6$, соединяясь с иодом, вновь дает $Sn^2(C^2H^5)^3J$. В соединении $Sn^2(C^2H^5)^2J^2$ должно предполагать двуатомный остаток $Sn^2(C^2H^5)^2$, как в иодистой ртути Hg^2J^2 находится двуатомный остаток Hg^2. Отнимая иод из этого последнего соединения, получим, значит, соединение $Sn^2(C^2H^5)^2$. Оно способно соединяться с J^2.

Таким образом, зная пределы, в каких данное простое тело соединяется с хлором (J, Br или O, считая последний двуатомным радикалом), можно предугадать свойства металлоорганического соединения. Заметим, впрочем, что даже те металлоорганические соединения, которые достигли предела (например для олова по типу Sn^2X^4, для ртути по типу Hg^2X^2 и т. п.), во многих обстоятельствах легко окисляются, если содержат легко окисляемые простые тела. Но тогда окисление сопровождается выделением органической группы или в виде окончательных продуктов горения, или в виде спиртовых соединений. Многие из подобных металлоорганических соединений даже легко загораются и окисляются на воздухе. Что же касается до тех металлоорганических соединений, которые не достигли предела, то они иногда прямо поглощают O, J, Cl, S и т. п. и в этом отношении совершенно сходны с простыми телами; иногда же, подобно аммиаку, они способны прямо соединяться только с кислотами, хлорангидридами спиртов и т. п. Азот, фосфор, мышьяк, сурьма (и повидимому висмут) имеют два предела:

$$NX^3, PX^3, AsX^3, SbX^3$$

и

$$NX^5, PX^5, AsX^5, SbX^5.$$

Азотистые соединения NX^3 (например NH^3) не окисляются и не соединяются с хлором, как это свойственно PX^3, AsX^3 и всего больше SbX^3, но зато NX^3 прямо соединяется с HCl, HJ, $(C^2H^5)J$, кислотами и т. п. Такие соединения, очевидно, будут принадлежать типу $NX^5 = NX^3HCl$ и т. п. Ту же способность соединяться с HCl, C^2H^5J и т. п. имеют и многие соединения типов PX^3, AsX^3, SbX^3. Таким образом металлоорганические соединения, с одной стороны, сближаются с аммиачными соединениями, с другой стороны, они приближаются по свойствам к водородистым соединениям спиртов. Калиумэтил C^2H^5K, получающийся из цинкэтила при действии на него металлического калия, можно рассматривать как водородистый этил C^2H^6, в котором водород замещен калием. Реакции того и другого настолько же различны, насколько сам калий различен от водорода и едкое кали от воды; но тип, повидимому, тот же самый. Наконец третьи металлоорганические соединения по способу образования и строению приближаются к окислам (простым эфирам); чтобы показать это, достаточно припомнить, что эфир $(C^2H^5)^2O$ весьма сходен с сернистым этилом $(C^2H^5)^2S$, а этот последний с $(C^2H^5)^2Se$ и $(C^2H^5)^2Te$. Селе-

новое и теллуровое соединения уже входят в ряд металлоорганических соединений, ибо и сами селен и теллур уже имеют металлический характер. Действительно: они способны прямо соединяться с галоидами, кислородом, серою и т. д. (§ 61). Того же типа, но еще с более ясными свойствами металлоорганических соединений суть $(C^2H^5)^2Hg^2$ и $(C^2H^5)^2Zn^2$ и т. п. Сближаясь таким образом со многими разнородными соединениями, тем не менее металлоорганические соединения могут составить отдельный класс органических соединений. Характеристика их ясно будет видна при сравнении $As(C^2H^5)^3$ с $N(C^2H^5)^3$; $(C^2H^5)H$ с $(C^2H^5)K$ и $(C^2H^5)^2Hg^2$ с $(C^2H^5)^2O$.

Чтобы уяснить это, опишем некоторые металлоорганические соединения, начиная с соединений одноатомных металлов.

§ 71. *Калиумэтил* и *натриумэтил* (таковы же и метиловые соединения), C^2H^5K и C^2H^5Na, в чистом состоянии не получены до сих пор. При прямом действии натрия и калия на иодистый этил не происходит и следов металлоорганических соединений, а образуются NaJ или KJ, и выделяются газы, состоящие из смеси C^2H^4 и C^2H^6. При действии натрия на цинкэтил Ванклин в 1858 г. заметил выделение цинка и растворение натрия; реакция не идет до конца, а останавливается, когда в жидкости находится на пай цинкэтила $Zn^2(C^2H^5)^2$ пай натриумэтила NaC^2H^5. Это соединение $Zn^2Na(C^2H^5)^3$ образует кристаллическую массу, плавящуюся при 27°; оно быстро загорается на воздухе, в прикосновении с водою дает водородистый этил C^2H^6 и гидраты натрия и цинка. При действии сухого углекислого газа на $(C^2H^5)^3Zn^2Na$ остается цинкэтил, а натриумэтил соединяется с CO^2, образуя пропионовую соль $NaC^2H^5 + CO^2 = C^3H^5NaO^2$. Таким же образом натриумметил дает уксусную соль $CH^3Na + CO^2 = C^2H^3NaO^2$. С иодистым этилом натриумметил тотчас разлагается, выделяя смесь этилена C^2H^4 и водородистого этила C^2H^6.

Цинкэтил $Zn^2(C^2H^5)^2$ (= 2 объемам) так же, как и цинкметил, открыт в 1849 г. Франклендом. Для приготовления цинкэтила обыкновенно запаивают (в толстую стеклянную трубку) смесь сухого, измельченного (гранулированного и высушенного) цинка (100 частей), сухого иодистого этила (50 частей) и сухого эфира (объем меньший, чем объем иодистого этила) и запаянную трубку нагревают до 120° часов 12 или до 140° несколько часов. После того трубку охлаждают, отламывают запаянный конец ее, дают выйти газам и, перегоняя (в струе недействующего газа) остаток, получают цинкэтил в той части, которая кипит при 118° и выше. Приготовление цинкэтила в запаянных трубках должно производить с осторожностью,

потому что при нагревании часто трубки взрывают, что зависит от сильного давления паров (особенно эфирных паров) и газов, находящихся в трубке. Гораздо безопаснее нагревать смесь без прибавления эфира. Реакция идет прямо даже тогда, когда взят не мелкий цинк, а листовой, особенно если он немного разъеден серною кислотою, а потом промыт и высушен. Образование цинкэтила идет, правда, несколько медленнее и при более низких температурах, даже и при обыкновенной температуре, при действии света. При слабом нагревании и немного усиленном давлении реакция идет довольно скоро и правильно, а потому возможно избежать употребления запаянных сосудов и приготовлять цинкэтил просто в колбе или реторте. Для этого поступают следующим образом: в реторту кладут мелко гранулированный цинк, обмытый серною кислотою и водою и после того прокаленный. Его обливают смесью равных объемов иодистого этила и эфира, которые были предварительно высушены фосфорным ангидридом, потом сообщают реторту с приемником и аппаратом, отделяющим сухой углекислый газ или другой недействующий газ, например светильный. Когда вся реторта и весь приемник наполнились углекислотою, приток ее прекращают (запирая каучуковую трубку, проводящую CO^2, клещами), приемник нагревают в кипящей воде, а реторту слабо подогревают, отчего дистиллат вновь переходит в реторту. В то же время прекращают возможность выхода газов из аппарата (чтоб увеличить давление около на 200 мм ртутного столба), и по сообщенному с ним манометру наблюдают, чтобы давление не возвышалось более 200 мм (изменяя температуры приемника и реторты, легко этого достигнуть). После 6-часового нагревания реакция кончается. Тогда, прекративши сообщение с манометром и возобновивши сообщение с аппаратом, отделяющим углекислый газ, нагревание прекращают и, пропуская постоянную струю сухого углекислого газа, жидкость перегоняют. Сперва переходит эфир, отчасти содержащий цинкэтил. Этот эфир весьма выгодно употреблять для нового приготовления цинкэтила, потому что в нем уже нет влажности. При 115° начинает переходить почти чистый цинкэтил. Описанный здесь способ получения цинкэтила дан недавно Пебалем. При малом навыке и предосторожностях в обхождении с запаянными трубками[1] старый способ Франкланда мне кажется

[1] При работах с запаянными трубками необходимо помещать их в толстые трубки из железа. Лучше всего каждую стеклянную трубку помещать в особую железную трубку, завинченную с обоих концов плотными винтами.

более удобным, чем все другие, особенно, когда требуется малое количество цинкэтила.

Для получения цинкэтила можно также пользоваться и тем общим способом, по которому получаются многие другие металлоорганические соединения; цинк сплавляют (при температуре начала улетучивания цинка) с натрием, и сплав обоих обрабатывают иодистым этилом. Реакция идет при обыкновенном давлении, а потому безопасна и во многих отношениях очень удобна. Этот способ приготовления дан Бельштейном.

Цинкэтил (плотность пара = 4.26) есть бесцветная, легкоподвижная жидкость, с особым проницательным запахом. Он кипит при 118°; при 18° имеет удельный вес 1.182. Вылитый на воздух цинкэтил сам воспламеняется и горит ярким пламенем, выделяя или металлический цинк, или окись его, смотря по быстроте сгорания. Он смешивается во всех пропорциях с эфиром, который не изменяет цинкэтила. Такой раствор, содержа довольно значительное количество эфира, уже не воспламеняется сам собою, а потому в большинстве случаев очень удобен для химических манипуляций. Такой раствор, оставаясь на воздухе, поглощает кислород и выделяет, кроме гидрата (окиси) цинка, водородистого этила и уксусного цинка, белый аморфный осадок состава $Zn^2(C^2H^5)^2O^2$. Это соединение с водою тотчас разлагается, образуя $Zn^2H^2O^2$ (гидрат цинка) и спирт. Потому-то и полагают, что это вещество есть этиловый цинк, подобный этиловому калию. Сера, растворяясь в эфирном растворе цинкэтила, дает белый клочковатый осадок цинкового меркаптида (§ 61). При прямом действии Cl^2, J^2 и Br^2 на $Zn^2(C^2H^5)^2$ отделяется столь много теплоты, что реакция сопровождается отчасти разрушением органической группы. При медленном же действии Cl^2, J^2 и Br^2 на эфирный раствор цинкэтила происходят (не прямое присоединение, а реакция замещения) два рода продуктов: Zn^2Cl^2, Zn^2J^2 и Zn^2Br^2,

---

Винты должно делать наружные, в виде гайки, и тогда внутрь гайки класть свинцовую пластинку. Такая гайка держит плотно, если винт верно прирезан. В подобных трубках совершенно безопасно можно сильно разогревать запаянные трубки. Если стеклянную трубку разорвет, то все ее осколки (обыкновенно мелкие, как песок) останутся внутри железной трубки. Там же останутся и все продукты реакции. Мне приходилось приготовлять цинкэтил в таком снаряде и, нагревая до 140°—160° (просто на песчаной ванне), я имел разрыв только 3 трубок из 10. Замечу здесь, что для успеха работ с запаянными трубками необходимо уметь запаивать трубки равномерно толсто — иначе разрыв случается очень часто. Верхний конец запаянной трубки должен быть вытянут в виде тонкой (капиллярной), равномерной и толстостенной трубочки. Перед запаиванием надо выгнать воздух кипячением жидкости и тогда легко запаять тонкую трубочку.

а этиловая группа дает спиртовые галоидангидриды, C^2H^5Cl, C^2H^5J и C^2H^5Br. Эти реакции ясно показывают, что цинкэтил есть предельное соединение. И действительно, хлористый цинк имеет состав ZnCl или, вероятнее, Zn^2Cl^2 и отличается постоянством, что и показывает, что группа Zn^2X^2 есть предел цинковых соединений. Например: Zn^2O, Zn^2S, Zn^2J^2, $Zn^2(C^2H^5)^2$ и т. д.

Цинкэтил есть один из драгоценнейших реактивов органической химии, потому что посредством его легко произвести во многих обстоятельствах этиловые соединения чрез ясные реакции замещений. Вот некоторые из этих реакций, могущие дать понятие о разнообразии продуктов, которые можно получить при содействии цинкэтила.

С водою (в которой не растворяется) цинкэтил тотчас реагирует:

$$\underset{\text{Цинкэтил}}{Zn^2(C^2H^5)^2} + 2H^2O = \underset{\text{Гидрат цинка}}{Zn^2H^2O^2} + \underset{\text{Водородистый этил}}{2C^2H^6};$$

$$Zn^2(C^2H^5)^2 + 2(C^2H^5)HO = Zn^2H^2O^2 + 2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}).$$

При нагревании со сложными эфирами также происходит реакция, как показал Бородин:

$$\underset{\text{Цинкэтил}}{Zn^2(C^2H^5)^2} + 2\underset{\text{Бензойный этил}}{C^7H^5(C^2H^5)O^2} = \underset{\text{Бензойный цинк}}{\begin{matrix}C^7H^5\\C^7H^5\end{matrix}Zn^2\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix}} + 2\underset{\text{Этил}}{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}}\Big\}.$$

При нагревании с хлорангидридами также происходит реакция:

$$\underset{\text{Цинкэтил}}{Zn^2(C^2H^5)^2} + 2\underset{\text{Хлористый ацетил}}{C^2H^3OCl} = Zn^2Cl^2 + \underset{\text{Кетон этило-уксусный}}{2C^2H^3(C^2H^5)O};$$

$$2[Zn^2(C^2H^5)^2 + Pb^2Cl^2] = 2[Zn^2Cl^2] + Pb^2(C^2H^5)^4 + Pb^2;$$

$$Zn^2(C^2H^5)^2 + Sn^2(C^2H^5)^2J^2 = Zn^2J^2 + Sn^2(C^2H^5)^4;$$

$$Zn^2(C^2H^5)^2 + 2\,Hg^2Cl = Zn^2Cl^2 + Hg^2(C^2H^5)^2Hg^2.$$ [2]

---

[1] Должно ожидать, что со спиртом (прямо или при нагревании) будет отделяться этил.

[2] Нагревая смесь цинкэтила с бромистым этиленом, я заметил образование Zn^2Br^2 и жидкого, летучего углеродистого водорода, который, вероятно, имеет состав $C^2H^4(C^2H^5)^2$. Образование его идет, вероятно, по уравнению: $Zn^2(C^2H^5)^2 + C^2H^4Br^2 = C^2H^4(C^2H^5)^2 + Zn^2Br^2$.

Цинкэтил не соединяется прямо с CO^2, как натриумэтил, но он образует прямое соединение с окисью азота $Zn^2(C^2H^5)^2N^2O^2$ и сернистою кислотою, $Zn^2(C^2H^5)^2S^3O^6 + H^2O$. Первое соединение образует кристаллическую массу, легко окисляется на воздухе и при действии воды реагирует таким образом:

$$Zn^2(C^2H^5)^2N^2O^2 + H^2O = C^2H^5ZnN^2O^2 + ZnHO + C^2H^6.$$

Соединение $C^2H^5ZnN^2O^2$ есть соль особой кислоты $C^2H^6N^2O^2$, которая не получена в свободном состоянии.

§ 72. Так как ртуть дает два рода соединений: Hg^2X (например каломель) и Hg^2X^2 (сулема) и последнее есть предельное соединение, то очевидно, что могут существовать

$$Hg^2\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right., \quad Hg^2\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\J\end{matrix}\right. \text{ и } Hg^2\left.\begin{matrix}C^2H^5\\R\end{matrix}\right\}$$

или вообще соединения одноатомного радикала $Hg^2C^2H^5$; этот радикал *меркурэтил* в свободном состоянии $[Hg^4(C^2H^5)^2]$ неизвестен. Каждый раз, когда желали его получить — он распадался на Hg^2 и $Hg^2(C^2H^5)^2$. В 1851 г. Франкланд заметил, что ртуть при обыкновенной температуре при действии солнечного света реагирует с иодистым этилом, а Штреккер показал, что при этом происходит (по истечении нескольких недель) бесцветное кристаллическое соединение — *иодистый меркурэтил* $Hg^2(C^2H^5)J$. Он растворим в смеси эфира и спирта, но в воде не растворяется, при нагревании улетучивается. *Хлористый меркурэтил* $Hg^2(C^2H^5)Cl$ получается при действии сулемы Hg^2Cl^2 на $Hg^2(C^2H^5)^2$. Нагревая спиртовой раствор иодистого меркурэтила с окисью серебра, получили маслообразную легко в воде и спирте растворимую жидкость, реагирующую как сильная щелочь (например осаждает глинозем из квасцов, окись цинка из раствора его солей) и прямо реагирующую с кислотами как щелочи. Эта жидкость есть *гидрат меркурэтила* $Hg^2(C^2H^5)HO$, как одноатомного радикала. С кислотами он дает соли, из которых многие прямо вступают в двойные разложения. *Азотчый меркурэтил* $Hg^2(C^2H^5)NO^3$ происходит при действии азотной кислоты на гидрат или на иодистый меркурэтил. Эта соль образует бесцветные, легкорастворимые кристаллы. Соединение $Hg^2(C^2H^5)^2$ может быть, по всей справедливости, рассматриваемо как этилистый меркурэтил

$Hg^2(C^2H^5)C^2H^5$.[1] Доказательством этому может служить, между прочим, то, что иодистый меркураэтил при действии на цинкэтил дает Zn^2J^2 и $Hg^2(C^2H^5)^2$. Это последнее соединение происходит также при нагревании цинкэтила с сулемою и каломелью, как это мы указали, описывая реакции цинкэтила. $Hg^2(C^2H^5)^2$ есть тяжелая (удельный вес = 2.44), бесцветная, непахучая жидкость, кипящая около 159°, растворимая в воде и эфире, мало в спирте. Буктон, исследовавший это соединение, показал, что оно, реагируя с кислотами, галоидами и т. п., дает соединения меркураэтила. Так при кипячении с соляною кислотою происходят хлористый меркураэтил и водородистый этил:

$$Hg^2(C^2H^5)^2 + HCl = Hg^2(C^2H^5)Cl + (C^2H^5)H.$$

При действии брома происходят бромистый меркураэтил и бромистый этил:

$$Hg^2(C^2H^5)^2 + Br^2 = Hg^2(C^2H^5)Br + (C^2H^5)Br.$$

Должно было бы ожидать, что соответственно этилистому меркураэтилу получится этилистый меркурметил $Hg^2(CH^3)C^2H^5$ или метилистый меркураэтил $Hg^2(C^2H^5)CH^3$; но до сих пор все попытки получить ртутное соединение с двумя спиртовыми остатками были безуспешны. Так при действии иодистого меркурметила $Hg^2(CH^3)J$ на цинкэтил происходит только смесь цинкметила и $Hg^2(C^2H^5)^2$, при действии цинкметила на хлористый меркураэтил образуется смесь $Hg^2(C^2H^5)^2$ и $Hg^2(CH^3)^2$.

Сличая состав ртутноэтиловых соединений, легко заметить, что все они имеют состав Hg^2X^2, соответствующий Hg^2Cl^2, Hg^2J^2 и т. д. Действительно, полагая X равным C^2H^5 или CH^3 или Cl, J, Br, получим $Hg^2C^2H^5J$, $Hg^2(C^2H^5)^2$, Hg^2CH^3J, $Hg^2C^2H^5Cl$, и т. д. Мы уже знаем, что хлор и т. п. можно заместить группами (NO^2), (HO), (NO^3) (получатся азотные соли или эфиры) и т. п. А потому гидрат $Hg^2C^2H^5(HO)$, соль $Hg^2C^2H^5(NO^3)$ и т. п. достигли предела Hg^2X^2, как и Hg^2Cl^2.

Сличая $Hg^2(C^2H^5)^2$ с $Zn^2(C^2H^5)^2$, видим, что оба они при всем видимом сходстве различаются по реакциям, что зависит, конечно, от различия в химическом характере цинка и ртути. Цинк, более близкий к калию, чем ртуть, образует металлоорганические соединения другого характера, чем металлы, менее

[1] Если бы существовала водородистая ртуть Hg^2H^2, то был бы получен и водородистый меркураэтил $Hg^2(C^2H^5)H$. Он должен был бы произойти при действии водорода, в момент образования, на $Hg^2(C^2H^5)J$.

сходные с калием. Свинец, олово, висмут, мышьяк и т. д. дают металлоорганические соединения, более или менее приближающиеся к ртутным соединениям, т. е. в их предельном соединении легко можно по частям заместить спиртовые радикалы иодом, можно получить гидраты происходящих сложных радикалов и т. д. Цинк также дает подобные соединения, но они очень непостоянны. Так иодистый цинк с цинкметилом дает кристаллическое соединение, по всей вероятности состава $Zn^2(CH^3)J$, но оно очень непостоянно и при нагревании легко распадается. Для характеристики металлоорганических соединений, содержащих металлы, еще более далекие от калия, чем ртуть, и могущие образовать кислоты, опишем оловянные и мышьяковые соединения.

§ 73. Олово дает предельное соединение состава Sn^2X^4. В 1852 г. Франкланд и Кагур с Ришем показали, что от действия иодистого этила на олово как при обыкновенной температуре под влиянием солнечных лучей, так и при нагревании в запаянной трубке происходит летучее (кипит около 240°) кристаллическое (плавится при 42°) соединение состава: $Sn(C^2H^5)J$. В том же году Лёвиг получил многие оловянноэтиловые соединения при действии иодистого этила на сплавы олова с натрием и показал существование станнэтиловых радикалов: SnC^2H^5 и $Sn^2(C^2H^5)^3$. В 1853 г. Буктон, действуя цинкэтилом на SnC^2H^5J, получил $Sn(C^2H^5)^2$. В том же году Штреккер высказал мнение, что оловянноэтиловые соединения суть производные трех радикалов: $Sn(C^2H^5)$, $Sn^2(C^2H^5)^2$ и $Sn^2(C^2H^5)^3$. Недавние исследования Буктона, Франкланда и Кагура подтвердили это мнение. Особенно же важным моментом для истории оловянноэтиловых соединений было получение хлористых соединений и определение плотности их пара, о чем мы уже говорили в начале этой главы. Это исследование, сделанное Кагуром, показало, что во всех оловянноорганических соединениях заключается два пая (1 атом) олова и что свойства продуктов определяются по близости их к пределу. Назовем трехатомный радикал $Sn^2(C^2H^5)$ — станнмоноэтилом, двуатомный радикал $Sn^2(C^2H^5)^2$ станнбиэтилом и одноосновный радикал $Sn^2(C^2H^5)^3$ станнтриэтилом. Предельное соединение есть $Sn^2(C^2H^5)^4$ или *станнтетраэтил* (или этилистый станнэтил), полученный при действии цинкэтила на то иодистое соединение SnC^2H^5J, которое получается при действии иодистого этила на олово. Это последнее соединение есть иодистый станнбиэтил $Sn^2(C^2H^5)^2J^2$, судя по тому, что аналогическое ему хлористое соединение имеет плотность пара 8.7. Это хлористое соединение имеет, как и иодистое, эмпирическую формулу

$Sn(C^2H^5)Cl$, частичная же или двуобъемная формула его есть $Sn^2(C^2H^5)^2Cl^2$. Процесс образования станнтетраэтила есть:

$$Sn^2(C^2H^5)^2J^2 + Zn^2(C^2H^5)^2 = Sn^2(C^2H^5)^4 + Zn^2J^2.$$

Станнтетраэтил есть бесцветная, непахучая жидкость, кипит при 181°, удельный вес ее = 1.19 при 23° (плотность пара = 8.02). Он легко горит,[1] но прямо не соединяется ни с кислородом, ни с галоидами, ни с кислотами, как и должно ожидать от предельного соединения. От действия иода станнтетраэтил, подобно $Hg^2(C^2H^5)^2$, дает иодистые соединения станнэтиловых радикалов и иодистый этил. Сперва образуется, конечно, иодистый станнтриэтил:

$$Sn^2(C^2H^5)^4 + J^2 = Sn^2(C^2H^5)^3J + C^2H^5J;$$

потом иодистый станнбиэтил $Sn^2(C^2H^5)^2J^2$ и под конец иодистое олово Sn^2J^4. При действии HCl и других кислот (?) происходит подобная же реакция, и образуется водородистый этил, подобно тому, как из $Hg^2(C^2H^5)^2$ происходит $Hg^2(C^2H^5)Cl$ и $(C^2H^5)H$. При смешении станнтетраэтила с хлористым оловом отделяется много теплоты и образуется хлористый станнтриэтил:

$$3Sn^2(C^2H^5)^4 + Sn^2Cl^4 = 4Sn^2(C^2H^5)^3Cl.$$

Вода не действует на станнтетраэтил. Станнтетраэтил может быть получен не только из станнбиэтильных соединений [например $Sn^2(C^2H^5)^2J^2$], но и из станнтриэтиловых соединений [например $Sn^2(C^2H^5)^3J$], при действии на них цинкэтила.

Станнтриэтил получен в свободном состоянии. Как одноатомный радикал, он, подобно водороду $\left.\begin{matrix}H,\\H,\end{matrix}\right\}$, должен иметь состав $\left.\begin{matrix}Sn^2(C^2H^5)^3\\Sn^2(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}$, а имеет он свойства одноатомного радикала по простой и весьма понятной причине: его состав есть Sn^2X^3, следовательно ему остается соединиться с Cl, J..., чтоб достичь предела. Соединение Sn^2X^3J и есть иодистое соединение такого одноатомного радикала, $Sn^2X^3(HO)$ есть его гидрат, $Sn^2X^3(NH^2)$ — амид и т. д.

---

[1] При действии $Zn^n(CH^3)^2$ на $Sn^2(C^2H^5)^2J^2$ Франкланд получил $Sn^2(C^2H^5)^2(CH^3)^2$. Это соединение кипит при 143° (=181—2×18, как и следует ожидать по различию этиловых и метиловых соединений) и очень сходно с $Sn^2(C^2H^5)^4$.

При нагревании иодистого этила со сплавом 5 частей олова с 1 частью натрия получается *станнтриэтил* $Sn^4(C^2H^5)^6$ в виде летучей жидкости,[1] которая притягивает из воздуха кислород, прямо соединяется с иодом и т. д. *Иодистый станнтриэтил* $Sn^2(C^2H^5)^3J$ получается не только при прямом соединении иода с станнтриэтилом, но также при действии иодистого этила на сплав (бедный натрием) 10 частей олова с 1 частью натрия. Это образование $Sn^2(C^2H^5)^3J$ объясняет образование самого станнтриэтила. Образующееся иодистое соединение отдает свой иод избытку натрия и оттого получается свободный радикал, как из галоидных соединений многих металлов при действии натрия получаются свободные металлы. Иодистый станнтриэтил есть жидкость с неприятным горчичным запахом, какой свойствен и многим другим станнтриэтиловым соединениям. Удельный вес его 1.83 при 15°, кипит (около) при 237°, плотность пара (около) = 11.4, как того требует и частичная формула этого соединения. При действии иода иодистый станнтриэтил разлагается, образуя иодистый станнбиэтил и иодистый этил. Водный раствор едкого кали разлагает иодистый станнтриэтил, образуя *гидрат станнтриэтила* и иодистый калий. Образующийся гидрат $Sn^2(C^2H^5)^3HO$ (по типу RHO) растворим в избытке едкого кали, чем отличается от гидрата станнбиэтила. Гидрат станнтриэтила при перегонке смеси улетучивается и образует кристаллическую массу, плавится при 45°, кипит при 272°, растворим в воде, спирте и эфире. Растворы его имеют щелочную реакцию. При продолжительном нагревании гидрат выделяет воду, образуя маслянистый ангидрид. Обрабатывая гидрат (или ангидрид) соляною кислотою, получили *хлористый станнтриэтил* в виде жидкости, кипящей при 209° и имеющей плотность пара = 8.43. Хлористое соединение подобно иодистому и, как оно, нерастворимо в воде, но растворяется в спирте и эфире. Нагревая иодистый станнтриэтил с солями серебра или действуя кислотами на гидрат станнтриэтила, Кагур получил многие соли одноатомного радикала $Sn^2C^6H^{15}$, например кристаллическую и летучую муравьиную соль $CH(Sn^2C^6H^{15})O^2$, кристаллические соли серной $(Sn^2C^6H^{15})^2SO^4$, щавелевой $C^2(Sn^2C^6H^{15})^2O^4$ и т. п. кислот.

---

[1] Кагур, получивший это соединение, не определил его точки кипения и плотности пара. Если частичная формула его есть $Sn^4(C^2H^5)^6$, то он должен иметь плотность пара около 14.1 и кипеть около при 340°, потому что $Sn^2(C^2H^5)^3J$ кипит около 240°. Это определение сделано на основании того, что температура кипения RR = температуре кипения 2RJ — 135°.

Станнбиэтил $Sn^2(C^2H^5)^2$ есть двуатомный радикал, потому что предельное соединение, им образуемое, есть $Sn^2(C^2H^5)^2J^2$. Станнбиэтил образуется вместе с станнтриэтилом при действии иодистого этила на сплавы олова, богатые натрием. Соли станнбиэтила при действии цинка выделяют этот же радикал в виде густой жидкости, разлагающейся от нагревания. Станнбиэтил[1] прямо поглощает кислород, иод и дает кристаллические соли. Окись его $Sn^2(C^2H^5)^2O$ образует белый порошок, нерастворимый ни в воде, ни в спирте, ни в едком кали. При нагревании ее с крепким раствором едкого кали образуется гидрат станнбиэтила. Пятихлористый фосфор, реагируя с окисью станнбиэтила, дает хлористый станнбиэтил. Этот последний, так же как и иодистый станнбиэтил (получающийся также при прямой реакции C^2H^5J с оловом, и при нагревании до 150° иодистого этила со сплавом 20 частей олова с 1 частью натрия), есть бесцветное, непахучее кристаллическое вещество, растворимое в спирте и эфире. Хлористое соединение кипит при 220° (плотность пара = 8.7), бромистое при 233°, иодистое при 245°. При действии иода на станнбиэтил образуется иодистый этил и иодистое олово. По всей вероятности, при этом образуется также иодистое соединение $Sn^2(C^2H^5)J^3$, но оно не исследовано, равно как и ни одно из соединений радикала $Sn^2(C^2H^5)$. Соли станнбиэтила получаются при прямом действии кислот на окись. Они относятся к реактивам, подобно оловянным солям, и легко кристаллизуются. Например:

муравьиная соль $\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}Sn^2(C^2H^5)^2\left\{\begin{matrix}HO^2\\HO^2\end{matrix}\right.$;[2]

щавелевая соль $C^2\}Sn^2(C^2H^5)^2\{O^4$ и т. д.

Оловяннометиловые и оловянноамиловые соединения весьма сходны, как гомологи, с описанными этиловыми соединениями.

Сравнивая вышеописанные оловянноэтиловые соединения, легко заметить, что все они, кроме самих радикалов $(Sn^2C^6H^{15})^2$ и $Sn^2C^4H^{10}$ — подошли к пределу Sn^2X^4.

---

[1] Его обыкновенно называют просто станнэтилом.

[2] Этою формулою я выражаю то, что станнбиэтил как двуатомный радикал вытесняет два пая сочетательного водорода в *двух* частицах муравьиной кислоты, потому что каждая частица ее заключает только 1 пай сочетательного водорода.

§ 74. Из мышьяковых соединений несомненно известны два вида AsX^3 и AsX^5. Первые соединения, как известно, постоянее вторых. Со многими элементами мышьяк дает даже одни только соединения первого рода, как, например, с водородом AsH^3. Судя по арсенэтиловым соединениям, должно полагать, что существует еще третий тип мышьяковых соединений AsX^7 и что он еще более непостоянен, чем соединения типа AsX^5. Из мышьяковоорганических соединений наиболее исследован *арсенбиметил*, известный под именем *какодила* $[As(CH^3)^2]^2$ (или алькарзина). Это соединение получено еще в прошлом столетии Кадé (оттого его называют иногда кадетовою жидкостью) при перегонке смеси уксусного калия с мышьяковистою кислотою. В 1837—1843 гг. Бунзен исследовал этот продукт перегонки и показал, что какодил подобно многим металлам прямо соединяется с кислородом, хлором и т. д., образует кроме основания $[As(CH^3)^2]^2O$ с избытком кислорода и кислоту — какодиловую $As(CH^3)^2HO^2$.

В последние годы Кагур и Риш, Байер и Ландó уяснили историю мышьяковых соединений, получивши многие новые метиловые и этиловые соединения. Чтобы дать понятие об арсенметиловых, а следовательно и об арсенэтиловых соединениях — опишем некоторые из них.

Тип AsX^7 имеет многих представителей из метилового ряда, но ни в одном из них весь X^7 не замещен остатками спиртов, и все они непостоянны. Так, например, $As(CH^3)^4J^3$, получающийся через соединение $As(CH^3)^4J$ с иодом, образует иглы бурого цвета с металлическим отливом, мало растворимые в воде, спирте и эфире. При перегонке это соединение разлагается на иодистый метил $2CH^3J$ и иодистый какодил или (иодистый арсенбиметил) $As(CH^3)^2J$. Таким образом соединение AsX^7 должно считать только производными других типов AsX^5 и AsX^3.

Предельные металлоорганические соединения типа AsX^5, где бы весь X^5 был замещен остатками спирта, также неизвестны, но зато другие соединения низших типов легко дают соединения этого типа, например хлористый какодил $As(CH^3)^2Cl$, соединяясь с хлором, дает $As(CH^3)^2Cl^3$. Особенного внимания заслуживает *иодистый арсентетраметил* $As(CH^3)^4J$, который должно рассматривать как иодистое соединение одноатомного радикала AsX^4, сходного с аммонием. $As(CH^3)^4J$ получается многими путями: а) при простом смешении арсентриметила с иодистым метилом:

$$As(CH^3)^3 + CH^3J = As(CH^3)^4J;$$

b) при действии иодистого метила (в запаянной трубке при 150°) на мышьяковистый натрий и мышьяк, потому что тогда происходит $As(CH^3)^3$, который и реагирует с избытком иодистого метила; c) при нагревании какодила с иодистым метилом:

$$\underset{\text{Какодил}}{As^2(CH^3)^4} + 2CH^3J = As(CH^3)^4J + \underset{\text{Иодистый какодил}}{As(CH^3)^2J}.$$

Иодистый арсентетраметил образует растворимые в воде и спирте кристаллы, которые при перегонке разлагаются, образуя более постоянное соединение типа AsX^3 и выделяя иодистый метил. Это соединение вновь соединяется с хлором, образуя соединение типа AsX^5, разлагающееся при перегонке. Таким образом из $As(CH^3)^4Cl$ можно получить арсенметиловые соединения двух типов, как это видно из уравнений, где чрез X обозначен метил CH^3:

При нагревании	При обыкновенной температуре или охлаждении
$AsX^4Cl = AsX^3 + XCl;$	$AsX^3 + Cl^2 = AsX^3Cl^2;$
$AsX^3Cl^2 = AsX^2Cl + XCl;$	$AsX^2Cl + Cl^2 = AsX^2Cl^3;$
$AsX^2Cl^3 = AsXCl^2 + XCl;$	$AsXCl^2 + Cl^2 = AsXCl^4.$
$AsXCl^4 = AsCl^3 + XCl;$	

Итак при обыкновенной температуре легко происходят соединения типа AsX^5 (подразумевая под X метил, хлор и т. д.), а при нагревании они дают соединения типа AsX^3. Арсентетраметил, как одноатомный щелочной радикал, подобный аммонию (и как он — неизвестный еще до сих пор в свободном состоянии), дает ряд солей. При действии влажной окиси серебра и воды на иодистый арсентетраметил получаются иодистое серебро и раствор гидрата арсентетраметила $As(CH^3)^4HO$, соответствующий едкому аммиаку NH^4HO. При выпаривании сильно щелочного раствора гидрат выделяется в виде расплывающихся табличек. При нагревании $As(CH^3)^4J$ с азотным серебром происходит кристаллическая соль состава $As(CH^3)^4NO^3$, соответствующая азотноаммиачной соли, и т. д.

Арсенметиловые соединения типа AsX^3 (например AsH^3, $AsCl^3$) отличаются наибольшим постоянством. *Арсентриметил* $As(CH^3)^3$ есть жидкость, нерастворимая в воде, но смешивающаяся со спиртом и эфиром, имеющая, как все летучие мышьяковые соединения, весьма неприятный запах и сильные ядовитые свойства. Нагревая мышьяковистый натрий с иодистым метилом в струе углекислоты или в запаянной трубке, получили при перегонке смесь арсентриметила и арсенбиметила (како-

дила). Их легко разделить перегонкою, потому что первый кипит ниже 100°, а второй около 170°. Арсентриметил прямо поглощает кислород (хотя не загорается на воздухе), образуя $As(CH^3)^3O$, с хлором дает $As(CH^3)^3Cl^2$, соединяется с иодом, иодистым метилом и т. д., образуя при этом соединения типа AsX^5. Из этого видно, что арсентриметил есть двуатомный радикал. Он имеет свойства металлических радикалов, т. е. его окисел способен давать соли. Чистый арсентриметил получается при разложении перегонкою $As(CH^3)^4J$. Судя по тому, что при нагревании цинкэтила с хлористым мышьяком $AsCl^3$ получен арсентриэтил, должно полагать, что при действии $Zn^2(CH^3)^2$ на $AsCl^3$ произойдет $As(CH^3)^3$.

$$\left.\begin{matrix}As(CH^3)^2\\As(C^2H^3)^2\end{matrix}\right\}, \text{ по типу } \left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = 2 \text{ объемам},$$

получен при постепенном нагревании смеси равных частей сухого уксусного калия и мышьяковистой кислоты. Дистиллат содержит, кроме какодила, многие его производные. Он может служить дешевым материалом для приготовления многих производных какодила. Образование метилового соединения из уксусной кислоты должно быть понятно уже из того, что уксусная кислота получается из метиловых соединений и дает их при многих обстоятельствах (§§ 18 и 24). Какодил более чистый получается при действии CH^3J на мышьяковистый натрий и при действии цинка на хлористый какодил при 100°. Какодил есть тяжелая жидкость, весьма неприятного запаха, очень ядовитая, в воде не растворяется, но со спиртом и эфиром легко смешивается, кристаллизуется при —6°, кипит при 170° (плотность пара = 7.1). Какодил на воздухе дымит, загорается, а при медленном действии окисляется. При накаливании разлагается:

$$\underset{\text{Какодил}}{As^2(CH^3)^4} = \underset{\text{Мышьяк}}{As^2} + \underset{\text{Этилен}}{C^2H^4} + \underset{\text{Болотный газ}}{2CH^4}.$$

Как одноатомный радикал какодил $As(CH^3)^2$ дает ряд соединений, приближающихся к типу AsX^3. *Окись какодила* $As^2(CH^3)^4O$, по типу H^2O, есть жидкость, кипящая около 120°. Она получается при медленном окислении какодила и при действии едкого кали на *хлористый какодил* $As(CH^3)^2Cl$ (по типам HCl и AsX^3). Этот последний получается при прямом действии хлора на какодил, при действии HCl на окись какодила и при нагревании $As(CH^3)^3Cl^2$. Это есть жидкость, кипящая около 100°, загорающаяся на воздухе, легкорастворимая

только в спирте. Иодистый и бромистый какодил сходны с хлористым и, подобно ему и всем какодиловым соединениям, имеют весьма неприятный запах. При действии азотной и серной кислот какодил дает азотную и серную соли, — словом, он действует как истинный металл. Чрез прямое окисление какодила происходит окись, имеющая щелочные свойства, а при дальнейшем действии кислорода образуется *какодиловая кислота* $As(CH^3)^2HO^2$. Удобнее всего превращение какодила в кислоту происходит при действии окиси ртути. Реакция происходит при обыкновенной температуре и может быть выражена уравнением:

$$As^2(CH^3)^4 + 3Hg^2O + H^2O = 2[As(CH^3)^2HO^2] + 3Hg^2.$$

Какодиловая кислота выделяется из спиртового раствора в виде больших расплывающихся призм, не имеющих ни запаха, ни ядовитых свойств. Они плавятся при 200°, затем начинают разлагаться. Фосфористая кислота, раскисляя какодиловую, образует какодил. С HJ какодиловая кислота разлагается:

$$As(CH^3)^2HO^2 + 3HJ = As(CH^3)^2J + 2H^2O + J^2.$$

Соли какодиловой кислоты $As(CH^3)^2MO^2$ обыкновенно растворимы в воде и трудно кристаллизуются. При действии сернистого водорода они превращаются в соли тиокакодиловой кислоты $As(CH^3)^2MS^2$. При смешении какодиловой кислоты с пятихлористым фосфором, находящимся в эфире, выделяются кристаллы *трехххлористого какодила* $As(CH^3)^2Cl^3$:

$$AsX^2HO^2 + 2PCl^5 = AsX^2Cl^3 + 2POCl^3 + HCl.^1$$

Это же самое соединение образуется прямо при действии хлора на хлористый какодил, как PCl^5 происходит из PCl^3. Трехххлористый какодил при действии воды дает какодиловую кислоту, которая, имея способность соединяться с хлористым водородом, дает $As(CH^3)^2HO^2HCl$. Трехххлористый какодил, распадаясь или при обыкновенной температуре или от нагревания, дает *хлористый арсенмонометил* $As(CH^3)Cl^2$:

$$As(CH^3)^2Cl^3 = As(CH^3)Cl^2 + CH^3Cl.$$

То же соединение происходит при перегонке какодиловой кислоты в струе сухого хлористого водорода. Соответству-

[1] Вероятно сперва образуется AsX^2OCl, т. е. хлорангидрид взятой кислоты, а потом он дает AsX^2Cl^3, который относится к AsX^2OCl, как $C^7H^5Cl^3$ к хлорангидриду бензойной кислоты C^7H^5OCl.

ющее иодистое соединение $As(CH^3)J^2$ получается при нагревании иодистого какодила с иодом; сперва происходит $As(CH^3)^2J^3$, а потом $As(CH^3)J^2$ и CH^3J. Хлористый арсенмонометил есть жидкость, не разлагающаяся водою, кипящая около 133°. При —10° она поглощает хлор, образуя соединение $As(CH^3)Cl^4$, которое разлагается уже при 0°, образуя $AsCl^3$ и CH^3Cl. Подобно тому, как из $As(CH^3)^2Cl$ можно получить целый ряд производных, содержащих остаток $As(CH^3)^2$, так точно и из $As(CH^3)Cl^2$ можно получить подобные же соединения, содержащие остаток $AsCH^3$. Так получены: $As(CH^3)S$, $As(CH^3)O$ (эта окись растворима в воде и имеет, повидимому, основные свойства), $As(CH^3)H^2O^3$ (кислота) и т. д. Радикал $As(CH^3)$ как двуатомный мог бы существовать отдельно, но до сих пор не получен.

Итак по типу AsZ^5 мы видели продукты:

AsX^4Cl, AsX^3Cl^2, AsX^2Cl^3, $AsXCl^4$, также $AsX^4(HO)$, $AsX^2(HO)O$ и $AsX(HO)^2O$; могут существовать, конечно, $AsX^3(HO)^2$, $AsX^2(HO)^3$, $AsX^2(HO)Cl^2$ и т. п. К типу AsZ^3 относятся: $AsCl^3$, $AsCl^2X$, $AsClX^2$, AsX^3; могут быть: $AsX(HO)^2$, $AsXCl(HO)$, $AsX^2(HO)$ и т. д. Во всех этих формулах $X = CH^3$ или C^2H^5, а HO есть остаток воды, который замещает хлор при переходе хлорангидрида в гидрат, например: CH^3Cl в CH^4O, $C^2H^3ClO^2$ в $C^2H^4O^3$, C^2H^3OCl в $C^2H^4O^2$ и т. д. Прошу обратить внимание на эти ряды мышьяковоорганических (и других металлоорганических) соединений, потому что они весьма поучительны для понимания теории пределов, развитой в этой и следующих главах. Первые зачатки такого способа понимания металлоорганических соединений, какое изложено в этом и предыдущих параграфах, были высказаны Франкландом. Кагур развил это учение с бо́льшею ясностью и содействовал его развитию. Этот способ воззрения я называю *теориею пределов*. В этой же главе я старался применить теорию пределов к органическим соединениям.

Подобно калию, цинку, ртути, олову и мышьяку, многие другие элементы образуют металлоорганические соединения, характер которых должен быть ясен из описанных примеров. Так, например, зная, что бор дает предельное соединение BoX^3 (например $BoCl^3$), нам будет ясно, что *борэтил* $Bo(C^2H^5)^3$, получающийся при действии цинкэтила на борный этил $Bo(C^2H^5)^3O^3$, может образовать соединение $Bo(C^2H^5)(HO)^2$ и что оно будет иметь кислые свойства.[1]

---

[1] Борэтил есть жидкость, кипит при 95°, удельный вес при 23° = 0.696, плотность пара = 3.4, иодом и водою не разлагается, загорается на воздухе,

§ 75. Из углеродистых водородов, которые по составу, способу образования и некоторым реакциям должно считать водородистыми соединениями спиртовых радикалов, известны представители многих порядков. Состав этих углеродистых водородов равен составу спирта — O.

Болотный газ, или *водородистый метил*, или формен $CH^4 = (CH^3)H$, может быть получен из метилового спирта, превративши его сперва в иодистый метил CH^3J, потом в цинкметил и действуя потом на это соединение водою или просто нагревая смесь воды и иодистого метила с цинком. При нагревании уксусной кислоты с избытком щелочи также выделяется болотный газ $C^2H^4O^2 - CO^2 = CH^4$. Эти два способа получения применимы и к высшим гомологам этого порядка.[1] Болотный газ, кроме того, происходит при многих процессах распадения органических веществ. Так при гниении под водою или землею деревьев, трав и т. п. образуется болотный газ. Оттого он выделяется из болот, иногда из трещин земли в Баку, на Яве, Мадагаскаре, в Китае и др., в каменноугольных копях, образуется при сухой перегонке дерева, каменного угля, смол и т. п. и потому содержится в значительном количестве в светильном газе. Он образуется из этилена C^2H^4, пропуская его чрез накаленную трубку, причем выделяется углерод, также при действии смеси паров CS^2 и H^2S на накаленное железо или медь и т. п. — словом, это есть одно из весьма постоянных и потому часто образующихся органических веществ, что зависит, конечно, от простоты его состава.

Болотный газ есть бесцветный горючий газ, запаха не имеет, с кислородом или воздухом дает взрывчатую смесь, в воде мало растворим, как и его гомологи. Ни PCl^5, ни SO^3, ни HNO^3, ни многие другие сильные реактивы, равно как и краснокалильный жар, не изменяют болотного газа. Из всех реакций его известна только реакция хлора. Смесь болотного газа и хлора не реагирует в темноте, но при действии солнечного света и электрической искры реакция происходит. Если взята смесь 1 объема CH^4 и 2 объемов Cl^2 и если реакция идет быстро

при медленном окислении дает жидкость $Bo(C^2H^5)^3O^2$, которая, разлагаясь водою, дает $Bo(C^2H^5)H^2O^2$. Эта последняя имеет сладкий вкус, эфирный запах, легко кристаллизуется и улетучивается, растворяется в воде, спирте и эфире.

[1] Низший неорганический гомолог порядка есть водород. Общая формула их $= C^nH^{2n+2}$, следовательно, при $n = 0$ получим H^2. Доказательством тому служит то, что при накаливании муравьиной кислоты с избытком щелочей образуется много водорода $CH^2O^2 - CO^2 = H^2$.

сопровождается взрывом, то продукты ее суть уголь, оседающий в виде сажи, и хлористый водород:

$$CH^4 + 2Cl^2 = C + 4HCl.$$

Следовательно при этом происходит разложение, потому что образующийся хлористый водород занимает бо́льший объем, чем сумма CH^4 и $2Cl^2$.

Оставляя при действии рассеянного света смесь равных объемов болотного газа и хлора, получим только смесь хлористого водорода и газообразного продукта CH^3Cl:

$$CH^4 + Cl^2 = CH^3Cl + HCl.$$

Здесь произошло замещение.

Удаливши хлористый водород посредством едкого кали или поглощая CH^3Cl кристаллическою уксусною кислотою (§ 59), можно получить отдельно газообразное соединение CH^3Cl. Бертело́ считает его хлористым метилом, Байер и многие другие полагали, что это есть хлороболотный газ (продукт металепсии), отличающийся от хлористого метила. Судя по известным до сих пор фактам, должно признать тождество обоих. Доказательством служит, между прочим, и то, что оба превращаются в метиловый спирт при действии едкого кали, а при действии хлора дают хлороформ $CHCl^3$ и хлористый углерод CCl^4, как дальнейшие продукты металепсии. *Хлористый метил*, кроме того, получают при нагревании смеси 1 части метилового спирта, 2 частей поваренной соли и 3 частей серной кислоты, а также и из многих какодиловых соединений, как мы видели это в прошлом параграфе. CH^3Cl есть газ; имеет эфирный запах, при —36° сгущается в жидкость, кипящую при —21°.

При дальнейшем действии хлора на CH^3Cl получается сперва жидкость CH^2Cl^2 (хлористый метилен?), кипящая при 30°, потом хлороформ $CHCl^3$ и, наконец, хлористый углерод CCl^4. *Хлороформ*, открытый Субейраном, может быть получен прямо из болотного газа, если его смешать с большим количеством углекислого газа (чтоб реакцию замедлить) и хлора:

$$CH^4 + 3Cl^2 = CHCl^3 + 3HCl.$$

Хлороформ получается, кроме того, многими путями: а) при действии едкого кали на хлораль (§ 23):

$$\underset{\text{Хлораль}}{C^2HCl^3O} + KHO = \underset{\text{Муравьиный калий}}{CHKO^2} + \underset{\text{Хлороформ}}{CHCl^3};$$

b) при действии едкого кали на трихлороуксусную кислоту; c) при действии белильной извести на многие вещества: метиловый и этиловый спирты, ацетон, терпентинное масло, уксусное кали и т. д. Фабричным образом приготовляют хлороформ, действуя белильною известью на спирт. Хлороформ образует бесцветную, легкоподвижную жидкость приятного запаха и сладкого вкуса. Вдыхание паров хлороформа производит бесчувственность (anaestesia), почему хлороформ и составляет благодетельное средство при хирургических операциях. Он кипит при 62°, при 0° имеет удельный вес 1.525; мало растворим в воде, но со спиртом, эфиром и многими эфирными и жирными маслами смешивается во всех пропорциях. Он растворяет фосфор, серу, иод, каучук, многие алкалоиды и т. п. Присутствие трех паев хлора заставляет полагать, что хлороформ есть хлорангидрид трехатомного спирта (формоглицерина) $CH^1O^3 = CH(HO)^3$, но до сих пор не удалось получить этот глицерин, хотя хлороформ и реагирует с этиловым натрием, образуя эфирную жидкость, кипящую при 146°. Она имеет состав:

$$\left.\begin{matrix} CH \\ (C^2H^5)^3 \end{matrix}\right\} O^3 \text{ соответствует } \left.\begin{matrix} CH \\ Cl^3 \end{matrix}\right\}.$$

Натрий даже при 200° не действует на хлороформ. Спиртовой раствор едкого кали дает муравьиную кислоту:

$$CHCl^3 + 2H^2O = CH^2O^2 + 3HCl.$$

Это разложение показывает, что хлороформ сходен с тем соединением (§ 20), которое получается при действии избытка пятибромистого фосфора на масляную кислоту.

Хлористый углерод CCl^4, или *хлорноболотный газ* есть окончательный продукт металепсии хлористого метила, болотного газа и хлороформа, вместе с которым и получается при действии хлора на CH^4 и CH^3Cl. Обыкновенно его получают, пропуская хлор в хлороформ при действии света. Он происходит также при пропускании смеси хлора и паров CS^2 чрез накаленную трубку. Лучший способ получения его состоит в реакции между пятихлористою сурьмою и CS^2. При этом выделяется сера, образуется треххлористая сурьма, и хлор переходит к углероду. При действии амальгамы калия (а также смеси цинка и серной кислоты) на водно-спиртовой раствор CCl^4 получаются продукты обратного замещения: $CHCl^3$, CH^2Cl^2, CH^3Cl и CH^4. Хлористый углерод CCl^4 есть легкоподвижная жидкость, кипящая при 78°, при 0°

имеет удельный вес 1.63. Пары CCl^4, проходя чрез накаленную трубку, выделяют часть хлора и образуют хлористые углероды этилового ряда C^2Cl^4 и C^2Cl^6.

К производным болотного газа относятся аналогические хлороформу: бромоформ $CHBr^3$ и иодоформ CHJ^3. Последний есть твердое, кристаллическое вещество шафранного запаха, плавится при 120°. Он получается при прибавлении иода к спиртовому раствору едкого кали или к смеси спирта с раствором соды.

Совершенно аналогичен хлороформу *нитрохлороформ*, известный под именем *хлоропикрина* $C(NO^2)Cl^3$. Прямым обыкновенным путем (действием дымящейся азотной кислоты) еще не удалось заместить водорода в хлороформе остатком NO^2; но, однако, несомненно, что хлоропикрин есть продукт подобного замещения. Доказательством этому служит главнейшим образом то, что хлоропикрин образуется при тех же самых обстоятельствах, как хлороформ, с тем только различием, что при образовании первого необходимо еще присутствие азотной кислоты. Значит хлороформ в момент образования подвергается нитрозамещению. Потому-то смесь азотной кислоты, поваренной соли и спирта, смесь $NaCl$, KNO^3, CH^4O и H^2SO^4, также смесь хлораля и азотной кислоты при перегонке дают хлоропикрин. Он образуется также из многих органических нитросоединений при действии белильной извести или хлора. Так и получил его Стенгус — в первый раз при действии белильной извести на пикриновую кислоту (§§ 67 и 25). В доказательство того, что хлоропикрин действительно есть производное метилового ряда можно привести то, что при действии водорода в момент выделения хлоропикрин дает метиламин $N(CH^3)H^2$, т. е. реагирует как все нитроуглеродистые водороды, например: нитробензин $C^6H^5(NO^2)$ дает анилин и т. п. Хлоропикрин есть бесцветная маслянистая жидкость, кипящая при 120°. Действуя на хлористый нафталин азотною кислотою, Мариньяк получил жидкость, кипящую около 100° и имеющую состав $C(NO^2)^2Cl^2$. Таким образом становится весьма вероятным, что непрямым путем можно получить и другие нитропродукты болотного газа. Это и доказал Шишков, получивши $C(NO^2)^3H$, $C(NO^2)^4$ и т. п., как мы говорили о том в § 25.

Нитроформ $CH(NO^2)^3$, или тринитроболотный газ, получается из тринитроацетонитрила, как то было объяснено в вышеуказанном параграфе:

$$C^2(NO^2)^3N + 2H^2O = CO^2 + C(NO^2)^3NH^4.$$

Аммиачное соединение нитроформа $C(NO^2)^3(NH^4)$ образует желтые кристаллы, мало растворимые в холодном спирте, но легко растворимые в воде, а потому их легко очистить. Щелочи и кислоты выделяют и отнимают из него аммиак, чрез что нитроформ становится свободным, а потому, обрабатывая тринитроацетонитрил едким кали, получим прямо нитроформ. Этим способом получают мало нитроформа. Шишков сообщил мне, что ныне он приготовляет нитроформ следующим способом: тринитроацетонитрил $C^2(NO^2)^3N$ прямо поглощает аммиак, образуется соединение $C^2(NO^2)^3N\ 2NH^3$, которое обрабатывается серною кислотою. Тогда образуется слой нитроформа. Его снимают. Остальное количество, растворенное в серной кислоте, отгоняют из нее, нагревая ее в струе воздуха от 80° до 100°. Разбавляя оставшуюся кислоту водою, замечают выделение студенистого осадка, а от аммиака осаждается аммелид. Судя по этому, должно думать, что серная кислота разлагает аммиачное соединение тринитроацетонитрила на цианамид и нитроформ:

$$C^2(NO^2)^3N\,NH^3 = NH^2CN + C(NO^2)^3H.$$

Нитроформ есть жидкость, кристаллизующаяся уже около 15°, не перегоняется без разложения, при накаливании взрывает, растворяется в воде. Он плавится при 26°.5. Особенно важно заметить, что нитроформ есть кислота. Аммиак прямо соединяется с ним, образуя $C(NO^2)^3(NH^4)$, окислы дают с ним металлические производные $CM(NO^2)^3$, например $CAg(NO^2)^3$. Обрабатывая эти соли и самый нитроформ бромом, Шишков получил бромонитроформ $CBr(NO^2)^3$. Это есть жидкость, затвердевшая при охлаждении ниже 12°, при 140° она разлагается, но с водою перегоняется без изменения. Действуя на нитроформ азотною кислотою, Шишков получил жидкость состава $C(NO^2)^4$, которую можно назвать *нитроболотным газом*, или *четыренитроформеном*. Это соединение соответствует хлористому углероду CCl^4, как нитроформ соответствует хлороформу. $C(NO^2)^4$ есть средняя подвижная жидкость, перегоняется без разложения около 126°, при 13° затвердевает в кристаллическую массу, в воде нерастворима, но со спиртом и эфиром смешивается.

Таким образом группе CX^4 соответствуют:

CH^4; CH^3Cl; CH^2Cl^2; $CHCl^3$; CCl^4; CH^3Br; $CHBr^3$; CHJ^3; $C(NO^2)Cl^3$; $C(NO^2)^2Cl^2$; $C(NO^2)^3H$; $C(NO^2)^3Br$; $C(NO^2)^3Ag$; $C(NO^2)^4$ и т. п.[1]

[1] Здесь ясно, что для углерода существует такой же закон пределов

Туда же должно отнести $CH^3(HO)$ или древесный спирт, $CH(HO)O$ или муравьиную кислоту, $CH^3(NO^2)$ или азотистометиловый эфир, как какодиловую кислоту $As(CH^3)^2O(HO)$ и гидрат арсентетраметила $As(CH^3)^4(HO)$ должно отнести к типу AsX^5.

Из гомологов C^nH^{2n+2} болотного газа известны довольно многие, но они еще мало исследованы. Они могут быть получены двумя общими способами: из соответствующих спиртов (превращая в иодангидрид и накаливая его с цинком и водою) и кислот (при накаливании их со щелочами, как CH^4 получается из уксусной кислоты). Кроме того, они образуются при многих реакциях разложения, например при действии Zn Cl на амиловый спирт Вурц получал (кроме большого количества амилена C^5H^{10} и диамилена $C^{10}H^{20}$) водородистый амил C^5H^{12} и несколько его гомологов, но они образуются при этом в весьма малой пропорции, как заметил Бертело. Гомологи болотного газа образуются также в природе, по всей вероятности от подземного разложения дерева. Во многих местностях, особенно же в последнее время в Америке, открыты подземные источники нефти, т. е. смеси жидких маслянистых, горючих и летучих углеродистых водородов. Они, по крайней мере из северо-американских источников, суть гомологи болотного газа. При сухой перегонке некоторых дерев и смол (но не каменного угля) также заметили образование этих гомологов. Наиболее известны из них: газообразный *водородистый этил*, или ацетин C^2H^6, который, как и болотный газ, еще не удалось превратить в жидкость;

жидкий (кипит около + 35°) *водородистый амил* C^5H^{12};

жидкий (кипит около 58°, получен из энантовой кислоты, при накаливании ее с избытком окиси бария) *водородистый каприл* C^6H^{14}.

Продукт такого же состава C^6H^{14} получен недавно в значи-

как и для металлических соединений. Мы видели, что в последних можно заместить Cl и H остатками спиртов. Весьма вероятно, что и в производных болотного газа можно произвести то же замещение. Всего скорее можно ожидать этого при нитроформе: $CAg(NO^2)^3 + C^2H^5J$ вероятно даст AgJ и $C(C^2H^5)(NO^2)^3 = C^3H^5(NO^2)^3$. Если в болотном газе CH^4 постепенно замещать водород метилом, то получим C^2H^6, C^3H^8 и т. д. При нагревании хлорных замещений болотного газа CH^3Cl, CH^2Cl^2 и CCl^4 с цинкэтилом и цинкметилом должны произойти подобные замещения. Таким образом из хлороформа должны бы получиться: a) $CH(CH^3)Cl^2 = C^2H^4Cl^2$, а следовательно ряд этиловых производных; b) $CH(CH^3)^2Cl = C^3H^7Cl$, т. е. ряд пропиловых соединений и c) наконец $CH(CH^3)^3 = C^4H^{10}$ тело, которое не должно вступать в прямые соединения и подвергаться ясным двойным разложениям, судя по теории пределов, изложенной в этой же главе.

тельном количестве Пелузом и Кагуром из американского минерального масла. Это последнее извлекается в настоящее время в значительном количестве из подземных источников нескольких местностей Северо-Американских Штатов. Это масло перегоняют, а средний продукт перегонки идет в большом количестве для лампового освещения. Он известен у нас под именем керосина. Американское минеральное масло, как и другие виды нефти, содержит преимущественно летучие углеродистые водороды. Первые продукты перегонки содержат много водородистого каприла C^6H^{14}, кипящего при 68° и имеющего удельный вес 0.669 при 16°. За ним перегоняются его гомологи, имеющие состав C^nH^{2n+2}. Все они легко реагируют с хлором и дают продукты металепсии.

Водородистый октил C^8H^{18} получен при действии ZnCl на амиловый спирт из нефти, кипит около 120°, удельный вес при $0° = 0.728$. Многие другие гомологи, начиная с C^4H^{10}, найдены в американской нефти.

Углеродистые водороды C^nH^{2n+2} дают с хлором продукты замещения, которые, впрочем, весьма мало исследованы, кроме продуктов, получающихся из C^6H^{14}, исследованных Пелузом и Кагуром. Судя по тому, что хлороводородистый этил C^2H^5Cl кипит ниже 18° (что может быть зависит от нечистоты взятого продукта), его считают не тождественным, а только изомерным с хлористым этилом (кипит около 11°), можно полагать, что и хлороболотный газ не тождествен с хлористым метилом. С другой стороны, Кагур получил от действия хлора на водородистый амил — жидкость, кипящую около 100° и тождественную с хлористым амилом. Потому вопрос о тождестве C^2H^5Cl с хлористым этилом и т. п. вопросы требуют еще новых исследований. При настоящем же состоянии сведений равно вероятны оба противоположные решения вопроса. Для нас только несомненно, что при известных условиях хлороводородистый этил C^2H^5Cl должен реагировать как хлорангидрид одноатомного радикала C^2H^5, но à priori мы не можем решить — будут ли соединения его тождественны или только изомерны с производными этилового спирта, заключающими остаток этил C^2H^5.

Ни болотный газ, ни его гомологи не реагируют ни с азотною, ни с серною или хлористоводородною кислотами, ни с серным ангидридом и вообще не вступают в прямые соединения, но легко дают продукты металепсии, которые и могут служить, как мы видели тому примеры, для получения спиртов и их производных.

§ 76. Итак гомологи болотного газа C^nH^{2n+2} не имеют способности к прямому соединению, а потому их должно рассматривать как *предельные*, т. е. насыщенные соединения. Они способны только к замещениям. Другие углеродистые водороды, заключающие менее водорода C^nH^{2n-2m}, напротив того, *все* способны к прямым соединениям, потому что не достигли углеродного предела, как какодил не достиг предела мышьяковых соединений. Излагая историю этих углеродистых водородов, мы увидим много фактов, подтверждающих это.

Вышесказанное составляет основное начало *теории пределов* органических соединений. Сущность этой теории может быть изложена в следующей форме:

1) Пределом для углеродистых водородов служат соединения, имеющие состав C^nH^{2n+2}. Остальные имеют меньше водорода, они не достигли предела; углеродистые же водороды, заключающие больше водорода, чем в C^nH^{2n+2}, неизвестны.

2) Те углеродистые водороды, которые достигли предела, имеют способность чрез замещения образовать целый ряд производных. Продукты металепсии их суть: C^n (H, Cl, J, NO^2, Br)$^{2n+2}$, например $C^nH^{2n+1}Cl$, $C^nH^{2n-1}Cl^3$ и т. п. Означая чрез X все одноатомные остатки, способные замещать водород углеродистого водорода, получим общую формулу всех производных предельных углеводородов: C^nX^{2n+2}, где X может быть замещено паями H, Cl, Br, J, NO^2, HO, C^2H^5, CH^3 и т. д. Производные предельных углеводородов C^nX^{2n+2}, так же как и сами они, не способны к прямым соединениям, а подвергаются только замещениям. Потому-то, например, иодистый этил $C^2H^5J = C^nX^{2n+2}$ не способен к прямым соединениям с различными X. Если он соединяется например с (Hg^2), с $N(C^2H^5)^3$ и т. п., то только потому, что эти последние сами не достигли своего предела и стремятся чрез соединение с различными веществами достичь его.

3) Способность углеродистых водородов, не достигших до предела C^nH^{2n-2m}, вступать в прямые соединения, распространяется и на их производные. Так, например, с бромом соединяется не только этилен C^2H^4, но и бромоэтилен C^2H^3Br, не только нафталин, но и продукты его металепсии. Иодистый алил и сам алил C^3H^5J и C^6H^{10} не достигли предела, а потому способны соединяться с галоидами и др., образуя, например, $C^3H^5Br^3$, $C^6H^{10}J^4$.

4) Соединения C^nX^{2n-2m}, не достигшие предела, соединяясь с различными веществами, приближаются к пределу или даже достигают его. Так этилен и его гомологи C^nH^{2n} не достигли предела. Соединяясь с Cl^2, Br^2, Cy^2 и т. д., они достигают предела C^nX^{2n+2}, потому что образуют $C^nH^{2n}Cl^2$, где сумма паев $X = 2n + 2$. Нафталин $C^{10}H^8$, соединяясь с галоидами, образует $C^{10}H^8Cl^2$, $C^{10}H^8Cl^4$ и т. п. и тем приближается к пределу C^nX^{2n+2}.

5) Спирты должно рассматривать как углеродистые водороды, в которых 1 пай или несколько паев водорода замещены водяным остатком. Так метиловый спирт равен болотному газу, в котором 1 пай водорода замещен водяным остатком. Из CH^4 произошел $CH^3(HO)$. Бензойный спирт C^7H^8O есть бензоэн C^7H^8, в котором водород подвергся тому же замещению. На это имеются многие доказательства прямого превращения, известные уже нам (§ 66, 59, 74 и др.). Общий способ замещения водорода водяным остатком состоит в получении галоидного продукта металепсии и в замещении галоида непосредственно (например при реакции хлористого ацетила с водою) водяным остатком

$$MCl + H^2O = M(HO) + HCl$$

или в косвенном замещении, например чрез образование сложного эфира, как, например, при переходе от толуэна к бензойному спирту. Водород водяного остатка спиртов способен вступать в реакции сочетания, что и составляет его отличие от водорода углеродистых водородов. Из характеристики спиртов, очевидно, могут существовать спирты с несколькими водяными остатками. Двуатомные содержат два водяных остатка, трехатомные три, например глицерин $C^3H^5(HO)^3$, и т. д. С ними мы познакомимся в следующих главах. Таким образом, спирты подходят под тип углеродистых водородов и их ближайших производных C^nX^{2n+2}, или C^nX^{2n-2m}, а потому спирты должны разделять с углеродистыми водородами способность к прямым соединениям. Жирные спирты $C^nH^{2n+1}(HO)$ суть предельные, прочие не достигли предела.

6) Кислоты подходят под те же типы углеродистых водородов, что легко видеть из того, что они суть продукты, происходящие из спиртов. Кислоты суть такие углеродистые водороды, в которых часть водорода замещена водяным остатком, а другая часть водорода замещена кислородом. Водяной остаток определяет атомность или количество сочетательного

водорода кислот, а количество кислорода, замещающего водород, определяет основность кислоты, как это объяснено уже в первых главах. Предельным углеводородам C^nH^{2n+2} соответствуют, например, следующие кислоты:

a) Одноатомные, одноосновные, предельные, иначе *жирные кислоты:*

$$C^nH^{2n-1}O(HO).$$

В них один HO на место одного пая H и O на место двух других паев H.

b) Двуатомные, одноосновные, предельные кислоты, или кислоты *гликолевого* порядка:

$$C^nH^{2n-2}O(HO)^2.$$

c) Двуатомные, двуосновные, предельные, или *щавелевые кислоты*:

$$C^nH^{2n-4}O^2(HO)^2.$$

В них $(HO)^2$ на месте H^2 и O^2 на месте H^4. Двуатомных, трехосновных кислот не бывает, потому что основность (количество кислотных паев водорода) не может превышать атомности (количество сочетательного водорода), вследствие того, что основность или способность вступать в некоторые ясные и скорые реакции есть частный вид атомности (гидратов), т. е. способности гидратов вступать в реакции.

d) Трехатомные, одноосновные, предельные кислоты, например *глицериновая*:

$$C^3H^3O(HO)^3 = C^3X^8.$$

e) Трехатомные, двуосновные, предельные, например *яблочная*:

$$C^4H^3O^2(HO)^3 = C^4X^{10}.$$

f) Трехатомные, трехосновные, предельные:

$$C^nH^{2n-7}O^3(HO)^3$$

не известны.

g) Из предельных, четырехатомных кислот известны: двуосновные, например *винная*:

$$C^4H^2O^2(HO)^4 = C^4X^{10};$$

трехосновные, например *лимонная*:

$$C^6H^4O^3(HO)^4 = C^6X^{14} \text{ и т. д.}$$

Точно то же относится и до углеродистых водородов и кислот, не достигших предела. Например к ароматическим углеродистым водородам C^nH^{2n-6} относятся кислоты: ароматические $C^nH^{2n-9}O(HO)$, например бензойная $C^7H^5O(HO)$, салициловая, например $C^7H^4O(HO)^2$, карбогидрохиноновая $C^7H^3O(HO)^3$, орешковая $C^7H^2O(HO)^4$, фталевая $C^8H^4O^2(HO)^2$, и т. д.

Вышенаписанные формулы кислот выведены из изучения их реакций и аналогий, как это указано в главах 4-й, 5-й и 6-й.

Свойства типических углеводородов отражаются и в кислотах, от них происходящих, а потому предельные кислоты не вступают в прямые соединения, тогда как кислоты, не достигшие предела, способны к прямым соединениям. Примером этого могут служить итаконовая, цитраконовая, малеиновая и фумаровая кислоты. Они не достигли предела. Так фумаровая кислота имеет состав $C^4H^4O^2$, она есть двуосновная, следовательно ее рациональная формула:

$$C^4H^2O^2(HO)^2 = C^4X^8 \text{ или } C^nX^{2n},$$

т. е. она не достигла предела и относится к этилену и его гомологам C^nH^{2n}, а потому и способна чрез прямое присоединение X^2 достигать предела. Действительно, она соединяется с H^2, с HJ, с Br^2 и т. п. и образует янтарную кислоту и ее производные, т. е. предельные соединения. Точно в такие же соединения должны вступать кислоты: акрилевая, пригореловиноградная $C^3H^2O(HO)^2$, аконитовая и др.

7) Сочетанные производные спиртов и кислот должно рассматривать как продукты замещения гидратов. Так, например, уксусноэтиловый эфир есть $C^2H^3O(C^2H^5O)$, т. е. продукт замещения сочетательного водорода этилом, или $C^2H^5O(C^2H^3O)$, т. е. продукт замещения ацетилом.

8) Таким образом все органические соединения разделяются на предельные, состав которых есть C^nX^{2n+2} (жирные углеводороды, т. е. болотный газ и его гомологи, жирные спирты, гликоли и т. д., жирные и др. предельные кислоты), и на соединения, не достигшие предела. Эти последние, судя по тому, насколько не достигли до предела, относятся к разным ста-

диям. Первая стадия C^nX^{2n} (этилен и его гомологи, аллиловые соединения, акрилевый порядок, итаконовая, фумаровая кислоты и т. д.), вторая стадия C^nX^{2n-2}, третья C^nX^{2n-4}, четвертая C^nX^{2n-6} и т. д. К этой последней относятся ароматические спирты и кислоты.

Здесь неуместно было бы упоминать о многих следствиях, вытекающих из понятия о теории пределов.

Итак все органические соединения группируются около углеродистых водородов. До сих пор мы видели углеродистые водороды, достигшие предела; теперь перейдем к тем, которые не достигли его, и начнем с ближайших стадий.

§ 77. К углеродистым водородам, образующимся чрез отнятие элементов воды от жирных одноатомных спиртов, принадлежат этилен и его гомологи C^nH^{2n}. Главною характеристикою углеродистых водородов этого порядка служит: a) их способность прямо соединяться с иодом, бромом и хлором и образовать таким образом предельные $C^nH^{2n}X^2$ галоидангидриды двуатомных спиртов или гликолей жирного ряда. Например $C^2H^4Br^2$ есть бромангидрид этиленового спирта $C^2H^4(HO)^2 = C^2H^6O^2$. b) Эти углеродистые водороды сверх того могут прямо соединяться с HCl, HJ, HBr, H^2SO^4 и образовать эфиры одноатомных спиртов жирного ряда, из которых уже легко можно получить и самые спирты. Эта последняя реакция была по преимуществу исследована Бертело́, который показал, что для некоторых углеродистых водородов C^nH^{2n} эта реакция происходит легко и скоро, для других же или только при нагревании, или при продолжительном прикосновении. Так этилен только при нагревании и то медленно соединяется с HJ и только при продолжительном взбалтывании поглощается крепкою серною кислотою, тогда как пропилен и при обыкновенной температуре соединяется и с серною кислотою, и с HJ. Итак C^nH^{2n} образуют гликоли $C^nH^{2n+2}O^2$ чрез прибавление H^2O^2 и жирные спирты чрез прибавление элементов воды H^2O.

Эти углеродистые водороды составляют первую стадию в отношении к предельным углеродистым водородам. Аллиловые спирты, акриловые кислоты и т. п. соединения можно считать производными чрез замещение.

Углеродистые водороды описываемого порядка получаются при действии на спирты жирного порядка избытка крепкой серной кислоты, фосфорного ангидрида или хлористого цинка (веществ, легко поглощающих воду):

$$C^nH^{2n+2}O - H^2O = C^nH^{2n}.$$

Также при действии жара на пары галоидангидридов этих спиртов:

$$C^nH^{2n+1}Cl = C^nH^{2n} + HCl$$

и из многих других производных спиртов жирного порядка. Так многие сложные эфиры при нагревании выделяют C^nH^{2n}, например при сухой перегонке спермацета (пальмитинового цетила) образуется цетен $C^{16}H^{32}$ и пальмитиновая кислота. Пары жирных спиртов, проходя чрез накаленную трубку, обыкновенно разлагаются на воду, углеродистые водороды C^nH^{2n} и некоторые побочные продукты. Так амиловый спирт дает пропилен C^3H^6 и этилен. Те же углеродистые водороды образуются при сухой перегонке дерева, смол, каменного угля, жиров и т. п. Так в светильном газе, полученном при невысоких температурах, заключается обыкновенно этилен C^2H^4, пропилен C^3H^6 и бутилен C^4H^8.

Низший гомолог CH^2 (метилен) описываемого порядка C^nH^{2n} до сих пор не получен. Во всех тех случаях, когда надеялись получить этот газ, — получили или этилен, или пропилен. Так, например, при действии фосфорного ангидрида на метиловый спирт, Олевинский получил этилен и пропилен. Бутлеров получил, однако, соединение CH^2J^2, которое можно рассматривать как *иодистый метилен*. Иодистый метилен получается при простом нагревании до 150° (в запаянной трубке) иодоформа. Это есть ароматическая жидкость; она в воде нерастворима, перегоняется, отчасти разлагаясь около 180°, при +2° застывает. Иодистый метилен при нагревании под нефтью с окисью серебра или с щавелевым серебром образует *диоксиметилен* $C^2H^4O^2$ (=2 объемам, метамерен уксусной кислоте):

$$2CH^2J^2 + 2Ag^2O = C^2H^4O^2 + 4AgJ.$$

Это есть твердое тело, уже улетучивающееся при 100°, но плавящееся и кипящее только около 152°. Диоксиметилен медленно растворяется в воде при 100°, легко окисляется, образуя CO^2 и H^2O, при действии аммиака он дает щелочь состава $C^6H^{12}N^4$, способную соединяться с HCl. От действия хлора и брома, иодистый метилен даст CH^2Cl^2 и CH^2Br^2. Первый кипит около 40°.[1]

[1] Продукт металепсии хлористого метила CH^2Cl^2, изомерный хлористому метилену, кипит около 30°.

Этилен C^2H^4, или *маслородный газ* (элаиль) получается обыкновенно (в смеси со многими другими) при нагревании 1 части крепкого спирта с 4 частями крепкой серной кислоты. Более чистый этилен получается, нагревая спирт с борною кислотою. Для получения самого чистого этилена должно пропускать пары хлористого этила чрез накаленную трубку, чрез спирт, воду, раствор едкого кали и трубку с CaCl. Едкое кали служит для удержания HCl, происходящей от разложения C^2H^5Cl, спирт удерживает остаток неразложившегося эфира. Этилен есть бесцветный, непахучий газ, при —110° сгущающийся в жидкость; он мало растворим в воде, более в спирте и эфире. Этилен горит ярким пламенем; смешанный с воздухом взрывает. Он прямо и скоро поглощается серным ангидридом или дымящею серною кислотою, образуя этионовую и исетионовую (§ 61) кислоты. Смешанный с хлором, этилен дает маслянистую жидкость — *хлористый этилен* $C^2H^4Cl^2$, известную под именем жидкости голландских химиков, потому что ее открыли 4 голландских химика (Deiman, Päts van Troostvyk, Bondt и Lauwerenburgh). Хлористый этилен можно получить, пропуская этилен в пятихлористую сурьму или в смесь, приготовленную для добывания хлора. При действии спиртового раствора едкого кали хлористый этилен выделяет HCl, образуя газообразный продукт, который есть C^2H^3Cl — *хлороэтилен*. Хлороэтилен, имеющий то же число паев, как и этилен, подобно ему способен вновь соединяться с хлором и образовать жидкость состава $C^2H^3Cl^3$. Она реагирует со спиртовым раствором едкого кали, как хлористый этилен, т. е. выделяет HCl, а потому постепенно можно получить следующие продукты:

	Кипит при		Кипит при
C^2H^4	—110°	$C^2H^4Cl^2$	+ 85°
C^2H^3Cl	— 18°	$C^2H^3Cl^3$	115°
$C^2H^2Cl^2$	+ 40°	$C^2H^2Cl^4$	137°
C^2HCl^3	?	C^2HCl^5	15 °
C^2Cl^4	+117°	C^2Cl^6	182°

Таким же точно образом этилен соединяется с бромом. Приготовление *бромистого этилена* $C^2H^4Br^2$ очень просто: этилен пропускают в бром, пока тот не обесцветится. Образующийся $C^2H^4Br^2$ не реагирует с избытком брома; так что при реакции образуется только бромистый этилен, а не продукты его металепсии. Полученную жидкость промывают

водяным раствором едкого кали, сушат и перегоняют, получается бесцветная жидкость, кипящая при 132°, при охлаждении кристаллизующаяся, имеющая ароматический запах и сладковатый вкус. Как и все тела этого рода, бромистый этилен в воде нерастворим, с эфиром смешивается во всех пропорциях, со спиртовым раствором едкого кали реагирует, как жидкость голландских химиков, образуя C^2H^3Br, который кипит при обыкновенной температуре. C^2H^3Br соединяется с новым количеством брома, образуя $C^2H^3Br^3$, жидкость, кипящую при 180° и имеющую удельный вес 2.659 при 0°. Весьма замечательно, что это тело тождественно с тем, которое получается из бромистого этила C^2H^5Br при действии брома: $C^2H^5Br + 2Br^2 = C^2H^3Br^3 + 2HBr$; а между тем соединения $C^2H^2Cl^3$, полученные из хлористого этила и жидкости голландских химиков, не тождественны. В этом факте, наблюденном Каванту, ясно видно, что бромистые соединения с большою осторожностью должно сравнивать с аналогичными хлористыми соединениями. Этилен, проходя чрез нагретый иод или действуя на него на солнце, образует кристаллический *иодистый этилен* $C^2H^4J^2$, который плавится при 75°, а при усиленном нагревании легко разлагается на иод и этилен. От действия хлора и брома он дает $C^2H^4Cl^2$ и $C^2H^4Br^2$.

Судя по тому, что эти разнообразные продукты содержат галоиды, должно уже думать, что они могут реагировать как галоидангидриды разных радикалов. Так $C^2H^4Cl^2$ можно рассматривать как хлорангидрид гидрата $C^2H^6O^2$. Такой гидрат действительно известен и есть именно гликоль, о котором мы будем говорить в следующей главе. Для доказательства того, что жидкость голландских химиков есть хлорангидрид гликоля, можно привести, во-первых, то, что гликоль можно получить из хлористого этилена точно так, как этиловый спирт можно получить из хлористого или иодистого этилена. С другой стороны, гликоль как гидрат при действии пятихлористого фосфора образует хлорангидрид, который и есть жидкость голландских химиков.

Судя по тому, что в $C^2H^3Cl^3$ заключается три пая хлора, можно полагать, что это тело есть хлорангидрид трехатомного спирта $C^2H^6O^3 = C^2H^3(HO)^3$, хотя эта реакция до сих пор и не произведена.

По составу хлористого этилена $C^2H^4Cl^2$ видим, что он изомерен с хлорохлористым этилом C^2H^4ClCl (и с двухлороводородистым этилом $C^2H^4Cl^2$, если последний не тождествен с первым), точно так же $C^2H^3Cl^3$ изомерно со вторым продуктом замещения в хлористом этиле и т. д. (§ 60). Действи-

тельно, эти тела не тождественны, а только изомерны. Так, например, хлористый этилен кипит при 85°, а хлорохлористый этил, или хлористый этилиден (как его называли одно время) — при 64°, первый при 0° имеет удельный вес 1.27, а второй 1.24. Соединение $C^2H^3Cl^3$, полученное из этилена, кипит при 115°, а изомерное ему из хлористого этила — при 75°. Но последний продукт, получающийся при продолжительном действии хлора на этилен и хлористый этил (водородистый этил), а именно хлористый углерод состава C^2Cl^6 — тождествен.

Тем (стр. 381), или другим путем полученный C^2Cl^6, проходя чрез накаленную трубку, выделяет хлор, образуя хлористый углерод состава C^2Cl^4. Этот последний получается также при действии спиртового раствора едкого кали на C^2HCl^5, полученный из этилена, а также из хлористого углерода CCl^4, соответствующего болотному газу (§ 75).

Кипит при	Тело	Удельный вес
CCl^4 . . . . 78°	жидкое	1.63 (при 0°)
C^2Cl^4 . . . 17°	жидкое	1.65 (при 0°)
C^2Cl^6 . . . 182°	твердое	2.0
C^2Cl^2 . . . 180°	твердое	?

Последний хлористый углерод C^2Cl^2 (chlorure de carbone de Juline) получается в виде бесцветных, блестящих игл при прокаливании паров хлороформа или четыреххлористого этилена C^2Cl^4.

Недавно получен весьма замечательный ряд соединений этилена и его гомологов с хлористою серою. Пропуская этилен в кипящую хлористую серу S^2Cl^2, помещенную в пространную реторту так, чтоб образующиеся пары, сгущаясь, падали обратно в реторту, Гутри (Guthrie) заметил образование HCl и особого продукта, который отделяют, отгоняя неизмененную хлористую серу, промывая водою и раствором едкого натра и отделяя от избытка серы. Получается светложелтая приятно пахнущая жидкость удельного веса 1.599 при 11°, растворимая в эфире и спирте, но не в воде, не перегоняющаяся без разложения. Состав ее $C^2H^3SCl^2 = C^2H^4 + 3SCl - HCl - 2S$. Вероятно частица этого вещества имеет вдвое больший вес, а именно $C^4H^6S^2Cl^4$. Тогда оно может быть рассматриваемо как двусернистый этил $(C^2H^5)^2S^2$, в котором четыре пая водорода замещены хлором. Доказательством этому может служить то, что двусернистый этил и вышеупомянутое вещество при действии хлора дают одинаковый

продукт $(C^2H^2Cl^2)^2S^2$. При 100° в запаянном сосуде этилен прямо поглощается хлористою серою, образуя C^2H^4ClS или $(C^2H^4Cl)^2S^2$, т. е. первый продукт металепсии.

Пропилен C^3H^6 получается при действии жара на пары амилового спирта, валериановой кислоты, при прокаливании сахара или олеиновой кислоты (10 частей) с известью (3 части), также при прокаливании смеси уксусной и щавелевой солей кальция, при сухой перегонке смол, каменного угля и т. п. Глицерин при действии иодистого фосфора дает пропилен, который происходит также при нагревании иодистого алила со ртутью и дымящей соляною кислотою.

Пропилен имеет слабый фосфорный запах, сладковатый вкус, прямо поглощается крепкою и дымящею серною кислотою, соединяется с бромом, хлором и иодом и дает продукты, гомологические этиленовым; но эти продукты мало исследованы. Весьма важно было бы, например, знать: тождественны ли хлоропропилен C^3H^5Cl, бромопропилен C^3H^5Br и иодопропилен C^3H^5J с хлористым, бромистым и иодистым алилом или только изомерны.

Весьма интересный пример изомерности между продуктами этого рода указан Бертело и Вурцем. Известно три продукта состава $C^3H^5Br^3$. *Бромистый бромопропилен*, получающийся при действии паров брома на пары бромистого пропилена, есть жидкость, кипящая при 195°, удельный вес при 23° = 2.392. С ним, вероятно, тождественна жидкость, получающаяся при действии брома на бромистый алил. От действия брома на иодистый алил происходит жидкость, кипящая при 217°, при 16° кристаллизующаяся и имеющая при 23° удельный вес 2.356. Это соединение имеет состав $C^3H^5Br^3$ и называется *трибромистым алилом* или *изотрибромидрином*. Наконец при действии пятибромистого фосфора на глицерин происходит третье тело, изомерное двум предыдущим; его называют *бромидрином*. Он кипит около 180°. Оба последние продукта реагируют с солями серебра, как бромангидриды глицерина $C^3H^5(HO)^3$, образуя тождественные продукты; первый же продукт не вступает в подобную реакцию. Эти примеры изомерии, равно как и те, которые мы указали в этиловом ряде, достаточно характерны для того, чтобы воздержаться от излишних предположений об отношении тел, судя только по одному их составу.

Бутилен C^4H^8 сгущается в виде жидкости, пропуская обыкновенный светильный газ чрез трубку, охлажденную до —20°. Он образуется при электролизе валерианового калия и при действии хлористого цинка на бутиловый спирт. В первый раз его получил Фарадэ при сухой перегонке жиров. Luynes

приготовил его в чистом виде при обработке иодистого бутила C^4H^9J (полученного из эритрита при действии иодистого водорода) уксусносеребряною солью. Жидкий бутилен кипит уже при 3°. Бутилен имеет ясный луковичный запах, почти нерастворим в воде, лучше растворяется в спирте и еще более в эфире. Серная кислота и HJ тотчас с ним соединяются. Бутилен, конечно, может образоваться из бутилового спирта чрез отнятие элементов воды, как все углеродистые водороды этого рода.

Амилен C^5H^{10}, кипящий при 35°, получается при нагревании амилового спирта с хлористым цинком, имеет удушливый эфирный запах. Балáр, получивший амилен, показал, что при этом образуется всегда изомер его — двуамилен или парамилен $C^{10}H^{20}$, а в недавнее время Вурц заметил, что при этом образуются и многие другие гомологи амилена и углеродистые водороды C^nH^{2n+2}. Почти всегда амилен сопровождается водородистым амилом, но мне удалось получить чистый амилен, подвергая перегонке амиловый натрий $C^5H^{11}NaO$. В дистиллате получается амиловый спирт и амилен, который легко выделить. Удельный вес чистого амилена = 0.652 при 15°.8. Амилен легко и сильно реагирует с бромом и хлором и дает продукты, подобные этиленовым. Кроме того в недавнее время Гутри показал, что амилен способен прямо соединяться с элементами азотноватой кислоты и образовать кристаллическое вещество состава $C^5H^{10}(NO^2)^2$, аналогическое с $C^5H^{10}Br^2$. При действии ZnCl на амиловый спирт, по исследованию Вурца, получается между прочим *гексилен* C^6H^{12}, перегоняющийся между 60° и 70°. Он соединяется с Br^2 ($C^6H^{12}Br^2$ кипит около 200°) и с HJ ($C^6H^{13}J$ кипит около 145°). *Энантилен* C^7H^{14} получен из энантола. Энантол при действии PCl^5, как все алдегиды, дает хлороэнантол $C^7H^{14}Cl^2$, который, при действии натрия, выделяет энантилен. *Каприлэн* C^8H^{16} получен как амилен, а *цетен* (жидкость) $C^{16}H^{32}$, *церотен* $C^{27}H^{54}$ и *мелен* $C^{30}H^{60}$ получены при перегонке тех природных сложных эфиров, из которых добываются соответствующие спирты. Оба последние суть твердые тела. К высшим гомологам этого порядка обыкновенно причисляют *парафин* — твердый углеродистый водород, по некоторым анализам имеющий состав C^nH^{2n}. Он получается при сухой перегонке дерева, торфа и смолистых шиферов. Многие сорты ископаемых смол содержат значительное количество парафина; должно полагать, что во всех этих случаях получается смесь многих твердых углеродистых водородов, Так по одним исследованиям парафин плавится около 30° по другим — выше 60°, на одни сорты его серная кислота,

жар и многие реактивы не действуют, а другие сорты парафина изменяются этими реактивами. Во всяком случае парафином называют смесь бесцветных, полупрозрачных, трудно летучих, твердых углеродистых водородов, нерастворимую в воде, растворяющуюся (мало в спирте) в эфире и выделяющуюся из эфирного раствора в виде блестящих гибких чешуек. До сих пор не получены еще соединения парафина с галоидами; это заставляет думать, что парафин содержит предельные углеводороды C^nH^{2n+2}.

§ 78. Между газами, получающимися при разложении паров спирта (как показал Е.Дэви и Ке) и эфира в раскаленной трубке, находится один, способный прямо соединяться с полухлористою медью в аммиачном растворе. Такой же точно газ находится в светильном газе, как показал Бётгер. Чрез это соединение образуется красный порошок, дающий сильные взрывы от удара и от нагревания.

При растворении этого соединения в соляной кислоте отделяется тот газ, который имеет способность соединяться с вышепоказанным реактивом. Бертело́, получивший этот газ, назвал его *ацетиленом* и показал, что он имеет состав C^2H^2 (=2 объемам) и во многом сходен с этиленом. Ацетилен дает с Br^4 кристаллическое тело $C^2H^2Br^4$, причем достигает предела. Сверх того ацетилен соединяется с Br^2 и поглощается, как этилен, крепкою серною кислотою. Такая серная кислота, разведенная водою, при кипячении выделяет летучую жидкость, которую Бертело́ считает за низший гомолог аллилового спирта, C^3H^6O. Ацетилен имеет неприятный характеристический запах, довольно растворим в воде; смешанный с хлором разлагается со взрывом, дает соединения с азотною ртутью и азотным серебром (как и этилен?).

Вскоре за открытием ацетилена Савич и Мясников дали общий способ превращения этилена и его гомологов в ацетилен и его гомологи, показавши, что первые продукты металепсии этилена и его гомологов способны в известных условиях выделять галоидную кислоту и образовать ацетилен и его гомологи:

C^nH^{2n} образует сперва $C^nH^{2n}Br^2$;

$C^nH^{2n}Br^2$ распадается на $C^nH^{2n-1}Br$ и HBr;

$C^nH^{2n-1}Br$ „ „ C^nH^{2n-2} и HBr;

Так, например, бромоэтилен C^2H^3Br при нагревании с амиловым натрием $C^5H^{11}NaO$ (в запаянной трубке) выделяет бромистый

натрий, образуя амиловый спирт и ацетилен, как показал Савич.[1]

$$C^2H^3Br + C^5H^{11}NaO = NaBr + C^5H^{12}O + C^2H^2.$$

В 1851 г. Бертело́ воспроизвел ацетилен, непосредственно соединяя углерод с водородом, как о том было упомянуто в § 1 на стр. 82. При этом образуется много ацетилена, который можно отделить от неизмененного водорода, пропуская в аммиачный раствор полухлористой меди. Бертело́ показал сверх того, что ацетилен заключается во всяком светильном газе и что запах последнего и светящаяся способность (от избытка углерода) зависят отчасти от этой подмеси.

Идя тем путем, каким получен ацетилен, Савич получил *алилен* — гомолог ацетилена, имеющий состав C^3H^4. Это есть газ с неприятным запахом. Он получается при нагревании бромопропилена C^3H^5Br с этиловым натрием; он образует взрывчатые соединения с закисью меди (проходя чрез аммиачный раствор ее) и с азотным серебром, соединяется с бромом — словом, представляет полную гомологию с ацетиленом.

Общая формула углеродистых водородов этого порядка есть C^nH^{2n-2}. Они относятся (судя по составу и некоторым свойствам) к спиртам акрилевого порядка $C^nH^{2n}O$, как этилен и его гомологи — к спиртам жирного порядка, а потому первые при известных условиях, вероятно, будут распадаться на C^nH^{2n-2} и воду H^2O. Если считать мятный стеароптен $C^{10}H^{20}O$ гомологом алилового спирта, то *ментен* $C^{10}H^{18}$ должно считать гомологом ацетилена. Ментен получается прямо из мятного стеароптена, при действии на него фосфорного ангидрида.[3]

Судя по тому, что Бертело́ превратил ацетилен обратно в этилен, должно полагать, что и гомологи ацетилена способны к подобному же превращению в углеродистые водороды C^nH^{2n}. Если медное соединение ацетилена обработать аммиаком и цинком, то отделяется газ, содержащий много этилена. При подобных условиях алилен должен образовать пропилен.

Факт восстановления ацетилена в этилен есть один из замечательнейших между органическими восстановлениями. Этот факт, так же как и способность ацетилена соединяться

---

[1] По способу Мясникова бромоэтилен прямо смешивают с аммиачным раствором азотного серебра, и полученный серый гремучий порошок ($C^2H^2Ag^2$) разлагают кислотою. Тогда и выделяется ацетилен.

[2] Хлористый углерод C^2Cl^2 (§ 77) есть, вероятно, продукт металепсии ацетилена.

с Br^4 и Cu^2Cl, — служат ясным указателем того, что ацетилен не достиг предела.

§ 79. За порядком C^nH^{2n-2} следует порядок C^nH^{2n-4}, представителем его должно считать терпентинное масло. В нем, так же как в ацетилене и в этилене, ясно видна способность к прямым соединениям.

Если борнеол $C^{10}H^{18}O$ есть спирт, аналогичный этиловому, то углеродистый водород, получающийся из борнеола чрез отнятие элементов воды, $C^{10}H^{16}$, должен быть аналогичен с этиленом. Это доказали исследования Бертело́. Ряд (борнеола) камфоры представляет совершенно особые трудности при изучении, потому что члены этого ряда различным образом отклоняют плоскость поляризации и являются во многих изомерных состояниях, легко переходящих друг в друга. Особенно ясно это для углеродистого водорода $C^{10}H^{16}$, представителем которого служит летучее терпентинное масло, получающееся из смолы хвойных деревьев.

Соответственно обыкновенной камфоре как алдегиду, отклоняющей плоскость поляризации вправо, Бертело́ получил:

спирт, камфоль, или борнеол . . . . . $C^{10}H^{18}O$;
углеродистый водород камфен . . . . . $C^{10}H^{16}$.

Оба эти вещества суть тела твердые, ароматического запаха, кристаллические, летучие, возгоняющиеся даже при обыкновенной температуре, нерастворимые в воде, и т. д. — словом, представляющие столь же большое сходство между собою, какое, например, существует между бензойным алдегидом, бензойным спиртом и бензоеном или, еще лучше, валериановым алдегидом, амиловым спиртом и амиленом.

	Кипит при
амилен	35°
валериановый алдегид . .	101°
амиловый спирт	135°

Подобное же отношение как по составу, так и по реакциям и свойствам существует между членами камфорного ряда:

	Кипит около
камфен	160°
камфора . . .	204°
камфоль . . .	220°

Терпентинное масло и многие его изомеры представляют следующие характеристические свойства.

В состав многих летучих масел, производимых растениями, входят углеродистые водороды, имеющие эмпирический состав C^5H^8. Например из терпентина (§ 34) при перегонке его (обыкновенно эту перегонку производят с водою) выделяется *терпентинное масло*, известное в общежитии под именем скипидара или скипидарного масла. Ему свойствен известный запах. Одни сорты его отклоняют плоскость поляризации вправо, а другие влево. Запах лимонной корки зависит от изомерного терпентинному маслу *лимонного масла*. Из смолы виргинского кедра Вальтер получил элаоптен, названный *цедреном*, изомерный терпентинному маслу, и стеароптен состава $C^{15}H^{26}O$, который при перегонке с фосфорным ангидридом дает цедрен.

При перегонке копайского бальзама, инбиря, гвоздики (известная пряность — нераспустившиеся цветки моллукского Caryophyllus aromaticus[1]) и т. п. получаются подобные же углеродистые водороды состава C^5H^8, во многом сходные между собою, но отличающиеся и удельным весом, и запахом, иногда и химическими реакциями, в какие они вступают.

Число углеродистых водородов состава C^5H^8 значительно увеличивается легкостью, с какою многие природные углеродистые водороды подвергаются изомерному изменению. Достаточно несколько раз перегнать на огне терпентинное масло, чтобы свойства его уже изменились. Так, например, свежее терпентинное масло почти не растворяет каучук, а несколько раз перегнанное производит это растворение. Обыкновенный скипидар всегда содержит несколько измененное терпентинное масло. Чтобы извлечь природное летучее масло из свежего терпентина, должно, насытив кислоты, находящиеся в терпентине, перегонять его в безвоздушном пространстве. Терпентинное масло, извлеченное из смолы нашей обыкновенной сосны, отклоняет плоскость поляризации вправо; а именно $\alpha_j = 19°$ (по моим определениям). Высшие порции перегонки менее отклоняют плоскость поляризации. Такое неизмененное *терпентинное масло*, полученное Бертело́ из французского терпентина (от Pinus maritima), перегоняется между 159° и 163°, при 15° имеет удельный вес 0.864, отклоняет плоскость поля-

[1] Вместе с углеродистым водородом в этом эфирном масле находится, так называемая, евгеновая, или гвоздичная, кислота состава $C^{10}H^{12}O^2$, имеющая некоторый характер альдегидов.

ризации влево; английское терпентинное масло, полученное тем же путем (из Южных Штатов от Pinus australis) отклоняет плоскость поляризации вправо. Нагревая это терпентинное масло при 300° в запаянной трубке часа два, Бертело получил видоизменение (изотерпентен), кипящее около 177°, имеющее при 22° удельный вес 0.84, отклоняющее плоскость поляризации влево. При той же операции получается видоизменение (метатерпентен), кипящее выше 360°, имеющее удельный вес 0.913 при 20° и отклоняющее плоскость поляризации влево. Девиль при обработке терпентинного масла небольшим количеством серной кислоты при обыкновенной температуре получил два видоизменения, не действующие на плоскость поляризации. При перегонке смеси получается сперва *теребен*, имеющий довольно приятный запах, кипящий при той же температуре (160°), как и всякое терпентинное масло, и имеющий при 8° удельный вес 0.864. При конце перегонки получается *колофен*, образующийся также при перегонке смоляных кислот (colophonium). Колофен есть жидкость, кажущаяся бесцветною по одному направлению, а по другому имеющая индигово-синий цвет. Удельный вес ее 0.940 при 9°. Она кипит от 310° до 315°. При действии на терпентинное масло сухого хлористого водорода получается смесь твердого и жидкого хлористоводородного соединения, как о том будет сказано впоследствии. Разлагая пары этих соединений в накаленной трубке или накаливая смесь их с известью, получили многие новые видоизменения терпентинного масла. Между этими изменениями особенно замечательно получение *камфена*. Заметив, что терпентинное масло изменяется при нагревании с известью и само собою при температурах выше 250°, Бертело отыскал условия разложения кристаллического хлористоводородного соединения, устраняя причины, изменяющие терпентинное масло и его изомеры. Для разложения кристаллического соединения $C^{10}H^{16}HCl$ Бертело нагревал его с сухим мылом (щелочные соли высших жирных кислот) или с бензойным калием. Нагревая такую смесь от 240° до 250° двадцать или тридцать часов, Бертело получил твердое кристаллическое видоизменение терпентинного масла — камфен, о котором мы говорили на одной из предыдущих страниц.

$$\underset{\text{Искусственная камфора}}{C^{10}H^{10}ClH} + \underset{\text{Бензойный натрий}}{C^{7}H^{5}NaO^{2}} = \underset{\text{Камфен}}{C^{10}H^{16}} + \underset{\text{Бензойная кислота}}{C^{7}H^{6}O^{2}} + NaCl.$$

Камфен так сходен по виду и физическим свойствам с камфорою, что на первый раз их нельзя и отличить. Он

плавится около 45°, кипит около 160°, отклоняет плоскость поляризации влево, прямо соединяется с хлористым водородом, образуя только одно кристаллическое соединение $C^{10}H^{16}HCl$, отклоняющее плоскость поляризации влево. Это соединение весьма сходно с хлорангидридом камфорного спирта, получающимся при действии на него соляной кислоты в запаянной трубке. Как камфоль, полученный из камфоры, так и его хлорангидрид отклоняют плоскость поляризации вправо, чем и отличаются от хлористоводородного камфена. Последний до сих пор не удалось превратить в камфорный спирт. Если будет произведено это превращение, то из него должен получиться спирт, отклоняющий плоскость поляризации влево.

Сравнивая различные природные и искусственные углеродистые водороды состава C^5H^8, можно различить три главные класса этих соединений. Одни имеют плотность пара около 4.7, а следовательно их частичная формула есть $C^{10}O^{16}$. Сюда принадлежат, например:

	Точка кипения около	Удельный вес около
терпентинное масло из осмола . . .	155°	0.88
лимонное „ „ „ . . .	173°	0.84
бергамотное „ „ „ . . .	183°	0.87
гвоздичное „ „ „ . . .	143°	0.92

Другие углеродистые водороды состава C^5H^8 имеют плотность пара около 7.1, следовательно они имеют частичную формулу $C^{15}H^{24}$, например:

	Точка кипения около	Удельный вес около
[цедрен	237°	0.98
[из кубебы . . .	250°—260°	0.93
[из копая	260°	0.88

Из этого видно, что здесь, как и во всех других подобных случаях полимерии, телам, имеющим большие веса частиц, свойственны высшие температуры кипения.

К третьему классу углеродистых водородов состава C^5H^8 принадлежат колофен и метатерпентен. Судя по их температуре кипения (выше 300°), должно полагать, что они имеют

еще бо́льший вес частицы, чем оба предыдущие видоизменения. Так как из стеароптенов состава $C^{10}H^{18}O$ получаются углеродистые водороды первого рода $C^{10}H^{16}$, а из стеароптенов $C^{15}H^{26}O$ углеродистые водороды второго рода $C^{15}H^{24}$, то должно полагать, что из соединений, содержащих C^{20}, будут получаться углеродистые водороды C^{20}. А как колофен получается из смоляных кислот состава $C^{20}H^{32}O^2$, то и должно думать, что его частичная формула есть $C^{20}H^{32}$. Подобный же углеродистый водород $C^{20}H^{32}$ получен Буссенго́ при перегонке асфальта. Этот углеводород (петролен) кипит при 280°, удельный вес 0.891, плотность пара 9.41, что требуется по формуле.

Из реакций терпентинного масла и его гомологов особенно замечательны две реакции соединения: с хлористым водородом и водою. Обе эти реакции дают право отнести терпентинное масло к тому роду углеродистых водородов, которого представителем есть этилен. Этилен, как мы видели, соединяясь с элементами воды, дает спирт; соединяясь с хлористым водородом, образует хлористый этил. Этилен и его гомологи (и изомеры) поглощают один пай хлористого водорода и один пай воды, проходя чрез то к типу C^nX^{2n+2}, например: C^2H^5Cl, $C^2H^5(HO)$ и т. п. Терпентинное масло и его изомеры дают нечто подобное. Для того, чтобы приблизиться к типу C^nX^{2n+2}, они должны поглотить $3HC$ или $3H^2O$. И действительно, крайний гидрат терпентинного масла есть

$$C^{10}H^{16}3H^2O = C^{10}H^{10}(HO)^3.$$

Такой гидрат получается очень легко. Для этого составляют смесь 8 частей терпентинного масла, 1 части спирта в 80% и 2 частей азотной кислоты (удельный вес 1. 27). По прошествии некоторого времени оседает кристаллический гидрат. Кристаллизуя из кипящего спирта или из кипящей воды, его легко можно очистить. Тот же самый гидрат часто самопроизвольно оседает в виде больших бороздчатых кристаллов в терпентинном масле, содержащем влажность. Особенно легко происходит он при действии солнечных лучей. Раствор этого гидрата не действует на плоскость поляризации. Он плавится при 103° и уже тогда начинает терять воду. Кристаллы в безвоздушном пространстве над серною кислотою теряют один пай воды. Гидрат $C^{10}H^{16}2H^2O$ плавится при 150°, кипит при 245°, перегоняясь без всякого разложения. Плотность пара этого гидрата = 6.26, следовательно формула $C^{10}H^{16}2H^2O$ соответствует 2 объемам пара. Обрабатывая этот гидрат

сухим хлористым водородом, Девиль получил кристаллическое соединение $C^{10}H^{16}2HCl$. Точно такое же соединение получается прямо из лимонного масла. Это соединение при нагревании с известью выделяет не терпентинное, а лимонное масло, следовательно можно первое превратить во второе. Кроме этих двух гидратов известен третий, называемый *терпинолем*. Он имеет состав $C^{20}H^{34}O = (C^{10}H^{16})^2H^2O$, кипит при 186°, имеет гиацинтовый запах и удельный вес 0.852. Он получается из гидрата $C^{10}H^{16}2H^2O$ при нагревании его раствора с небольшим количеством соляной или серной кислот. Сверх того к гидратам терпентинного масла должно присоединить и камфоль $C^{10}H^{18}O = C^{10}H^{16}H^2O$, хотя он прямо и не получен из терпентинного масла и его гомологов. При перегонке вышеописанных гидратов с фосфорным ангидридом получаются углеродистые водороды, изомерные терпентинному маслу.

Совершенно того же рода соединения образуются и при действии сухого хлористого водорода на терпентинное масло и его изомеры:

Гидраты	Хлористоводородные соединения,
$C^{10}H^{16} \cdot 2H^2O$	$C^{10}H^{16} \cdot 2HCl$
$C^{10}H^{16}H^2O$	$C^{10}H^{16}HCl$
$2(C^{10}H^{16})\,H^2O$	$2(C^{10}H^{16})\,HCl$

Судя по этому, хлористоводородные соединения можно рассматривать как хлорангидриды гидратов:

$$\text{хлорангидрид} = \text{гидрату} - H^2O + HCl.$$

Как это отношение, так и постоянство гидратов и переход некоторых из них в хлорангидриды — заставляют считать гидраты терпентинного масла сходными со спиртами.

Подобно тому, как известны кристаллические и жидкие гидраты — так точно известны жидкие и твердые соединения $C^{10}H^{16}$ с хлористым водородом. Эти последние обыкновенно называются *искусственною камфорою*. Она получается, пропуская сухой хлористоводородный газ в охлажденное терпентинное масло, как показал Киндт; по прошествии нескольких часов часть массы кристаллизуется, образуя искусственную камфору $C^{10}H^{16}HCl$, получившую это название оттого, что она имеет вид и запах камфоры. Это соединение легко кристаллизуется из спиртового раствора, плавится при 115°,

кипит при 165°, отчасти разлагаясь на новое видоизменение $C^{10}H^{16}$ и хлористый водород. Вместе с этим кристаллическим соединением получается жидкое соединение $C^{10}H^{16}HCl$, образованию которого способствует нагревание терпентинного масла при пропускании хлористого водорода. Оставляя в течение месяца слой терпентинного масла над соляною кислотою, Бертело́ получил $C^{10}H^{16}2HCl$ в виде кристаллической массы, плавящейся около 41° и разлагающейся при нагревании. То же соединение получается при действии сухого хлористого водорода на спиртовой или эфирный раствор терпентинного масла и при действии HCl на гидрат $C^{10}H^{16}2H^2O$ и лимонное масло. В последнем случае получается также и жидкое соединение состава $C^{10}C^{10}2HCl$. Обрабатывая теребен хлористым водородом, Девиль получил жидкость состава $2(C^{10}H^{16})HCl$. Судя по тому, что из твердого соединения $C^{10}H^{16}HCl$ получается кристаллический камфен $C^{10}H^{16}$, что из $C^{10}H^{16}2HCl$ образуется лимонное масло и что теребен дает $2(C^{10}H^{16})HCl$, должно заключить, что каждому более постоянному видоизменению соответствует свое хлористоводородное соединение, свой гидрат и т. д. Так как по месту нахождения и по составу, а вероятно и по способу образования, камфора, борнеол и смоляные кислоты близки к терпентинному маслу и его изомерам, то должно полагать, что многочисленные видоизменения камфоры, борнеола и смоляных кислот соответствуют многим видоизменениям углеродистых водородов состава C^5H^8. Мы имеем право рассматривать камфору и смоляные кислоты как продукты окисления терпентинного масла и его изомеров:

$$C^{10}H^{16} + O = \underset{\text{Камфора}}{C^{10}H^{16}O};$$

$$2(C^{10}H^{16}) + 3O = \underset{\substack{\text{Смоляные}\\ \text{кислоты}}}{C^{20}H^{30}O^2} + H^2O;$$

тем более, что терпентинное масло легко окисляется как при медленном действии воздуха, так и при действии азотной кислоты. При действии окисляющих веществ на камфен Бертело́ получил вещество, весьма сходное с камфорою. Собреро в 1851 г. получил кристаллическое соединение состава $C^{10}H^6O2H^2O$, которое можно рассматривать как гидрат камфоры; это соединение получается на солнечном свете, при действии чистого кислорода на терпентинное масло, налитое тонким слоем над водою. При действии азотной кислоты на терпентинное масло происходят, кроме щавелевой кислоты

и мало исследованных кристаллических кислот (содержащих обыкновенно углерода менее 10 паев), многие смолистые вещества. Терпентинное масло, оставаясь на воздухе, более или менее окисляется, образуя смолы. Потому-то, вновь перегоняя долго стоявшее масло, всегда почти получают смолистый остаток.

Заметим здесь, что терпентинное масло имеет весьма замечательное свойство содействовать окислению многих веществ, что зависит, по мнению одних, от того, что оно превращает кислород в озон, а по мнению других, что оно образует с кислородом особое весьма непрочное соединение. Так, например, индиго, смоченное терпентинным маслом, окисляется, оставаясь на воздухе. При этом 1 часть терпентинного масла в каждый момент содержит не более 0.001 кислорода. Переменяя окисленное индиго, можно изменить 4 части индиго одной частью терпентинного масла.

Таким образом терпентинное масло и его изомеры составляют простейший член обширного ряда соединений, находящихся в природе и получающихся искусственно. К этому ряду относятся: терпентинное масло и его непосредственные производные, камфора, камфоль или камфорный спирт, камфолевая, камфорная и смоляные кислоты. Почти все эти соединения известны во многих видоизменениях.

Многие эфирные масла, вероятно, тесно связаны с этим же рядом. Для примера укажем на то, что из камфоры можно получить цимен $C^{10}H^{14}$, находящийся в куминовом масле, где находится также и куминовой алдегид $C^{10}H^{12}O$.[1]

К тому же ряду, судя по составу и некоторым свойствам, принадлежат, по всей вероятности, *каучук* и *гутта-перча*. Каучук извлекается из молочного сока, вытекающего из надрезов многих тропических растений, особенно из семейства молочайных и смоковниц. Его привозят в Европу из Явы, Бразилии, Гвианы и пр., извлекая из сока Ficus elastica, Siphonia elastica и др. Сок собирают в глиняные сосуды, где он высыхает и, густея мало-по-малу, наконец превращается в желтоватую массу. Очищенный каучук представляет просвечивающую белую массу (удельный вес около 0.92), которая при 0° и ниже становится хрупкою, а при нагревании несколько выше обыкновенной температуры приобретает ту вязкость

[1] В примечании к стр. 237—238 исчислены многие кислородные соединения, заключающие C^{10}, которые вероятно возможно будет произвести из терпентинного масла или камфоры непрямым окислением (выделяя H^{2n}) и чрез действие водорода в момент его выделения (т. е. прибавляя водород к $C^{10}H^{16}O$).

и тягучесть, которые делают каучук столь драгоценным для весьма многих применений. При нагревании чистый каучук мякнет, становится липким, около 200° плавится, буреет, а при высшей температуре дает продукты сухой перегонки. Действие холода и жара делает обыкновенный каучук мало пригодным во многих случаях. Микроскопические исследования доказали, что вся масса каучука проникнута мелкими порами, в которые более или менее легко проникают многие жидкости. Известно, что в воде каучук бухнет, прибывает в весе и теряет многие из своих свойств. Это изменение еще легче происходит в парах воды, что зависит от проникновения воды в поры каучука. Обыкновенная резина есть обработанный каучук.

Каучук нерастворим ни в воде, ни в спирте. Терпентинное и легкое каменноугольное масло, сернистый углерод, а особенно смесь его со спиртом, растворяют весь или бóльшую часть каучука. Действием различных растворяющих веществ извлекли из каучука многие мало исследованные вещества. Известно только, что эти вещества суть углеродистые водороды, что одни из них по составу близки к терпентинному маслу, а другие к маслородному газу. При действии расплавленной (при 140°—160°) или растворенной серы, каучук изменяется в свойствах, поглощая серу. Химическое ли соединение происходит здесь или только сера проникает в поры каучука, — нельзя сказать достоверно. Такой каучук называется вулканизированным. Если действие серы не было очень продолжительно, то чрез вулканизацию каучук приобретает свойства: не делаться хрупким на холоде, быть тягучим при обыкновенной температуре, не изменяться в воде и не мякнуть при незначительном нагревании. Оттого-то вулканизированный каучук и вытесняет в практике чистый каучук.

Гутта-перча имеет подобное же происхождение и подобный же состав, как каучук. Ее получают из сока деревьев Isonandra percha, Sapota Muelleri и др., растущих в Ост-Индии и на соседних островах. При обыкновенной температуре она тверда, при нагревании мякнет и тогда легко принимает все формы. Она не имеет той упругости, как каучук, а потому употребление ее более ограничено. По исследованию Пайена, Удемана и Баумгауэра гутта-перча содержит углеродистый водород, изомерный терпентинному маслу, и продукты его окисления, которым приписывают состав $C^{20}H^{32}$ и $C^{10}H^{16}O$. Последние, вероятно, происходят только от действия воздуха и содержатся в незначительном количестве. Эти примеси удаляются эфиром, который не растворяет углеродистый водород. Он вполне растворяется в сернистом углероде, плавится около 150°,

а при 180° начинает образовывать маслянистые продукты сухой перегонки. Соляная кислота поглощается этим углеродистым водородом, и чрез то образуется вещество, растворимое в эфире.

Оканчивая статью об углеродистых водородах, изомерных терпентинному маслу, считаю необходимым заметить, что при сухой перегонке гутта-перчи получается, между прочим, углеродистый водород, кипящий при 37°—38°, имеющий при 20° удельный вес 0.682 и плотность пара 2 4, как недавно показал г. Виллиамс. Этот углеродистый водород изомерен с терпентинным маслом, и его двуобъемная формула есть C^5H^8. Его назвали *изопреном*. При сухой перегонке каучука образуется *каучин* $C^{10}H^{16}$. Виллиамс, исследуя этот углеродистый водород, замечает, что он при обработке бромом и натрием переходит в цимен, $C^{10}H^{14}$, и показывает, что само терпентинное масло способно к подобному же превращению.

Итак из углеродистых водородов, аналогических этилену, мы описали C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2} и C^nH^{2n-4}. Представителем последнего порядка должно считать терпентинное масло. Из ароматического ряда неизвестны углеродистые водороды, аналогические этилену. Они должны получаться чрез отнятие элементов воды от ароматических спиртов и фенолов, а потому должны иметь состав C^nH^{2n-8}; например, C^6H^4, C^7H^6, $C^{10}H^{12}$ и т. д.

Известные ароматические углеводороды должно считать более сходными с болотным газом и его гомологами, хотя они и отличаются от этих последних тем, что далеко не достигли предела, а болотный газ есть представитель таких, которые достигли предела.

§ 80. Углеродистые водороды ароматического ряда соответствуют составу C^nH^{2n-6}. Действительно, спирты ароматического ряда суть $C^nH^{2n-6}O$; следовательно водородистые соединения спиртовых радикалов суть C^nH^{2n-6}. Так как формуле $C^nH^{2n-6}O$ соответствуют, кроме истинных спиртов, еще фенолы (фенол и его гомологи; § 67), то должно ожидать двух рядов углеродистых водородов состава C^nH^{2n-6}: одни должны отвечать спиртам, например бензойному, другие фенолам. В настоящее время можно несомненно полагать, что бензин C^6H^6 соответствует фенолу, а бензоен C^7H^8 бензойному спирту, а не крезолу. Доказательством этого можно привести следующее: бензин, как все члены ароматического ряда, легко нитрируется, при действии дымящей азотной кислоты получается нитробензин $C^6H^5(NO^2)$. По способу

Зинина (§ 6) он превращается в анилин или фенамин C^6H^7N, этот же последний по общему способу (§ 33) от действия азотистой кислоты дает фенол C^6H^6O. Бензоен при подобной обработке дает C^7H^6O, но это есть не крезол, гомолог фенола, а бензойный спирт; притом хлоробензоен легко превращается в бензойный спирт (§ 66), а потому его и должно считать продуктом раскисления бензойного спирта, а не крезола. Итак весьма вероятно, что будет получен со временем такой углеродистый водород C^7H^8, который будет относиться к крезолу, как бензин к фенолу. В настоящее время известны уже несколько изомерных углеродистых водородов[1] этого порядка, но они еще мало исследованы. Весьма вероятно, что одни из них принадлежат спиртам, а другие фенолам. Так как по физическим свойствам ароматические спирты весьма близки к фенолам (§§ 66 и 67), то без сомнения и оба изомерные углеродистые водороды этого порядка должны быть близки между собою по физическим свойствам. Потому-то физические свойства, в этом случае, не могут решить вопроса о гомологии.

Между общими свойствами углеродистых водородов этого порядка должно заметить, что хотя сами они не окисляются, но их сульфокислоты легко окисляются, образуя кислоты ароматического порядка. Так из бензоена получается бензойная, из бензина C^6H^6 кислота $C^6H^4O^2$, и т. д., т. е. окисление в этом случае происходит без выделения углерода.

Бензин, или *бензол*, или водородистый фенил, или бензон C^6H^6 получается из бензойной кислоты тем общим путем, каким получается болотный газ и его гомологи из жирных кислот. Этот способ, указанный Мичерлихом, показывает, что бензин относится к бензойной кислоте = болотный газ к уксусной кислоте, т. е. дает полное право считать бензин аналогом болотного газа. Для получения бензина пропускают пары бензойной кислоты чрез накаленную известь или чрез накаленную трубку с кусками железа или перегоняют смесь 1 части бензойной кислоты с 3 частями негашеной извести. Полученный продукт должно обмыть раствором едкого кали, чтобы удалить

[1] Цимен $C^{10}H^{14}$, полученный из каменноугольного масла, по мнению некоторых, не тождествен с цименом, полученным из камфоры $C^{10}H^{16}O$. При перегонке легкого каменноугольного масла Чорч получил, кроме бензина C^6H^6, изомерный ему *парабензин* C^6H^6, кипящий при 97°. Исследуя каменноугольное масло, я получил большую порцию жидкости, кипевшей сперва от 95° до 98°, но при многократно повторенной перегонке оказалось, что она содержит только смесь бензина и бензоена, а потому я сомневаюсь в существовании парабензина.

бензойную кислоту, перегнать и высушить, чтобы получить чистый бензин. Образование его из бензойной кислоты (а также и из многих других производных бензойного ряда) очень просто

$$C^7H^6O^2 = CO^2 + C^6H^6.$$

Тот же самый бензин находится в продуктах сухой перегонки разных сортов каменного угля. Эта перегонка, как известно, производится в большом виде для приготовления светильного газа. Такую же перегонку производят в большом виде для получения жидких летучих (фотоген, соларовое и парафиновое масла, минеральное масло и т. п. продукты, употребляемые для ламп и для смазки машин) и твердых (парафин) углеродистых водородов, употребляемых для освещения и для получения смол, креозота и т. п. Для этого употребляют преимущественно бурые и смолистые каменные угли, минеральные смолы (асфальт, нефтегиль и т. п.), смолистые сланцы, торф, дерево и т. п. При сухой перегонке, т. е. при накаливании этих веществ без доступа воздуха, происходит ряд продуктов: a) в приборе, употребляемом для перегонки, остаются уголь (кокс) и нелетучие минеральные вещества. b) В приемниках собираются маслянистые и смолистые, в воде нерастворимые вещества, содержащие смесь углеродистых водородов, фенола и его аналогов, бензина и его гомологов, парафина, нафталина, многих летучих щелочей и т. п. c) Там же собирается водянистый слой, содержащий аммиачные соли, уксусную кислоту и древесный спирт (если взяты вещества, богатые водородом и кислородом, как дерево и т. п.), ацетон и многие другие вещества, растворимые в воде, содержащей уже известные примеси, например древесный спирт. d) Кроме того при сухой перегонке всех вышеупомянутых веществ происходят газы и именно: смесь водорода, болотного газа CH^4, этилена C^2H^4, пропилена C^3H^6, сернистого и углекислого газов, сернистого водорода, аммиака и т. п. При перегонке маслянистого и смолистого слоев получается прежде всего смесь жидких маслянистых веществ, нерастворимых в воде и плавающих над нею. Эту-то часть продуктов сухой перегонки каменного угля (промытую водою, щелочью и серною кислотою для удаления примесей) и называют *легким каменноугольным маслом*;[1] она-то и содержит бензин и его гомологи, если

[1] Легкое масло от сухой перегонки торфа, некоторых смолистых шиферов и т. п., отделенное от примеси более летучих углеродистых водородов, называют фотогеном, минеральным маслом и т. п. и употребляют для

материалом для сухой перегонки был обыкновенный каменный уголь. Извлечение бензина очень просто: при новой перегонке легкого каменноугольного масла собирают ту часть, которая перегоняется от 80° до 90°, и потом ее охлаждают ниже 0°, при этом бензин кристаллизуется, а его гомологи остаются жидкими. Массу прожимают на холоду, вновь перегоняют, и таким образом получают уже чистый продукт, имеющий постоянную температуру кипения при 81°. Уже из того, что в обоих вышеописанных способах бензин образуется при сухой перегонке, можно заключить, что это есть одно из прочных и простых органических веществ. Это следует, между прочим, особенно из того, что при действии сильного жара на многие органические продукты происходит бензин. Так, например, образование его заметил Бертело при пропускании паров этилового спирта и уксусной кислоты чрез накаленную докрасна трубку, наполненную пористыми камнями. При всех описанных способах получения бензина температура не должна быть слишком велика, потому что сам бензин (в виде паров) при действии большого жара разлагается, образуя газообразные углеродистые водороды и отлагая уголь. Бензин есть весьма подвижная жидкость, с эфирносмолистым запахом, очень мало растворим в воде, смешивается со спиртом, эфиром, маслами, растворяет углеродистые водороды и смолы, горит ярким пламенем, кипит около 81°, застывший плавится при 5°.4, удельный вес его при $14° = 0.885$.

Бензин, при всех условиях, какие употребляли для этого, не подвергается прямому окислению без распадения, как и болотный газ, ему аналогический. Бензин на солнце поглощает хлор, образуя $C^6H^6Cl^6$.[1] Это кристаллическое соединение при действии спиртового раствора едкого кали распадается,

---

сожигания в лампах. Нефть имеет подобное же происхождение. Чем ниже температура сухой перегонки, тем богаче водородом образующиеся жидкие углеродистые водороды.

[1] В этой реакции, мне кажется, заключается истинное отличие бензина от CH^4. Болотный газ достиг предела, свойственного соединениям углерода. Бензин и все углеродистые водороды, содержащие менее водорода, чем C^nH^{2n+2}, стремятся подойти к этому, повидимому окончательному типу углеродистых соединений. Так этилен и его гомологи C^nH^{2n}, стремясь подойти к типу C^nH^{2n+2}, поглощают и Br^2, и HBr, и т. п. Оттого-то все углеродистые водороды, заключающие меньше водорода, чем C^nH^{2n+2}, способны прямо соединяться с галоидами или галоидными кислотами, и т. п. Например нафталин дает $C^{10}H^8Cl^6$, терпентинное масло образует $C^{10}H^{16}H^2Cl^2$ и т. д. Этил и его гомологи не соединяются с J^2, а алил C^6H^{10} соединяется, образуя $C^6H^{10}J^4$, причем и достигает предела C^nX^{2n+2}.

выделяя 3HCl и образуя $C^6H^3Cl^3$. Это распадение подобно тем, которые мы видели при арсенметиловых и станнэтиловых соединениях, например AsX^3Cl^2 распадается, образуя AsX^2Cl и XCl. При действии брома происходит подобная же реакция. Но при действии паров брома на кипящий бензин получается бромобензин C^6H^5Br (кипит при 150°), двубромобензин $C^6H^4Br^2$ (кипит при 219°, плавится при 89°).

Пропуская мало-по-малу хлор в кипящий бензин, получают смесь соединений, более и более приближающихся к пределу, а именно смесь C^6H^5Cl, $C^6H^4Cl^2$ и $C^6H^3Cl^3$; если же прибавить иоду и пропускать хлор, то образуется смесь продуктов замещения C^6H^5Cl, $C^6H^4Cl^2$ и $C^6H^3Cl^3$. Судя по формуле этих производных бензина, должно думать, что они соответствуют разным ароматическим спиртам. Например C^6H^5Cl имеет состав фенолового хлорангидрида, ибо фенол есть $C^6H^5(HO)$, $C^6H^4Cl^2$ в этом отношении соответствует двуатомному спирту $C^6H^4(HO)^2$ и $C^6H^3Cl^3$ — шестиатомному спирту $C^6H^6(HO)^6$, т. е. веществу, подобному глюкозе. Эти теоретические заключения отчасти уже оправданы фактами, но они до сих пор еще мало исследованы, особенно потому, что вышеназванные соединения бензина обыкновенно смешаны друг с другом.

Бензин легко подвергается нитрозамещениям. При смешении и слабом подогревании бензина с дымящейся азотною кислотою получается однородная жидкость, которая при разбавлении водою выделяет тяжелую желтоватую жидкость приятного запаха, напоминающего масло горьких миндалей, это есть *нитробензин* $C^6H^5(NO^2)$, открытый Мичерлихом. Он кипит при 213°, при охлаждении кристаллизуется, в воде нерастворим; его употребляют в технике в настоящее время в большом количестве, не только для того, чтобы придать запах мылу, помаде и т. п., но особенно для приготовления анилина и красок, которые из него получаются. Обыкновенно для этого берут нечистый бензин, содержащий примесь высших гомологов бензина, и потому продажный нитробензин (Essence de mirbane) дает очень мало чистого нитробензина, а иногда и вовсе не содержит его, а состоит из смеси нитробензоена и т. п. Об употреблении нитробензина для приготовления анилина будет говорено в §§ 88 и 92. При дальнейшем действии кипящей азотной кислоты на нитробензин или при действии смеси серной и дымящей азотной кислот на бензин получается кристаллический *двунитробензин* $C^6N^4(NO^2)^2$.

Крепкая серная кислота растворяет бензин, образуя при нагревании *сульфобензиновую кислоту* $C^6H^6SO^3 = C^6H^6 +$

$H^2SO^4 - H^2O$, которая по составу = бензину + SO^3, а потому (§ 27) есть очень постоянная, одноосновная кислота, образующая растворимую баритовую соль. Соли ее при действии хлорокиси фосфора дают хлорангидрид $C^6H^5SO^2Cl$, который оказывает все реакции хлорангидридов одноосновных кислот. Сульфобензиновая кислота получается также при действии серного ангидрида и дымящейся серной кислоты на бензин. При этом сверх ее получается нерастворимое в воде, растворимое в эфире, летучее кристаллическое вещество, называемое *сульфобензидом* и имеющее состав $C^{12}H^{10}SO^2$. Сравнивая состав его с составом хлорангидрида сульфобензиновой кислоты, видим, что сульфобензид равен $C^6H^5SO^2Cl$, в котором хлор замещен остатком бензина или фенола $= C^6H^5SO^2(C^6H^5)$, т. е. это есть кетон сульфобензиновой кислоты. Образования его есть:

$$2C^6H^6 + SO^3 = C^{12}H^{10}SO^2 + H^2O.$$

К сульфопроизводным бензина весьма близко стоит *двусульфобензиновая кислота* $C^6H^6S^2O^6$, которая по общему способу получается из сульфобензойной кислоты (§ 27). Сульфобензойная кислота при действии серного ангидрида выделяет CO^2 и дает двусульфобензиновую кислоту:

$$C^7H^6SO^5 + SO^3 = C^6H^6S^2O^6 + CO^2;$$

подобно тому, как сульфоуксусная кислота образует двусульфометолевую кислоту. Итак к бензину относятся следующие сульфосоединения:

$C^6H^6SO^3$ одноосновная кислота = бензин + SO^3;
$C^{12}H^{10}SO^2$ безразличное тело = 2 бензина + SO^3 — H^2O;
$C^6H^6S^2O^6$ двуосновная кислота = бензин + $2SO^3$.

Так как CO^2, как мы уже много раз говорили, может образовать соединения, подобные сульфосоединениям, то, судя по предыдущим, должно ожидать:

$C^7H^6O^2$ одноосновная кислота = бензин + CO^2,
$C^{13}H^{10}O$ безразличное тело = 2 бензина + CO^2 — H^2O;
$C^8H^6O^4$ двуосновная кислота = бензин + $2CO^2$.

Это предположение совершенно справедливо, ибо первое тело есть бензойная кислота, второе бензофенон (§ 32), а третье нафталиновая кислота (§ 48). Так как бензин ана-

логичен болотному газу, то от последнего должно ожидать следующих производных соединений:

CH^4SO^3 и $C^2H^4O^2$ одноосновные кислоты;
$C^2H^6SO^2$ и C^3H^6O безразличные тела;
$CH^4S^2O^6$ и $C^3H^4O^4$ двуосновные кислоты.

CH^4SO^3 (гомолог исетионовой кислоты) и $C^2H^6SO^2$ неизвестны, тогда как $C^2H^4O^2$ есть уксусная кислота, C^3H^6O — ацетон, $CH^4S^2O^6$ — двусульфометолевая кислота и $C^3H^4O^4$ — малоновая кислота.

Гомолог, непосредственно следующий за бензином, есть *бензоен*, или *толуен* C^7H^8. Он извлечен из легкого каменноугольного масла (в продажном каменноугольном масле обыкновенно очень много бензоена), из летучих углеродистых водородов, получающихся при сухой перегонке смол, и толуанского бальзама.[1] Тот же углеродистый водород получен по общему способу из толуиновой кислоты $C^8H^8O^2 — CO^2 = C^7H^8$. Бензоен есть ароматическая жидкость, кипящая около 110°, удельный вес при $0° = 0.870$, при $14° = 0.8573$, нерастворим в воде, но смешивается со спиртом, эфиром и т. п., при охлаждении не кристаллизуется. От действия хлора, азотной кислоты и серного ангидрида бензоен дает продукты, сходные с бензиновыми. При действии хлора на кипящий бензоен получили C^7H^7Cl (кипит при 175°) и $C^7H^6Cl^2$. Первый тождествен с хлорангидридом бензойного спирта (§ 66), а второй — с хлоробензолом (§ 32), а потому из бензоена легко получатся:

бензоен	C^7H^8	образует C^7H^7Cl и
бензойный спирт	C^7H^8O	или $C^7H^7(HO)$, который дает
бензойный альдегид	C^7H^6O,	он образует C^7H^5OCl и
бензойную кислоту	$C^7H^6O^2$,	он образует $C^7H^5ClO^2$ и
салициловую кислоту	$C^7H^6O^3$,	он образует $C^7H^4J^2O^3$ и
орешковую кислоту	$C^7H^6O^5$	и т. д.,

по способам, уже описанным в предыдущих главах. Сверх того хлоробензоен C^7H^7Cl при действии KCN дает нитрил C^8H^7N толуиновой кислоты, который можно превратить в альфатолуиновую кислоту $C^8H^8O^2$, а она может служить для получения: альдегида C^8H^8O, спирта $C^8H^{10}O$, углеводорода C^8H^{10} и т. д.

Следующие гомологи порядка C^nH^{2n-6} суть:

[1] В сухом виде это есть буроватая полупрозрачная масса, получаемая от деревьев Myrospermum toluiferum. Его привозят из Колумбии.

Ксилен C^8H^{10} находится в легком каменноугольном масле и вместе с толуеном выделяется при разбавлении водою неочищенного древесного спирта.

Кумен, или кумолен, C^9H^{12} получается вместе с ксиленом, а также при перегонке куминовой кислоты $C^{10}H^{12}O^2$ с избытком едкого барита.[1]

Цимен $C^{10}H^{14}$ находится в куминовом масле (§ 31) и получается при накаливании фосфорного ангидрида с камфорою.

Все эти углеродистые водороды суть жидкости, по реакциям и свойствам гомологичные бензину и бензоену. Так, например, при действии дымящейся азотной кислоты все они дают нитро- и двунитропродукты.

	Температура кипения углеродистых водородов	Удельный вес при 14°	Температура кипения нитропродукта
бензин . . .	81°	0.885	213°
бензоен . .	110°	0.857	225°
ксилен . .	123°	0.831	238°
кумен . . .	151°	—	—
цимен . . .	175°	0.863	—

§ 81. Соответственно коричному порядку кислот $C^nH^{2n-10}O^2$ и спиртов $C^nH^{2n-8}O$ должны существовать углеродистые водороды C^nH^{2n-8}. Представителем их можно считать *стиролен* или *циннамен* C^8H^8, получающийся из коричной кислоты по общему способу получения, т. е. при накаливании ее с избытком щелочи, $C^9H^8O^2 - CO^2 = C^8H^8$. Это есть бесцветная жидкость, кипящая при 149°, по свойствам и реакциям весьма сходная с углеродистыми водородами предыдущего порядка, как коричная кислота сходна с ароматическими кислотами. Подобно тому, как при окислении коричной кислоты часто образуются продукты бензойного ряда, так точно и при окислении стиролена происходит бензойная и нитробензойная кислоты.

---

[1] Из ацетона (§ 24) получается мезитилен C^9H^{12} — изомерный кумену, а из форона (§ 24) происходит кумен, кипящий при 150°—160°. Различие обоих вероятно очень незначительно, потому что они дают совершенно одинаковые реакции; может быть, что один из них относится к фенолам, другой к спиртам. Известен еще продукт, изомерный кумену, полученный Фелькелем из древесного дегтя. Шванерт, нагревая камфору с крепкою серною кислотою 6 часов при 100°, получил камфрен $C^9H^{14}O$ (кипит при 240°), который с P^2O^5 дает C^9H^{12}, кипящий при 172°, удельный вес 0.863 (13°).

В смолисто-маслянистых продуктах сухой перегонки каменного угля, кроме жидких углеродистых водородов, нашли еще твердый кристаллический — *нафталин* $C^{10}H^8$, который иногда кристаллизуется в трубках, чрез которые проходят продукты сухой перегонки. Мы не знаем до сих пор ни спиртов $C^nH^{2n-12}O$, ни кислот $C^nH^{2n-14}O^2$, соответствующих тому ряду, представителем которого служит нафталин C^nH^{2n-12}. Сам же нафталин, почти всякий раз, когда чрез окисление его хотят получить кислоту, выделяет часть углерода (образуя, например, фталевую кислоту $C^8H^6O^4$). Хлоронафталин $C^{10}H^7Cl$ вступает только в немногие реакции и не дает соответствующего гидрата (спирта) $C^{10}H^7(HO)$. Во многих обстоятельствах продукты замещения в нафталине вновь дают нафталин, так что его должно считать одним из весьма прочных продуктов органической химии. Доказательством этому служит и то, что нафталин получается весьма часто при действии сильного жара на многие органические вещества.

Нафталин кристаллизуется белыми, блестящими пластинками, имеет ароматно-дегтярный запах, в воде почти нерастворим, но в спирте и эфире легко растворяется. Даже при обыкновенной температуре нафталин, как камфора, улетучивается, а с парами воды улетучивается весьма легко, чем и можно пользоваться для отделения его от сходных с ним. При 79° он плавится, а при 220° кипит.

При действии хлора на нафталин получается ряд продуктов, обширное исследование которых сделано было Лораном. Известны хлоропродукты от $C^{10}H^7Cl$ до $C^{10}Cl^8$, потом соединения с хлором $C^{10}H^8Cl^2$, $C^{10}H^8Cl^4$ и их продукты металепсии, нитронафталин $C^{10}H^7(NO^2)$, двунитро- $C^{10}H^6(NO^2)^2$, тринитронафталин $C^{10}H^5(NO^2)^3$ и их продукты металепсии.[1] При действии окисляющих веществ на хлоронафталины получены кислоты $C^{10}H^6O^2$ и $C^{10}H^6O^3$, в которых весь или часть водорода замещен хлором. Из всего этого видно, что, повидимому, крайний предел, к которому подходят нафталиновые соединения, это $C^{10}X^{12} = C^nX^{2n-8}$. При действии серной кислоты и ее ангидрида на нафталин происходят точно такие же продукты, как и из бензина. А именно: одноосновная сульфонафталиновая кислота $C^{10}H^8SO^3$ = нафталин + SO^3; безразличное, непахучее, нерастворимое тело — сульфонафталин $C^{20}H^{14}SO^2$ = 2 нафта-

[1] При действии восстановляющих веществ, по способу Зинина, из нитронафталина получим нафталидам, или нафтиламин $C^{10}H^9N$, из двунитронафталина — нафталибидам $C^{10}H^8N^2$, из $C^{10}H^5(NO^2)^3$ — нафталитридам $C^{10}H^7N^3$. Это суть алкалоиды.

лина + SO^3 — H^2O, наконец (прямо при действии серной кислоты на нафталин) двуосновная дисульфонафталиновая кислота $C^{10}H^8S^2O^6$ = нафталин + $2SO^3$. Продукты металепсии нафталина относятся к серной кислоте, как и сам нафталин Эти данные указывают аналогию нафталина с бензином.

При перегонке каменноугольной смолы, вместе с нафталином обыкновенно получают изомерный (?) ему, но кипящий выше 300° и плавящийся только при 180° — *паранафталин* или *антрацен;* частица его есть, повидимому, $C^{15}H^{12}$. С хлором, азотной кислотой и т. п. антрацен реагирует подобно нафталину.

Из твердых углеродистых водородов, повидимому, весьма распространен *ретен*, открытый Кнаусом в дёгте хвойных деревьев и исследованный Фрицше, который нашел его в хвойных деревьях, торфяниках и бурых каменных углях, вместе с другими углеродистыми водородами. Ретен $C^{18}H^{18}$ изомерен с бензином; легко кристаллизуется, с водою не возгоняется и тем легко отделяется от нафталина; плавится при 25°, парами перегоняется при температуре выше 350°; тяжелее воды, растворим в эфире и бензине, соединяется с пикриновой кислотой. Этим способом он легко открывается, потому что кристаллическое соединение это легко образуется, если охладить смесь горячих растворов пикриновой кислоты и ретена. Судя по тому, что ретен образует с серною кислотою двуосновную двусульфоретеновую кислоту $C^{18}H^{16}R^2S^2O^6$, должно полагать, что он аналогичен с бензином и нафталином.[1]

---

[1] Стильбен (§ 32) $C^{14}H^{12}$ есть, повидимому, представитель порядка C^nH^{2n-16}, промежуточного между порядками C^nH^{2n-12} и C^nH^{2n-18}, представители которых суть нафталин и ретен.

Девятая глава

Дву- и трехатомные спирты и их эфиры. Гликоли, глицерин и жиры

§ 82. Сравнивая главнейшие из описанных реакций спиртов и кислот, можно легко заметить большой параллелизм между ними. Те и другие образуют ангидриды, хлорангидриды, служат для образования сложных эфиров, выделяют водород при действии натрия, раскисляются, хотя не прямым путем и т. д. Так как между кислотами давно уже замечены, кроме одноосновных, дву- и трехосновные, то, судя по указанной аналогии, должно полагать, что существуют и спирты, способные вступать в два сочетания, образовать хлорангидрид с 2 паями хлора и т. п. Изыскания Вурца доказали это, после того как Бертело́ в своих исследованиях над жирами показал, что глицерин относится к обыкновенному спирту, как трехосновные кислоты к одноосновным, чем было ясно доказано существование трехатомных спиртов.

Вопрос об многоатомных спиртах подвинулся вперед и обратил на себя общее внимание, когда Вурц получил двуатомные спирты, а Бертело́ доказал, что многие сахаристые вещества суть спирты с высшею атомностью, способные вступать даже в 6 сочетаний с кислотами и образовать сочетанные соединения, соответствующие сложным эфирам. Как мы уже говорили в § 57, дву- и трехатомные спирты можно рассматривать как окисленные одноатомные спирты, что видно из следующих формул, в которых сравнено образование одно-, дву- и трехатомных спиртов с образованием оксикислот жирного ряда:

Спирты	Одноосновные кислоты	Двуосновные кислоты	Трехосновные кислоты
$C^nH^{2n+1}(HO)$;	$C^nH^{2n-1}O(HO)$;	$C^nH^{2n-4}O^2(HO)^2$;	$C^nH^{2n-7}O^3(HO)^3$;
$C^nH^{2n}(HO)^2$;	$C^nH^{2n-2}O(HO)^2$;	$C^nH^{2n-5}O^2(HO)^3$;	$C^nH^{2n-8}O^3(HO)^4$
$C^nH^{2n-1}(HO)^3$,	$C^nH^{2n-3}O(HO)^3$;	$C^nH^{2n-6}O^2(HO)^4$;	
$C^nH^{2n-2}(HO)^4$;	$C^nH^{2n-4}O(HO)^4$;		

Рассматривая соединения первого вертикального ряда, видим между ними a) одноатомные жирные спирты, например этиловый C^2H^6O; b) двуатомные жирные спирты, или гликоли, например этиленовый гликоль $C^2H^6O^2$; c) трехатомные спирты, например глицерин $C^3H^8O^3$; d) четырехатомные спирты, например эритрит $C^4H^{10}O^4$. Идя далее в этом ряде, мы встретим шестиатомные спирты $C^nH^{2n-4}(HO)^6$, например маннит $C^6H^{14}O^6$. Во втором вертикальном ряде находим одноосновные кислоты: a) одноосновные кислоты жирного ряда, например масляная $C^4H^8O^2$; b) кислоты гликолевого порядка, или оксижирные кислоты, например бутилмолочная кислота $C^4H^8O^3$; c) гомологи глицериновой кислоты $C^3H^6O^4$; d) неизвестны. В третьем столбце находятся кислоты щавелевого порядка, например янтарная $C^4H^6O^4$; кислоты оксищавелевого или яблочного порядка, например яблочная $C^4H^6O^5$, и кислоты, представителем которых должно считать винную кислоту $C^4H^6O^6$. В последнем столбце стоят трехосновные кислоты, например лимонная $C^6H^8O^7$. Идя вниз по столбцу двуосновных кислот, мы встретим порядок $C^nH^{2n-8}O^2(HO)^6$, представителем которого служит слизевая кислота $C^6H^{10}O^8$, и т. д.

Все вышеисчисленные спирты и кислоты достигали предела углеродистых соединений C^nX^{2n+2}, а потому со временем, вероятно, все они могут быть получены из углеродистых водородов C^nH^{2n+2}. Сравнивая соединения одного столбца, мы видим, что низшие равны высшим + кислород, и мы уже знаем многие примеры превращений подобного рода. Сравнивая соединения, написанные в одной строке, видим, что они происходят чрез замещение H^2 кислородом O.

Присоединение кислорода к органическим веществам обыкновенно состоит в превращении водорода H в группу (HO), как мы уже говорили о том несколько раз. Чрез подобные присоединения кислорода близость к пределу не изменяется, например янтарная кислота переходит в яблочную и винную и т. п. Точно таков же переход жирных спиртов $C^nH^{2n-1}(HO)$ в гликоли $C^nH^{2n}(HO)^2$ и глицерины $C^nH^{2n-1}(HO)^3$. Здесь H замещается группою (HO) или H превращается в (HO) и делается сочетательным водородом. Доказательством этому служат многие факты. Яснее всего это видно из опытов Лоренсо. Он превратил глицерин $C^3H^5(HO)^3$ в пропиленовый гликоль $C^3H^6(HO)^2$ и этиленовый гликоль $C^2H^4(HO)^2$ в обыкновенный спирт $C^2H^5(HO)$, именно тем путем, каким из молочной кислоты получена пропионовая (стр. 295), каким из винной кислоты можно получить яблочную и янтарную (327) или

из метилового спирта — болотный газ (стр. 375). Глицерин был превращен в свой первый хлорангидрид $C^3H^5(HO)^2Cl$. В смеси с водою и амальгамою натрия (т. е. при действии водорода в момент отделения) этот хлорангидрид превратился в соответствующий гликоль $C^3H^6(HO)^2$. Точно так же гликолевый хлорангидрид $C^2H^4(HO)Cl$ перешел в обыкновенный спирт. Итак (HO) сперва замещается Cl, а потом H — вот путь непрямого раскисления. Противоположный путь непрямого окисления знаком уже нам из многих примеров.

Таким образом многие соединения могут быть получены друг из друга разнообразными путями окисления и восстановления, что доказала уже практика во многих случаях. Чрез многие метаморфозы предельных соединений могут, как очень понятно, получиться соединения, не достигшие предела, например C^nH^{2n} (этилен), C^nH^{2n-2} (ацетилен), $C^nH^{2n-4}O(HO)^2$ — глиоксалевая кислота и т. п. Они, как должно быть понятно из учения о пределах, должны образовать прямые соединения и приближаться к пределу.

Двуатомные спирты, или *гликоли* жирного ряда имеют общую формулу $C^nH^{2n+2}O^2$. Они отличаются от одноатомных спиртов преимущественно тем, что вступают в два сочетания с кислотою. Так, например, они образуют два хлорангидрида:

$$1)\ C^nH^{2n+1}OCl = C^nH^{2n+2}O^2 + HCl - H^2O;$$
$$2)\ C^nH^{2n}Cl^2 = C^nH^{2n+2}O^2 + 2HCl - 2H^2O.$$

Эти последние хлорангидриды *тождественны* с хлористыми соединениями этилена и его гомологов $C^nH^{2n}Cl^2$.[1] А как этилен и его гомологи легко получаются из одноатомных спиртов жирного порядка, то, значит, из них можно легко получить и хлорангидриды гликолей, а эти последние, по общим способам, легко уже превратить в самые гликоли. Судя по тому, что гликоли вступают в два сочетания и последовательно выделяют два пая водорода при действии натрия

$$C^nH^{2n+1}NaO^2 \text{ и } C^nH^{2n}Na^2O^2,$$

[1] Они не тождественны с изомерными им (стр. 194) продуктами действия пятихлористого фосфора на альдегиды и кетоны, также и с хлорангидридами спиртов (стр. 381 и 455). Замечательно, что продукт действия при 170° брома на бромистый этил C^2H^4Br, Br, хотя не тождествен с бромистым этиленом (кипит при 110°—112°, удельный вес 2.135) (§ 78), но с солями серебра дает гликолевые эфиры, как показал Каванту, что показывает возможность изомерного превращения этих продуктов.

должно заключить, что они содержат два пая сочетательного водорода. А из того, что их второй хлорангидрид заключает два пая хлора и остаток C^nH^{2n}, можно видеть, что гликоли суть тела двуатомные, оттого-то их типическая формула есть

$$\left.\begin{matrix} C^nH^{2n} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2;$$

их называют двуатомными спиртами.

Сходство гликолей с одноатомными спиртами состоит не только в том, что они при окислении дают кислоты, но по преимуществу в способности их образовать соединения, по всем реакциям сходные со сложными эфирами. Чтобы дать более реальное понятие о гликолях и их эфирах, опишем наиболее изученный этиленовый гликоль.

Этиленовый гликоль $C^2H^6O^2$ был первым из полученных гликолей. Он открыт Вурцем в 1856 г. В первый раз он был получен из иодистого этилена, действуя им на уксусное серебро:

$$C^2H^4J^2 + 2C^2H^3AgO^2 = 2AgJ + \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ (C^2H^3O)^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

При этом получается второе сочетание уксусной кислоты с гликолем или двууксусный гликоль $C^2H^4(C^2H^3O)^2O^2$. Этот последний при действии щелочей разлагается, как все сложные эфиры, образуя уксусную соль и гликоль:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ (C^2H^3O)^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ R \end{matrix}\right\} O.$$

Самый простой способ получения гликоля, данный Аткинсоном и потом несколько измененный Вурцем и Лоренсо, основан на том, что бромистый этилен реагирует на спиртовый раствор уксусного калия, образуя гликоль, уксусный эфир его[1] и выделяя часть уксусной кислоты свободною:

$$\left.\begin{matrix} 2C^2H^4Br^2 \\ 4C^2H^3KO^2 \\ 2H^2O \end{matrix}\right\} \text{ вероятно образуют } \begin{cases} \text{гликоль } C^2H^6O^2, \\ \text{уксусный гликоль } C^2H^4(C^2H^3O)^2O^2, \\ \text{уксусную кислоту } 2C^2H^4O^2, \\ \text{бромистый калий } 4KBr. \end{cases}$$

[1] При этом, если образуется, то весьма немного одноуксусного гликоля, как я заметил, приготовляя гликоль в довольно большой порции.

В большую колбу помещают сухую уксуснокалиевую соль и приливают столько 80%-го спирта, чтобы при нагревании в водяной ванне вся соль растворилась. Потом в колбу мало-по-малу вливают бромистый этилен, шейку колбы сообщают с вертикально поставленным холодильником и колбу нагревают в водяной ванне. Образующиеся пары спирта, охлаждаясь, стекают обратно в колбу. Нагревание продолжают до тех пор, пока взятая проба жидкости не будет мутиться (от выделения неразложившегося $C^2H^4Br^2$) от прибавления воды, что происходит, смотря по количеству взятой смеси, в течение $^1/_2$ — 3 суток. При этом выделяется значительное количество бромистого калия. Когда реакция произошла, спиртовый раствор сливают с осадка (KBr), и осадок промывают крепким спиртом. Весь спиртовой раствор выпаривают сперва в водяной, а потом в масляной ванне, нагретой до 110°, чтобы удалить спирт и часть воды. Остаток отгоняют или прямо разлагают едким баритом.

Прибавление его продолжают до тех пор, пока после нагревания не получится жидкость со слабою щелочною реакциею; при этом едкий барит разлагает уксусный гликоль, образуя уксусный барий и свободный гликоль. Когда разложение кончилось, в жидкость пропускают углекислоту, чтобы насытить избыток едкого барита. Процеженный раствор, содержащий воду, гликоль и уксусный барит, выпаривают и смешивают с безводным спиртом, чтобы осадить уксусную соль, которая препятствует перегонке. Затем спирт отгоняют, вновь прибавляют абсолютного спирта, и это продолжают, пока не перестанет отделение кристаллов уксусного бария, затем остаток перегоняют. Сперва удаляется спирт, вода и водяной раствор гликоля, а начиная от 190° перегоняется и самый гликоль. Водяной раствор гликоля, оставаясь в плоской чашке, испаряет воду. Остаток и ту часть дистиллата, которая кипела выше 190°, смешивают и вновь перегоняют. То, что переходит при 197°—197°5, есть чистый гликоль.

Чистый гликоль есть бесцветная непахучая жидкость. По физическим свойствам гликоль занимает средину между обыкновенным спиртом и глицерином;[1] гликоль не столь вязок и густ, как глицерин, но и не столь подвижен, как спирт. Вкус гликоля — сладковато-жгучий; глицерин имеет ясно сладкий вкус; а этиловый спирт—жгучий вкус. Гликоль растворим в воде и спирте, в эфире же, подобно глицерину, очень мало растворим.

[1] Название гликоля составлено из начала и конца слов глицерин и алкоголь.

Гликоль кипит при 197°—197°5 под давлением 764.5 *мм.* При 0° он имеет удельный вес 1.125.[1] Плотность его пара = 2.164, следовательно формула $C^2H^6O^2$ соответствует 2 объемам пара.

При действии окисляющих веществ (например азотной кислоты и платиновой черни, при накаливании с едким кали) гликоль или вполне окисляется, или переходит в соответствующие кислоты: гликолевую и щавелевую. При действии натрия сперва образуется кристаллическое соединение (первое металлическое производное) $C^2H^5NaO^2$, а потом, при нагревании, аморфное вещество состава $C^2H^4Na^2O^2$.

§ 83. Гликоль, насыщенный хлористым водородом, при нагревании в запаянной трубке образует первый хлорангидрид C^2H^5OCl:

$$C^2H^6O^2 + HCl = C^2H^5OCl + H^2O;$$

т. е. в этом случае, как и во многих других, гликоль реагирует как одноатомный спирт, образуя одно сочетание. Второй хлорангидрид гликоля, или жидкость голландских химиков получается при действии пятихлористого фосфора на гликоль

$$C^2H^6O^2 + 2PCl^5 = C^2H^4Cl^2 + 2POCl^3 + 2HCl.$$

Первый хлорангидрид гликоля есть жидкость, растворимая в воде, кипящая при 128° (= 198° — 70°, как и для многих других хлорангидридов, например уксусного 55° = 117° — 62° и др.). При действии едкого кали этот хлорангидрид распадается следующим образом:

$$C^2H^5OCl + KHO = C^2H^4O + KCl + H^2O.$$

Вещество C^2H^4O, получающееся при этом, не есть альдегид, а изомерная ему *окись этилена* или *гликолевый ангидрид*, т. е. простой эфир гликоля. Альдегид кипит при 21°, а окись этилена при 13°5. При действии пятихлористого фосфора на альдегид получается хлористый хлороэтил C^2H^4ClCl, а окись этилена дает жидкость голландских химиков $C^2H^4Cl^2$. Хотя оба вещества образуют целый ряд изомерных продуктов, но они не тождественны. Те продукты, которые получаются из альдегида, например соединение уксусного ангидрида с альдегидом (стр. 195) не дают гидрата, подобного гликолю. Те же

[1] По моим определениям, удельный вес гликоля при 17°23 = 1.11215, а расширение его происходит по формуле $V^t = 1 + 0.0006266\,t + 0.000001830\,t^2 - 0.00000000466\,t^3$. Потому удельный вес при 0° совершенно согласен с определением, сделанным Вурцем.

продукты, которые образуются из окиси этилена, тесно связаны с гликолем. Сама окись этилена при действии воды превращается в гликоль.[1] Окись этилена относится к гликолю точно так, как янтарный ангидрид к янтарной кислоте:

$$C^4H^6O^4 - H^2O = C^4H^4O^3 \text{ янтарный ангидрид;}$$

$$C^2H^6O^2 - H^2O = C^2H^4O \text{ окись этилена.}$$

Так как гликоль $C^2H^4(HO)^2$ переходит в окись этилена, теряя весь сочетательный водород, то окись этилена имеет рациональную формулу $C^2H^4(O)$, потому что (O) есть остаток водной группы, есть тот кислород, прибавление и убавление которого не изменяет близости к пределу. Потому окись этилена не достигла предела C^nX^{2n+2} и способна соединяться с X^2. И действительно, — окись этилена имеет весьма замечательное свойство — прямо насыщать кислоты и образовать гликолевые эфиры. Так она прямо соединяется[2] с водородом и дает обыкновенный спирт; она также прямо соединяется с хлористым водородом и дает первый хлорангидрид гликоля точно так же, как серный ангидрид SO^3, прямо соединяясь с HCl, дает первый хлорангидрид серной кислоты SO^3HCl. Окись этилена разлагает также некоторые соли, например из хлористого магния выделяет магнезию. При нагревании окиси этилена с Fe^2Cl^3 выделяется окись железа и т. д. Кроме этого ангидрида гликоль образует еще несколько других ангидридов, что согласно с понятием о нем, как об двуатомном соединении. Эти ангидриды имеют состав $(C^2H^4)H^{2n}O^{n+1}$ и называются полиэтиленовыми гликолями, исследование которых сделано преимущественно Лоренсо. Образование *двуэтиленового гликоля* есть

$$C^2H^6O^2 + C^2H^6O^2 - H^2O = (C^2H^4)^2H^2O^3,$$

т. е. оно подобно образованию первого ангидрида серной, молочной, салициловой и т. п. двуатомных кислот. Смесь

---

[1] Хотя между альдегидом и окисью этилена существует ясная разность, но из гликоля при многих обстоятельствах получается и альдегид, например при действии хлористого цинка. Окись этилена во многих свойствах сходна с уксусным альдегидом.

[2] Соединяясь с бромом, окись этилена дает кристаллическое тело $(C^2H^4O)^2Br^2$, которое при обрабатывании ртутью образует $(C^2H^4O)^2$, кипящий при 102°. Это есть, судя по свойствам и составу, гомолог двуоксиметилена (стр. 461).

многих полиэтиленовых гликолей образуется при нагревании окиси этилена с гликолем и при нагревании бромистого этилена (а также и первого бромангидрида) с гликолем:

$$C^2H^6O^2 + (n-1)\,C^2H^4O = (C^2H^4)^n\,H^2O^{n+1}$$

$$(n+1)\,(C^2H^6O^2) + C^2H^4Br^2 = 2C^2H^5OBr +$$
$$+ (C^2H^4)^n\,H^2O^{n+1} + (n-1)\,H^2O.$$

Первая из этих двух реакций состоит в присоединении окиси этилена и идет, конечно, на счет способности ее к прямым присоединениям. Вторая реакция есть замещение.

Так как при образовании полиэтиленовых гликолей остается 2 пая сочетательного водорода, то очевидно, что полиэтиленовые гликоли имеют свойства двуатомных спиртов. При нагревании окиси этилена с уксусным ангидридом Вурц получил не только уксусный гликоль, но и уксусные эфиры полиэтиленовых гликолей. Так как полиэтиленовые гликоли суть спирты, то при окислении они дают кислоты. Так двуэтиленовый гликоль (кипит около 250°) при окислении дает *двугликолевую* $(C^2H^2O)^2\,H^2O^3$ кислоту, а триэтиленовый гликоль (кипит около 290°) *двугликолэтиленовую кислоту* $(C^2H^2O)^2\,(C^2H^4)\,H^2O^4$. Первая кислота имеет состав и некоторые (?) свойства яблочной кислоты, а вторая по составу близка к лимонной кислоте. Полиэтиленовые гликоли суть жидкости; они тем более густы, чем выше их пай. Высший гликоль кипит около на 45° выше, чем низший: так триэтиленовый гликоль $(C^2H^4)^3\,H^2O^4$ кипит при 290°, а двуэтиленовый около 250°. Лоренсо получил также и бромангидриды этих гликолей, заметивши, что при нагревании C^2H^5BrO с гликолем при низших температурах образуются только полиэтиленовые гликоли, а при 130° и выше происходят их бромангидриды $(C^2H^4)^n\,HO^nBr$:

$$(n-1)\,C^2H^6O^2 + C^2H^5OBr = (C^2H^4)^n\,HO^nBr + (n-1)\,H^2O.$$

При действии серной кислоты на гликоль происходит *серногликолевая* кислота:

$$C^2H^6O^2 + H^2SO^4 - H^2O = (C^2H^5O)\,HSO^4 = C^2H^6SO^5.$$

Судя по способу образования, она должна быть одноосновною, что и доказал опыт.

Сложные эфиры гликоля: $C^2H^5RO^2$ и $C^2H^4R^2O^2$, где R есть остаток одноосновной кислоты, получаются при действии

бромистого этилена на соли кислот и при действии хлорангидридов кислот на гликоль. Так, например, получены: *одноуксусный гликоль* $C^2H^5(C^2H^3O)O^2$, кипящий при 182° (?), и *двууксусный гликоль* $C^2H^4(C^2H^3O)^2O^2$, кипящий при 185°. Очевидно, что гликоль может образовать сочетание с двумя одноосновными кислотами сразу. Таково, например, сочетание, получающееся при действии хлористого водорода на раствор гликоля в уксусной кислоте:

$$C^2H^4(C^2H^3O)OCl = C^2H^6O^2 + HCl + C^2H^4O^2 - 2H^2O.$$

Между гликолевыми производными заметим еще *сернистый этилен* C^2H^4S, получающийся при действии бромистого этилена на сернистый калий. Он был известен гораздо ранее открытия гликоля. При действии бромистого этилена на цианистый калий[1] получен цианистый этилен, т. е. нитрил янтарной кислоты (стр. 323).

§ 84. Открытие этиленового гликоля повлекло за собою исследование целого ряда его гомологов. До сих пор получены: *пропиленовый гликоль* $C^3H^8O^2$, *бутиленовый гликоль* $C^4H^{10}O^2$ и *амиленовый гликоль* $C^5H^{12}O^2$. Они получены теми же путями, как этиленовый гликоль из пропилена, бутилена и амилена. Все они суть густые малоподвижные жидкости, растворимые в воде и спирте. Растворимость гликолей в эфире увеличивается по мере увеличивания веса частиц, что, конечно, находится в связи с увеличением содержания углерода. Таким образом амиленовый гликоль смешивается уже во всех пропорциях с эфиром. Удельный вес при 0° пропиленового гликоля = 1.051, бутиленового 1.048 и амиленового 0.987. Температура кипения гомологов этого порядка понижается по мере увеличения веса частиц, как это уже было замечено в § 12.

Низший гомолог ряда жирных гликолей должен иметь состав CH^4O^2. Он неизвестен. Соединение же, полученное Бутлеровым, при действии так называемого иодистого метилена (§ 77), вероятно, более сходно с соединениями, происходящими из алдегидов, например с тем, которое происходит чрез соединение уксусного ангидрида с алдегидом, потому

---

[1] Максвель Симсон нагревал цианистый калий с бромистым этиленом и спиртом, пока не перестал образовываться KBr, процеженную жидкость насыщал CaCl, собирал всплывающий слой нитрила и отгонял от него примеси, нагревая до 140°. При обыкновенной температуре цианистый этилен есть полужидкое вещество, растворим в воде и спирте, мало в эфире. Он не перегоняется, но не разлагается при нагревании до 150°.

что при действии щелочей оно не дает гидрата, который должен бы быть равен метиленовому гликолю. Это уксусное соединение имеет состав $CH^2(C^2H^3O^2)O^2$. Разлагаясь, оно образует двуметиленовую окись (§ 77).

Гликоли других порядков до сих пор еще не получены. Полагали было сперва, что ароматические алдегиды суть окислы, соответствующие ароматическим гликолям, судя по тому, что они при действии пятихлористого фосфора дают соединения, содержащие два пая хлора и подобные вторым ангидридам гликолей. Состав ароматических гликолей должен быть $C^nH^{2n-6}O^2$, например бензойного $C^7H^8O^2$. Ангидриды их должны иметь состав $C^nH^{2n-8}O$, т. е. должны быть изомерны с ароматическими алдегидами, но не тождественны с ними, как ангидриды жирных гликолей не тождественны с жирными алдегидами. Те соединения, которые получили при действии на серебряные соли хлоробензола $C^7H^6Cl^2$ и хлорокумола $C^{10}H^{12}Cl^2$ (производных от алдегидов § 32), соответствуют не гликолевым эфирам, а соединениям алдегидов с ангидридами кислот. Доказательством этому служит как аналогия образования, так и то, что эти соединения, при действии щелочей, выделяют не гликоли, а вновь алдегиды.

Вероятно, многие из известных с давнего времени соединений суть двуатомные спирты. Почти несомненно, что к ним относится, так называемый, *пирокатехин* или *оксифенол* $C^6H^6O^2$. Должно полагать, что он так же относится к фенолу, как этиленовый гликоль к этиловому спирту. Это мнение основывается не только на отношении формул, но и на том факте, что пирокатехин при действии хлористого ацетила образует среднее соединение состава $C^6H^4(C^2H^3O^2)O^2$. Пирокатехин есть кристаллическое (плавится около 112°) летучее (кипит около 242°) вещество, растворимое в воде, спирте и эфире, получающееся при сухой перегонке катеху, хинной кислоты (?), дубильного вещества, извлекаемого из желтого дерева, и др. Важнейшее доказательство справедливости мнения о том, что пирокатехин должно считать оксифенолом, есть то, что он получается при разложении оксисалициловой кислоты $C^7H^6O^4$, точно так, как фенол получается из салициловой кислоты. Оксисалициловая кислота $C^7H^3O(HO)^3$ получается из иодосалициловой кислоты на манер всех оксикислот.

Пирокатехин или оксифенол прямо дает металлические производные, как и сам фенол, хотя и не имеет кислой реакции. Так, например, с раствором уксусного свинца раствор пирокатехина дает осадок состава $C^6H^4Pb^2O^2$. При действии

азотной кислоты на многие вещества, дающие при сухой перегонке пирокатехин, получили так называемую *стифниновую*, или *оксипикриновую* кислоту.[1] Она имеет состав $C^6H^3N^3O^8$ и есть, вероятно, тринитрооксифенол $C^6H^3(NO^2)^3O^2$. Это есть кислота, относящаяся к оксифенолу так, как пикриновая кислота относится к фенолу. Так как тринитрооксифенол есть кислота двуосновная, то существование ее отчасти подтверждает мнение о двуатомности оксифенола. Если это мнение справедливо, то оксифенол должен при действии натрия выделить два пая водорода, с углекислотою образовать двуосновную кислоту $C^8H^6O^6$, его нитрил $C^6H^4 2CN$ должен дать с едким кали фталевую кислоту $C^8H^6O^4$ и т. д.

Весьма вероятно также, что гидрат терпентинного масла $C^{10}H^{16} 2H^2O = C^{10}H^{20}O^2$ есть двуатомный спирт. Что же касается до анисового спирта $C^8H^{10}O^2$, получающегося из анисового альдегида при действии спиртового раствора едкого кали, то его нельзя считать двуатомным спиртом, пока не будет доказана двуатомность кислоты, а в ней, судя по всему, что до сих пор известно, нельзя видеть двуатомного характера.

§ 85. Жирными или маслянистыми веществами называют средние, нелетучие, нерастворимые в воде твердые или жидкие тела, имеющие те общие свойства, которые известны каждому. Под влиянием воды при высокой температуре, щелочных растворов и кислот они способны распадаться. Это распадение называется *обмыливанием*. При обмыливании жиров, как при разложении сложных эфиров, в реакцию входит вода. Из жирного вещества и воды происходят кислоты (в виде солей или мыла — если взята щелочь) и особое сладкое вещество, открытое Шеле в 1779 г., исследованное в 1812 г. Шеврёлем и описанное в его классическом творении „Recherches sur les corps gras". Это вещество названо *глицерином*. Состав его есть $C^3H^8O^3$. Уже Шеврёль высказал мнение о том, что жиры суть сложные эфиры глицерина. Развитие и доказательство этого мнения дано в 1854 г. синтетическими исследованиями Бертело, который показал, что жиры могут быть получены при нагревании глицерина с кислотами. При этом он нашел, что глицерин (одна его частица) способен образовать три эфира или три жирных вещества с кислотою, сочетаясь то с одним ее паем, то с двумя, то с тремя и выделяя 1, 2, 3 пая воды.

[1] Она легко получается из ассафетиды при действии азотной кислоты. Ассафетида есть засохший смолистый сок, вытекающий из надрезов, производимых на корнях и нижних частях ствола одного из зонтичных растений (Ferula Assafoetida). Он имеет весьма неприятный запах, зависящий от присутствия сернистых соединений.

Этим было установлено понятие об многоатомных спиртах, первым представителем которых был глицерин — трехатомный спирт. Простейшим доказательством этой природы глицерина может служить превращение *изотрибромидрина* $C^3H^5Br^3$ в глицерин, совершенно сходное с превращением бромистого этила в спирт и бромистого этилена в гликоль. Изотрибромидрин $C^3H^5Br^3$ превращается в глицерин, $C^3H^5(HO)^3$, как бромангидриды превращаются в соответствующие спирты.

Глицерин $C^3H^8O^3$ обыкновенно извлекают из жиров обмыливанием щелочами, причем глицерин остается в виде водяного раствора. Для приготовления чистого глицерина обмыливание производят окисью свинца, потому что ее легко потом удалить, пропуская сернистый водород. В настоящее время обыкновенно употребляют глицерин, получающийся как побочный продукт при обработке жиров для приготовления мыла и стеарина. При обмыливании жиров известью получаются нерастворимые известковые соли жирных кислот и нечистый раствор глицерина. Его выпаривают до густоты сиропа, обрабатывают крепким спиртом, оставляют отстояться, и потом сливают спиртовой раствор глицерина. Такой раствор выпаривают, обесцвечивают животным углем, промывают эфиром (для удаления жиров) и сгущают сперва на огне, а потом под колоколом воздушного насоса. Этим путем получается всегда буроватый глицерин, который трудно окончательно очистить, потому что он при перегонке разлагается, что зависит, вероятно, от примеси. Наиболее чистый глицерин получается (на английских заводах) при разложении жирных веществ перегретым водяным паром. Водяной пар, нагретый до 250°, легко обмыливает жиры, разлагая их на глицерин и кислоту. Перегретые пары воды легко уносят пары глицерина, так что этим путем получается совершенно бесцветный глицерин, который можно перегонять не только в безвоздушном пространстве, но и под обыкновенным давлением. В последнем случае, впрочем, всегда получается не совершенно чистый глицерин, хотя при этом и не происходит акролеина.

Чистый безводный глицерин есть очень мало подвижная, густая, бесцветная, непахучая, сладкая жидкость. От охлаждения он густеет, при нагревании становится более жидким, при 290° (по моим наблюдениям с поправками и в парах) он перегоняется.[1] При 16°6 безводный и чистый глицерин,

[1] Пропиловый спирт C^3H^8O кипит при 96°, пропиленовый гликоль при 138°, обыкновенный глицерин $C^3H^8O^3$ при 290°, следовательно разность на O в первом случае определяет разность в температуре кипения = 92°, а во втором 108°, — т. е. почти одинаковую (вероятно число 188° не поправлено).

по моим наблюдениям, имеет удельный вес 1.262. Растворимый в воде и спирте, глицерин почти нерастворим в эфире.

При действии окисляющих веществ глицерин или распадается, образуя щавелевую, уксусную, муравьиную и др. кислоты, или переходит в глицериновую кислоту (§ 47), которая относится к глицерину, как гликолевая кислота к гликолю.

Глицерин, чрез выделение элементов воды, способен образовать многие продукты, из которых одни суть истинные ангидриды глицерина, а другие относятся к нему, как этилен к спирту. Так, например, при нагревании с фосфорным ангидридом глицерин распадается на воду и акролеин:

$$\underset{\text{Глицерин}}{C^3H^8O^3} = \underset{\text{Акролеин}}{C^3H^4O} + 2H^2O.$$

При этом выделилось больше водорода (4 пая), чем может выделиться при образовании ангидрида; потому что при переходе гидрата в ангидрид выделяется только типический водород, а в глицерине только 3 пая сочетательного водорода. Из глицерина могут образоваться три простейшие ангидрида, подобные трем ангидридам фосфорной кислоты:

$$\begin{aligned} &2 \text{ глицерина} - H^2O = C^6H^{14}O^5; \\ &\text{глицерин} - H^2O = C^3H^6O^2; \text{[1]} \\ &2 \text{ глицерина} - 3H^2O = C^6H^{10}O^3. \end{aligned}$$

Кроме того могут, конечно, произойти и многие другие ангидриды, так как при образовании их участвуют два пая глицерина. Например

$$\underset{\text{Глицерин}}{C^3H^8O^3} + \underset{\substack{\text{Первый}\\ \text{ангидрид}}}{C^6H^{14}O^5} - H^2O = C^9H^{20}O^7 \quad \text{и т. п.}$$

Эти ангидриды можно назвать полиглицериновыми ангидридами, потому что они подобны полиэтиленовым ангидридам. Общая формула всех глицериновых ангидридов есть:

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^5)^n \\ H^m\end{matrix}\right\} O^{\frac{m+3n}{2}}; \quad \text{например} \quad \left.\begin{matrix}(C^3H^5)^2 \\ H^4\end{matrix}\right\} O^5, \quad \left.\begin{matrix}(C^3H^5)^3 \\ H^5\end{matrix}\right\} O^7$$

и т. п.

---

[1] Или, для параллелизма с другими:

$$2 \text{ глицерина} - 2H^2O = C^6H^{12}O^4 = 2C^3H^6O^2.$$

Он изомерен пропионовой кислоте.

Количество сочетательного водорода, заключающегося в этих ангидридах, может быть определено, зная уравнение образования ангидрида. Те ангидриды, которые еще заключают сочетательный водород, очевидно, могут вступать в сочетания, образовать галоидангидриды, эфиры и т. п. Таков, например, ангидрид $(C^3H^5)^2H^4O^5$, полученный Лоренсо при нагревании первого хлорангидрида глицерина $C^3H^7O^2Cl$ с глицерином. В третьем из написанных в начале ангидридов вовсе не заключается сочетательного водорода, потому что он происходит с выделением всего типического водорода. Этот ангидрид $(C^3H^5)^2O^3$ получен при действии едкого кали на иодангидрид, получающийся при действии иодистого водорода на глицерин (в запаянной трубке). Этот иодангидрид имеет состав $C^6H^{11}JO^3$. Он образуется по уравнению:

$$2C^3H^8O^3 + HJ - 3H^2O = C^6H^{11}JO^3.$$

Следовательно, при образовании его одновременно происходит ангидрид $C^6H^{12}O^4 = (C^3H^5)^2H^2O^4$, и он дает иодангидрид. Этот иодангидрид есть желтая, сиропообразная жидкость удельного веса 1.783, растворяющая воду, но в ней нерастворимая. При действии едкого кали этот иодангидрид выделяет иодистый водород и образует летучую жидкость, которая и есть окись глицерина или последний ангидрид глицерина, $(C^3H^5)^2O^3$.

Ангидрид состава $C^3H^6O^2$ до сих пор не получен, но Ребуль исследовал многие производные этого ангидрида и назвал его глюсидом. Они получаются при действии едкого кали на второй хлорангидрид глицерина $C^3H^6OCl^2$. Этот хлорангидрид глицерина получается при нагревании до 100° смеси глицерина с уксусною кислотой, насыщенной хлористым водородом. $C^3H^6OCl^2$ перегоняется при 178°. При действии едкого кали он распадается на хлористый водород и соединение состава C^3H^5OCl.[1] Это есть хлорангидрид глюсида, образующий подвижную жидкость сладковато-жгучего вкуса, кипящую при 118°. Доказательством тому, что это соединение есть непосредственное производное глицерина, служат многие факты: при действии дымящейся соляной кислоты C^3H^5OCl вновь дает второй хлорангидрид глицерина; при действии уксусной кислоты C^3H^5OCl с нею соединяется, образуя соединение

[1] Оно изомерно с однохлорацетоном, с соединением хлористого водорода с акролеином и с хлорангидридом пропионовой кислоты. Ребуль получил также бром- и иодангидриды глюсида, кипящие при 139° и 167°. Первый получается и прямо из глицерина.

$(C^3H^5)H(C^3H^7O)O^2Cl$, получающееся при действии хлористого ацетила на глицерин; при нагревании с водою C^3H^5ClO соединяется с нею, образуя первый хлорангидрид $C^3H^7O^2Cl$ глицерина; при действии пятихлористого фосфора C^3H^5OCl дает третий хлорангидрид глицерина $C^3H^5Cl^3$. Все эти и многие другие реакции тесно связывают соединение C^3H^5ClO с глицерином и показывают, что глюсид есть ангидрид глицерина.

Глицерин как трехатомный спирт способен непосредственно образовать три хлорангидрида:

$$C^3H^7O^2Cl,\ C^3H^6OCl^2 \text{ и } C^3H^5Cl^3$$

или

$$C^3H^5(HO)^2Cl,\ C^3H^5(HO)Cl^2 \text{ и } C^3H^5Cl^3;$$

но при действии хлористого фосфора и хлористого водорода образуются еще многие другие хлорангидриды, соответствующие многочисленным глицериновым ангидридам. При действии бромистого фосфора происходит подобная же реакция. Галоидангидриды глицерина и его ангидридов, как все галоидангидриды спиртов, суть средние жидкости, летучи, мало растворимы в воде, но с эфиром и спиртом смешиваются, от действия воды не разлагаются при обыкновенной температуре, реагируют со спиртовым раствором едкого кали, вступают в двойные разложения с солями серебра, и т. д., как и следует ожидать. Высшие хлорангидриды глицерина имеют низшую точку кипения, чем низшие, что одинаково с тем, что первый хлорангидрид гликоля кипит раньше гликоля, а второй хлорангидрид кипит раньше первого. Так и для глицерина:

	Кипит при
глицеран	290°
однохлоргидрин $C^3H^7O^2Cl$ . .	227°
двухлоргидрин $C^3H^6OCl^2$ . . .	178°
трихлоргидрин $C^3H^5Cl^3$	155°

Вообще хлорангидрид кипит ранее соответствующего гидрата.

Первый хлорангидрид получается при нагревании глицерина, насыщенного HCl, в запаянной трубке при 100°. Второй хлорангидрид получается или тем путем, какой уже мы указали, или при нагревании смеси глицерина с дымящею соляною кислотою. Этот хлорангидрид при действии пятихлористого

фосфора дает трихлоргидрин или третий хлорангидрид глицерина.[1]

Действие иодистого фосфора и иодистого водорода превращает глицерин в соединение алилового и пропилового рядов. Действительно, от нагревания глицерина (20 г) с раствором HJ в воде с 250 куб. сантиметров раствора, кипящего при 125° и имеющего удельный вес 1.66, получают в дистиллате много свободного иода и иодистый алил C^3H^5J, и также образуется иодистый пропил C^3H^7J. Обе реакции выражаются так:

$$C^3H^8O^3 + 3HJ = C^3H^5J + 3H^2O + 2J;$$
$$C^3H^8O^3 + 5HJ = C^3H^7J + 3H^2O + 4J.$$

Иодистый алил отделяется от иодистого пропила на основании того, что первый соединяется со ртутью. Иод выделяется посредством раствора кислой сернистонатриевой соли.

Нитроглицерином называют тяжелую, нерастворимую в воде жидкость, получающуюся при действии смеси серной и азотной кислот на глицерин. Судя по тому, что эта жидкость дает при трении и нагревании сильные взрывы, а при обмыливании глицерин и азотную кислоту, должно заключить, что это есть сочетание азотной кислоты с глицерином, вероятно образующееся по уравнению:

$$\underset{\text{Глицерин}}{C^3H^8O^3} + 3HNO^3 = \underset{\text{Нитроглицерин}}{C^3H^5(NO^2)^3O^3} + 3H^2O.$$

При смешении (в охлаждающей смеси) глицерина с крепкою серною кислотою происходит *серноглицериновая* кислота. Ее образование и основность ясно видны по уравнению:

$$C^3H^8O^3 + H^2SO^4 = \underset{\substack{\text{Серноглицериновая}\\ \text{кислота}}}{(C^3H^7O^2)HSO^4} + H^2O.^2$$

[1] При действии влажных кусков едкого кали на трихлоргидрин, Ребуль получил жидкость, кипящую при 102° и имеющую состав $C^3H^4Cl^2$. Он полагает, что это соединение есть второй хлорангидрид глюсида; но первый хлоргидрид глюсида при действии пятихлористого фосфора образует только трихлоргидрин, но не дает второго хлорангидрида, как и следует ожидать. Глюсид должен быть одноатомным спиртом, потому что получается из глицерина, при выделении двух паев сочетательного водорода в виде H^2O. Потому он должен образовать только один истинный хлорангидрид. Конечно, может существовать гликоль состава $C^3H^6O^2$, но он уже не будет ангидридом глицерина.

[2] При изучении реакций многоатомных спиртов не должно забывать, что они сперва реагируют как одноатомные, потом как двуатомные и т. д. В указанном случае глицерин реагирует как одноатомный спирт; но по спо-

Она сходна с серноэтиловою и серногликолевою кислотами и подобно им дает растворимую баритовую соль $C^3H^7O^2BaSO^4$. Серноглицериновая кислота при действии щелочей легко разлагается, образуя глицерин и серную кислоту.

От действия глицерина на фосфорную кислоту происходит *фосфороглицериновая кислота* $(C^3H^7O^2)H^2PO^4$, двуосновная, потому что есть сочетание глицерина с трехосновною фосфорною кислотою. Растворы солей этой кислоты разлагаются от кипячения, образуя глицерин и фосфорные соли. Присутствие этой кислоты в яичном желтке и мозге доказано Гоблем. От действия иода и иодистого водорода глицерин дает иодистый этил и иодистый пропил (91°).

§ 86. С жирными и другими одноосновными кислотами глицерин образует три сочетания или *глицерида*.

Эти сочетания суть сложные эфиры глицерина. Их название составляется из названия кислоты, к которому прибавляется окончание *ин*, например эфиры уксусной кислоты с глицерином называют одноацетин, двуацетин и триацетин:

$$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\(C^2H^3O)H^2\end{matrix}\right\}O^3,\quad \left.\begin{matrix}C^3H^5\\(C^2H^3O)^2H\end{matrix}\right\}O^3 \text{ и } \left.\begin{matrix}C^3H^5\\(C^2H^3O)^3\end{matrix}\right\}O^3.$$

Эти сочетания можно назвать одноуксусным, двууксусным и триуксусным глицеринами.

Бертело́ исследовал сочетания многих одноосновных кислот с глицерином. Он получил их: 1) чрез долговременное прикосновение кислоты с глицерином; 2) чрез нагревание их смеси в запаянной трубке до 100°—200°. Смотря по количеству кислоты, по времени длительности реакции и по другим обстоятельствам, получались одно-, дву- и три... *ин*. Очевидно, что вторые и третьи эфиры могут представлять сочетания и с двумя кислотами; например, известно сочетание глицерина с 1 паем уксусной кислоты и 1 паем HCl, о котором мы уже выше упомянули. Известны подобные же сочетания глицерина со спиртами, например *диэтилин* $C^3H^6(C^2H^5)^2O^3$, получающийся при нагревании в запаянной трубке смеси глицерина, бромистого этила и едкого кали.

собу образования серноглицериновой кислоты ясно, что в ней остались, кроме 1 пая водорода от серной кислоты, еще 2 пая сочетательного водорода от глицерина; потому, вероятно, существуют соединения состава $(C^3H^5R^2O^2)HSO^4$, где R = остатку спирта, кислоты и т. п. Это замечание очень упрощает взгляд на отношение многих многоатомных спиртов к их производным, и особенно отношение аммиачных производных гликоля к самому гликолю, как о том будет сказано в следующей главе.

Не описывая этих искусственных сочетаний глицерина отдельно, перечислим некоторые из них и укажем их свойства.

Физические свойства этих эфиров или глицеридов легко вычислить на основании знания свойств глицерина и кислот, как мы указали в статье о физических свойствах (1-я глава).

	Удельный вес	Температура плавления	Температура кипения
Одноацетин $C^5H^{10}O^4$	1.20	Очень низка	—
Двуацетин $C^7H^{12}O^5$	1.184	Около —40°	280°
Триацетин $C^9H^{14}O^6$	1.174	—	—
Однобутирин $C^7H^{14}O^4$	1.088	Ниже —40°	—
Двубутирин $C^{11}H^{20}O^5$	1.032	—	320°
Трибутирин $C^{15}H^{26}O^6$	1·056	—	—
Одновалерин $C^8H^{16}O^4$	1.100	—	—
Двувалерин $C^{13}H^{24}O^5$	1.059	—	—
Тривалерин $C^{18}H^{32}O^6$	—	—	—
Однобензин $C^{10}H^{12}O^4$	—	—	—
Трибензин $C^{24}H^{26}O^6$	—	—	—
Однопальмитин $C^{19}H^{38}O^4$ . .	—	—	—
Ооолеин $C^{21}H^{40}O^4$	0.947	15°	Температура застывания 15°
Двуолеин $C^{39}H^{72}O^5$	0.921	—	49°
Одномаргарин $C^{20}H^{40}O^4$ . . .	—	56°	61°
Одностеарин $C^{21}H^{42}O^4$	—	61°	55°
Двустеарин $C^{39}H^{76}O^5$	—	58°	

Жиры растительного и животного происхождения содержат подобные же глицериды. Так ацетин содержится в тресковом жире (Oleum jecoris) и в масле из бересклета (Evonymus europaeus), в пальмовом масле заключается пальмитин и т. д. Главные составные части жиров суть стеарин и олеин; они встречаются в большей части жиров, а потому мы их опишем. Заметим первоначально, что все глицериды суть тела средние относительно реактивных бумажек, при нагревании на воздухе разлагаются, и только низшие гомологи улетучиваются без изменения; высшие же могут перегоняться только в барометрической пустоте. При действии щелочей и окиси свинца они разлагаются. *Стеарин* находится в наибольшем количестве в твердых жирах, особенно в подкожном сале быков и баранов. Он всегда смешан с жидкими глицеридами и маргарином (или пальмитином). Для отделения стеарина пользуются тем, что он мало растворим в эфире. Сало плавят, обливают эфиром, хорошо взбалтывают, смеси дают охладиться, а потом процеживают и прожимают в пропускной бумаге, остаток

несколько раз выкристаллизовывают из кипящего эфира. Стеарин почитают чистым, когда он плавится между 61° и 62°. Сплавленный стеарин образует массу, подобную воску; выкристаллизованный из эфира имеет вид чешуек, и выкристаллизованный из раствора в кипящем спирте имеет вид гибких игл. Он бесцветен, не имеет запаха и вкуса, в воде нерастворим. Обыкновенно принимают, что стеарин плавится около 62°; но Дюффи показал, что эта температура легко изменяется от многих влияний. Так, например, достаточно нагреть стеарин до 65°, и он уже приобретает температуру плавления до 51°; так известно несколько видоизменений стеарина. При повышении точки плавления увеличивается и удельный вес стеарина от 0.987 (при 15°) до 1.018 (при 15°). Стеарин из сала, судя по разложениям Дюффи, есть тристеарин, т. е. тристеариновый глицерин:

$$\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ (C^{18}H^{35}O)^3 \end{matrix}\right\} O^3 = C^{57}H^{110}O^6$$

Действительно, при обмыливании щелочами 100 частей стеарина получается 95.6 части стеариновой кислоты и около 9 частей глицерина, а по формуле должно получить из 100 частей стеарина 95.7 части стеариновой кислоты и 9.7 части глицерина. Бертело́ получил искусственный тристеарин со всеми свойствами природного. Стеарин с раствором этилового натрия образует стеариновый натрий и стеариновый этил.

Для стеариновых свеч первоначально употребляли нечистый стеарин, полученный чрез прессование нагретого жира. В настоящее же время обыкновенно употребляют самую стеариновую кислоту, которую получают или чрез обмыливание сала, или чрез обработку его крепкою серною кислотою. В последнем случае нагретое сало смешивают с серною кислотою, сливают разложившееся сало, и его перегоняют в струе согретого пара. Такой перегон содержит смесь жидких и твердых веществ. Последние отжимают, что и дает материал для отливки стеариновых свеч.

В жидких жирных маслах главную часть составляет *олеин*. Он же находится всегда в большем или меньшем количестве в сале; он вероятно есть триолеин:

$$\left.\begin{matrix} (C^{18}H^{33}O)^3 \\ C^3H^5 \end{matrix}\right\} O^3 = C^{57}H^{104}O^6.$$

Но до сих пор в чистом виде олеин не получен и не анализирован. Лучший способ получения его состоит в действии

крепкого раствора щелочи на масла при обыкновенной температуре. Этот способ основан на том, что при обыкновенной температуре олеин не разлагается щелочами, а стеарин и маргарин легко обмыливаются. Для опыта можно взять оливковое или миндальное масло, ибо они содержат олеиновый раствор маргарина и стеарина. Олеин бесцветен, не имеет вкуса и запаха, нерастворим в воде, но в безводном спирте и эфире растворяется легко. Удельный вес его от 0.90 до 0.92; он горит ярким пламенем. При нагревании со щелочами он дает олеиновую щелочь и глицерин. При нагревании олеина происходят газы, акролеин и себациновая кислота. Образование последней может служить признаком для присутствия олеина в данном жирном веществе. Оставаясь на воздухе, олеин окисляется подобно олеиновой кислоте. При действии серной кислоты происходят серноглицериновая и сульфоолеиновая кислоты, а при действии азотистой кислоты образуется твердый элайдин, т. е. сочетание элайдиновой кислоты (стр. 235) с глицерином. Последний признак также может служить для открытия олеина в жидких жирах.

Жирные вещества, встречающиеся в животных и растениях, обыкновенно представляют смесь нескольких глицеридов. Весьма часто находятся в жире два глицерида, образованных кислотами разных порядков, например жирного и олеинового, и заключающих одинаковое число паев углерода. Так в бычачьем сале заключаются стеарин (сочетание стеариновой кислоты $C^{18}H^{36}O^2$) и олеин (сочетание олеиновой кислоты $C^{18}H^{34}O^2$), в льняном масле заключаются сочетания пальмовой $C^{16}H^{32}O^2$ и льняной $C^{16}H^{28}O^2$ кислот с глицерином и т. д. Все различие в температуре плавления, твердости и др. свойствах жирных веществ зависит от качества и количества глицеридов, смешанных в жире. Значительная примесь стеарина и твердых глицеридов делает жирное вещество твердым, как сало (suif), подкожный жир животных (graisse) и масло из молока (beurre). Когда в жирном веществе изобилуют олеин и другие жидкие глицериды, то он жидок при обыкновенной температуре, и тогда носит название масла (huile) или жидкого жира.

В растениях жирные вещества находятся преимущественно в белке семян; особенно изобилуют жиром семена крестоцветных (Cruciferae), например горчицы, жерухи, ложечника и т. п.; пасленовых (Solaneae) и серёжчатых (Amentaceae). Реже встречаются масла в плодовых оболочках, как у оливы и лавра. У животных жирные вещества отлагаются преимущественно в подкожной клетчатке, около почек, около сердца и кишеч-

ного канала. Жиры в животных происходят частью из жиров растительных, частью из сахара, крахмала и тому подобных веществ. Доказательством возможности этого служит откармливание животных посредством крахмальной пищи и образование воска пчелами, питающимися зимою одним медом.

Растительные масла добываются выжиманием маслянистых частей растений прессом. Очень часто употребляют выжимку горячим прессом, чтобы сделать масло более жидким. Масла, добытые выжиманием, особенно при сильном давлении и нагревании, содержат много примесей, из которых наиболее вредна примесь белковых веществ, потому что они, изменяясь на воздухе, подвергают масло окислению. Для очищения масл предложено много способов. Чаще всего для технического употребления (особенно для освещения и смазки машин) масла очищают взбалтыванием с серною кислотою, потом их промывают водою и слабым щелоком и дают отстояться. Сало, извлекаемое из животных, содержит весьма много примесей, состоящих преимущественно из азотистой ткани, в которой отлагается сало под кожею. Для очищения плавят или одно сало само по себе или его нагревают с слабым раствором серной кислоты, причем перепонки всплывают наверх или падают на дно.

Удельный вес жирных веществ изменяется от 0.96 до 0.85.

Температура плавления и замерзания вместе с удельным весом служат отличительными признаками разных сортов жирных веществ. Многие из них отвердевают только при температуре гораздо низшей 0° (например масло грецких орехов при —27.5°, горчичное при —16°), другие начинают плавиться только близ +35°, например сало быков, пальмовое масло. Оливковое масло застывает около +2° и имеет удельный вес 0.917. Третий физический признак маслянистых веществ, могущий служить для их отличия, состоит в более или менее легкой подвижности их частиц, что можно определить по количеству времени, необходимому для истечения равного веса маслянистых веществ из одинаковых сосудов с равными тонкими отверстиями. Наибольшею неподвижностью частей (вязкостью) отличается клещевинное масло, что видно из того, что если из данного сосуда данное количество воды при 15° вытечет в 9 минут, то клещевинное масло в том же количестве, из того же сосуда и при тех же обстоятельствах вытечет только в течение 1830 минут. Если из данного сосуда в течение 1 минуты (при 15°) вытечет 1000 частей воды, то в то же время только 103 части конопляного масла, 60 частей миндального масла, 46 частей оливкового масла и 5 частей клеще-

винного масла. Маслянистые вещества отличаются большою способностью смачивать сухие волокна и сухие пористые тела; потому они прилипают ко всем почти твердым телам, легко пропитывают кожу, бумагу, ткани и глину.[1] Жиры не улетучиваются на воздухе, а потому называются постоянными или нелетучими маслами, чем легко отличаются от эфирных или летучих масл. Потому жирное пятно нельзя уничтожить чрез нагревание, как пятно от эфирного масла.

Жирные вещества так мало растворимы в воде, что обыкновенно признаются вполне нерастворимыми. Сами масла способны растворять небольшое количество воды. Спирт, даже безводный, растворяет очень мало масл; нагретый же легко растворяет как твердые, так и жидкие масла. Клещевинное масло только одно легко растворяется в 2—3 частях холодного безводного спирта. Лучшими растворяющими веществами для масл служат эфир, нефть, каменноугольное масло, скипидар и сернистый углерод. Посредством их можно легко извлекать масла из растений и получать их в чистом виде. Сами маслянистые вещества растворяют в малых количествах серу и фосфор, легко растворяют эфирные масла, некоторые смолы и т. п.

Жирные масла на воздухе изменяются более или менее быстро.

Примесь азотистых веществ и других гниющих веществ ускоряет это изменение. Изменение масл бывает двух главных родов; некоторые масла на воздухе делаются кислыми и горькими, не теряя своей консистенции (горкнут). Таковы, например: сливочное масло, сало, оливковое, миндальное масло и т. п. Другой сорт масл, поглощая кислород воздуха, превращается в твердое смолистое вещество или, как говорят, высыхает. Например: льняное масло, масло грецких орехов (Juglans regia) или ореховое масло, маковое масло (huile d'oeillette) и др. Эти масла называются *высыхающими*. До сих пор достоверно неизвестен процесс высыхания. Должно полагать, что высыханию подвергаются масла, содержащие не олеин, а другие глицериды. Высыхание масл ускоряется от примеси многих веществ, — на нем основано употребление льняного и орехового масл для живописи масляными красками.

Сочетания глицерина с двуосновными органическими кислотами мало исследованы, но, однако, судя по известным уже фактам, можно видеть, что закон основности для них имеет

---

[1] Этим способом легко открыть подмеси в клещевинном масле.

полное приложение. По закону основности выделяющаяся вода содержит один пай сочетательного водорода от кислоты, другой от спирта, а потому эфир, происшедший из 1-й частицы двуосновной кислоты + глицерин — H^2O, должен содержать 1 пай водорода кислоты и 2 пая водорода глицерина, и будет одноосновная кислота, получающаяся при нагревании (40 часов) смеси равных частей глицерина и винной кислоты. Эта кислота имеет состав $C^4H^5(C^3H^7O^2)O^6$. Очевидно, что кислота, образованная из двух частиц винной кислоты и одной частицы глицерина с выделением $2H^2O$, будет двуосновною кислотою, а эфир, происшедший чрез сочетание 1 частицы глицерина и 1 частицы янтарной кислоты с выделением $2H^2O$, будет телом средним, заключающим еще один пай водорода, оставшегося от глицерина. Эти заключения оправдывают факты. При продолжительном нагревании до 200° смеси янтарной кислоты и глицерина образуется бурая масса, нерастворимая ни в воде, ни в спирте, ни в эфире, — это и есть *сукцинин*, или янтарный глицерин, о котором говорено выше, и содержащий $C^3H^6(C^4H^4O^2)O^3$, или, что все равно, $C^4H^4(C^3H^6O)O^4$. Нагревая подобным же образом смесь глицерина, янтарной кислоты и бензойной кислоты, получили последнее сочетание *бензосукцинин* $C^3H^5(C^7H^5O)(C^4H^4O^2)O^3$, т. е. глицерин, в котором три пая сочетательного водорода замещены одноатомным остатком бензойной кислоты и двуатомным остатком янтарной кислоты.

Гомологи глицерина до сих пор не получены в отдельности; то соединение, которое получается при действии этилового натрия на хлороформ (§ 74), можно рассматривать как сочетание трех паев этилового спирта с глицерином, имеющим состав CH^4O^3 (метиловый глицерин).

Трехуксусный этиловый глицерин (?) $C^2H^5(C^2H^3O)^3O^3$ получен Вурцем как побочный продукт реакций иодистого этилена с уксусным серебром. Образование этого соединения вероятно зависит от присутствия $C^2H^3J^3$ в иодистом этилене.

Глицерины других рядов вовсе еще неизвестны. Можно полагать, впрочем, что пирогаллин $C^6H^6O^3$ (§ 51) или изомерный ему флороглюцин (стр. 310) есть глицерин, соответствующий фенолу C^6H^6O, как глицерин $C^3H^8O^3$ соответствует пропиловому спирту C^3H^8O. Доказательством тому, что пирогаллин и флороглюцин имеют спиртовый характер, служит то, что при действии хлористого ацетила они дают уксусное сочетание: $C^6H^5(C^2H^3O)O^3$, или $C^6H^4(C^2H^3O)^2O^2$, или $C^6H^3(C^2H^3O)^3O^3$, что нельзя решить анализом, ибо все три изомерны между собою $= C^2H^2O$.

Основываясь на аналогиях и некоторых реакциях, можно представить себе все спирты и кислоты, от них происходящие, производными от углеродистых водородов. Если в углеродистом водороде C^nH^{2n+2}, например в болотном газе, водородистом этиле, и т. д. заместим H сперва Cl, и потом группою (HO), то получим одноатомные спирты $C^nH^{2n+1}(HO)$. Производя дальнейшее замещение того же рода, получим гликоли $C^nH^{2n}(HO)^2$ и глицерины $C^nH^{2n-1}(HO)^3$ жирного ряда. Из этих спиртов — чрез замещение H^2 кислородом O — получаются кислоты, основность которых = числу паев кислорода, вошедших на место H^{2n}. Таким образом способность к прямым соединениям, или близость к пределу или *стадия*, в какой находится соединение,[1] не меняется от вышеназванных превращений. Вопрос о том, относится ли альдегид к той же стадии, как спирт и кислота, или к низшей, — до сих пор решить довольно трудно. Способность альдегидов к прямым соединениям, особенно с кислородом, может быть в том и другом случае объяснена. Например, для уксусного альдегида нельзя знать, есть ли оно тело предельное C^2H^4O (т. е. когда его $O = \lambda^2$), или он относится к первой стадии $C^2H^4(HO)$. На стр. 302 (примечание) я указал путь, которым можно решить этот вопрос.

---

[1] Я называю тела, одинаково близкие к пределу, — находящимися в одной *стадии*. Так в первой стадии C^nX^{2n}, наиболее близкой к пределу C^nX^{2n+2}, находятся этилен и его гомологи C^nH^{2n}, аллиловый спирт $C^3H^5(HO)$ и его производные, имеющие состав C^3H^5X, окись этилена $C^2H^4(O)$, акриловая кислота $C^3H^3O(HO)$ и ее гомологи, глиоксалевая кислота $C^2O(HO)^2$ (?): пирувиновая $C^3H^2O(HO)^2$ и рицинолиновая $C^{18}H^{32}O(HO)^2$ кислоты, двуосновные кислоты: фумаровая $C^4H^2O^2(HO)^2$, итаконовая $C^5H^4O^2(HO)^2$, камфорная $C^{10}H^{14}O^2(HO)^2$, которые, повидимому, суть гомологи фумаровой кислоты. Трехосновная аконитовая кислота $C^6H^3O^3(HO)^3$ принадлежит той же стадии. Тела, выражающиеся формулами C^nX^{2n-2}, находятся во второй стадии, потому что достигнуть предела они могут не иначе, как пройдя первую стадию. Тела ароматического ряда, например бензин, бензойный спирт, бензойная кислота, салициловая, орешковая, фталевая и др. кислоты, находятся на четвертой стадии, ибо имеют состав C^nX^{2n-6} и могут достигать предела, соединяясь с X^2, еще раз с X^2, еще раз с X^2 и еще раз с X^2. Тела одной стадии составляют естественную группу или то, что мы называли рядом. К жирному ряду относятся соединения, достигшие предела.

Десятая глава

Алкалоиды

§ 87. Весьма долгое время оставались неисследованными те органические вещества, которые придают наркотические свойства табаку, опиуму, чаю, кофе, хинной корке, челибухе и т. п. растительным веществам. Химическое исследование этих веществ началось после того, как Дерóн в 1803 г. заметил в опии присутствие особого органического вещества, способного прямо насыщать кислоты. Это открытие сперва мало обратило на себя внимания, потому что родилось предположение, что щелочное вещество опия образуется во время обработки его, которая производилась при содействии аммиака. Но лишь только Сертурнер доказал, что щелочное вещество находится вполне готовым в опии, как начался ряд исследований над другими наркотическими веществами, и почти во всех их открыты были подобные же органические щелочи. Их то и назвали алкалоидами или органическими щелочами.

Многие наблюдения показали, что употребление и многие коренные свойства наркотических веществ зависят именно от алкалоидов. Особенно ясны были в этом отношении исследования Пеллетьé и Кавантý. Они показали, что противолихорадочные свойства хинной корки зависят только от присутствия в ней алкалоидов и преимущественно хинина, который и в свободном состоянии, и в виде многих солей действует как сама хинная корка.

Для химической истории природных алкалоидов важнейшими моментами было: 1) Определение того, что они соединяются с кислотами без выделения воды, т. е. прямо, как аммиак, а не как едкое кали. 2) Изучение состава алкалоидов показало, что все они содержат азот, следовательно и в этом отношении представляют сходство с аммиаком.

Кроме углерода и азота все алкалоиды содержат водород, многие сверх того и кислород. Те, которые состоят только из углерода, водорода и азота, обыкновенно улетучиваются без разложения; те же, которые содержат кислород, обыкновенно не летучи.

Чтобы дать понятие о свойствах алкалоидов, опишем некоторые из них.

В опии нашли много алкалоидов, находящихся в соединении с мекоповою и другими кислотами. Хорошие сорта опиума содержат от 10 до 15 процентов *морфина*, количество других алкалоидов гораздо меньше. Извлечение морфина довольно просто, потому что он почти нерастворим в холодной воде, мало в спирте и почти вовсе нерастворим в эфире; легко кристаллизуется и дает соли, растворимые в воде и спирте. На основании этого морфин легко извлечь из опия, отделить от других алкалоидов и очистить. Опий обрабатывают холодною водою, полученный экстракт (содержащий соли морфина и др.) выпаривают, разлагают содою, полученный осадок (содержит морфин) промывают холодной водою и холодным спиртом. Остается почти чистый морфин с некоторыми примесями. Его растворяют в слабой уксусной кислоте, раствор обесцвечивают животным углем и разлагают аммиаком. Аммиак вытесняет морфин, и он оседает; осадок растворяют в кипящем спирте и по охлаждении получают почти чистый морфин.

Морфин выделяется в виде коротких бесцветных призм. Спиртовый и кислотный растворы его отклоняют плоскость поляризации влево. Кристаллы морфина при нагревании плавятся, выделяя кристаллизационную воду; при более сильном нагревании морфин разлагается, но не улетучивается. Сухой морфин имеет элементарный состав, соответствующий формуле $C^{17}H^{19}NO^3$. Соединяясь с кислотами, морфин дает соли, бо́льшею частью легко кристаллизующиеся и растворимые в воде. Например: $C^{17}H^{19}NO^3HCl$, $(C^{17}H^{19}NO^3)^2H^2SO^4$, средняя винная соль $(C^{17}H^{19}NO^3)^2C^4H^6O^6$, кислая винная соль $C^{17}H^{19}NO^3C^4H^6O^6$ и т. п. Следовательно, эмпирическая формула морфина, вероятно, есть в то же время и его частичная формула.

Окисляющие вещества легко восстановляются морфином, но продукты реакции мало исследованы.

В опии нашли алкалоид гомологический (?) морфину — *кодеин* $C^{18}H^{21}NO^3$, отличающийся от морфина бо́льшею растворимостью в воде, спирте и эфире. Азотная кислота и хлор превращают кодеин в продукты металепсии. Вместе с морфином и кодеином в опии находятся *наркотин* $C^{22}H^{25}NO^7$ и его гомологи, состава $C^nH^{2n-2}NO^7$. И морфин, и наркотин

суть сильные яды, как большая часть алкалоидов. При действии окисляющих веществ наркотин дает алкалоид котарнин $C^{12}H^{15}NO^3$ и опиановую кислоту $C^{10}H^{10}O^5$, а эта последняя при действии едкого кали распадается на меконин, $C^{10}H^{10}O^4$, и гемипиновую кислоту, $C^{10}H^{10}O^6$.

В разных сортах хинной коры открыли также многие алкалоиды. В желтых сортах хинной коры изобилуют *хинин* и многие его изомеры, в серой хинной коре — *цинхонин* и его изомеры. Некоторые из этих изомеров могут быть получены при простом нагревании хинина и цинхонина. Состав хинина есть $C^{20}H^{24}N^2O^2$, цинхонина $C^{20}H^{24}N^2O$ — различие только в одном пае кислорода, и оттого сходство обоих между собою весьма велико. Отличием для них может служить растворимость в эфире (хлороформе и др.): хинин легко растворим, а цинхонин очень трудно; соли цинхонина вообще в воде более растворимы, чем соли хинина. Оба алкалоида мало растворимы в воде, а потому извлечение их сходно с извлечением морфина. Цинхонин отклоняет плоскость поляризации вправо, а хинин — влево. Соли обоих весьма сходны; оба дают два рода солей с одноосновным кислотами. Так хинин с хлористым водородом дает среднюю $C^{20}H^{24}N^2O^2HCl$ и кислую соль. Последняя содержит два пая хлористого водорода и имеет кислую реакцию. В медицине обыкновенно употребляется сернокислая соль хинина, имеющая состав

$$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2\,H^2SO^4 + 7H^2O.$$

В челибухе (Nux vomica) и в других растениях рода Strychnos нашли, между прочим, два алкалоида: *стрихнин* $C^{21}H^{22}N^2O^2$ и *бруцин* $C^{23}H^{26}N^2O^4$. Они относятся между собою, как гомологи (подобно морфину и кодеину) и в то же время как продукты окисления (как хинин относится к цинхонину). Так как бруцин более растворим в воде и спирте, чем стрихнин, то их легко отделить. Оба почти нерастворимы в эфире, отклоняют плоскость поляризации влево, имеют очень горький вкус, при нагревании разлагаются, суть сильные яды и дают кристаллические соли, содержащие обыкновенно 1 пай кислоты (одноосновной).

В семенах Peganum Harmala, употребляемых для окраски в красный цвет, нашли два алкалоида: *гармалин* $C^{13}H^{14}N^2O$ и *гармин* $C^{13}H^{12}N^2O$. Второй из них, отличаясь от первого только водородом, может быть получен при действии смеси спирта, соляной кислоты и азотной кислоты на гармалин, как показали исследования Фрицше. Оба они мало растворимы

в воде и эфире; спирт растворяет более гармалин, чем гармин. Их выделяют из семян кислотою. К раствору солей прибавляют поваренной соли, которая осаждает соли обоих алкалоидов. Разлагая раствор солей аммиаком, получают сперва гармин, а потом гармалин. Оба они не летучи, дают соли, нитропродукты, а при действии окисляющих веществ дают красное красящее вещество.

Другую группу алкалоидов составляют теин, теобромин и др. Они отличаются от предыдущих алкалоидов своею летучестью, хотя и содержат кислород. Они близки по реакциям и составу к мочевой кислоте и ее производным (§ 37, конец). Оба они суть слабые основания. Сперва в кофе, а потом в чае нашли слабые алкалоиды; оказалось потом, что они тождественны. *Кофеин* или *теин* имеет состав $C^8H^{10}N^4O^2$. Он извлекается из спиртового чайного настоя раствором уксусного свинца, потому что с ним образует осадок. Осадок разлагают сернистым водородом, и процеженную жидкость выпаривают и нейтрализуют едким кали. По охлаждении выделяются гибкие блестящие иглы теина. В разных сортах чая находится разное количество теина, от 1 до $2\frac{1}{2}\%$, в кофе — не более 1%, в кофейных листьях — около 1.25%, в парагвайском чае (листья Ilex paraguajensis) — около 1.2%, в плодах Paulinia sorbilis — около 5%. Теин легко растворим в горячей воде и спирте; соединяясь с кислотами, дает соли, например $C^8H^{10}N^4O^5HCl$.

Теобромин $C^7H^8N^4O^2$, судя по составу и некоторым реакциям, есть низший гомолог теина. Он открыт Воскресенским в шоколадных бобах (Theobroma Cacao). Около 290° он улетучивается, мало растворим в воде, в эфире и спирте. С аммиачным раствором азотного серебра теобромин дает осадок состава (высушенный при 120°) $C^7H^7AgN^4O^2$. Это соединение при нагревании до 100° с иодистым метилом дает иодистое серебро и теин, как показал Штреккер.[1]

Третью группу природных алкалоидов составляют летучие соединения, не содержащие кислорода. Семена болиголова (Conium maculatum) при перегонке со слабым раствором едкого кали выделяют летучий алкалоид *кониин*, $C^8H^{15}N$. Из дистиллата легко получить соль этого алкалоида. Ее можно очистить и вновь разложить перегонкою с едким кали. Кониин есть маслообразная жидкость, более легкая, чем вода;

[1] Ксантин (стр. 283) дает подобное же серебряное производное $C^5H^7AgN^4O^2$, и оно реагирует с CH^3J, но происходит не теобромин, как можно бы ожидать, а тело ему изомерное.

кипит около 200°; он столь же ядовит, как и многие нелетучие алкалоиды.

С ним сходен *никотин* $C^{10}H^{14}N^2$, заключающийся в табаке. Разные сорта табачных листьев содержат от 8 до 2 частей никотина на 100 частей сухих листьев. Никотин находится в табаке, повидимому, в виде яблочной соли. Чтобы извлечь никотин, табачные листья кипятят с водою,[1] раствор сгущают до густоты сиропа, и остаток смешивают со спиртом. Никотиновая соль остается в растворе, а многие примеси оседают.

Процеженный раствор выпаривают, смешивают с едким кали и обрабатывают эфиром; едкое кали делает никотин свободным, а эфир его растворяет. Никотин превращают в щавелевую соль, прибавляя к эфирному раствору щавелевой кислоты. Тогда щавелевая соль оседает в виде маслянистого слоя; его промывают эфиром, разлагают едким кали, и выделенный никотин извлекают эфиром. Этот раствор выпаривают до 140°, чтобы удалить весь эфир и всю воду, и потом перегоняют самый никотин в струе водорода. Никотин есть бесцветная маслянистая жидкость, кипит при 250°,[2] имеет удельный вес 1.02, растворим в воде, спирте и эфире; вкус его жгучий; он есть сильный яд. Водяной раствор его имеет сильную щелочную реакцию и реагирует во многих случаях, как едкий аммиак. Соли его трудно кристаллизуются.

К этим природным алкалоидам вскоре присоединилось много сходных с ними соединений, полученных при сухой перегонке каменного угля многих азотных веществ, а также многих нелетучих алкалоидов, смешанных с едким кали. Редтенбахер показал, что при сухой перегонке каменного угля происходят многие алкалоиды. Такие же алкалоиды были получены Рунге, но также мало им исследованы. Один из первых и важнейших алкалоидов, полученных этим путем, был подробнее исследован Фрицше, который получил его при нагревании индиго (и извлекаемой из него антраниловой кислоты; § 42) с едким кали. Его называют анилином C^6H^7N.

При сухой перегонке каменного угля вместе с анилином получаются и другие летучие алкалоиды; между ними замечателен алкалоид, изомерный анилину, — *пиколин* C^6H^7N и его гомологи, *пиридин* C^5H^5N, *лутидин* C^7H^9N, *коллидин* $C^8H^{11}N$. Для получения этих алкалоидов каменноугольную смолу

[1] Гораздо выгоднее и легче извлекать никотин из того рассола, который остается на табачных заводах при вымачивании листьев. При перегонке с известью он дает много никотина.

[2] Этим свойством и должно пользоваться при извлечении никотина в большом виде.

обрабатывают соляною кислотою, которая извлекает все алкалоиды. Такой раствор разлагают едким кали, перегоняют, и собранный дистиллат подвергают дробной перегонке, очистивши от примесей в виде солей. Подобным же образом обрабатывают маслянистую жидкость, получающуюся при перегонке костей, кожи, крови и др. животных азотистых веществ (Oleum animale Dippeli). При перегонке очищенных алкалоидов — при 115° перегоняется пиридин, при 132° пиколин, при 154° лутидин, при 179° коллидин, при 182° анилин. Число подобных летучих алкалоидов, получающихся или при сухой перегонке азотистых веществ, или при накаливании их со щелочами, увеличивается с каждым годом. Так, например, при нагревании гликоколя и его гомологов (глава 4-я) с известью получены метиламин и его гомологи; при перегонке хинина и цинхонина с едким кали получены алкалоиды состава C^9H^7N (кинолеин, кипит от 216° до 243°) и $C^{10}H^9N$ (лепидин, кипит около 260°).

Хотя эти открытия имели большое значение, показав возможность образования искусственных алкалоидов вне организмов, но они еще не уясняли ни способа образования, ни реакций алкалоидов. Для этого необходимо было искусственно получить алкалоиды из известных нам уже соединений, уметь вновь превратить их в те же соединения и показать отношение их к простейшим неорганическим веществам. Тогда алкалоиды займут надлежащее место в составе органических соединений. Большой ряд замечательнейших открытий на этом поприще начался вскоре за открытием и исследованием анилина, сделанным Фрицше в 1840 г.

§ 88. В 1842 г. Зинин дал первый общий способ искусственного получения многих алкалоидов, показавши, что нитросоединения реагируют с сернистым водородом или сернистоводородным аммиаком, выделяя серу и образуя тела, сходные с аммиаком. Реакция идет следующим порядком:

$$A(NO^2) + 3H^2S = ANH^2 + 2H^2O + 3S.$$

Одним из первых важнейших примеров подобной реакции было получение анилина из нитробензина:

$$\underset{\text{Нитробензин}}{C^6H^5NO^2} + 3H^2S = \underset{\text{Анилин}}{C^6H^7N} + 2H^2O + 3S.$$

Потом число примеров увеличилось, и оказалось, наконец, что при известных условиях все нитросоединения способны реагировать как нитробензин, образуя чрез то тела аммиачного

типа. Так, например, нитронафталин дает нафтиламин $C^{10}H^9N$, двунитробензин дает или нитроанилин $C^6H^6(NO^2)N$, или азофениламин (семибензидам) $C^6H^5N^2$; нитробензойная кислота переходит в оксибензаминовую кислоту $C^7H^7NO^2$, пикриновая кислота дает пикраминовую кислоту $C^6H^5(NO^2)^2NO$, и т. д. Нашли сверх того, что подобное восстановление производится не одним сернистым водородом, но и многими смесями, выделяющими водород, например смесью железа с уксусною кислотою, что показывает, что реакция, открытая Зининым, идет на счет водорода в момент его отделения. Реакция, открытая Зининым, имеет большое практическое значение, потому что она обыкновенно идет весьма легко и чисто.

Сверх того она весьма важна в теоретическом отношении, потому что прямо сближает алкалоиды и вообще те тела, которые мы называем телами аммиачного типа, с аммиаком. Неорганические кислоты азота (азотная и азотистая) при действии сернистого водорода переходят в аммиак, а органические нитросоединения при том же условии дают алкалоиды, которые способны ко многим реакциям аммиака. Следовательно, алкалоиды суть органические аммиаки.

Последующие исследования подтвердили этот взгляд на образование алкалоидов. Так Лоран в 1843 г. получил анилин из фенола, нагревая его с аммиаком в запаянной трубке. При этом происходит то же самое, что при нагревании кислот с аммиаком, т. е. происходит сочетанное соединение с выделением воды. Кислота + $NH^3 - H^2O$ = амиду. Фенол + + $NH^3 - H^2O$ = анилину. Следовательно анилин, а также и другие алкалоиды подобны амидам кислот. Это заключение облегчило изучение алкалоидов, потому что тогда уже были исследованы многие амиды. Потому-то, как только Пириа при действии азотистой кислоты на амиды получил соответствующие кислоты, так тотчас при действии азотистой кислоты на анилин был обратно получен фенол. Эта реакция, произведенная Гунтом, вновь подтвердила аналогию алкалоидов с аммиаком; потому что аммиак + азотистая кислота = воде + вода + азот; анилин + азотистая кислота = воде + фенол + азот.[1]

Весьма важным моментом для изучения алкалоидов составляют исследования (1845) Жерара и Лорана над анилином. Они показали, что анилин образует точно такой же ряд производных, как и аммиак. Аммиак + кислота — вода = амиду. Аммиак + двуосновная кислота — H^2O = амидной кислоте.

[1] Эта реакция может служить для изучения природных алкалоидов.

Точно так же анилин + кислота — вода = аниладу; анилин + двуосновная кислота — вода = аниладной кислоте. Так, например, получили оксанилид $C^{14}H^{12}N^2O^2$, соответствующий оксамину $C^2H^4N^2O^2$. Как оксамин происходит при действии жара на щавелевокислый аммиак, так точно и оксанилид образуется из щавелевокислого анилина:

$$(C^6H^7N)^2\,H^2C^2O^4 - 2H^2O = C^{14}H^{12}N^2O^2.$$

Соответственно оксаминовой кислоте $C^2H^2NO^3$ получили оксанилиновую кислоту $C^8H^7NO^3$. Подобно тому, как при действии аммиака на хлористый бензоил получили бензамид $N(C^7H^5O)H^2$, так точно при действии анилина на хлористый бензоил получили бензанилид $NC^6H^6(C^7H^5O)$.

Итак, анилин не только по способу соединения с кислотами, но и по множеству реакций и по способу образования сходен с аммиаком.

Развитие учения об алкалоидах, как об органических аммиаках, приобрело окончательное утверждение открытиями, сделанными Вурцем в 1848 г. и Гофманом в 1849 и 1851 гг. Выводы прежних исследователей относились преимущественно к алкалоидам ароматического ряда. Алкалоиды жирного ряда не были получены по способу Зинина, потому что неизвестны нитроуглеродистые водороды жирного ряда.[1] Исследования же Вурца и Гофмана относились именно к алкалоидам этого последнего ряда и показали, что они суть аммиаки жирных спиртов. Этот переход к жирному ряду особенно важен потому, что соединения жирного ряда вообще более изучены, чем соединения всех других рядов.

§ 89. Вурц прежде всего получил сочетания циановой кислоты с жирными спиртами, или *циановые эфиры*: они приготовляются по одному из общих способов получения сложных эфиров (§ 56), а именно при нагревании смеси солей серноспиртовых кислот с циановыми солями. Так при перегонке смеси серноэтилового калия $C^2H^5KSO^4$ с циановым калием CNKO получается циановый этил C^2H^5CNO. Циановые эфиры жирного ряда суть летучие жидкости, с сильным едким запахом. Циановый этил кипит при 60°, циановый амил около 100°. Так как все различие между этими эфирами RCNO и циановой кислотою HCNO состоит в замещении водорода остатками спиртов, то реакции обоих должны представлять аналогию.

[1] В настоящее время известно, что хлоропикрин $C(NO^2)Cl^3$, по способу Зинина, можно превратить в соответствующий ему алкалоид — метиламид.

Это ясно подтверждается фактами. Циановая кислота + аммиак дает мочевину CH^4N^2O. Циановый эфир + аммиак образует сложную мочевину; C^2H^5CNO дает этиловую мочевину $CH^3(C^2H^5)N^2O$.[1]

Известно, что циановая кислота при действии щелочей распадается, образуя аммиак и углекислоту, которая и соединяется со щелочью. Точно такое же разложение происходит и с циановым эфирами, только вместо аммиака отделяется летучий алкалоид, который относится к аммиаку, как циановый эфир к циановой кислоте, т. е. отделяется аммиак, в котором водород замещен остатком спирта. Всем циановым соединениям свойственно, следовательно, разложение по уравнению

$$RCNO + 2KHO = NRH^2 + K^2CO^3.$$

Так из цианового метила происходит метиламин $N(CH^3)H^2$, из цианового этила — этиламин $N(C^2H^5)H^2$, из циановой кислоты — аммиак NHH^2. Этот способ получения и свойства полученных алкалоидов ясно показали, что они суть органические аммиаки или что они равны аммиаку, в котором водород замещен остатками спиртов.

Сходство полученных алкалоидов с аммиаком до того велико, что без элементарного анализа их можно легко смешать. Запах, растворимость в воде, летучесть, щелочные свойства растворов, способность насыщать кислоты и давать кристаллические соли, способность осаждать хлористоводородный раствор платины и подобные свойства ясно указывают на аналогию их с аммиаком. Она простирается до самых крайних пределов. Так, например, аммиак с циановой кислотой дает мочевину, с циановым этилом — этиловую мочевину; этиламин с циановой кислотой дает двуэтиловую мочевину $CH^2(C^2H^5)^2N^2O$. Эти три тела — мочевина, этиловая мочевина и двуэтиловая мочевина — весьма сходны и по виду, и по реакциям между собою. Последняя из них (двуэтиловая мочевина) может прямо образоваться из цианового этила при простом действии воды. Это объясняется очень просто. Одна часть цианового этила от действия воды разлагается, образуя углекислоту и этиламин. Происшедший этиламин тотчас

---

[1] Очевидно, что та же мочевина может быть получена при действии этиламина на циановую кислоту. При действии этиламина на циановый этил происходит двуэтиловая мочевина $CH^2(C^2H^5)^2N^2O$, при действии двуэтиламина — $CH(C^2H^5)^3N^2O$ и, наконец, при действии триэтиламина образуется четырехэтиловая мочевина $C(C^2H^5)^4N^2O$.

соединяется с остальным количеством цианового этила и образует двуэтиловую мочевину:

сперва $(C^2H^5)CNO + H^2O = N(C^2H^5)H^2 + CO^2$;

потом $(C^2H^5)CNO + N(C^2H^5)H^2 = CH^2(C^2H^5)^2N^2O$.

Этиламин есть представитель алкалоидов, и очевидно, что последние должны образовать сложные мочевины, подобные этиловой, двуэтиловой и др. И действительно, циановый этил в прикосновении с анилином, кониином, никотином и многими другими образует сложные мочевины, как и от действия аммиака и этиламина. Некоторые из таких сложных мочевин имеют все свойства алкалоидов. В этом отношении особенно замечательна *фениловая мочевина*.

Мочевина, как мы уже говорили, есть амид углекислоты $N^2(CO)H^4$. Фениловая мочевина есть фениловый карбамид или карбаниламид (потому что анилин и есть фениловый амид) $N^2(CO)(C^6H^5)H^3$. Она получена Шанселем, по способу Зинина, из нитробензамида $C^7H^6(NO^2)ON$, а также прямо при действии анилина на циановую кислоту или аммиака на циановый фенил.[1] Карбаниламид есть тело кристаллическое, растворимое в воде, спирте и эфире, плавится выше 100°. При слабом нагревании с едким кали оно выделяет аммиак, при более сильном нагревании — анилин. Фениловая мочевина как алкалоид прямо соединяется с кислотами, образуя, например, соль состава $C^7H^8N^2OHCl$, которая, подобно нашатырю и солям многих алкалоидов, дает кристаллическое соединение с хлористою платиною. Подобные же свойства имеет *флавин* или двуфениловая мочевина $N^2(CO)(C^6H^5)^2H^2$, полученная Лораном и Шанселем, по способу Зинина, из двунитробензофенона. Тождественное или изомерное с ним соединение происходит и при действии хлорокиси углерода (фосгена) на анилин. Аммиак + фосген — 2HCl = мочевине. Анилин + фосген — 2HCl = двуфениловой мочевине. Флавин есть алкалоид.

Так как существует тиоциановая (родановая) кислота, то очевидно должны существовать и тиоциановые эфиры и тиомочевины и сложные мочевины, ей соответствующие. Действительно, известны многие родановые эфиры, получаю-

[1] Циановый фенил $CN(C^6H^5)O$ получен следующим путем: анилин при действии хлористого циана дает новый алкалоид — меланилин $C^{13}H^{15}N^3$, который соединяется с цианом и дает тело $C^{15}H^{13}N^5$. Это последнее, оставаясь с соляною кислотою, выделяет аммиак и образует оксамеланил $C^{15}H^{11}N^3O^2$, который при сухой перегонке дает циановый фенил.

щиеся при действии роданового кали на галоидангидриды спиртов. Один между ними, именно тиоциановый алил CN (C^3H^5)S, извлекается из семян горчицы и известен под именем *летучего горчичного масла*. В семенах горчицы нет этого масла, как в горьких миндалях нет горькоминдального масла. Горчичное масло образуется только при действии воды на семена, как и горькоминдальное масло. Мы уже видели (§ 32), что там это образование летучего масла происходит от действия синаптаза на амигдалин. Здесь подобным же образом летучее масло происходит от реакции мирозина на мироновую кислоту, которые оба составляют часть горчичных зерен. Аналогия обеих реакций видна особенно в том, что амигдалин дает горькоминдальное масло не только от синаптаза, но и от мирозина, а мироновая кислота образует горчичное масло от действия синаптаза точно так же, как и от действия мирозина. Горчичное масло кипит при 148°, тяжелее воды и в ней нерастворимо. Ему обязана горчица своим запахом и действием на глаза и кожу. Доказательством того, что горчичное масло есть родановый алил, служит то, что при действии иодистого алила на родановый калий происходит родановый алил со всеми природными свойствами летучего горчичного масла, как показали Зинин, Бертело́ и Лу́ка. Подобно циановым эфирам, родановые эфиры прямо соединяются с аммиаком и др., образуя сложные мочевины. Так при действии аммиака на горчичное масло, Дюма́ и Пелиго́ еще в 1834 г. заметили образование кристаллического, растворимого в горячей воде, спирте и эфире вещества, которое назвали *тиосинамином*. Это есть, судя по аналогии с прежде описанными сложными мочевинами, аллиловая тиомочевина: $N^2(CS)(C^3H^5)H^3 = C^4H^8N^2S$.

Заменяя аммиак анилином, этиламином и т. п., можно получить фениловый, этиловый и др. тиосинамины. От действия алиламина $N(C^3H^5)H^2$ должна была бы получиться двуалиловая тиомочевина $N^2(CS)(C^3H^5)^2H^2$. Соответственно ей известен *синаполин* $N^2(CO)(C^3H^5)^2H^2 = C^7H^{12}N^2O$ или двуалиловая мочевина, получающаяся при действии водной окиси свинца на горчичное масло. Чтобы понять эту реакцию, должно припомнить, что циановый этил при действии воды образует двуэтиловую мочевину. Здесь то же самое происходит от действия окиси свинца, которая в то же время способствует замещению серы кислородом. Потому вся реакция образования синаполина может быть в результате изображена уравнением:

$$2(C^3H^5)CNS + 3Pb^2H^2O^2 = C^7H^{12}N^2O + 2Pb^2S + Pb^2CO^3 + 2H^2O.$$

Тиосинамин и синаполин имеют свойство соединяться с кислотами, подобно алкалоидам. Водный раствор синаполина даже способен изменять цвет реактивной бумажки, как растворы истинных алкалоидов.

Сравнивая состав и свойства сложных мочевин с составом и свойствами природных алкалоидов, содержащих кислород, видим между ними большую аналогию. Сравнение же этиламина и анилина с летучими алкалоидами делает несомненным сходство последних с первыми, а потому искусственные алкалоиды могут служить типом для природных алкалоидов, что еще более подтверждается исследованиями, о которых мы будем говорить в конце этой главы.

§ 90. Исследования Зинина, Лорана, Жерара и Вурца, объяснившие многое в отношении к алкалоидам, были дополнены и развиты Гофманом, многочисленные исследования которого, продолжающиеся и до настоящего времени, служат одним из главных оснований типической теории органических соединений. Сущность исследований Гофмана состоит в том, что он простыми и ясными опытами показал, что замещение водорода в аммиаке остатками спиртов есть источник образования алкалоидов. Свойства их, значит, зависят преимущественно от свойств аммиака.

Результат предшествовавших исследований показал, что алкалоиды суть органические аммиаки, или сочетания аммиака со спиртами. Исследования Гофмана показали предел, в котором могут происходить эти сочетания, а чрез то сделали необходимым допущение представления об алкалоидах как о продуктах замещения в аммиаке, следовательно, показали необходимую зависимость алкалоидов от свойств аммиака. Другими словами: до исследований Гофмана можно было полагать, что алкалоиды равны спиртам, в которых водный остаток ($HO = H^2O - H$) замещен аммиачным остатком ($NH^2 = NH^3 - H$). Этот остаток назвали *амидом*. Принимая этот взгляд на алкалоиды, должно было заключить, что одноатомный спирт RHO дает только один алкалоид RNH^2, например фенол дает анилин, этиловый спирт — этиламин и т. д. После исследований Гофмана должно было заключить, что одноатомный спирт RHO должен дать три алкалоида: NRH^2, NR^2H и NR^3, т. е. что алкалоиды суть аммиак, в котором водород замещен спиртовыми остатками.

Гофман показал, что иодангидриды (галоидангидриды) спиртов при нагревании, особенно в запаянной трубке, прямо соединяются с аммиаком. Так иодистый этил образует соединения $NH^3(C^2H^5)J$. Эти соединения при действии щелочей

распадаются на галоидную кислоту и одно- (моно-) амин. Так из $NH^3(C^2H^5)J$ происходит этиламин и HJ, который со щелочью дает JK и H^2O. Полученные моноамины вновь могут быть соединены с иодангидридом спирта, и происходящее соединение вновь разлагается щелочью, образуя двуамин. Так из этиламина можно получить двуэтиламин $N(C^2H^5)^2H$ при действии щелочи на соединение этиламина с иодистым этилом. Из двуаминов можно тем же путем получить триамины, например триэтиламин $N(C^2H^5)^3$. Потому-то между алкалоидами и необходимо отличить: одноамины NRH^2, двуамины NR^2H и триамины NR^3. Все они имеют аммиачное свойство соединяться с кислотами, образовать мочевины и т. д. Кроме того Гофман заметил особенное свойство тройных пределов замещения, или триаминов; они способны прямо соединяться с галоидангидридами спиртов, как и все низшие продукты замещения, как и сам аммиак. Происходящие чрез то соединения NR^4J способны реагировать с водною окисью серебра, образуя гидрат радикала NR^4HO. Соединения аммиака, моноаминов и двуаминов с галоидангидридами спиртов не дают подобных гидратов при действии водной окиси серебра. Эти гидраты NR^4HO суть тела нелетучие, сильные щелочи, подобные едкому кали, способны реагировать уже не как алкалоиды, а как истинные щелочи, т. е. при действии кислот они образуют соли с выделением воды:

$$NR^4HO + HCl = NR^4Cl + H^2O.$$

Существование этих гидратов оправдывает общепринятую теорию едкого аммиака.[1]

Очевидно, что двуамины NR^2H, триамины NR^3, гидраты NR^4HO и их производные могут содержать несколько различных остатков R, а потому из каждого моноамина можно получить многие двуамины и т. д. и определить для каждого алкалоида, есть ли он одно-, дву- или триамин. Так из анилина C^6H^7N можно получить этиланилин $C^6H^5(C^2H^5)N$, соединивши сперва анилин с иодистым этилом и потом разлагая полученное соединение щелочью. Полученный этиланилин можно вновь соединить с иодистым этилом и вновь разложить щелочью, — получится двуэтиланилин $C^6H^5(C^2H^5)^2N$. Соединение этого последнего алкалоида с иодистым этилом $NC^6H^5(C^2H^5)^3J$ при

[1] Известно, что аммиак не дает постоянной щелочи или едкого аммиака NH^4HO; но существование ее допускают на основании большой растворимости аммиака в воде и на основании аналогии аммиачных соединений с соединениями, образуемыми едким кали.

действии гидрата окиси серебра дает растворимый гидрат состава $N(C^6H^5)(C^2H^5)^5HO$. Следовательно, анилин есть моноамин, как то можно видеть из способов его получения. Для конина нашли, что он двуамин; потому что по общему способу дает сперва метилконин $NC^8H^{14}(CH^3)$, а потом от действия иодистого этила дает соединение $NC^8H^{14}(CH^3)(C^2H^5)J$, которое переходит в гидрат $NC^8H^{14}(CH^3)(C^2H^5)HO$. Этим же путем, как мы уже говорили, можно было доказать, что гидробензамид есть триамин.[1]

К вышеописанным способам образования летучих жирных алкалоидов должно прибавить еще один способ, недавно открытый Мендиусом. Он превратил нитрилы жирных кислот в моноамины, соответствующие жирным спиртам. Общая формула этих нитрилов есть $C^nH^{2n-1}N = C^nH^{2n}O^2 + NH^3 - 2H^2O$, а общая формула моноаминов есть $C^nH^{2n+3}N$, следовательно к нитрилу нужно прибавить H^4, чтоб получить моноамин. Это присоединение водорода воспроизводится при действии на нитрил водорода в момент отделения его, а именно при смешении нитрила с серною кислотою и цинком. Так, например, ацетонитрил C^2H^3N превращается в этиламин, C^2H^7N. Этот способ тем важен, что дает возможность переходить от низших гомологов к высшим. Действительно: возьмем, например, этиловый спирт C^2H^6O; действуя на него P и J или HJ, превратим его в иодистый этил C^2H^5J, а этот последний превратим в цианистый этил C^2H^5CN, т. е. в пропионитрил C^3H^5N, пропионитрил с Zn и H^2SO^4 дает пропиламин $C^3H^9N = (C^3H^7)NH^2$, а этот последний с азотистою кислотою дает пропиловый спирт C^3H^8O, т. е. высший гомолог этилового спирта.

§ 91. Опишем теперь свойства некоторых алкалоидов, соответствующих жирным и ароматическим спиртам. Из алкалоидов жирного ряда известны: *моноамины*, или просто амины, $N(C^nH^{2n+1})H^2$. Они получаются, кроме двух выше указанных способов, при сухой перегонке многих азотистых веществ, например: костей, некоторых алкалоидов и др. Мендиус показал, что они образуются из нитрилов. Получение этих алкалоидов по способу Гофмана не дает совершенно точных результатов, потому что единовременно с образованием моноаминов происходят и двуамины. Для характеристики моноаминов

[1] Должно заметить, что алкалоиды типа NRH^2 называют иногда амидными основаниями, NR^2H — имидными основаниями и NR^3 — нитриловыми, а гидраты NR^4HO — аммониевыми основаниями. По этой номенклатуре смешиваются тела аммиачного типа, способные к прямым соединениям, с гидратами, способными только к замещениям, как NR^4HO.

весьма важно заметить, что Бертело́ получил некоторые из них при сильном нагревании в запаянной трубке смеси этилового спирта с нашатырем или с иодистым аммонием.

$$\underset{\text{Спирт}}{C^2H^6O} + NH^4J = \underset{\text{Иодистоводородный этиламин}}{C^2H^5NH^2HJ} + H^2O.$$

Поэтому понятно, что некоторые сложные эфиры при нагревании с аммиаком дают амины жирного ряда. Все известные моноамины жирного ряда суть летучие вещества; низшие из них при обыкновенной температуре суть газы. Так метиламин CH^5N сгущается в жидкость ниже 0°, этиламин C^2H^7N кипит при 18° (удельный вес 0.696 при 8°), амиламин при 94° (удельный вес 0.750 при 18°). Низшие гомологи легко растворимы в воде, как аммиак. Такие растворы дают с металлическими солями осадки, как растворы аммиака. Запах аминов хотя весьма сходен с запахом аммиака, но представляет и нечто особое, напоминающее запах морских рыб. Моноамины горят. Отличие моноаминов от аммиака, дающее возможность их легко отделить, состоит в том, что соединения моноаминов с хлористым водородом легко растворимы в спирте, тогда как нашатырь растворяется очень трудно. Соединения их с хлористой платиной $NC^nH^{2n+1}H^3ClPtCl^2$ гораздо более растворимо в воде, чем нашатырная платина $NH^4Cl, PtCl^2$. При действии азотистой кислоты на моноамины жирного ряда образуются азотистые эфиры жирного ряда, например

$$N(C^2H^5)H^2 + N^2O^3 = C^2H^5NO^2 + H^2O + N^2.$$

Это зависит от того, что восстановляющий спирт реагирует с азотистою кислотою и дает азотистый эфир. Соли моноаминов, как и всех почти алкалоидов, представляют большую аналогию с солями аммиака.

Двуамины, или имидные алкалоиды жирного ряда, $N(C^nH^{2n+1})^2H$ получаются по способу Гофмана. При действии азотистой кислоты они реагируют, как и моноамины. Двуэтиламин $N(C^2H^5)^2H$ кипит при 57°, двуамиламин при 170°; они мало исследованы, потому что всегда получаются смешанные с моно- и триаминами. Действительно, при нагревании спиртовых иодангидридов, например иодистого этила с аммиаком, и после разложения щелочью происходит смесь этиламина, двуэтиламина и триэтиламина. Несмотря на большое различие их температур кипения, их нельзя вполне очистить перегонкою. Недавно только Гофман дал способ отделять одноамин от

двуамина и триамина. Для этого смесь сухих алкалоидов обрабатывают щавелевым эфиром. При этом моноамин превращается в кристаллическое, несколько растворимое в воде соединение — *двуэтилоксамин:*

$$\underset{\text{Щавелевый этил}}{C^2(C^2H^5)^2O^4} + 2\underset{\text{Этиламин}}{N(C^2H^5)H^2} = \underset{\text{Двуэтилоксамин}}{N^2(C^2O^2)(C^2H^5)^2H^2} + 2\underset{\text{Спирт}}{(C^2H^5)HO},$$

подобно тому, как от действия аммиака щавелевый этил дает просто оксамид. При действии щавелевого этила двуамин переходит в летучий *двуэтилоксаминовый эфир:*

$$\underset{\text{Щавелевый этил}}{C^2(C^2H^5)^2O^4} + \underset{\text{Двуэтиламин}}{N(C^2H^5)^2H} = \underset{\text{Двуэтилоксаминовый эфир}}{N(C^2O^2)(C^2H^5)^5O} + \underset{\text{Спирт}}{(C^2H^5)HO}$$

Двуэтилоксаминовый эфир есть сочетание двуэтилоксаминовой кислоты $N(C^2O^2)(C^2H^5)^2HO$, соответствующей оксаминовой кислоте.

Триамин вовсе не действует на щавелевый этил. А потому, перегоняя смесь, получающуюся от действия щавелевого эфира, получим сперва триэтиламин, кипящий при 91°, потом при 260° перегоняется двуэтилоксаминовый эфир, а двуэтилоксамин почти не перегоняется. Оба последние можно легко разделить кипящею водою, после отгонки триэтиламина; потому что двуэтилоксамин растворим в кипящей воде и выделяется из нее в кристаллическом виде, а двуэтилоксаминовый эфир есть маслянистая жидкость, не застывающая при 0° и не растворимая в воде. Ее очищают перегонкою. При 260° она кипит. При действии щелочей выделяет чистый двуэтиламин, образуя щавелевую соль и спирт:

$$N(C^2O^2)(C^2H^5)^2O + 2KHO = N(C^2H^5)^2H + C^2K^2O^4 + C^2H^6O.$$

Точно так же очищенный двуэтилоксамин при перегонке со щелочью дает чистый моноэтиламин.

Триамины, или нитриловые алкалоиды $N(C^nH^{2n+1})^3$, исследованы лучше других, потому что могут быть легко получены в чистом виде. Гидраты состава NR^4HO, их иодистые соединения NR^4J и т. п. при перегонке разлагаются подобно тому, как в предлагаемом примере разлагаются этиловые соединения:

$$N(C^2H^5)^4HO = N(C^2H^5)^3 + C^2H^4 + H^2O,$$

$$N(C^2H^5)^4J = N(C^2H^5)^3 + C^2H^5J.^1$$

[1] Подобно тому как соединения типа AsX^5 при сухой перегонке распадаются на тела типа AsX^3 и XCl. Так NR^4Cl дает: NR^3 и RCl, NR^3HCl — NR^2H и RCl, NR^2H^2Cl — NRH^2 и RCl, наконец NRH^3Cl переходит в NH^3 и RCl. Но все эти реакции, кроме первой, нечисты.

Так как соединения типа NR^4J могут быть получены совершенно чистыми, то значит и триамины легко получить в чистом виде. Кроме того их легко получить при реакции цианового эфира с металлическими производными спиртов. Так при действии этилового натрия на циановый этил происходит триэтиламин:

$$CN(C^2H^5)O + 2C^2H^5NaO = N(C^2H^5)^3 + Na^2CO^3.$$

Один из триаминов — триметиламин $N(CH^3)^3$ найден в растении Chenopodium vulvaria, в цветах боярышника (Crataegus oxyacantha), которым придает их неприятный запах. Он же образуется при сухой перегонке многих азотистых веществ. Сравнивая его состав с составом пропиламина $N(C^3H^7)H^2$, видим, что они изомерны. Способ Гофмана дал возможность определить, что это соединение есть триамин, а не моноамин. Триамины очевидно труднее летучи, чем одно- и двуамины. Триметиламин кипит около 5°, триэтиламин — при 91°, триамиламин — около 257°, метилэтиламиламин $N(CH^3)(C^2H^5)(C^5H^{11})$ — при 135°.

С азотистой кислотой они реагируют как предыдущие. Триамины, соединяясь с иодангидридами спиртов, образуют иодистые соли типа NR^4J. Радикал NR^4 называют тетраметил (этил и т. п.)-аммонием. Эти соединения NR^4J могут быть получены в чистом состоянии из нечистых аминов. Такие амины нагревают с иодангидридами спиртов, разлагают едким кали, вновь соединяют с иодангидридом спирта и повторяют, пока не получат достаточно чистую соль тетрааммония. Разлагая эти иодистые соли водною окисью серебра (но не едким кали), получают иодистое серебро и *гидрат тетра... аммония*, NR^4HO. Его извлекают, промывая остаток спиртом или водою. При выпаривании раствора (под колоколом воздушного насоса) гидрат выделяется в виде аморфной массы, которая притягивает на воздухе углекислоту и воду, как едкое кали. Растворы этих гидратов имеют сильную щелочную реакцию, оставляют на коже то же ощущение, как и растворы едкого кали. Они обмыливают жиры, разлагают растворы солей — словом, действуют как сильнейшие щелочи. При сильном нагревании они разлагаются на триамины, воду и гомологи этилена, например

$$\underset{\text{Гидрат тетра-этиламмония}}{N(C^2H^5)^4HO} = \underset{\text{Триэтиламин}}{N(C^2H^5)^3} + H^2O + \underset{\text{Этилен}}{C^2H^4}.$$

Соли этих щелочей обыкновенно легко кристаллизуются.

Вельцин заметил, что иодистые соли NR^4J отнимают иод от спиртового раствора иода, образуя непостоянные многоиодистые соединения. Так получены из метилового ряда:

$$N(CH^3)^4J^5,\ N(CH^3)^4J^3.$$

Фосфор, занимая средину между мышьяком и азотом, дает органические соединения типов PR^3, PR^4HO, PX^5 и т. д., подобные тем, какие описаны в ряду мышьяковоорганических соединений. Известны только *трифосфины* PR^3. Первое из таких соединений было получено П. Тенаром при действии хлористого метила на накаленный фосфористый кальций. Кагур и Гофман получили трифосфины при нагревании цинкэтила и его гомологов с треххлористым фосфором. Трифосфины, как и NX^3, и AsX^3, легко соединяются с HCl, кислотами и иодангидридами спиртов, образуют гидраты PR^4HO и т. д. Они отличаются от триаминов тем, что прямо окисляются, соединяются с хлором, иодом и т. п. подобно триарсинам AsX^3. Тип всех трех одинаков: тела NX^3, PX^3 и AsX^3 переходят в NX^5, PX^5 и AsX^5; но в триаминах последние X^2 суть только кислоты, вода и т. п., но не O, Cl^2, J^2, и т. д. Это различие основано, конечно, на различии самых элементов: известно, что азот отличается от фосфора, между прочим, и тем, что трудно окисляется.[1] Относительно фосфорных соединений типа PR^4HO должно заметить, что они разлагаются иначе, чем соответствующие азотистые соединения NR^4HO, а именно:

$$PR^4HO = PR^3O + RH.$$

Так из этилового соединения $P(C^2H^5)^4HO$ при 240° получается водородистый этил C^2H^6 и соединение $P(C^2H^5)^3O$, тождественное с тем, которое получается при окислении триэтилфосфина $P(C^2H^5)^3$.

§ 92. Из прочих рядов искусственных алкалоидов наиболее других изучен ряд ароматических алкалоидов и между ними ароматические моноамины, $N(C^nH^{2n-7})H^2 = NC^nH^{2n-5}$. Так как известно два ряда гидратов $C^nH^{2n-7}HO$ (фенолы и истинные ароматические спирты) (§§ 66 и 67), то должно ожидать и двух рядов моноаминов состава NC^nH^{2n-5}. Анилин есть представитель тех моноаминов, которые относятся к фенолам, и потому при действии азотистой кислоты дает фенол. Из

[1] *От того, конечно, окислы азота и его кислоты суть сильные окисляющие вещества.*

гомологов анилина еще до сих пор ни один не превращен в гомолог фенола. Гомологи пиридина (§ 87), представляющие состав NC^nH^{2n-5}, не суть моноамины, а триамины, что доказано по способу Гофмана. Замечательно, что те моноамины, которые получаются по способу Зинина из бензоена и его высших гомологов, относятся не к фенолам, а к ароматическим спиртам; тогда как анилин, получающийся из бензина, относится к фенолу.

Анилин или фениламин NC^6H^7 получается, как мы уже говорили, многими путями: при сухой перегонке каменного угля, при накаливании индиго и антраниловой кислоты (и многих с ними сродных) со щелочами; по способу Зинина из нитробензина; по способу Лорана из фенола и т. д. Обыкновенно употребляют способ Зинина, несколько измененный Бешаном. Для этого к реторту кладут сперва смесь равных частей нитробензина и крепкой уксусной кислоты, а потом такой же вес железных опилок. Реакция сама собой начинается, температура возвышается, и часть жидкости перегоняется. Когда реакция кончилась, перегнавшуюся часть жидкости вливают обратно в реторту и ее нагревают, пока не останутся только сухие твердые вещества (они содержат между прочим уксуснокислый анилин). В приемнике получаются две жидкости: анилин и вода. Так как обе они имеют почти одинаковую плотность, то для отделения их слоями прибавляют немного эфира, который растворяет анилин и образует раствор, всплывающий на поверхность. Полученный анилин сушат хлористым кальцием и очищают перегонкою.

Чистый анилин есть бесцветная, ароматическая, ядовитая жидкость жгучего вкуса, мало растворим в воде, с эфиром и спиртом смешивается во всех пропорциях; удельный вес его = 1.025 при 13°7; кипит около 180° (с поправкою). Раствор анилина не синит красную лакмусовую бумажку, но настой далии делается от него зеленым, как от щелочей. Все почти кислоты растворяют анилин, образуя кристаллические соли. Особенно легко кристаллизуется азотнокислая соль, $NC^6H^7HNO^3$. Раствор анилина в соляной кислоте дает с хлористою платиною кристаллический осадок желтооранжевого цвета, $NC^6H^7HClPtCl^2$, не растворимый в эфире. Анилин осаждает из солей закиси и окиси железа гидраты, также разлагает соли цинка и глинозема.

Хлор и бром превращают анилин в кристаллические продукты металепсии. При прямой реакции обыкновенно образуются трихлоро- и трибромоанилин, не имеющие уже свойств алкалоидов. Нитроанилин получается по способу Зинина из

двунитробензина. Анилин, подобно многим другим алкалоидам, прямо поглощает циан, образуя новый кристаллический алкалоид — цианилин: $N^4C^{14}H^{14} = 2C^6H^7N + C^2N^2$. От действия хлористого циана анилин образует или алкалоид $C^6H^6(CN)N$, или $C^{13}H^{13}N^3$. Последний есть соединение первого с анилином и называется меланилином. Хлорангидриды спиртов и кислот действуя на анилин, образуют двуамины, подобно тому, как они происходят из моноаминов жирного ряда.

Анилин в настоящее время имеет приложение к красильному искусству, потому что от действия многих окисляющих веществ, особенно солей, например хромокалиевой соли, сулемы, белильной извести, азотнортутной соли, двухлористого олова и т. п. дает вещество, способное сильно окрашивать, особенно шелк, шерсть и т. п. В практике употребляют обыкновенно соли того вещества (алкалоида), которое получается при этой обработке анилина. особенно же уксусную соль: цвета, получаемые от такого окрашивания, обыкновенно суть оттенки красного, фиолетового и синего цветов. По исследованиям Гофмана, основанием всех этих (анилиновых) красок служат два слабых и бесцветных алкалоида — один назван *розанилином* и служит основанием для солей яркого красноватого цвета, а другой — для *синих цветов*. Розанилин имеет состав $N^3C^{20}H^{19}H^2O$, т. е. есть гидрат. Соли его имеют состав $N^3C^{20}H^{19}$ + кислота или $N^3C^{20}H^{19}$ + 3 кислоты, последние не постоянны. Обыкновенно получают их, действуя двухлористым оловом на анилин. Образование розанилина Гофман приписывает присутствию в анилине толуидина, почему анилин готовят из продажного бензина, содержащего толуен. Тогда получение розанилина состоит в следующем:

$$C^6H^7N + 2C^7H^9N = N^3C^{20}H^{19} + 6H.$$

Водород передается окислительному веществу. Розанилин извлекается из солей простым действием аммиака. Сам он бесцветен, нерастворим в воде и спирте, соли цветные несколько растворимы. Восстановляющие вещества превращают розанилин в *лейканилин* $C^{20}H^{21}N^3$ и обратно. При нагревании розанилина с анилином происходит основание синих анилиновых красок, а именно:

$$C^{20}H^{19}N^3 + 3C^6H^7N = C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3N^3 + 3NH^3;$$

т. е. сопровождается выделением аммиака. Потому это основание есть трифениловый розанилин. Он весьма сходен, по

свойствам и реакциям, с розанилином. С иодистым этилом розанилин дает триэтиловый розанилин. Этими сведениями мы обязаны Гофману, но их нельзя считать еще полными.

Из нитробензоена получается, по общему способу, твердый *толуидин* C^7H^9N, кипящий при 198° и плавящийся при 40°. Ему гомологичны ксилидин (кипит при 214°) и кумидин $C^9H^{13}N$, кипящий при 225°.

§ 93. Из понятия об двуатомных спиртах уже ясно следует, что они могут образовать соединения, соответствующие соединениям одноатомных спиртов. Следовательно, они должны образовать и сочетание с частицами кислот и аммиака:

$$RHO + NH^3 - H^2O = \text{моноамину } NRH^2.$$

Одна частица двуатомного спирта, очевидно, может с аммиаком дать два сочетания, как вступает она в два сочетания с кислотами.

$$R''H^2O^2 + NH^3 - H^2O = \text{первый моноамин } R''HONH^2,$$

$$R''H^2O^2 + 2NH^3 - 2H^2O = \text{второй моноамин } R''N^2H^4.$$

Если будет взят второй галоидангидрид (например бромангидрид) двуатомного спирта, то могут произойти две реакции:

$$R''Br^2 + NH^3 - HBr = \text{первый моноамин } R''BrNH^2,$$

$$R''Br^2 + 2NH^3 - 2HBr = \text{второй моноамин } R''N^2H^4.$$

Кроме этих моноаминов могут происходить, конечно, и двуамины, и триамины, и гидраты типов NR^4HO и $N^2R''^4H^3O^2$. Эти ясные следствия из понятия о двуатомных спиртах подтверждаются многочисленными исследованиями Гофмана и Вурца. Для ясности будем говорить только об алкалоидах, относящихся к этиленовому гликолю, тем более, что только они и изучены с достаточною полнотою. Соответственно этиленовому гликолю $(C^2H^4)H^2O^2$ известны следующие тела аммиачного типа.

Окись гликоля прямо соединяется с аммиаком, образуя алкалоиды, содержащие кислород и, следовательно, близкие к природным алкалоидам. Вурц получил три таких алкалоида: $R''ONH^3$, $(R''O)^2NH^3$ и $(R''O)^3NH^3$.[1] Это сильные основания, дающие кристаллические соли. Их должно рассматривать

[1] Чрез R'' для краткости обозначен остаток гликоля — этилен C^2H^4. Следовательно окись этилена есть $R''O$, жидкость голландских химиков $R''Cl^2$, гликоль $R''H^2O^2$, и т. д.

как первые моно-, дву- и триамины гликоля: гликоль + NH^3 — $-H^2O = R''ONH^3$; 2 гликоля + $NH^3 - 2H^2O = (R''O)^2NH^3$; 3 гликоля + $NH^3 - 3H^2O = (R''O)^3NH^3$. Эти три алкалоида, значит, относятся к этиловому гликолю точно так, как этиламин (= спирту + $NH^3 - H^2O$), двуэтиламин (= 2 спиртам + $NH^3 -$ $-2H^2O$) и триэтиламин к этиловому спирту. Без всякого сомнения те же гликолевые алкалоиды должны произойти по способу получения этиловых аминов. Первый бромангидрид гликоля $R''HOBr$ должен соединяться с аммиаком и образовать бромистоводородную соль первого алкалоида, полученного Вурцем. Чтобы проще всего видеть отношение между алкалоидами Вурца и алкалоидами этилового спирта, должно припомнить, что гликоль $R''H^2O^2$ реагирует сперва как одноатомный спирт $(R''HO)'HO$, оттого группа $R''HO = C^2H^5O$ может заступать пай водорода, а потому соответственно

$$N\begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{Bmatrix}; \quad N\begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ H \end{Bmatrix} \text{ и } N\begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{Bmatrix} \text{ и т. п.}$$

должны существовать:

$$N\begin{Bmatrix} C^2H^5O \\ H \\ H \end{Bmatrix}; \quad N\begin{Bmatrix} C^2H^5O \\ C^2H^5O \\ H \end{Bmatrix} \text{ и } N\begin{Bmatrix} C^2H^5O \\ C^2H^5O. \\ C^2H^5O \end{Bmatrix}$$

Таков и есть состав алкалоидов Вурца.[1] Соответственно им, получены Гофманом соединения, содержащие одноатомный остаток $R''Br$.[2]

$$N\begin{Bmatrix} C^2H^4Br \\ H \\ H \end{Bmatrix}, \quad N\begin{Bmatrix} C^2H^4Br \\ C^2H^4Br \\ H \end{Bmatrix} \text{ и } N\begin{Bmatrix} C^2H^4Br \\ C^2H^4Br. \\ C^2H^4Br \end{Bmatrix}$$

Эти соединения образуются при реакции бромистого этилена $R''Br^2 = (C^2H^4Br)Br$ на аммиак, но они особенно легко происходит при реакции бромистого этилена на этиловые амины. Так триметиламин прямо соединяется с бромистым

---

[1] Образование их может быть также выражено смешанными типическими формулами: так к типу $N(H^3H^2)O$ относится первый алкалоид $N(R''H^3)O$ и т. д.

[2] Потому что Br эквивалентен группе (HO).

этиленом, образуя $N(C^2H^4Br)(CH^3)^3Br$, по типу NR^4Br. Эти бромистоэтиленовые амины при действии водной окиси серебра превращаются в те соединения, в которых этилен входит в виде остатка C^2H^5O. Так из $N(C^2H^4Br)(CH^3)^3Br$ получается $N(C^2H^5O)(CH^3)^3Br$. Очевидно, что во всех соединениях типов NR^3, NR^4Br, NR^4HO остаток R может быть замещен не только C^2H^5O, C^2H^4Br, но также и другими истинными одноатомными остатками спиртов, например H, C^2H^5, C^6H^5 и т. д.

Вышеописанные алкалоиды Вурца можно отнести к полиэтиленовым гликолям $(C^2H^4)^nH^2O^{n+1}$; ибо им должны соответствовать свои моноамины. Вурц получил их недавно (но не считает их за амины полиэтиленовых гликолей) при действии аммиака на окись этилена:

$$n(C^2H^4O) + NH^3 = (C^2H^4)^nO^nH(NH^2).$$

Оно так и должно быть, потому что в амине вместо (HO) входит (NH^2), следовательно из $(C^2H^4)^nH^2O^{n+1}$ получатся амины того состава, какой приведен выше.

Выпаривая раствор, происходящий при смешении окиси этилена с аммиаком, Вурц получил сиропообразный остаток, содержащий смесь многих полиэтиленовых алкалоидов. Если смесь насытить хлористым водородом и обрабатывать абсолютным спиртом, то остается нерастворенною соль состава $(C^2H^4)^2O^3H(NH^2)HCl$,[1] соответствующая алкалоиду, который Вурц называет триоксиэтиламином и который есть сочетание триэтиленового гликоля с 1 частью аммиака. Действуя на его соль окисью серебра, Вурц извлек сиропообразную щелочь, которая при нагревании с первым хлорангидридом гликоля дает соль состава $(C^2H^4)^4O^4H(NH^2)HCl$. Из нее вновь можно получить неопределенное число полиэтиленовых моноаминов, как можно получить неопределенное же число самих полиэтиленовых гликолей. Алкалоиды, им соответствующие, растворимы в спирте, но не растворимы в эфире и образуют сиропообразные массы.

Кроме этих одноаммиачных (или первых) алкалоидов, гликолю должны соответствовать вторые сочетания гликоля с аммиаком, или двуаммиачные, или двуатомные алкалоиды. В них остаток $C^2H^4{=}R''$ заступает место двух паев спирта или водорода. При действии аммиака на бромистый этилен

---

[1] Я употребляю такие формулы для того только, чтобы ясно показать отношение этих алкалоидов к полиэтиленовым гликолям $(C^2H^4)^nH^2O^{n+1}$, или $(C^2H^4)^nHO^n(HO)$.

получены Клёцем и Натансоном и исследованы Гофманом летучие алкалоиды состава:

$$N^2(C^2H^4)H^1 = 1 \text{ гликоль} + 2NH^3 - 2H^2O;$$
$$N^2(C^2H^4)^2H^2 = 2 \text{ гликоля} + 2NH^3 - 4H^2O;$$
$$N^2(C^2H^4)^3 = 3 \text{ гликоля} + 2NH^3 - 6H^2O.$$

Они соединяются, очевидно, с двумя паями хлористого водорода, иодистого водорода и т. д.

Эти двуатомные амины относятся к иодистому этилу точно так же, как и амины одноатомных спиртов. Так, например, двуэтиленовый двуамин $N^2H^2R^2$, соединяясь с иодистым этилом, образует $N^2R^2H^2(C^2H^5)^2J^2$. Это соединение при действии щелочей образует алкалоид $N^2R^2(C^2H^5)^2$, который при нагревании с иодистым этилом превращается в $N^2R^2(C^2H^5)^4J^2$. Это соединение, в котором не осталось ни одного незамещенного пая водорода, при реакции с водною окисью серебра, образует гидрат $N^2R^2(C^2H^5)^4H^2O^2$ типа $(NH^4HO)^2$, как NR^4J дает гидрат NR^4HO. Судя по тому, что иодистый этил не действует уже на NR^4J, должно полагать, что он не будет действовать и на $N^2R^8J^2$ (где R^8 замещается дву- и одноатомными остатками). Это подтвердили исследования. Следовательно, двуатомным спиртам соответствуют алкалоиды и гидраты типов: NR^3 и NR^4HO, где эти двуатомные спирты и их производные реагируют как одноатомные спирты и кроме того алкалоиды и гидраты типов: N^2R^6 и $N^2R^8H^2O^2$, где реагируют двуатомные остатки спиртов. Очевидно, что из алкалоидов первых типов могут получаться тела вторых типов при действии аммиака или алкалоидов. $NR^3 + NR^3 = N^2R^6$. Так при действии аммиака на $(C^2H^4Br)H^3NBr$ (тип NR^3HBr) получается $(C^2H^4)H^6N^2Br^2$ (тип $N^2R^6 2HBr$).

Амины трехатомных спиртов еще мало исследованы.

Вероятно многие природные алкалоиды относятся к двуи многоатомным спиртам.[1]

---

[1] Азофениламин или семибензидам $N^2C^6H^8$, получающийся по способу Зинина из нитроанилина или двунитробензина, вероятно есть второй моноамин фенилэнового гликоля, или оксифенола $(C^6H^4)H^2O^2$, потому $N^2C^6H^8 = N^2(C^6H^4)H^4$.

Одиннадцатая глава

Сахаристые вещества

§ 94. Сравнивая жирные спирты с гликолями и глицеринами, должно ожидать органических веществ с большим содержанием кислорода, способных образовать эфиры и играющих роль многоатомных спиртов:

одноатомные спирты	$C^nH^{2n+2}O$ и $C^nH^{2n}O$
гликоли	$C^nH^{2n+2}O^2$ и $C^nH^{2n}O^2$
глицерины	$C^nH^{2n+2}O^3$ и $C^nH^{2n}O^3$
многоатомные спирты	$C^nH^{2n+2}O^4$ и $C^nH^{2n}O^4$
	$C^nH^{2n+2}O^5$ и $C^nH^{2n}O^5$
	$C^nH^{2n+2}O^6$ и $C^nH^{2n}O^6$

Последние формулы удовлетворяют составу и весу частицы многих давно известных сахаристых веществ. Эти вещества имеют много общего: это суть вещества, растворимые в воде, нелетучие, легко разлагающиеся от нагревания с выделением воды, не изменяющие реактивных бумажек, образующие с основаниями особый ряд соединений и т. д. Но, ведь, таковы и должны быть эти *многоатомные спирты*. Их температура кипения должна быть очень высока, судя по тому, что каждое прибавление кислорода сильно повышает температуры кипения,[1] потому становится понятным их разложение без улетучивания. Эти многоатомные спирты должны относиться к одноатомным спиртам и гликолям точно так, как одно- и двуатомные кислоты (главы 2-я, 3-я и 4-я) относятся к многоатомным кислотам (глава 6-я). В таком отношении действительно и стоят к прежде описанным спиртам (главы 7-я и 9-я) — сахаристые вещества.

[1] Достаточно сравнить температуры кипения спиртов: C^3H^8O, $C^3H^8O^2$ и $C^3H^8O^3$.

К таким веществам относятся: маннит $C^6H^{14}O^6$, глюкоза $C^6H^{12}O^6$ и множество их изомеров и производных. Если они суть спирты, то, очевидно, они должны сочетаться с кислотами и т. п. Некоторые из подобных сочетаний уже давно открыты в растениях и носят названия *глюкозидов*. Глюкозиды при известных условиях распадаются на глюкозу и какое-либо другое соединение, поглощая воду; следовательно глюкозиды сходны со сложными эфирами.

Главнейшим же доказательством спиртового характера сахаристых веществ служит то, что они, как доказал Бертело́, способны прямо при действии кислот образовать сложные эфиры, как и все спирты. Кроме того исследования Бертело́ показали, что маннит и глюкоза суть именно шестиатомные спирты, как то следует и из сравнения их формул с формулами прежде известных спиртов. Мы уже имели случай (глава 6-я) показать, что чрез окисление сахаристых веществ образуются такие же кислоты, как из всякого другого спирта.

Между соединениями, которые должно причислить к сахаристым веществам, должно отличить несколько групп.

Первую самую естественную группу составляют маннит и его изомеры, $C^6H^{14}O^6$. Они по составу суть предельные спирты типа $C^nX^{2n+2}=C^6H^8(HO)^6$. Эти сахаристые вещества отличаются довольно большим постоянством, сравнительно с другими сахаристыми веществами. Они не изменяются от нагревания до 200° и 250°, так же как и от действия кислот и щелочей при 100°. Они легко вступают в сочетания с кислотами при нагревании до 200°.

Сахаристые вещества второго рода разрушаются от нагревания до 150°—200° и часто даже ранее; кислоты и щелочи при 100° их легко изменяют, а потому сочетания их с кислотами получаются с трудом. Сахаристые вещества этого рода имеют состав $C^6H^{12}O^6$, т. е. содержат кислород и водород в такой пропорции, как в воде. Их называют глюкозами. Они не достигли предела C^nX^{2n+2}, потому что суть $C^6H^6(HO)^6$. К ним близки те сахаристые вещества, которые по справедливости можно рассматривать как ангидриды глюкоз. Первый ангидрид спирта $C^6H^{12}O^6$ должен иметь состав: $2(C^6H^{12}O^6)-H^2O=C^{12}H^{22}O^{11}$. Таков и есть состав обыкновенного сахара, который, как и следует ожидать от ангидрида, во многих обстоятельствах легко переходит в глюкозу.

Третью группу сахаристых веществ составляют весьма распространенные в природе соединения состава: $C^6H^{10}O^5$. Клетчатка, крахмал и камедь могут служить представителями

соединений этого рода. Судя по составу, это суть вторые ангидриды глюкоз $2(C^6H^{12}O^6) - 2H^2O = 2C^6H^{10}O^5$. Действительно, все вещества этого рода при известных условиях способны образовать глюкозу; но до сих пор искусственным путем из глюкоз не получены ни первые их ангидриды, сходные с кристаллическим сахаром, ни вторые, подобные камеди, клетчатке или крахмалу.[1]

Соединения двух последних родов, т. е. имеющие состав $C^6H^{12}O^6$, $C^{12}H^{22}O^{11}$ и $C^6H^{10}O^5$, называют обыкновенно гидратами углерода, потому что они содержат кислород и водород в той же пропорции, как и вода, а потому по составу $= C^6 \cdot nH^2O$.

Наконец к сахаристым веществам примыкают глюкозиды, как мы уже о том упомянули.

Почти все названные вещества при известных условиях способны к двум превращениям: они способны образовать глюкозы и, следовательно, переходить, как она, брожением в спирт и углекислоту и т. п. Это общее свойство сахаристых веществ принадлежит и глицерину, который сходен с сахаристыми веществами не только вкусом, растворимостью в воде, способностью образовать глюкозу и вступать в спиртовое брожение, но и многоатомными своими свойствами. Судя по всему, что нам известно о гликоле и глицерине, весьма вероятно, что глицерин будет получен искусственным путем из пропилена.[2] Тогда возможно будет получить из неорганических элементов и глюкозу, которая, как видно уже из сказанного выше, составляет центр для всех сахаристых веществ. Превращение же глицерина в глюкозу производится посредством брожения, точно так же как и превращение маннита в глюкозу. Здесь необходимо заметить, что при многих сложных реакциях простых органических соединений замечено образование сахаристых веществ. Особенно замечательный случай указан недавно Лёвигом. При реакции натрия на щавелевый этил, одно из простых органических соединений, Лёвиг заметил образование дезоксалевой кислоты (§ 56) и сахаристого вещества, весьма сходного с обыкновенною глюкозою. Мне кажется несомненным, что при этом сахаристое вещество образовалось из элементов углекислоты и этилового спирта; тем более, что

---

[1] Переход глюкозовых ангидридов $C^6H^{10}O^5$ под влиянием серной кислоты может быть уподоблен переходу этилена C^2H^4 в спирт C^2H^6O, под влиянием того же реактива.

[2] Если успеют искусственным путем получить иодопропилен или иодистый аллил из пропилена, то его уже можно превратить в глицерин; но до сих пор иодопропилен не получен из пропилена.

сахаристые вещества легко распадаются на соединения этих обоих родов.[1]

Маннит, или грибной, или ясневый сахар $C^6H^{14}O^6$, находится в манне, т. е. застывшем соке некоторых южноевропейских видов ясеня, также в коре ясеней, в сельдерее (Apium graveolens), в корице, в грибах, в водорослях (Fucus) и *др.* растениях. Кроме того он происходит при так называемом слизистом брожении сахара, например в долго стоявшем меду, в соке свекловицы и др. Те сахаристые бродящие вещества, которые в теплом месте дают молочную кислоту, в холодном образуют очень много маннита. Обыкновенно маннит извлекают из низких сортов манны, обрабатывая ее кипящим спиртом. Охлаждаемый раствор выделяет кристаллы, которые легко очистить многократною кристаллизациею.

Кристаллы маннита бесцветны, блестящи, не содержат кристаллизационной воды, легко растворимы в воде и придают ей слегка сладкий вкус. Раствор маннита не отклоняет плоскости поляризации и в прикосновении с дрождями не бродит. Но в 1857 г. Бертело́ показал, что многие азотистые вещества, особенно ткань шулят, по прошествии некоторого времени способны превратить раствор маннита в глюкозу, а когда было произведено это превращение, тогда уже стала несомненною возможность привести маннит в брожение. Этого достиг Бертело́, приведя раствор маннита при 40° в прикосновение с мелом, сыром или другим белковым веществом. Тогда маннит, по прошествии нескольких недель, распадался на спирт, углекислоту и водород:

$$C^6H^{14}O^6 = 2C^2H^6O + 2CO^2 + H^2.$$

При этом кроме того образуются молочная, уксусная и др. кислоты, как и во время спиртового брожения сахара. При этом брожении нельзя заметить образования глюкозы (патоки) и дрождей. При действии водяного раствора маннита на платиновую чернь Горуп Безанец получил, кроме маннитовой кислоты (стр. 355), еще глюкозу, способную к брожению.

Маннит плавится при 165°, а при 200°, и особенно в смеси с соляною кислотою, образует ангидрид или *маннитан:* $C^6H^{12}O^5$. Это тело сиропообразное, сладковатое, растворимое в воде и тогда мало-по-малу превращающееся в маннит. С крепкою серною кислотою маннит образует *серноманновую кислоту* $C^6H^{14}O^63SO^3$, которая дает растворимые соли со свинцом, баритом и известью, например $C^6H^{11}Ba^3O^63SO^3$. Азот-

[1] Глюкоза $C^6H^{12}O^6$ изомерна углеэтиловой кислоте $C(C^2H^5)HO^3 = C^3H^6O^3$.

ная кислота превращает маннит в сахарную и щавелевую кислоты, а смесь азотной и серной кислоты образует *нитроманнит*, соответствующий нитроглицерину $C^6H^8N^6O^{18} = C^6H^8(NO^2)^6O^6$. Нитроманнит растворим в кипящем спирте и выделяется из него по охлаждении в виде кристаллов. Они разлагаются от нагревания со слабым взрывом. Известно также сочетание маннита с двумя паями азотной кислоты: оба они суть истинные эфиры маннита, ибо от действия водорода в момент его выделения превращаются в маннит. Маннит соединяется, как сахаристые вещества, с окисью свинца. Для получения соединения $C^6H^{10}Pb^4O^6$ должно приливать крепкий раствор маннита к нагретому раствору свинцового сахара и аммиака. Маннит не способен восстановлять закиси меди из раствора медного купороса, как это свойственно глюкозе. Эфиры маннита получены Бертело́ при действии кислот на маннит в запаянных трубках при температуре 200°—250°. Они суть тела средние, не происходящие чрез простое смешение кислот с маннитом. Так, уксусная кислота с маннитом не соединяется, а в запаянной трубке образует жидкость среднюю, сиропообразную, летучую, растворимую в воде, спирте и эфире. Это соединение содержит $C^{10}H^{16}O^7$. Образование его:

$$C^6H^{14}O^6 + 2C^2H^4O^2 = C^{10}H^{16}O^7 + 3H^2O.$$

Из этого видно, что соединение $C^{10}H^{16}O^7$ есть сочетание маннита с 2 паями уксусной кислоты. Все эфиры маннита образуются подобным же образом и при обмыливании дают не маннит, а маннитан. Так сочетается маннит со многими кислотами; например с хлористоводородною кислотою происходит кристаллическое растворимое тело $C^6H^{10}Cl^2O^3$ по уравнению:

$$C^6H^{10}Cl^2O^3 = C^6H^{14}O^6 + 2ClH - 3H^2O.$$

Следовательно, это есть второй хлорангидрид маннитана.

Точно так, как глицерин $C^3H^8O^3$ при нагревании с иодистым водородом дает иодистый тритил C^3H^7J, точно так маннит $C^6H^{14}O^6$ превращается в иодистый гексил $C^6H^{13}J$, как показал Эрленмейер.

Должно заметить еще одну важную реакцию образования маннита: глюкоза $C^6H^{12}O^6$ при действии амальгамы натрия дает маннит $C^6H^{14}O^6$, как показал Линнеман.

Кроме маннита есть несколько соединений, сходных с ним по составу и свойствам. Сюда относятся:[1] *кверцит*, или желуде-

[1] Долго считали аналогом маннита *эритрит*, или *фицит*, извлекаемый из одноклетчатого водоросля — первопузырника Protococcus vulgaris и полу-

вый сахар $C^6H^{12}O^5$, извлекаемый из желудей, и *пинит* $C^6H^{12}O^5$, извлекаемый из смолы, собирающейся в калифорнийской сосне (Pinus Lambertiana) после действия на нее огня, соответствует манниту. Мелампирин $2C^6H^{14}O^6 + H^2O$, извлекаемый из Melampyrum-nemorosum, тождествен с дульцитом.

§ 95. Представителем второй группы сахаристых веществ служит обыкновенная или правая *глюкоза*, или виноградный (крахмальный, паточный, диабетический) сахар. Она в кристаллическом виде имеет состав $C^6H^{14}O^7$, но высушенная при 110° или выкристаллизованная из безводного спирта, она, как и все глюкозы, имеет состав: $C^6H^{12}O^6$. Эта высушенная глюкоза при растворении в воде вновь дает обыкновенную глюкозу, а потому должно полагать, что последняя содержит пай кристаллизационной воды $= C^6H^{12}O^6 + H^2O$.

Обыкновенная глюкоза весьма распространена в организмах. Она составляет половину сахаристого вещества виноградных ягод, слив, винных ягод и многих других плодов. Кристаллики ее и образуют те белые крупинки, которые замечаются на многих сушеных плодах (изюме, черносливе и т. п.). Плодовый сахар во время сушения плодов переходит в обыкновенную глюкозу; значительная часть меда состоит из той же глюкозы. Это дает возможность легко приготовить чистую глюкозу. Зернистый мед выкладывают на свежий пористый кирпич, который всасывает некристаллическую массу в свои поры. Когда масса высохла, ее растворяют в кипящем спирте, обесцвечивают животным углем и выпаривают до кристаллизации в водяной бане. Повторенною кристаллизациею и особенно медленным испарением спиртового раствора получают чистую глюкозу. Та же самая глюкоза образуется в организме и извергается мочею во время особой болезни (вследствие недостаточного дыхания), называемой diabetes mellitus. Моча в нормальном состоянии содержит некоторое количество того же сахаристого вещества. В большинстве случаев обыкновенная глюкоза сопровождается так называемым некристаллическим сахаром (lévulose), от которого отличается многими признаками. Обыкновенная (?) глюкоза происходит вследствие метаморфоз многих веществ, составляющих ткань животных и растений. Она происходит при действии слабой серной кислоты на клет-

---

чающийся чрез разложение вещества, находящегося в лишае Roccella Montagnei. Оказывается, что эритрит имеет состав $C^4H^{10}O^4$, т. е. единственный пример четырехатомных спиртов $C^4H^6(HO)^4$. Доказательство этому состоит в том, что от действия HJ он превращается в C^4H^9J, подобно тому как маннит превращается в $C^6H^{13}J$ и глицерин в C^3H^7J.

чатку, крахмал,[1] хрящи, вещество печени, на хитин, амигдалин, салицин и т. п. Обыкновенная патока содержит ту же глюкозу. Сиропообразная или кристаллическая патока получается или чрез нагревание слабой серной кислоты с хлебными зернами (серную кислоту потом насыщают мелом), или как остаток от очищения кристаллического сахара. Последний вид патоки содержит много некристаллической глюкозы и происходит чрез изменение, которому подвергается кристаллический сахар во время его очищения (рафинирования). Некристаллический сахар под влиянием воды мало-по-малу переходит (?) в обыкновенную глюкозу. Кристаллический сахар, нагретый до 160°, образует между прочим глюкозу. Когда приготовляют хлебные спиртовые напитки (водку, пиво и т. п.), то первоначально крахмал хлебных зерен превращают в глюкозу; этого достигают обыкновенно чрез действие солода (или проросших зерен ячменя), который способен производить переход крахмала в глюкозу. Полученную сладкую жидкость (сусло) заставляют уже бродить, и чрез то получают спирт и углекислоту, происходящие из глюкозы. Это свойство — непосредственно бродить от действия дрожжей — составляет один из главных характеров глюкозы.

Из всего этого видно, что глюкоза есть одно из органических веществ, весьма часто образующихся. Она служит типом для целого ряда сходных с нею глюкоз, о которых мы скажем несколько слов, описав главнейшие свойства обыкновенной глюкозы.

Глюкоза, подобно большей части сахаров, мало растворима в холодном безводном спирте и эфире, легко растворяется в воде и кипящем водном спирте. При обыкновенной температуре одна часть глюкозы растворяется около в 1.3 частей воды. Оба другие обыкновеннейшие вида — некристаллический и обыкновенный сахар — более растворимы, чем глюкоза, и имеют более сладкий вкус, чем она. Глюкоза плохо и медленно кристаллизуется из водяного раствора. Сгущенный раствор обыкновенно долго остается сиропообразным. Кристаллы глюкозы обыкновенно неясны, скучены и медленно растворяются в воде; удельный вес их = 1.38. Уже Био заметил, что раствор многих сахаристых веществ отклоняет плоскость поляризации. Для обыкновенных сортов сахаристых веществ Дебренфо сделал точнейшие определения. Определение отклонения плоскости поляризации составляет один из лучших способов

[1] Эта глюкоза, полученная из крахмала при действии солода, отличается от обыкновенной глюкозы тем, что сильнее отклоняет плоскость поляризации. Со временем эта способность уменьшается.

различия и изучения сахаристых веществ. Обыкновенная глюкоза (отнесенная к формуле $C^6H^{12}O^6$) отклоняет плоскость поляризации вправо, и отклоняющая способность ее при обыкновенной температуре $\alpha_j = +56°$. Свежеприготовленный раствор глюкозы имеет гораздо бо́льшую отклоняющую способность, а именно $\alpha_j = +103°$. Мало-по-малу она уменьшается и, дойдя до $+56°$, больше не уменьшается. Глюкоза, нагретая до 110°, имеет такую же отклоняющую способность; но нагретая до 146°, тотчас после растворения отклоняет на $+57°$. Обыкновенная кристаллическая глюкоза плавится около 80° и потом начинает терять кристаллическую воду и твердеть. Расплавленная несколько выше 100°, она превращается в стеклообразную некристаллическую массу, притягивающую влажность из воздуха. Кристаллическая безводная глюкоза, полученная из раствора в безводном спирте, плавится при 146°.

Для отличия разных видов сахаристых веществ может служить не только их растворимость, отклонение плоскости поляризации, способность кристаллизоваться и т. п., но также и многие химические свойства. Главную роль между ними играют следующие три признака: способность к восстановлению, отношение к дрождям и отношение к азотной кислоте. Обыкновенная глюкоза относится следующим образом.

Раствор глюкозы, при нагревании с едким кали и окисью ртути, окрашивается бурым цветом, выделяя металлическую ртуть. Подобным же образом, особенно в присутствии щелочей, глюкоза восстановляет многие другие металлы или превращает их в низшие степени окисления. Особенно чувствительным реактивом на эту восстановляющую способность глюкозы и др. сахаров, служат соли окиси меди. Если к раствору глюкозы прибавить раствора медного купороса и едкого кали и смесь нагреть или оставить на некоторое время, то выделяется (кристаллическая) закись меди. Чувствительность этого реактива весьма велика, особенно потому, что после выделения меди голубая жидкость становится слабо желтою или бесцветною. Так называемые фелингова или фромгерцова жидкости еще более удобны для испытания восстановляющей способности сахаров. Названные реактивы составляются, приливая раствор медного купороса к смеси растворов винной кислоты с избытком едкого кали. Если кипятить темноголубой раствор этих веществ и прибавлять к нему раствора патоки, то выделяется красный осадок закиси меди; он образуется и при обыкновенной температуре, но медленнее. По количеству реактива, восстановляемого глюкозою, можно судить о количестве глюкозы, потому что отношение между количеством глюкозы $C^6H^{12}O^6$

и восстановленной закиси меди есть величина постоянная. Свойство разлагать фелингову жидкость имеет не одна глюкоза, но и многие другие сахаристые вещества и, между прочим, все другие глюкозы; но ни обыкновенный сахар, ни маннит не производят реакции глюкоз, пока не будут превращены в них при долгом стоянии с кислотами или тому подобными средствами. Для открытия малых количеств глюкозы (например в моче) Петтенкофер предложил следующий способ: обесцвеченную жидкость смешивают с крепким раствором гликохолевого (стр. 292) натрия, прибавляют потом несколько капель крепкой серной кислоты и слабо нагревают. Если была глюкоза, то жидкость окрашивается в красный цвет.

От смешения с пивными дрождями обыкновенная глюкоза, как и все другие глюкозы, непосредственно приходит в спиртовое брожение, которое, как известно, сопровождается отделением пузырьков углекислого газа и образованием спирта.

Между характеристическими реакциями всех сахаристых веществ замечательно отношение их к азотной кислоте, тем более, что оно не согласно с главными группами, на которые, как мы уже говорили, должно разделить все сахаристые вещества. Одни из них от действия азотной кислоты дают *сахарную* и щавелевую кислоты, а другие *слизевую* (изомерную сахарной) и щавелевую кислоты. К тем, которые не дают слизевой кислоты, относятся обыкновенная глюкоза, некристаллическая глюкоза (lévulose), обыкновенный кристаллический сахар, маннит, пинит, кверцит, декстрин, клетчатка, крахмал и др. К сахаристым веществам, образующим слизевую кислоту, принадлежат: молочная глюкоза, лактоз или молочный сахар, мелампирин, все камеди и др.

Обыкновенная глюкоза при 150° чернеет и образует общие многим сахаристым веществам продукты, которые обыкновенно называют *карамелью*. Карамель образуется из сахаристых веществ чрез выделение воды и отличается тем, что при действии воды не превращается вновь в сахар. При более сильном нагревании выделяются уголь, газы и летучие вещества: фурфуроль, ацетон, уксусная кислота и др., образующиеся весьма часто при распадении сахаристого вещества. Если мало-по-малу вливать серную кислоту к безводной глюкозе, то образуется *серно-глюкозовая* кислота, которая, судя по свойствам, аналогична с серно-спиртовыми кислотами, потому что не дает осадка с солями бария, хотя и заключает элементы серной кислоты. Состав ее еще сомнителен, потому что ни она, ни ее соли не постоянны и не кристаллизуются. При нагревании глюкозы с серной кислотою, смешанной с 10

частями воды (при низком давлении), образуется кислота, не содержащая элементов серной кислоты. Ее называют *глюциновою* кислотою. Та же, повидимому, кислота происходит из глюкозы еще легче от действия щелочей, например едкого кали. Она происходит также при продолжительном стоянии раствора извести или барита в глюкозе. Сперва подобная смесь имеет щелочные свойства, как и все подобные растворы извести и барита в воде, содержащей сахар, но мало-по-малу они становятся средними, потому что образуется глюциновая кислота. Известковая соль ее имеет состав (?) $C^{12}H^{15}Ca^3O^9$. Свободная глюциновая кислота не кристаллизуется и легко растворима в воде и спирте. Нагревая глюкозу с серною и соляною кислотами, получили другую, весьма мало исследованную кислоту, которую назвали апоглюциновою кислотою. При продолжительном кипячении со слабыми растворами кислот, глюкоза, как и все сахаристые вещества, буреет и отлагает черный осадок, часть которого, растворимая в щелочах, носит название гуминовой, ульминовой и др. кислот, а та часть, которая нерастворима в щелочах, называется ульмином, гумином и т. п. Состав и свойства этих (ульминовых) веществ весьма сходны с составом и свойствами веществ, находящихся в торфе, черноземе и т. п. Там они произошли вероятно от изменения клетчатки. Ульминовые вещества по составу богаты углеродом и отличаются от патоки меньшим количеством водорода и кислорода.

Раствор глюкозы растворяет известь и барит в гораздо большем количестве, чем вода. Такой раствор выделяет основания от действия углекислоты. При выпаривании баритового раствора выделяется соединение $C^6H^{10}Ba^2O^6 + 2H^2O$. Смесь растворов глюкозы и поваренной соли при выпаривании выделяет кристаллическое соединение состава: $2C^6H^{12}O^6 + NaCl + H^2O$. Это соединение легко растворимо в холодной воде.

Судя по отношению к многим реактивам, глюкоза есть одно из более прочных сахаристых веществ. Весьма многие другие вещества, изменяясь, переходят в нее. Сама она, *как вещество, не достигшее предела, соединяется с* H^2 *и дает маннит.*

С обыкновенною глюкозою наиболее сходна левая, или *некристаллическая глюкоза*, или некристаллический, или плодовый сахар, отклоняющий плоскость поляризации влево, а потому называемый также lévulose. Она имеет состав $C^6H^{12}O^6$, т. е. тот же, как и высушенная обыкновенная глюкоза. Обе эти глюкозы служат как бы дополнением одна другой и всегда почти образуются и находятся вместе в равных пропорциях. Так, например, обе эти глюкозы — правую и левую — находят

в виноградных ягодах, в крыжовнике и др. плодах. Так как некристаллическая глюкоза при действии воды мало-по-малу переходит в обыкновенную глюкозу, то этим и объясняется, что в сухих плодах находят уже только одну обыкновенную глюкозу. Чистая некристаллическая глюкоза получается чрез действие слабых кислот на инулин — вещество, весьма сходное с крахмалом. Она не кристаллизуется, а представляет камедеобразную массу, легко растворимую в воде и слабом спирте; оттого вкус этого сахара более сладок, чем вкус обыкновенной глюкозы. Отклоняющая способность некристаллической *глюкозы* $\alpha_j = -106°$. Она столь быстро уменьшается от нагревания, что при 90° равна почти половине. Отклоняющая способность обыкновенной глюкозы изменяется не столь быстро: потому то смесь равных частей обеих глюкоз при обыкновенной температуре отклоняет плоскость поляризации влево, а около 90° отклонение = 0; при высших же температурах плоскость поляризации отклоняется вправо.

Некристаллическая глюкоза труднее бродит, чем обыкновенная, а потому, имея смесь обеих, можно брожением сперва извлечь всю обыкновенную глюкозу и получить только некристаллическую глюкозу, но она зато труднее изменяется от действия жара и кислот, чем обыкновенная глюкоза. Во всех же прочих отношениях обе глюкозы весьма сходны.[1]

§ 96. *Обыкновенный, или кристаллический, или тростниковый сахар*, или сахарид служит представителем особого рода сахаристых веществ, состав которых после высушивания есть $C^{12}H^{22}O^{11}$. Отличительными признаками этого рода сахаристых веществ служит то, что они не восстановляют закиси меди из фелинговой жидкости и весьма трудно бродят от влияния дрожжей; потому что от действия дрожжей, так же как и от кислот, переходят сперва в глюкозы, легко подвергающиеся брожению. Изучение этого последнего изменения уясняет все почти отношения кристаллического сахара и его химический характер, а потому мы остановимся на этом переходе кристаллического сахара в глюкозу.

---

[1] С глюкозою весьма сходны: *эвкалин* $C^6H^{12}O^6 + H^2O$ $\alpha_j = +65°$, образуется чрез действие дрожжей на мелитоз, о котором будет сказано впоследствии; *сорбин* $C^6H^{12}O^6$, легко кристаллизующийся и извлеченный из рябинового сока $\alpha_j = -47°$; *и иноэин* (фазеомапнит) $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$, находящийся в мускульном соке и зеленых бобах, легко кристаллизуется $\alpha_j = 0$. Эти три сорта сладких веществ, растворимых в воде, характеризуются тем, что не бродят с дрожжами, даже после действия кислот. Во всех прочих отношениях они очень сходны с глюкозами, с которыми равны и по составу после высушивания.

Кристаллический сахар отклоняет плоскость поляризации вправо, и его отклоняющая способность $\alpha_j = +73°.8$. От действия слабых кислот, а также и под влиянием дрожжей, сахар изменяется и переходит в так называемый *превращенный сахар* (sucre interverti). Превращенный сахар при выпаривании не выделяет уже кристаллов обыкновенного сахара, а образует сиропообразную массу. Обыкновенная патока есть нечистый превращенный сахар, образующийся при очищении кристаллического сахара. Превращенный сахар уже восстановляет соли меди, от действия дрожжей тотчас бродит и отклоняет плоскость поляризации влево.

Это последнее свойство дает возможность просто и легко наблюдать переход кристаллического сахара в превращенный. Он есть смесь пайных количеств двух глюкоз: правой и левой, т. е. обыкновенной и некристаллической. Доказательством этого служат все свойства превращенного сахара. Так с известью он образует два соединения: одно легко растворимое, какое дает правая глюкоза, а другое трудно растворимое соединение левой глюкозы. При выпаривании он выделяет кристаллы правой глюкозы, оставляя в растворе — левую глюкозу. Подвергая превращенный сахар брожению, можно получить левую глюкозу, потому что она разрушается труднее правой. Главным же и самым простым способом анализ превращенного сахара производится посредством полярископа. При обыкновенной температуре раствор превращенного сахара отклоняет плоскость поляризации влево, при 90° отклонение $= 0$, а при высших температурах происходит отклонение вправо. Такие же свойства имеет и смесь равных частей двух глюкоз. В чем же состоит переход кристаллического сахара в обе глюкозы? Разрешение этого ясно по уравнению, выражающему этот переход:

$$\underset{\text{Кристаллический сахар}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Обыкновенная глюкоза}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Некристаллическая глюкоза}}{C^6H^{12}O^6}.$$

Оно подобно превращению сложных эфиров в соответствующий спирт и кислоту, или превращению ангидрида R^2O в гидрат $2RHO$, или вообще сходно с распадением сочетанного соединения. Это сходство тем больше, что многие другие сочетанные соединения также распадаются при действии ферментов, каковы дрожди, и от действия серной кислоты, причем кристаллический сахар делается превращенным. Потому кристаллический сахар можно считать сочетанием двух глюкоз: правой и левой, а как глюкозы суть спирты и спирты

шестиатомные, то кристаллический сахар можно считать их первым смешанным ангидридом. Кроме этого ангидрида, глюкозы конечно могут образовать и другие простые и смешанные ангидриды. Один из таких ангидридов должен иметь состав $C^6H^{10}O^5$; подобный ангидрид и происходит из сахара. Если кристаллический сахар расплавить и долго держать при 160°, то, не теряя ничего в весе, он изменяется. После растворения такого сахара нельзя уже получить кристаллов. Сахар, измененный этим путем (таков, повидимому, обыкновенный леденец), не одинаков с превращенным сахаром, потому что отклоняет плоскость поляризации вправо почти на столько же, как и сам кристаллический сахар. При действии дрожжей он хотя тотчас вступает в брожение, но не бродит до конца, а оставляет вещество, не способное бродить, но способное при действии воды и слабых кислот мало-по-малу переходить в левую глюкозу. Это небродящее вещество заключает половину углерода взятого сахара и отклоняет плоскость поляризации вправо около на 15° и имеет состав: $C^6H^{10}O^5$. Его назвали *сахаридом* (или lévulosane): он есть ни что иное, как ангидрид некристаллической глюкозы. При нагревании обыкновенной глюкозы, Желй получил вещество, весьма сходное с сахаридом. Вместе с сахаридом при изменении кристаллического сахара происходит обыкновенная глюкоза, что и объясняет тот факт, что измененный (при 160°) сахар отклоняет плоскость поляризации, как и кристаллический сахар. Действительно, для обыкновенной глюкозы $\alpha_j = +56$, для сахарида $\alpha_j = +15°$. Оба они, находясь в растворе, должны произвести отклонение на +71°, что почти и равно отклоняющей способности кристаллического сахара. Итак процесс изменения кристаллического сахара при 160° состоит в распадении его на обыкновенную глюкозу и сахарид:

$$C^{12}H^{22}O^{11} = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{10}O^5.$$

Это распадение совершенно соответственно переходу в превращенный сахар, потому что сахарид есть ангидрид некристаллической глюкозы. Распадение сахара на две глюкозы определено было в 1847 г. Дебренфо́, а переход его в сахарид и глюкозу открыт Желй в 1859 г.

Итак кристаллический сахар относится к глюкозам как двуэтиленовый гликоль к гликолю:

гликоль + гликоль — H^2O = двуэтиленовому гликолю;
глюкоза + глюкоза — H^2O = кристаллическому сахару;

или:

гликоль + ангидрид гликоля = двуэтиленовому гликолю;
глюкоза + сахарид = кристаллическому сахару.

Параллелизм в составе тот же самый, различие только в том, что двуэтиленовый гликоль получен из гликоля + его ангидрид C^2H^4O, а здесь обратно — кристаллический сахар разложился на глюкозу и ангидрид $C^6H^{10}O^5$. Но это различие вероятно временное. Должно надеяться, что со временем удастся получить из глюкоз кристаллический сахар, как из гликоля получен двуэтиленовый гликоль, или как из глицерина $C^3H^8O^3$ получен двуглицерин $C^6H^{14}O^5$, или как из фосфорной кислоты PH^3O^4 можно получить пирофосфорную кислоту $P^2H^4O^7$. До сих же пор этот синтетический вопрос образования кристаллического сахара из глюкоз (патоки) не разрешен.[1]

Из сказанного об кристаллическом сахаре уже ясно, что может быть много изомеров кристаллического сахара, образованных подобно ему из различных глюкоз. Могут быть такие сорты, которые, поглощая воду, будут обращаться в одну, а не в две различные глюкозы.

Кристаллический сахар находится в соке многих растений и известен по своему большому употреблению. Значительная часть сахара добывается из сока сахарного тростника (Arundo sacharifera), разводимого с этой целью в теплых странах. В сахарном тростнике около 20 процентов сахара. В половине прошлого столетия Маргграф открыл сахар в соке многих растений умеренных стран и показал значительное содержание его в корнях свекловицы. В настоящее время, как известно, извлекают много сахара из сока силезской или белой свекловицы, которая содержит до 10 процентов сахара. Кроме того сахар извлекают из сока североамериканского клена и из китайского сахарного сорго (Holcus sachariferus). Он также найден в моркови, кукурузе, дынях, бананах, многих цветах и т. д.

Извлечение сахара из соков затрудняется переходом сахара в превращенный, некристаллизующийся сахар. Это происходит не только от действия кислот, иногда заключающихся в соках, но также и от действия белковых веществ, всегда содержащихся во всех растительных соках. То же превращение происходит так же просто от продолжительного кипячения сахарного раствора.

---

[1] Разрешение его может иметь весьма важные технические последствия, потому что различие в ценности кристаллического сахара и патоки весьма велико.

Присутствие извести препятствует этому превращению сахара. Процесс извлечения сахара состоит в дефекации или нагревании сока с известью; при этом образуется пена или осадок из многих веществ, составляющих примесь соков. Если известь прибавляется в довольно значительном количестве (например при обработке свекловичного сока), то она служит не только для осаждения примесей, но и образует с сахаром соединение, которое гораздо постояннее самого сахара. Всегда после дефекации большим количеством извести пропускают углекислоту, чтобы осадить оставшуюся известь. После дефекации или прямо приступают к дальнейшему очищению сока, или его выпаривают до начала кристаллизации; в последнем случае (при извлечении из сахарного тростника) получают нечистый сахар в кристаллических зернах. Он известен тогда под именем *сырца* или *сахарного песку*. Раствор сырца или сок после дефекации рафинируют, т. е. обесцвечивают животным углем и сгущают в сосудах под уменьшенным давлением, чтобы понизить температуру кипения и тем по возможности воспрепятствовать переходу сахара в превращенный сахар. Сгущенный сироп оставляют кристаллизоваться. Несмотря на все предосторожности, все-таки образуется патока, которую и отделяют при кристаллизации, основываясь на том, что насыщенный раствор чистого сахара, не растворяя более сахара, извлекает всю патоку.[1]

Многие свойства чистого сахара известны всякому. Окристаллованный из раствора он образует при медленном выпаривании большие прозрачные кристаллы. Ни эти большие кристаллы, ни те мелкие кристаллы, которые составляют массу обыкновенного сахара, не содержат кристаллизационной воды. Кристаллический сахар не изменяется до 160°, когда начинает плавиться. Даже осторожно сплавленный он не изменяется, но при дальнейшем нагревании или распадается, как о том говорено выше, или, выделяя воду, переходит при 220° в безвкусный карамель, горький ассамар и тому подобные вещества, уже не способные бродить и вновь образовать сахар. Удельный вес сахара = 1.6. Он растворяется в 0.3 частях воды и в 4 частях 80%-го спирта, в абсолютном спирте

[1] Из сока сахарного тростника обыкновенно получают около трети, а из сока свекловицы только немного более половины кристаллического сахара, остальное количество переходит в патоку. Извлечение сахара из свекловицы представляет несравненно более трудностей, чем обработка сока сахарного тростника. Выход из свекловицы более только потому, что методы извлечения, употребляемые в Европе, гораздо лучше колониальных, где подвергают тростниковый сок первой обработке.

и эфире он нерастворим. От действия кислот сахар переходит сперва в глюкозу, а потому дальнейшее действие кислот будет сходно с действием их на глюкозы. Щелочи даже при кипячении не изменяют сахар,[1] образуя с ним иногда кристаллические соединения. На основании различного действия едкого кали на сахар и глюкозы легко узнать примесь последних к сахару: для этого сахарный раствор смешивают с небольшим количеством едкого кали и кипятят. Чистый сахар не изменится; а от примеси глюкозы жидкость побуреет. Для той же цели, конечно, может служить и фелингова жидкость.

Из смеси нагретых крепких растворов сахара и едкого барита по охлаждении выделяется кристаллический осадок состава $C^{12}H^{22}Ba^2O^{12}$.

Прибавляя крепкий сахарный раствор к известковому молоку, пока не растворится вся известь и жидкость не станет прозрачною, и приливая потом крепкого спирта, получили известковое соединение, соответствующее баритовому: $C^{12}H^{22}Ca^2O^{12}$. При нагревании раствора этого соединения выделяется осадок состава $C^{12}H^{22}Ca^6O^{14}$. Если нагретую жидкость вновь охладить, то этот осадок вновь растворяется, а потому последнее известковое соединение должно отделить, процеживая кипящую жидкость. Соединение $C^{12}H^{22}Ca^6O^{14}$ почти нерастворимо в воде, но легко растворяется в холодном сахарном растворе. Все названные три соединения сахара со щелочами разлагаются углекислотою, как все подобные соединения спиртов, выделяя неизмененный кристаллический сахар. Растворы их способны растворять многие соли, например мел, углемедную соль и т. д. Этим объясняется, почему в присутствии сахара щелочи не осаждают многие нерастворимые окислы. Сахарный раствор образует осадок с основным уксусным свинцом: $C^{12}H^{18}Pb^4O^{11}$. Судя по составу этого последнего соединения, должно полагать, что три предыдущие содержат кристаллизационную воду.[2] И действительно, они при высушивании уже легко отдают часть воды. При температурах выше 100° щелочи действуют на сахар, как и на глюкозу.

§ 97. С кристаллическим сахаром по главным признакам сходен *мелитоз*, сахаристое вещество, получающееся из австралийской манны, собираемой с разных пород Eucalyptus в Ванди-

[1] Мне кажется, что это явление тождественно с тем, что щелочи менее изменяют эфир, чем спирт. Эфир, как и кристаллический сахар, есть ангидрид спирта.

[2] Судя по теории пределов, соединение $C^{12}H^{22}Ca^6O^{14}$ должно содержать по крайней мере пай кристаллизационной воды, ибо тогда оно уже достигло предела.

меновой Земле. Кристаллы его имеют состав $C^{12}H^{22}O^{11}+3H^2O$; высушенные при 100°: $C^{12}H^{22}O^{11}+H^2O$, а при 130°: $C^{12}H^{22}O^{11}$. Он отклоняет плоскость поляризации вправо; $\alpha_j=+102°$; он не восстановляет фелингову жидкость, не изменяется от щелочей при 100°, кислоты превращают его. При этом мелитоз распадается на две глюкозы: одна способна бродить, другая не способна. Последняя есть эвкалин. Подобное же распадение происходит при действии дрождей, а потому при этом бродит только половина мелитоза, другая же остается в виде эвкалина. Все эти факты показывают большое сходство мелитоза с кристаллическим сахаром.

Трегалоз извлекается из восточной манны (трегала), собираемой с разных видов Echinops. Образование его приписывают уколам, производимым особыми насекомыми. Трегалоз окристаллизованный имеет состав: $C^{12}H^{22}O^{11}+2H^2O$, при 130° он теряет свою кристаллизационную воду; $\alpha_j=+220°$. Он бродит очень трудно и по реакциям сходен с кристаллическим сахаром. Подобным же образом относится и *мелецитоз*, или сахар лиственницы, извлекаемый из брианconской манны, собираемой с лиственниц Pinus larix, и отклоняющий плоскость поляризации вправо на 94°.

Молочный сахар или лактоз (лактин) находится в молоке млекопитающих. Он легко кристаллизуется твердыми непрозрачными призмами, имеет слабый сахарный вкус, удельный вес = 1.54, при 120° теряет пай воды и тогда представляет состав $C^{12}H^{22}O^{11}$, растворим в 7 частях воды; в спирте и эфире нерастворим; отклоняет плоскость поляризации вправо на 59°; восстановляет фелингову жидкость, отнимая на каждые C^{12} $3^1/_2$ пая кислорода, тогда как глюкоза отнимает 5 паев кислорода на каждые C^{12}. От действия кислот лактоз переходит в особую глюкозу, которая отклоняет плоскость поляризации сильнее лактоза, $\alpha_j=83°$ и способна бродить. Сам же лактоз не способен прямо бродить с дрождями, а бродит только в присутствии животных тканей и мела, образуя молочную и масляную кислоты и немного спирта.

§ 98. Особую группу гидратов углерода или углеводов составляют, как мы уже говорили выше, клетчатка, крахмал и камеди. Высушенные при 130° они имеют состав $C^6H^{10}O^5$; т. е. отличаются от глюкозы только паем воды. Они несомненно относятся к тому же роду органических соединений, как и вышеописанные вещества; потому что: 1) при продолжительном кипячении со слабыми кислотами переходят в глюкозу; 2) при действии азотной кислоты дают или сахарную, или слизевую кислоту и щавелевую кислоту; 3) имеют свой-

ство образовать сочетания с кислотами, как и все вышеописанные сахаристые вещества.

Клетчатка $C^6H^{10}O^5$ в разных своих видоизменениях составляет принадлежность всех растений, образуя наружную оболочку клеточек, сосудов и т. п. Ее нашли также в низших животных, например в оболочке слизняков, называемых асцидиями. Во всех видах и формах клетчатка есть организованное вещество, т. е. имеющее форму, свойственную тем органам, которые ее содержат. Во всех своих видоизменениях клетчатка есть вещество, нерастворимое в воде, спирте и эфире; не изменяется от действия слабых щелочей и кислот. Эти свойства дают возможность легко получить чистую клетчатку из тех органов, которые не содержат других столь же постоянных органических веществ, как клетчатка. Таковы, например, сердцевина многих дерев, волокна льна, хлопчатобумажные волоски и т. п. Их кипятят с вышеназванными веществами, которые растворяют примеси, оставляя чистую клетчатку. Беленое полотно и бумага (писчая и хлопчатая) содержат почти чистую клетчатку, а потому общие свойства их известны каждому. Удельный вес клетчатки около 1.5.

Долгое время клетчатка почиталась совершенно не растворимою ни в одном из употребительных реактивов. Знали, конечно, что крепкие кислоты превращают клетчатку в растворимые вещества; но известно было также, что при этом клетчатка подвергается химическому изменению. В 1857 г. Швейцер заметил, что хлопчатая бумага, льняные волокна и многие тому подобные виды клетчатки растворяются в крепком аммиачном растворе окиси меди[1] при обыкновенной температуре. Разбавленный водою такой голубой раствор можно цедить. От прибавления кислоты, также от разбавления большим количеством воды, от сахарного раствора, от крепких соляных растворов, от спирта, камедистого раствора и др. этот раствор выделяет аморфный, объемистый осадок неорганизованной клетчатки, которая по многим признакам тождественна с обыкновенной организованной клетчаткою. Промытый и высушенный при 100° этот осадок образует роговую нерастворимую массу. Реактив Швейцера дал средство для изучения клетчатки, тем более, что он не растворяет многие

[1] Для приготовления такого раствора употребляют или основную серную соль меди и крепкий едкий аммиак, или, что лучше, растворяют свежеосажденную окись меди в крепком аммиаке или, что еще лучше, оставляют аммиак при доступе воздуха действовать на медные стружки. Раствор должен быть свежий, крепкий и не должен содержать примеси солей — иначе он мало или совершенно не растворяет клетчатки.

из веществ, сходных или часто сопровождающих клетчатку, например крахмал, пироксилин и т. п. Многие виды клетчатки не растворяются в реактиве Швейцера. По мнению Пайена, это зависит только от примесей, всегда находящихся в такой клетчатке. По мнению Фремй, это происходит от химического отличия (изомерности) разных видов клетчатки. Кожица листьев, сердцевина деревьев, клетчатка грибов не растворяются в реактиве Швейцера. Многие из этих нерастворимых видоизменений становятся растворимыми после действия кислот, иногда после простого нагревания, кипячения с водою или даже от измельчения. Судя по этим фактам, должно скорее согласиться с мнением Пайена, тем более, что клетчатка, осажденная из раствора, оказывая состав и все превращения обыкновенной клетчатки, отличается уже от нее легкостью, с какою подвергается действию многих реактивов. Это последнее свойство просто объясняется отсутствием органического строения в осажденной клетчатке, ее рыхлостью. Точно так же можно объяснить себе бо́льшую или меньшую легкость растворения разных организованных видов клетчатки. Так хлопчатая бумага легче растворяется в реактиве Швейцера, чем полотно. Количество примесей должно иметь влияние на растворимость клетчатки уже по одному тому, что присутствие солей прямо препятствует растворимости клетчатки,— соляные растворы осаждают клетчатку из ее растворов. Наиболее чистые виды клетчатки суть: известная шведская бумага, употребляемая при процеживании и дающая весьма мало пепла; хлопчатая бумага (волокна, одевающие плоды хлопчатника — Gossypium), полотно, растительная кость (белок плода Phytelephas) и т. п. Дерево содержит клетчатку в разных формах и с разными отложениями, богатую минеральными примесями и содержащую кроме того азотистые вещества. Реактив Швейцера извлекает из него часть клетчатки, другая же часть остается нерастворимою, но большая часть ее растворяется после действия кислот. Чтобы получить из дерева чистую клетчатку и отделить ее от отложенных веществ (matière incrustante, ligneux, Lignin), Шульце обрабатывает древесные опилки смесью 3 частей бертолетовой соли и 20 частей азотной кислоты (удельный вес 1.16). В этой смеси (при обыкновенной температуре) чистая клетчатка остается неизменною, отложенные вещества древесины так изменяются, что растворяются в воде, спирте и слабых щелочах. Таким образом Шульце нашел, что в разных деревьях заключается около 50 процентов чистой клетчатки и что отложенные вещества содержат больше углерода и водорода,

чем клетчатка. Впрочем, вопрос о составе отложенных веществ дерева должно считать еще далеко не решенным.

При продолжительном кипячении клетчатки со слабыми кислотами она превращается в глюкозу. Крепкая соляная кислота растворяет клетчатку, повидимому не изменяя ее. Некоторые сорты, особенно молодая клетчатка, клетчатка грибов и преимущественно осажденная аморфная клетчатка, легче других переходят в глюкозу. Этот переход состоит в присоединении к составу клетчатки элементов воды: $C^6H^{10}O^5 + H^2O = C^6H^{12}O^6$. Судя по многим фактам, должно полагать, что клетчатка предварительно переходит в камедообразное вещество.

Клетчатка, подвергнутая непродолжительному (несколько секунд) действию крепкой серной кислоты, превращается в сплошную массу, разбухающую от воды. Если опыт сделать над сухою неклееною бумагою, то получается растительный пергамент. Для приготовления его на несколько секунд погружают бумагу в смесь 1 объема одноводной серной кислоты с $^1/_2$ объема воды при 15° и тотчас промывают холодною водою, слабым аммиаком и вновь водою. При более продолжительном действии крепкой серной кислоты клетчатка превращается в камедистое вещество и частью буреет или чернеет от начинающегося разложения. Клетчатка, подвергнутая действию серной кислоты, дает голубое окрашивание от иодной тинктуры, что составляет одно из средств под микроскопом отличить клетчатку от многих других неклетчатых оболочек. Клетчатка, сплавленная с едким кали при 150°—170°, переходит потом в раствор вместе со щелочью и выделяется из такого раствора кислотами. От действия жара клетчатка изменяется, так же как и другие углеводы[1]. Чистая клетчатка весьма постоянно сопротивляется действию воздуха и влажности. Дерево и другие вещества, содержащие клетчатку, подвергаются гниению только потому, что содержат

[1] Судя по действию реактива Швейцера, крепких щелочей и крепкой серной кислоты, Фремй различает в дереве несколько изомерных клетчаток: *Vasculose*, не растворимый в швейцеровом реактиве и в серной кислоте, но растворяющийся в кипящем растворе едкого кали. Он составляет сосудистые пучки древесины. *Paracellulose*, образующий сердцевинные лучи и клетчатую ткань дерева, растворим в швейцеровом реактиве после обработки кислотами и щелочами; он растворим также в нагретом крепком растворе едкого кали. То, что не растворяется в этой последней жидкости, есть *fibrose*, растворимый в серной кислоте и не растворимый в швейцеровом реактиве. Он составляет древесные волокна. Кроме того в дереве находится, по Фремй, и настоящая клетчатка, превращающаяся от действия крепкой серной кислоты в камелистое вещество.

весьма изменчивые азотистые вещества; потому искусство сохранения дерева состоит преимущественно в удалении или изменении азотистого вещества, в нем заключающегося. Дерево и клетчатка, измененные от действия воздуха и влажности, содержат те гуминовые и ульминовые вещества, которые происходят из всех сахаристых веществ во многих обстоятельствах; потому эти вещества заключаются в почве и в торфе. Лигнит и другие каменные угли происходят из деревьев чрез изменение их состава при малом доступе воздуха. Применение клетчатки в виде бумаги, дерева, бумажных тканей и т. п. всем известны.

§ 99. *Крахмал* — $C^6H^{10}O^5$, изомерный клетчатке, составляет бесцветные крупинки или зернышки, отлагающиеся в клеточках растений. Шишки многих многолетних растений и зерна многих злаков изобилуют таким отложенным крахмалом. Крахмальные зерна разных растений имеют величину от 0.2 мм до 0.002 мм. Так зерна картофельной муки или картофеля длиною около 0.19 мм; пшеничного крахмала около 0.05 мм; свеклы около 0.004 мм. Извлечение крахмала из картофеля, хлебных зерен, шишек ядрышника и др. частей растений производится промыванием водою измельченных частей растений. Мелкие крахмальные зерна более тяжелые, чем вода, и не растворимые в ней, уносятся водою и садятся на дно ее. Чтобы очистить их от примесей, осадок промывают водою, иногда с примесью серной кислоты, или, обыкновенно, оставляют до начала разложения. Крахмал при этом мало изменяется, а примеси при начале гниения легко уже отделяются от крахмала промыванием. Таким образом из пшеницы можно извлечь около 55% крахмала, а из картофеля около 20%.

Крахмальные зерна состоят из концентрических слоев, содержат (свежие) до 45% гигроскопической воды. Оставаясь на воздухе, они теряют часть этой воды, — остается около 18%, она теряется только при высушивании до 125°. Высушенные зерна вновь легко поглощают влагу. Чистый крахмал имеет удельный вес около 1.53, нерастворим ни в воде,[1] ни в спирте, ни в эфире. От действия швейцерова реактива он только разбухает.

От действия воды, нагретой до 75°, крахмальные зерна разрываются, разбухают, но не растворяются в воде. Такой разбухший крахмал известен под именем клейстера или киселя.

---

[1] Если нарушить организованную структуру крахмала (стирая его песком), то вода извлекает из него вещество, сходное с камедями, но дающее с иодом синее окрашивание.

Такой же клейстер происходит и от действия слабых щелочных растворов. От продолжительного действия воды, особенно при 120°, часть крахмала растворяется и переходит в декстрин или крахмальную камедь, нисколько не изменяясь в составе. То же превращение крахмала в декстрин происходит многими другими способами: при нагревании влажного крахмала до 160° в запаянной трубке, при нагревании до 200° сухого крахмала, при кипячении крахмала с кислотами, особенно с малым количеством соляной или азотной кислоты, при действии особого азотистого вещества, диастаза (находящегося в солоде), образующегося при прорастании хлебных зерен, при действии желчи[1] и т. п. При продолжительном действии всех этих реактивов, крахмал превращается в глюкозу. Долгое время полагали, что крахмал сперва превращается только в декстрин, а потом декстрин переходит в глюкозу; но исследования Мусклюса показали, что образование обоих происходит совершенно единовременно, по крайней мере при действии диастаза и серной кислоты. Крахмал при этом распадается на 2 пая декстрина и 1 пай глюкозы:

$$\underset{\text{Крахмал}}{3C^6H^{10}O^5} + H^2O = \underset{\text{Декстрин}}{2C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{Глюкоза}}{C^6H^{12}O^6}.^2$$

Если действие серной кислоты и диастаза продолжается долгое время, то и весь декстрин переходит в глюкозу, так что в результате можно получить только глюкозу; но когда действие реактивов только что началось, всегда замечают, что глюкоза и декстрин образуются единовременно в пропорции, указанной выше. Это превращение крахмала в растворимые вещества легко следить посредством иодной тинктуры. Неизмененный крахмальный клейстер дает с иодною тинктурою (без обработки серною кислотою, как клетчатка) яркосинее окрашивание; ни декстрин, ни глюкоза не дают этого окрашивания. Чувствительность этого реактива может служить для открытия следов крахмала и иода. Иодный крахмал становится бесцветным от нагревания до 60°, от действия света и всех веществ, легко растворяющих иод.

---

[1] Это объясняет питательность крахмальной пищи. При печении хлеба, часть его уже содержит измененный крахмал. В кишечном канале он превращается в декстрин и глюкозу, которые всасываются, переходят в кровь и служат для образования жирных веществ и для дыхания.

[2] Судя по этому, можно полагать, что частица крахмала есть $C^{18}H^{30}O^{15}$, декстрина $C^{12}H^{20}O^{10}$, если частица глюкозы есть $C^6H^{12}O^6$.

От действия кристаллической уксусной кислоты при 100°, а также некоторых других реактивов, крахмал, не переходя в декстрин или глюкозу, приобретает способность растворяться. Такой растворимый крахмал дает иодное окрашивание, отклоняет плоскость поляризации сильнее декстрина и имеет, повидимому, все свойства обыкновенного крахмала.

Подобное этому растворимое видоизменение крахмала нашли в корнях цикория, далии и т. п. Это крахмальное вещество назвали *инулином*. Инулин $C^6H^{10}O^5$ при 60° растворяется в воде, прямо переходит (повидимому) в некристаллический сахар или левую глюкозу, отклоняет плоскость поляризации влево (клейстер крахмала — вправо), чем и отличается от обыкновенного крахмала, с которым сходен по всем прочим признакам; но с иодом инулин не дает голубого окрашивания.

По реакциям с кислотами, щелочами и т. п. крахмал весьма сходен с другими углеводами.

Декстрин $C^6H^{10}O^5$, или правая или крахмальная камедь, получается из крахмала и клетчатки при действии кислот и жара. Его название взято от того, что он отклоняет плоскость поляризации вправо, чем отличается от природных камедистых веществ, отклоняющих плоскость поляризации влево. С азотною кислотою декстрин дает сахарную кислоту, а камеди — слизевую. Для получения декстрина, который в практике с выгодою заменяет камедь, обыкновенно нагревают крахмал с небольшим количеством азотной кислоты и воды до 120°, или прямо подвергают крахмал жару в 210°. Превращение крахмала в декстрин (и глюкозу) производится в большом виде при пивоварении, приготовлении хлебного вина и т. п., когда хлебные зерна смешивают с водою и солодом. Пиво всегда содержит большее или меньшее количество декстрина. Декстрин, полученный из крахмала действием диастаза и серной кислоты (азотной?), содержит глюкозу; для отделения последней декстрин промывают спиртом, который не растворяет декстрина.

Высушенный декстрин образует аморфную, просвечивающую массу, имеющую вкус, весьма сходный с аравийскою камедью. При нагревании декстрин превращается в пиродекстрин, теряя часть воды. То же вещество находится в корке печеного хлеба и образуется очень часто при действии жара на крахмал, клетчатку и т. п.

§ 100. *Камедь*, или растительная слизь, гумми, высушенная (при 120°) и лишенная минеральных составных частей, имеет состав: $C^6H^{10}O^5$, т. е. изомерна декстрину, крахмалу

и клетчатке. Виды камеди суть естественные выделения многих растений. Аравийская камедь вытекает из разных видов акаций теплых стран, вишневый клей собирается с плодовых деревьев наших стран, адрагантовая камедь с разных видов Astragalus и т. д. Часто в этих растительных выделениях камеди смешаны со смолами:[1] такие смеси называются смолокамедями; таков, например, обыкновенный ладан.

Одни из камедистых веществ растворимы в воде, другие только разбухают в ней, но все при продолжительном кипячении с водою растворяются в ней; раствор отклоняет плоскость поляризации влево и имеет те слизистые и клейкие свойства, которые всем известны. Отсутствие кристаллизации и способность давать вязкие растворы, свойственные камедистым веществам, проявляются и во многих других химических соединениях. Томас Грэм придает таким телам общее название *коллоидов* (от colla — клей) и делает из них особую группу, потому что они обладают многими другими общими свойствами.[2] Слабые кислоты при кипячении превращают все камеди в глюкозу (отклоняющую вправо). От окисления азотною кислотою камеди дают слизевую кислоту.

При сожигании многих сортов камеди, очищенной чрез растворение в воде и осаждение спиртом, получается извест-

---

[1] Камеди, сходные по виду со смолами, отличаются от них своею растворимостью в воде и нерастворимостью в спирте.

[2] По Грэму, все твердые и растворимые тела разделяются на *кристаллоиды* и *коллоиды*, подобно тому, как тела делят на летучие и нелетучие. Растворы кристаллоидов диффундируют (проницают или просачиваются сквозь перепонки) гораздо легче, чем растворы коллоидов, и в этом отношении относятся к ним, как тела летучие к нелетучим. Оттого смесь обоих веществ можно разделить диффузиею, *диализом*. Так кристаллический сахар, смешанный с камедью, можно отделить от камеди. Раствор обоих наливают в низкий сосуд, не имеющий дна, вместо которого натягивают пузырь или растительный пергамент (§ 93), и тогда ставят в сосуд с большим количеством воды. Сахар почти весь пройдет чрез перепонку в воду, а камедистый раствор останется в сосуде. Так же точно можно отделить поваренную соль и соляную кислоту от растворимого кремнезема, ибо последний есть коллоид. Смесь этих веществ получается тогда, когда к кремнеземному натрию прибавят соляной кислоты; наливая такую смесь в сосуд с перепонкою и поставивши его в воду, по прошествии нескольких дней заметим, что весь NaCl и вся HCl диффундировали, так что в сосуде нельзя открыть присутствия их солями серебра. Коллоиды суть тела некристаллические, аморфные, стекловидные, без запаха, т. е. нелетучи, легко выделяются из растворов другими веществами, дают гидраты, имеющие вид желе; пай их велик, они постоянно изменяются и мало проницают чрез пропускающие перепонки (septum). Их химическое равновесие непрочно, — это спутники жизни, ибо легко изменяются. Примеры коллоидов: камеди, карамель, левая глюкоза, белковые вещества, таннин, экстрактивные вещества, многие окислы, растворимый кремнезем и т. п.

ковый остаток. Чтобы получить чистую камедь, к (обесцвеченному животным углем) раствору аравийской камеди в холодной воде прибавляют немного соляной кислоты и потом спирта, осадок промывают спиртом и то же самое повторяют несколько раз. Очищенная этим путем камедь имеет свойства кислоты (хотя не содержит и следов соляной кислоты); она вытесняет углекислоту из поташа, при сожигании не дает известкового остатка, растворима в воде и спирте. Судя по этому, природную камедь считают известковою солью кислоты, полученной вышеописанным путем. Доказательство: очищенная камедь, смешанная с небольшим количеством извести, не растворима в спирте, не имеет кислой реакции и, следовательно, тождественна с природною аравийскою камедью, которая, впрочем, иногда содержит столь мало извести, что имеет кислые свойства. Если крепкий раствор аравийской камеди смешать с серною кислотою, то получается смесь, не растворимая в воде, — сходная с тою, которую дают многие сорты камеди, например адрагант. Такая смесь (как и нерастворимые камеди) превращается в растворимую камедь от кипячения со слабым раствором едкого кали. Подобное же нерастворимое видоизменение камеди получается из обыкновенной камеди чрез нагревание ее до 150°, а из камеди, не содержащей извести, при нагревании ее до 100°. Такая нерастворимая камедь превращается в растворимую от одного долгого кипячения с водою и еще легче от действия щелочей. Судя по этим фактам, нет строгого различия между растворимою (аравийскою) камедью — полурастворимою (как вишневый клей) и нерастворимыми сортами камеди.[1]

[1] Мало исследованные *пектиновые* вещества, близкие к углеводам по составу и свойствам, находятся в плодах растений, в корнях и т. п. В незрелых плодах и корнях находится вещество *пектоза*, — не растворимое в воде и переходящее при нагревании с кислотами и при созревании плодов в растворимое вещество — *пектин*. Состав его по Ходневу — $C^{14}H^{20}O^{12}$, по Фремй — $C^{32}H^{48}O^{32}$. Для получения пектина или выжимают сок зрелых плодов или незрелые плоды (с пектозом) нагревают с слабыми кислотами. В первом случае обыкновенно берут сок зрелых груш, процеживают, выделяют белковые вещества настоем чернильных орешков, а известь осаждают щавелевою кислотою. В такой, все-таки нечистый раствор пектина прибавляют спирта, который осаждает пектин. Его промывают спиртом, растворяют в холодной воде, осаждают снова и повторяют это несколько раз. Пектин представляет белое аморфное или студенистое, растворимое в воде вещество, не оказывающее действия на реактивную бумажку. Чистый пектин не осаждается средним уксусным свинцом, а с основною уксусною солью образует обильный осадок. При кипячении пектина с слабою серною или соляною кислотами получается вещество, имеющее признаки патоки, и особая кислота, как показали исследования Ходнева. Это свойство дает полное право относить пектин к углеводам; потому что клетчатки, крахмал,

§ 101. Под влиянием кислот сахаристые вещества или подвергаются изомерным превращениям, принимая или теряя воду, или образуют продукты разложения сахаристых веществ, или, наконец, кислоты сочетаются с сахаристыми веществами, как со спиртами. Последние сочетания весьма трудно получаются, потому что нельзя нагревать смесь сахаристого вещества с кислотою выше 120°. Но все-таки удалось получить многие из таких сочетаний сахаристых веществ с кислотами. Эти сочетания Бертело́ называет *сахаридами*. Соответственно каждому виду сахаристого вещества существуют свои сахариды;

декстрин и молочный сахар при тех же условиях образуют патоку. Кипятя в продолжении нескольких часов раствор пектина, получим новое видоизменение его, *парапектин*, совершенно сходное по составу и свойствам с пектином, но способное образовать осадок со средним уксусным свинцом. Потому-то при получении пектина должно избегать долгого кипячения. Кипящие слабые кислоты превращают парапектин в *метапектин*, образующий осадок с хлористым барием. Щелочи и щелочные земли превращают пектин в *пектиновую кислоту*, не растворимую в воде, но растворимую в щелочах и выделяющуюся в виде студенистого осадка при прибавлении кислоты к соединению ее со щелочами. Эта пектиновая кислота с азотною кислотою образует слизевую и щавелевую кислоты, что еще раз дает право отнести пектиновые соединения к группе углеводов, хотя в первых и меньше водорода, чем во вторых. Пектиновая кислота образуется в плодах, ибо в них заключается особое азотистое вещество, названное *пектозом* и способное превращать пектоз и пектин в кислоты. Для получения пектоза должно выжать сок из свежей моркови и прилить к нему спирта, — в осадке получится смесь пектина и пектоза. Растворяя осадок в воде, мы извлечем пектин, а останется пектоз. Пектоз, заключаясь в плодах и корнях, способен производить особое действие на пектиновые вещества. Эти действия уподобляют действию ферментов. При действии пектоза на раствор пектина происходят студенистые вещества; это замечается при варении плодовых соков. Желе или студень, происходящие при этом, дали повод назвать все пектиновые вещества *студенистыми растительными веществами*. В этом студенистом веществе заключаются две кислоты: пектиновая, о которой мы уже упомянули, и *пектозиновая*. Последняя получается также при действии весьма слабых щелочных растворов на пектин и легко превращается в пектиновую кислоту как от действия щелочей, так и в присутствии пектоза. Отличие пектиновой и пектозиновой кислот состоит в том, что первая почти нерастворима ни в холодной, ни в кипящей воде, а последняя легко растворяется в кипящей воде. Фремй полагает, что переход пектина в пектиновую и пектозиновую кислоты состоит только в отнятии элементов воды. При продолжительном стоянии раствора пектина на воздухе и особенно в присутствии пектоза легко получается *метапектиновая* кислота. Как пектин, так и другие его продукты могут образовать метапектиновую кислоту в различных других обстоятельствах, например пектиновая кислота дает метапектиновую при продолжительном действии кислот и теплоты. Метапектиновая кислота находится также в плодах, начинающих портиться. Она растворима и дает растворимые соли. Состав ее — $C^7H^{10}O^9$ (?). Пектиновые вещества суть коллоиды. Недавно Шенбродт при действии белильной извести на кристаллический сахар получил пектиновую и яблочную кислоты.

потому например можно называть *лактидами* эфиры молочного сахара, *глюкозидами* — сочетания глюкозы и т. д. Многие из последних сочетаний извлечены из растений и животных. Разложение сахаридов на кислоту и сахар не менее трудно, чем и их образование; потому что для разложения необходимо взять кислоту или щелочь, которые легко изменяют выделяющийся сахар. Относительно состава сахаридов должно заметить, что многие из них содержат, подобно маннитовым сочетаниям, ангидриды сахаристого вещества, т. е. при образовании сахарида выделяется лишний пай воды. Одноосновная кислота + + глюкоза $-2H^2O$ = глюкозиду.

Из сочетаний сахаристых веществ особенно легко получаются сочетания с азотною кислотою. Азотная кислота не только изменяет многие сахаристые вещества, но и окисляет их и часто дает сочетания с ними. Особенно легко получаются сочетания крахмала и клетчатки с азотною кислотою. Для получения их берут самую крепкую азотную кислоту, потому что иначе происходят только продукты окисления. Все эти сочетания отличаются способностью взрывать при ударе и действии жара, как нитроглицерин, нитроманнит и др. От действия крепкой азотной кислоты на крахмал получили взрывчатое вещество, названное *ксилоидином*. Оно гораздо менее исследовано, чем сочетания клетчатки с азотною кислотою. При действии смеси азотной кислоты (2 пая, удельного веса 1.51) с серною (1 пай, удельного веса 1. 84) хлопчатая бумага весьма быстро изменяет свои свойства. Подвергая хлопчатую бумагу действию смеси 15—20 минут, промывая потом водою для извлечения всех кислот и высушивая повидимому неизмененную хлопчатую бумагу, получают то, что называется *хлопчатобумажным порохом* или *пироксилином* (fulmicoton, coton-poudre). Состав его есть $C^{12}H^{15}N^5O^{20}$; способ образования:

$$2C^6H^{10}O^5 + 5NHO^3 = C^{12}H^{15}N^5O^{20} + 5H^2O.$$

Это есть азотный эфир клетчатки $C^{12}H^{15}(NO^2)^5O^{10}$, потому что при действии восстановляющих веществ он выделяет обратно (аморфную) клетчатку. Для этого можно, например, нагревать пироксилин с раствором однохлористого олова. При действии уксусной железной соли не выделяется NO^2, как в предыдущем случае, а образуется аммиак. Точно то же самое происходит при нагревании азотной соли с уксусным железом. Если бы пироксилин относился к клетчатке как нитробензин относится к бензину, то при действии восстановляю-

щих веществ должно было бы получиться тело аммиачного типа. Ни азотный эфир, ни нитроглицерин, ни пироксилин не вступают в подобную реакцию, а восстановляют спирт, из которого образованы. Пироксилин не растворим в воде и спирте. Полученный без нагревания смеси пироксилин способен растворяться в смеси спирта и эфира, в ацетоне, бензине и т. п. Многие же другие сорта пироксилина не растворяются в названной смеси. Тот сорт, который растворим, повидимому имеет другой состав, потому что дает не столь сильные взрывы как нерастворимый пироксилин. Реактив Швейцера не растворяет пироксилина. Эфирно-спиртовой раствор пироксилина называется *коллодиум*. Он употребляется в хирургии, в фотографии и др. Пироксилин взрывает от удара и нагревания выше 100°. Взрыв, производимый разными сортами пироксилина, весьма неравносилен. Некоторые же сорта хлопчатобумажного пороха дают столь сильные взрывы, что разрывают орудия. Взрывчатость хлопчатобумажного пороха должна быть понятна уже из того, что сказано было по поводу гремучих солей (§ 25). Отдавая часть азотной кислоты (спиртовому раствору едкого кали или аммиаку), пироксилин переходит в соединения менее взрывчатые:

$$C^{12}H^{16}(NO^2)^4O^{10} \text{ и } C^{12}H^{17}(NO^2)^3O^{10}.$$

Многие другие сахаристые вещества при действии смеси азотной и серной кислот образуют подобные пироксилину взрывчатые соединения. Из этих соединений особенно замечательно кристаллическое сочетание инозина, имеющее состав $C^6H^6(NO^2)^6O^6$; потому что оно прямо образовано из 1 частицы сахаристого вещества и 6 частей азотной кислоты, с выделением 6 частей воды, как того требует шестиатомность глюкоз.

Сочетания сахаров с одноосновными органическими кислотами, например с уксусной, масляной, стеариновой, бензойной, получаются при продолжительном нагревании смеси сахара и кислоты при 105°—120°, даже при 180°, если сахаристое вещество столь постоянно как трегалоз; при этом конечно часть сахара изменяется, а другая вступает в сочетание. Так при нагревании до 120° в течение 50—60 часов смеси стеариновой кислоты с высушенной глюкозой (или с кристаллическим сахаром или трегалозом) получается малое количество двустеариновой глюкозы:

$$C^{42}H^{78}O^7 = C^6H^{12}O^6 + 2C^{18}H^{36}O^2 - 3H^2O.$$

Ее очищают, смешавши с эфиром и извлекая избыток стеариновой кислоты и сахара известковою водою. То же или изомерное сочетанное соединение происходит и из крахмала и клетчатки. Это есть твердое, бесцветное вещество, похожее на воск, растворимое в эфире и спирте, но не в воде. Реакция его средняя. Оно плавится. Следовательно эти свойства сложного стеаринового эфира глюкозы напоминают стеарин и др. сочетания стеариновой кислоты со спиртами. При действии спиртового раствора соляной кислоты стеариновая глюкоза распадается, выделяя стеариновый этил и глюкозу.

Нагревая до 100° смесь сухой глюкозы (или кристаллического сахара) с кристаллической уксусной кислотой, Бертело́ получил малое количество маслянистой жидкости, которая есть шестиуксусная глюкоза:

$$C^{18}H^{22}O^{11} = C^{6}H^{12}O^{6} + 6C^{2}H^{4}O^{2} - 7H^{2}O.$$

Она растворима в эфире, спирте и немного в воде и имеет очень горький вкус. Так, как и большинство других сочетаний глюкозы, она восстановляет из фелинговой жидкости закись меди. Крахмал, трегалоз, декстрин, лактин и вероятно многие другие сахаристые вещества при подобных условиях образуют соединения, сходные с шестиуксусной глюкозой.

Крепкая соляная кислота уже при 100° разрущает все сахаристые вещества, и ее сочетания с ними неизвестны. Этиловое сочетание глюкозы получается при нагревании до 100° смеси кристаллического сахара, иодистого этила и едкого кали. Полученную смесь обрабатывают эфиром, выпаривают эфирный раствор, и остаток высушивают; это есть жидкая двуэтиловая глюкоза $C^{6}H^{8}(C^{2}H^{5})^{2}O^{5}$, почти нерастворимая в воде. Она имеет слабый приятный запах и горький вкус.

Из других сочетаний сахаристых веществ особенно легко получают сочетания винной кислоты.[1] Они приготовляются нагреванием этой кислоты с сахаристыми веществами 15—20 часов при 120°. Так как эти сочетания суть кислоты, то их легко очистить в виде известковых солей. Так получены сочетания глюкозы с 2 и 4 частями винной (двуосновной) кислоты:

$$C^{14}H^{18}O^{15} = C^{6}H^{10}O^{5} + 2C^{4}H^{6}O^{6} - 2H^{2}O$$

[1] Описывая глюкозу, мы уже упомянули о сочетании ее с серной кислотой. Многие другие сахаристые вещества образуют подобное же сочетание с серною кислотою.

и

$$C^{32}H^{26}O^{25} = C^6H^{10}O^5 + 4C^7H^6O^6 - 4H^2O.$$

Первое сочетание, очевидно, будет двуосновная, а второе 4-основная кислоты. Вероятно подобные кислоты находятся в винограде во время его зрелости.

Природные глюкозиды подобны этим описанным сахаридам: они суть или вещества средние, когда образованы чрез сочетание спирта или алдегида, или одноосновной кислоты с глюкозою, или они суть кислоты, когда содержат сочетание глюкозы с многоосновною кислотою. Искусственное получение их до сих пор не воспроизведено, но способы распадения ясно показывают природу этих соединений. Они при действии кислот и т. п. переходят в глюкозу и какое-либо другое вещество (или несколько веществ). Глюкозид при этом поглощает воду, так что и в этом отношении распадение глюкозидов сходно с распадением сложных эфиров. Так как глюкоза (и ее ангидрид $C^6H^{10}O^5$, вступающий во многие реакции) есть соединение многоатомное, то она может образовать сразу сочетание со многими соединениями, и могут существовать сочетания 2, 3... частиц глюкозы с 1, 2, 3 частицами кислоты точно так, как гликоль может сочетаться сразу с двумя кислотами и образовать эфиры полиэтиленовых гликолей или сочетания 2, 3... частей гликоля с 1, 2... частями кислоты. Из веществ, уже описанных в предыдущих главах, амигдалин (§ 32) и салицин (§ 41) суть одни из более изученных глюкозидов. Амигдалин $C^{20}H^{27}NO^{11}$ есть сочетание глюкозы с бензойным алдегидом, муравьиною кислотою и аммиаком (или с цианистым водородом):

$$2C^6H^{12}O^6 + C^7H^6O + CH^2O^2 + NH^3 - 4H^2O = C^{20}H^{27}NO^{11}.$$

Распадение амигдалина очевидно может быть весьма различно, т. е. более или менее полное. Один из таких продуктов распадения есть амигдалиновая кислота: $C^{20}H^{26}O^{12}$, происходящая только чрез выделение аммиака. Судя по этому, амигдалиновая кислота должна распадаться на глюкозу, муравьиную кислоту и бензойный алдегид:

$$2C^6H^{12}O^6 + C^7H^6O + CH^2O^2 - 3H^2O = C^{20}H^{26}O^{12},$$

что и подтверждают опыты. Салицин есть сочетание глюкозы с салигенином (§ 41), флоридзин (§ 42) есть сочетание флоро-

глюцина и флоретиновой кислоты с глюкозою, арбутин (§ 53) есть сочетание глюкозы с гидрохиноном, популин (§ 41) есть сочетание глюкозы, салигенина и бензойной кислоты, таннин чернильных орешков (§ 51) есть сочетание орешковой кислоты с глюкозою, и т. д. Число таких природных глюкозидов весьма велико.

До сих пор еще ни один из природных глюкозидов не получен искусственно.

Двенадцатая глава

О белковых веществах и брожении

§ 102. Во всех растениях и животных содержатся азотистые вещества, называемые белковыми или протеиновыми. Чтобы дать понятие о них, опишем сперва белковину как представителя этого класса органических веществ.

Белковина, или *альбумин*, находится в растворе в яичном белке птиц и других животных, в крови и в соках многих животных и растений. Отличительное свойство ее: она свертывается или выделяется из своих растворов в нерастворимом виде при нагревании до 70°, то же происходит от крепких кислот; но малое количество уксусной кислоты не заставляет ее свертываться. Белок яиц состоит из тонких клеточек, содержащих в себе раствор белковины и солей в воде. Последние исследования Фремй и Валенсьена показали, что белковина яиц не имеет одинаковых свойств не только у всех животных, но даже у всех птиц. Мы опишем свойства белковины, извлекаемой из куриных яиц. Жидкость белка содержит обыкновенно не более 11% сухого белка, а в последнем до 7% пепла или солей. Эти соли состоят по преимуществу из поваренной соли, с малою примесью фосфорной извести и некоторых щелочных солей. В клетчатых оболочках белка, напротив того, содержится очень много фосфорной извести. Главное свойство белка куриных яиц есть то, что он свертывается при нагревании до 63°, даже тогда, когда будет разведен водою; он свертывается тогда и от азотной кислоты. Чтобы приготовить чистую белковину (по Вурцу), должно смешать белок с водою (2 части по весу) и взболтать смесь для разрушения клетчатых оболочек. К процеженной жидкости приливают (без избытка, ибо осадок растворим в соли) раствор основного уксусного свинца: белковина осаждается в соединении с окисью свинца. Промытый осадок взбалтывают с водою

и пропускают в смесь струю углекислого газа, который осаждает окись свинца и делает белковину свободною: она переходит в раствор вместе с малою примесью свинцовой соли; для удаления последней приливают к раствору немного воды, насыщенной сернистым водородом. Происходящий осадок сернистого свинца плавает в жидкости. Ее осторожно нагревают до 60°; при этом малая часть белковины свернется и увлечет с собою весь осадок сернистого свинца. Тогда в процеженной жидкости мы получим раствор чистой белковины; его выпаривают при температуре около 40° и получают чистую, твердую и растворимую белковину. Такая белковина образует вещество полупрозрачное, некристаллическое. Она не содержит солей и не дает пепла, но имеет все другие главные свойства яичного белка; она растворима в воде и свертывается клочьями при нагревании раствора. Природный белок имеет легкие щелочные свойства, а раствор чистой белковины оказывает слабую кислую реакцию. Итак, должно отличать белковину и белок. Белок есть белковина в соединении (или в смеси?) со щелочами. Белок может быть высушен, как и чистая белковина. Такой высушенный (при температуре около 40° на плоских сосудах) белок имеет вид желтоватых чешуек, похожих на камедь, блестящ, некристалличен, полупрозрачен и обыкновенно (продажный) не вполне растворим в воде. Раствор белка отклоняет плоскость поляризации влево. Раствор белка, при достаточной густоте, от нагревания превращается в плотную массу, которую каждый знает в виде крутых яиц. В этой плотной массе много воды. Только сильно разведенный раствор белка образует неплотную сплошную массу и клочья. Раствор чистой белковины свертывается при всякой густоте клочьями. Если раствор (щелочной) белка нейтрализовать кислотою, то он от нагревания свертывается также клочьями. Так как в бульоне есть всегда белок, но его щелочь нейтрализована кислотами, то от нагревания бульона не образуется чистого свертка, а только клочковатая мутность. Итак способность образовать от нагревания густой, плотный сверток, принадлежит только щелочной белковине или белку, а не чистой белковине, которая имеет слабо кислую реакцию. Сухой белок и сухую белковину можно нагревать до 100°, и они не теряют способности растворяться в воде. При нагревании раствора чистой белковины мы получим осадок чистой свернувшейся белковины, не растворимой в воде. Сухой нерастворимый белок похож на роговое вещество. Он способен поглощать в себя много воды, что можно видеть уже при варении яиц, ибо в них только 11% белковины, а весь белок превращается

в однообразную белую массу. Эфир и спирт не растворяют оба сорта белковины. Многие вещества растительного происхождения и минеральные заставляют растворимый белок свертываться. Например, настой дубовой коры, едкий барит, известь,[1] серная, соляная, азотная и одноводная фосфорная кислоты, хлор, сулема,[2] медный купорос, азотное серебро, квасцы, кислое хромовое кали и др. осаждают белок. Но синеродистая ртуть, мышьяковистая и уксусная кислоты, слабые кислоты, щелочи и некоторые другие вещества не осаждают белковины. Мельсан показал, что белковина может свертываться и от одного механического движения, продолжающегося долгое время. При нагревании слабые кислоты растворяют свернувшийся белок и особенно трехводная фосфорная кислота.

В яйцах куриных птиц (Gallinaceae) содержится белок, имеющий все свойства куриного белка. Но белок водяных птиц уже не свертывается от нагревания, если будет разведен тремя частями воды. Белок воробьиных (Passerineae), разведенный водою, не только не свертывается от нагревания, но и от азотной кислоты.

Для получения белковины из крови должно дать крови выделить сыворотку. Кровь состоит из жидкости, в которой плавают плоские крупинки (имеющие чаще всего вид двух сложенных тарелок). В этих кровяных крупинках заключается то красное вещество (содержащее железо), которое придает окраску крови; потому что жидкость ее (Serum) почти бесцветна. В кровяной жидкости содержатся — кроме воды, солей и малой примеси других веществ — два белковые вещества в растворе: волокнина и белковина. Волокнина крови свертывается, если оставить выпущенную кровь стоять несколько времени. Осаждаясь, волокнина захватывает с собою все красные кровяные крупинки и образует кровяной отстой, или сверток. То, что остается, есть сыворотка крови (serum sanguinis); она содержит раствор белковины. Ее высушивают, полученную белковину толкут, обмывают спиртом и эфиром для извлечения примесей и очищают по общему способу. Свойства кровяной белковины те же, как и белковины яиц; только белковина крови свертывается не ранее как при 70°.

Для извлечения белковины из растений берут сок моркови, брюквы, или другого подобного корня и нагревают его до 70° — белок свертывается, его очищают промыванием. Из картофеля,

[1] Если белок смешать с известью и высушить, то образуется очень плотная масса. Потому подобную смесь можно употреблять для замазок и для склеивания разбитых сосудов.

[2] Оттого белок и составляет противоядие при отраве сулемою.

отрубей и др. растений можно извлечь белковину холодною водою. Растительная белковина находится в соках, имеющих среднюю или кислую реакцию, тогда как кровь и белок имеют щелочную реакцию. Свойства кровяного и растительного альбумина одинаковы с теми, какие мы видели в курином альбумине.[1]

Состав органических составных частей альбумина (не принимая во внимание солей) приближенно есть следующий: C = 53.2%, H = 7.2%, N = 15.8%, S = 1.8 и O = 22.0. Лучшие анализы согласны с этими числами. Строгое определение состава белковины и всех других белковых веществ невозможно до сих пор, потому что эти вещества не возгоняются, не кристаллизуются,[2] не дают, сколько то известно до сих пор, постоянных соединений, которые бы легко было очистить, и не вступают в чистые реакции двойного разложения или распадения. Потому еще нельзя установить формулы для белковых веществ; можно только предполагать, с некоторою вероятностью, что они находятся в зависимости от углеводов, как мы скажем о том, описавши другие главные видоизменения белковых веществ.

§ 103. Мясо животных содержит азотистое вещество, не отличающееся от свернувшегося белка ни по составу, ни по свойствам, только принявшее форму мускульных волокон. Этим объясняется питательность белковой пищи и содержание белковины в крови, которая и служит для образования мускулов; впрочем многие относят это мускульное вещество к другому виду белковых, именно к волокнине. Но сама

---

[1] Употребление белка яиц для пищи известно всякому; кроме того раствор белка, высушенного при 40°, употребляют для печатания узоров на тканях, а кровь употребляют для очищения сахарного сиропа при рафинировании.

[2] Несколько раз было описано кристаллическое видоизменение белковых веществ: *гематокристаллин*. Его получают из водяного экстракта кровяного осадка (мышей, крыс, индейских свинок и др.), пропуская сперва кислород, а потом углекислоту. Получаются кристаллы, форма и состав которых, при разных обстоятельствах, весьма различны. Гематокристаллин есть, может быть, продукт изменения белковины. Он растворим в воде, хотя менее белковины; раствор его свертывается от нагревания до 67°.5. Подобное же кристаллическое белковое вещество наблюдали несколько раз отложенным в организмах. Кровь, остановившаяся, например в перевязанной жиле, в толщине ткани животного (живущего), отлагает чрез несколько дней твердое красное кристаллическое вещество (гематоидин), не растворимое в воде, спирте и эфире, но легко растворяющееся в аммиаке. Оно содержит, по анализам Робена, элементы в следующей пропорции (?): $C^{14}H^{18}N^2O^3$. Во втором клетчатом слое картофеля нашли окристаллизованную белковину. Все эти кристаллические видоизменения белковых веществ не удалось очистить новою кристаллизациею.

волокнина крови, или фибрин, не отличается резко от белка ни по составу, ни по главным свойствам. Должно полагать, что все различие белковины и фибрина зависит только от различия минеральных солей и оснований, входящих в их состав.

Волокнина или *фибрин*, содержится в крови в растворе, но быстро свертывается вне организма; потому известна нам только в своем нерастворимом состоянии. Она находится также в зернах злаков, например ржи, овса, риса и др. Чтобы извлечь волокнину из крови, должно сбивать метелкой свежую кровь, только что выпущенную из жил. Фибрин, свертываясь во время сбивания, пристает к прутикам метелки, образуя волокна или фибры, отчего и получил свое название. Такой фибрин еще содержит немного кровяных крупинок, отчего имеет красноватый цвет; но если его положить под струю воды, то она уносит все крупинки, оставляя фибрин. Чтобы удалить жиры, фибрин промывают в эфире и спирте и потом высушивают; тогда он еще удерживает в себе часть фосфорной извести и представляет вид мягких и упругих нитей, нерастворимых ни в воде, ни в эфире, ни в спирте; это есть главное отличительное свойство фибрина. Таковы же свойства и свернувшегося белка. Притом оба, фибрин и свернувшийся белок, способны растворяться в воде, когда будут нагреты с нею в запаянном сосуде; оба, перегнивая с водою, при продолжительном прикосновении с нею, мало-по-малу растворяются в ней и дают жидкости, свертывающиеся от жара и во всем сходные с обыкновенным белком. Состав фибрина и белковины одинаков, если не обращать внимания на соли. Одинаковое действие раствора слабых кислот, щелочей и окисляющих веществ на фибрин и свернувшийся белок много говорит в пользу тождества этих двух веществ. Свернувшийся белок, мускулы и фибрин растворимы в слабой соляной кислоте (1000 частей воды и 1 часть HCl). И известно, кроме того, что фибрин, взятый из вен, растворяется (около 38°) в смеси 4 частей воды, 0.3 части селитры и 0.02 едкого кали. Такой раствор фибрина свертывается от кислот и нагревания, как белок.[1]

Если муку хлебных зерен смешать с водою, образовать тесто и это тесто подставить под струю воды, то останется (в лучшей муке до 10%) мягкое, студенистое, азотистое вещество, называемое *клейковиною*, или глютином (вода

[1] Такой фибрин осаждается уксусною и фосфорною кислотами; но и обыкновенный белок в смеси с некоторыми солями осаждается теми же реактивами.

уносит крахмал и раствор белковины). Это есть смесь белковых веществ, особенно близких по свойствам к фибрину. Потому то понятно, что хлеб, образуемый зернами, имеет питательные свойства, может давать кровяные соки и образовать мускулы — для этого только необходим переход клейковины в фибрин и альбумин крови. А этот переход может происходить легко, ибо и состав, и свойства всех названных веществ очень близки. Клейковина при действии кипящего алкооля оказывается состоящею по крайней мере из двух веществ: одно из них — *растительный фибрин* — нерастворимо в алкооле, а другое — *глутин* — растворяется в нем. Вязкость хлебного теста зависит преимущественно от вязкости клейковины хлебных зерен.

Третье главное видоизменение белковых веществ есть *творожина*, или *казеин*. Она отличается от белковины и волокнины тем, что не свертывается от кипячения с водою, а легко свертывается от присутствия кислот, даже слабых. Так как посредством известных примесей казеин возможно превратить в белковину, а белковину в казеин, и так как они имеют одинаковый элементарный состав, то почти полное химическое тождество этих обоих видов белковых веществ можно считать несомненным.

Творожина находится в молоке, в горохе, бобах и др. Молоко состоит из водянистой жидкости, в которой плавают капельки жирных веществ; эти капельки со временем всплывают наверх и образуют сливки. При сбивании молока эти жирные капельки, скопляясь вместе, образуют масло. Водянистая жидкость молока содержит раствор солей, молочного сахара, белковины и казеина. Оставаясь на воздухе, молоко мало-по-малу киснет и оттого казеин свертывается, увлекая с собою и жирные шарики молока. Такой сверток известен под именем творога. Выжатый и посоленный творог, измененный чрез начавшееся разложение, приобретает способность долго сохраняться и называется сыром. Та водянистая жидкость, которая останется после свертывания молока (сыворотка), содержит белковину и молочный сахар. При кипячении подкисленной сыворотки белок свертывается, а в растворе остается молочный сахар, который и извлекают выпариванием и кристаллизациею. Чтобы получить отдельно казеин молока, к нему прибавляют кислоты или сычуга телят (caillette), четвертый желудок жвачных животных.[1] Казеин свертывается

[1] Свежее коровье масло, имеющее щелочную реакцию, свертываясь от сычуга, сохраняет щелочную реакцию, так что при этом свертывание нельзя приписать кислотам сычуга. Говорят, что 1 часть сычуга достаточна

прежде белка и, оседая, увлекает с собою масло. Полученный творог нагревают с крепким раствором соды и полученную мутную жидкость оставляют при 20°—30°, чтобы масло всплыло наверх. Жидкость, собирающуюся внизу, разлагают слабою серною кислотою, осадок кипятят с водою, собирают, высушивают и обрабатывают спиртом и эфиром для извлечения остатков жирных веществ. Казеин, приготовленный этим путем, образует бесцветную, порошковатую массу, нерастворимую ни в воде, ни в эфире, ни в спирте. Однако, смешанный с водою, он окрашивает в красный цвет лакмусовую бумажку. Чтобы получить из молока растворимый казеин, молоко выпаривают досуха (белковина свертывается), остаток извлекают эфиром для удаления жирных веществ и растворяют в воде. Такой раствор содержит уже только молочный сахар, казеин и соли. К нему прибавляют слабого спирта, чтоб выделить молочный сахар, выпаривают, процеживают, вновь прибавляют спирта, и это повторяют, пока спирт не осаждает уже больше молочного сахара. При выпаривании такого раствора получают растворимый казеин в виде аморфной желтой массы, имеющей щелочную реакцию и содержащей от 8 до 10% неорганических примесей. Из этого можно полагать, что растворимый казеин отличается от нерастворимого только присутствием щелочей. И действительно, свернувшийся казеин растворяется в слабых щелочных растворах и в растворе поташа и соды; такие растворы не свертываются от нагревания.[1]

Казеин (как и фибрин) растворим в воде, содержащей 1/2000 часть соляной кислоты. Такой раствор отклоняет плоскость поляризации влево, свертывается от нагревания и имеет многие свойства растворимой белковины. С другой стороны, белковину можно превратить в казеин; для этого к раствору белковины должно прибавить немного щелочи и потом фосфорной соли (калия или натрия). Такой щелочной раствор белковины имеет свойства казеина: от нагревания он не свертывается, от прибавления кислот сперва приобретает кислую реакцию, потом от бóльшей примеси кислот свертывается, а еще при бóльшей примеси их вновь растворяется. Раствор бóльшей

для свертывания 30 000 частей молока. Причина свертывания в этом случае не известна. Свежее молоко от одного и того же животного имеет иногда слабую щелочную, иногда слабую кислую реакцию. Малая примесь кислоты не свертывает казеина.

[1] Если к сгущенному молоку прибавить очень крепкого раствора соли, то казеин свертывается.

части свернувшихся белковых веществ в избытке уксусной кислоты дает с желтым синильным кали осадок.

Итак главные виды белковых веществ имеют одинаковый элементарный состав,[1] существуют в двух изменениях: растворимом и нерастворимом и отличаются друг от друга, по всей вероятности, только количеством и качеством минеральных веществ. Легкость, с какою белковые вещества изменяют свои свойства от нагревания и от малых примесей, дала повод придать им название *протеиновых* веществ. Все они принадлежат, по всем своим свойствам, к тому роду веществ, которые названы (стр. 559) коллоидами.

Это одни из сложнейших органических веществ. В сухом виде они не изменяются даже на воздухе. В виде же растворов или в присутствии значительного количества воды и воздуха они легко начинают гнить, разлагаться. Это разложение, повидимому, всегда сопровождается появлением низших животных и растений: грибов, инфузорий и т. п. Так например, в испортившемся молоке, имеющем синий цвет, всегда замечается появление vibrio cyanogenus, в сыре, в испортившемся мясе и т. п. всегда находят инфузорий, плесень и т. п. Должно полагать, что эти низшие организмы и составляют причину изменения белковых веществ; потому что причины, удаляющие или убивающие эти организмы, способствуют сохранению белковых веществ. Происхождение этих низших организмов, при настоящем состоянии вопроса, нельзя приписать самопроизвольному зарождению (generatio spontanea). Зародыши этих животных и растений носятся в воздухе, находятся в воде, на стенках сосудов и т. п. Они начинают развиваться в среде, богатой азотистыми веществами и содержащей воду, потому что нашли благоприятные условия для своего развития. Доказательством справедливости этого мнения может служить то, что для начала разложения азотистых веществ необходим доступ воздуха и именно обыкновенного воздуха, содержащего эти зародыши низших организмов. Если прокипяченную жидкость, содержащую азотистые вещества, сообщить с прокаленным воздухом или привести в прикосновение с воздухом, процеженным чрез хлопчатую бумагу (которая удерживает все зародыши), облить расплавленным жиром и т. п., то можно долго сохранять белковые вещества без изменения. Те ядовитые вещества, которые убивают организмы (крепкий спирт, сулема, креозот, мышьяковая

[1] Замеченные различия в составе так незначительны, что в настоящее время нельзя их отличать от неточностей анализа и очищения.

кислота и др.), способствуют сохранению белковых веществ, что зависит отчасти от того, что они препятствуют развитию организмов, отчасти же от того, что заставляют свертываться белковые вещества, делают их нерастворимыми и тем устраняют от разложения. Конечно, белковые вещества могут изменяться и по подобию других органических веществ под влиянием разных химических деятелей и при известных условиях: но сами по себе при обыкновенной температуре они, повидимому, не подвергаются самопроизвольному разрушению.

При накаливании белковые вещества легко разлагаются, выделяя разнообразные летучие азотистые, сернистые и углеродистые продукты. От действия окисляющих веществ они распадаются, образуя между прочим соединения двух рядов: алдегиды, кислоты и кетоны ароматического и жирного рядов. При действии слабых минеральных кислот и щелочей белковые вещества дают лейцин и его гомологи и аналоги. В подобных условиях разложения находятся белковые вещества и в животных организмах. Окислением этих веществ при содействии воздуха, поглощаемого кровью, образуются подобные же продукты.

Между признаками, служащими для отличия белковых веществ, кроме поименованных выше, обыкновенно служат: a) растворяясь в соляной кислоте при доступе воздуха, белковые вещества окрашиваются синим и красно-фиолетовым цветом; b) от азотной кислоты они желтеют; c) от действия кислого раствора ртути в азотной кислоте, белковые вещества окрашиваются красным цветом. Белковые вещества, даже те, которые свернулись, растворимы при нагревании в избытке уксусной и трехводной фосфорной кислот и в растворе едкого кали. В последнем случае едкое кали изменяет белковые вещества, отнимая от них серу, а потому такой раствор при действии кислот выделяет сернистый водород, а измененное белковое вещество осаждается в виде белого осадка, который называют протеином (по Мульдеру его состав есть $C^{30}H^{50}N^{8}O^{10}+2H^{2}O$). Относительно строения белковых веществ существует только один довольно вероятный взгляд, высказанный Гунтом; он полагает, что белковые вещества суть сочетания сахаристых веществ с аммиаком, в которых часть кислорода замещена серою. По мнению Гунта, образование белковых веществ происходит по формуле:

$$2C^{6}H^{10}O^{5}+3NH^{3}-6H^{2}O=C^{12}H^{17}N^{3}O^{4}.$$ [1]

[1] Желатина (§ 104), по мнению Гунта, $= C^{6}H^{10}O^{5}+2NH^{3}-3H^{2}O$.

Состав белковых веществ весьма близок к этой формуле.[1] Но до сих пор нет точных доказательств этого отношения между сахаристыми и белковыми веществами. В пользу этого мнения Гунта говорит то, что оба рода веществ всегда почти сопровождают друг друга; что при изменении некоторых белковых веществ замечали образование глюкозы и, наконец, что аммиачные соли и глюкозы составляют непосредственные элементы, из которых в дрождях (§ 107) может образоваться белковое вещество. Противу мнения Гунта можно привести то, что аммиак образует с сахаристыми веществами особый род сочетанных соединений, открытых П. Тенаром, но не сходных с белковыми веществами. Решение вопроса о строении белка можно ожидать при исследовании ближайших продуктов изменения белковых веществ и при изучении сочетаний разных сахаристых веществ с аммиаком и алкалоидами.[2]

§ 104. К веществам, образуемым организмами из белковых веществ, относится *роговое вещество*, входящее в состав верхней оболочки или кожицы (epidermis) животных и всех ее изменений — рогов, перьев, ногтей, волос, шерсти, копыт, чешуи и т. п. Эти вещества содержат меньше углерода и водорода, чем белковые; зато в них больше азота и серы. Роговое вещество из названных частей животных получается при измельчении и продолжительном нагревании с водою, спиртом и эфиром, которые все не растворяют роговую ткань, а только извлекают примеси. Впрочем масса, получаемая этим путем, едва ли вполне однородна. При долгом кипячении в закрытом сосуде с водою роговое вещество растворяется в ней и по охлаждении не дает желé (как кожа и кости). Бóльшая часть реагентов действует на роговые вещества

---

[1] Еще ближе формула Либеркюна $C^{72}H^{112}N^{18}SO^{22}$, которая весьма точно выражает пай альбумина относительно натра. Здесь необходимо заметить, что белковина как кислота способна образовать соли. Если смешать крепкий раствор белковины с едким кали, то оседает студенистая масса альбуминового калия, которая после промывания водою и спиртом растворима в кипящей воде. Это соединение содержит до 5% окиси калия, что близко к формуле $C^{72}H^{110}K^{2}N^{18}SO^{22}+H^{2}O$. Натровая соль белковины находится в крови и яичном белке. Она при кипячении дает плотный сверток и содержит, повидимому, только один пай натрия (около 1.8 окиси натра). Эти соли дают осадки с растворами многих других металлов.

[2] П. Тенар заметил, что многие сахаристые вещества поглощают NH^{3} и образуют азотистые вещества равных свойств — кислые, основные и т. п. Одно из подобных веществ он нашел в навозе и назвал acide fumique навозною кислотою. Шютценбергер, действуя аммиаком на сахаристые вещества в запаянных трубках, получил азотистые вещества, сходные с белковыми. Вопрос об этом недавно поднят и требует еще многих исследований.

так же, как и на белковые. Главная масса шелка состоит из вещества, сходного с роговым и называемого *фиброином*. *Слизистые* вещества, которые выделяются различными органами животных, содержат вещество, также сходственное с роговым.

Весьма сходно с роговым другое азотистое вещество, также близкое к белковым и составляющее главную массу кожи (derma, находящаяся под верхнею кожицею), многих перепонок, костей, оленьего рога, пузыря осетровых рыб (рыбьего клея, ichtyocollae) и др. Оно, так же как и роговое вещество, нерастворимо ни в воде, ни в спирте, ни в эфире, и разбухает или растворяется при долгом кипячении с водою. Только этот раствор образует гораздо легче, по охлаждении, *студень*, или *желé*, для приготовления которых и берут вещества, названные выше. Самое нерастворимое вещество называют *оссеином*, а растворенное в воде называют *клеем* или *желатиною*. Оссеин, превращаясь в желатину, не изменяется в составе, а потому — это только два видоизменения одного и того же вещества, как крахмал и декстрин, растворимый и нерастворимый белок. Роговое вещество происходит в организмах из этого вещества, образующего массу кожи. Если очень долго кипятить желатину с водою, то мы получим массу, не образующую желé и во всем сходную с тою, какая получается при кипячении рогового вещества. Повидимому, желатина, оссеин и роговое вещество имеют одинаковый состав.

Для получения оссеина и клея, употребляемых в технике, для пищи и склеивания, берут или кожу, или кости. Кости состоят из фосфорных и др. солей, извести, жиров и оссеина. Из них сперва вытапливают жир, и извлекают все минеральные вещества слабою соляною кислотою. Оставляя кости стоять в ней (дней 8), получим студенистый оссеин в форме взятой кости. Его должно несколько раз промыть в кислой и потом чистой или щелочной воде, чтобы извлечь все минеральные вещества и остаток кислот. Для получения чистого оссеина его должно промыть в алкооле и эфире, для удаления жиров. Кипятя оссеин с водою, получим клей или желатину. Ее извлекают иногда прямо из костей, нагревая их в закрытых котлах с водою до температуры 106°, но при этом получается худший клей, потому что необходимо долгое кипячение, а при этом клей, как мы сказали, лишается своей главной способности образовать студень или желе. Кроме того клей приготовляют из обрезков кожи, оленьих рогов и т. п., разваривая их в воде при 100° или немного более (в закрытых

котлах). Полученный раствор клея сгущают, охлаждают и полученную студень разрезывают и сушат. Это образует то вещество, которое известно у нас под именем шубного или столярного клея. Для очищения клея его несколько раз промывают водою и спиртом и, наконец, растворяют в воде, приливая к раствору крепкого спирта, который и выделяет клей из раствора. Рыбий клей, составляющий внутреннюю оболочку пузыря осетровых рыб, есть один из чистейших видов оссеина и клея.

Главные свойства оссеина и клея общи с белковыми веществами; они так же быстро гниют в присутствии воды, образуют осадки или свертки со смесью квасцов и поваренной соли, с настоем чернильных орешков или дубовой коры и т. п. Оставляя оссеин (например кожу) в растворе хлористого железа или хлористого глиния или настоя чернильных орешков, получим массу, содержащую кроме оссеина еще и взятое вещество. Значит, оссеин соединяется с глиноземом, окисью железа, таннином или дубильным веществом, растворенным в настое чернильных орешков. В последнем случае 100 частей оссеина способны соединиться с 64 частями таннина. Это соединение не гниет и гораздо плотнее чистого оссеина. На этом свойстве основана обработка или дубление кож.

Сухой чистый клей бесцветен, полупрозрачен и имеет стекловатый излом. Он не изменяется на воздухе и не растворяется в воде. При долгом прикосновении с водою клей поглощает ее, увеличиваясь в объеме. Эти вещества, конечно, суть коллоиды.

От обыкновенного оссеина отличают *хондрин*, получающийся из хрящей подобно тому, как клей получают из оссеина. Хондрин дает осадки со многими кислотами и солями, с которыми клей не осаждается. Питательность роговых веществ, даже разваренных и превращенных в студень и т. п., очень мала, сравнительно с питательностью белковых веществ, потому что они непосредственно не входят в состав тела, а повидимому происходят чрез изменение белковых веществ. Чрез нагревание раствора клеевых веществ с кислотами получили глюкозу (Жерар, Фишер и Бёдекер), что подтверждает тот взгляд (стр. 576), что белковые и клеевые вещества суть сочетания сахаристых веществ с аммиаком (или какими-либо аммиачными производными, может быть с мочевиною).

§ 105. Между разнообразными способами изменения органических веществ особенно характерны изменения, происходящие под влиянием разных белковых веществ. Эти изменения обыкновенно носят общее название *брожения*, хотя между

ними можно различить два, повидимому ясно различных вида. Белковое вещество, производящее эти изменения, называется *ферментом.*

При брожениях одного рода, азотистое вещество действует как и многие другие реактивы; оно находится в растворе и реакция изменения не представляет чего-либо особенного. Так белковое вещество миндалей — *синаптаз* (§ 32), или эмульсин, способствует разложению амигдалина, салицина, мироновой кислоты и др. Подобным же образом сок поджелудочной железы (панкреатический сок из железы pancreas), а именно *панкреатин,* в нем заключающийся, заставляет глицериды распадаться на глицерин и жирную кислоту. Так же точно под влиянием *птиалина,* находящегося в слюне, или *диастаза,* заключающегося в прорастающих семенах злаков (в солоде), крахмал превращается в декстрин и глюкозу. Под влиянием водяного настоя дрожжей кристаллический сахар распадается на правую и левую глюкозы и т. д. Все эти превращения совершаются на счет азотистых, в воде растворимых, веществ, весьма сходных с белковиною. Для извлечения синаптаза, панкреатина, диастаза и др. подобных веществ — вещество, способствующее брожению (фермент), обливают водою, процеживают и разбавляют спиртом. Спирт осаждает названные вещества, вода их растворяет. Полученные таким образом вещества оказываются сходными с белковыми веществами не только по составу, но и по всем свойствам. Так, например, панкреатин весьма сходен с белковиною. Его раствор свертывается от нагревания, изменяется на воздухе и т. д. Сходство синаптаза, панкреатина и т. п. с белковыми веществами еще более утверждается тем, что роль многих из первых могут заменять вторые из названных веществ, хотя специальное действие первых сильнее общего действия азотистых веществ.

Вышеупомянутые виды разложений совершаются не только под влиянием названных белковых веществ, но и от других реактивов. Так, например, превращение кристаллического сахара и крахмала в глюкозу производится кислотами; разложение жиров на глицерин и кислоты — производится щелочами и водою и т. д. Следовательно, в этих случаях белковые вещества играют ту же роль, как и другие вещества. Причина же, вследствие которой синаптаз разлагает амигдалин, для нас столь же мало известна, как и причина того, почему серная кислота превращает крахмал в декстрин и глюкозу. Это полное неведение о причине превращения, которому подвергаются названные вещества, зависит конечно только

от неполноты наших знаний. К явлениям, сходным[1] с превращением крахмала в глюкозу, относится превращение спирта в эфир под влиянием той же серной кислоты. Долго оба рода явлений считались совершенно тождественными и одинаково темными. В самом деле, и до сих пор мы не знаем конечной причины какой-либо реакции; но реакцию перехода спирта в эфир под влиянием серной кислоты мы уже с полною уверенностью объясняем чрез промежуточное образование серновинной кислоты (§ 38). Это объяснение могло выработаться только вследствие обширного ряда исследований; оно показало, что переход спирта в эфир зависит от общих причин, управляющих химическими явлениями. Ничего подобного до сих пор мы не можем сказать о переходе крахмала в глюкозу под влиянием диастаза, потому что все эти три вещества и их химические реакции нам сравнительно мало известны.

§ 106. Совершенно другой характер имеет брожение второго рода. В этом брожении, так же как и в брожении первого рода, участвуют: a) белковое вещество, b) бродящее или изменяющееся вещество, например глюкоза, винная кислота и т. п. и c) вода. Но различие обоих видов ясно из того, что при описываемом брожении всегда замечается появление организмов. Лучшим примером такого брожения служит так называемое спиртовое брожение (fermentation alcooliqu-, geistige Gährung), т. е. распадение глюкозы на спирт и углекислый газ; а потому, для простоты изложения, остановимся пока только на этом виде брожения, тем более, что оно играет большую роль в практике и более других изучено. Азотистое вещество или фермент спиртового брожения носит название *дрожжей.* Бродящим веществом служит глюкоза. Главные продукты брожения — спирт и углекислота. Дрожди при рассматривании их под микроскопом представляются состоящими из клеточек низших растений (Mycoderma cerevisiae). Эти клеточки во время брожения развиваются, размножаются, уничтожаются, словом — живут и, следовательно, питаются. Долгое время считали их явлением побочными, появляющимся единовременно с началом спиртового брожения, но строгие наблюдения показывают, что они-то и составляют причину распадения глюкозы. Для воспроизведения

[1] Это сходство состоит в том, что в обоих случаях серная кислота, производя известное изменение, сама остается неизменною и потому действует как бы только своим присутствием. Явления подобного рода назвали явлениями прикосновения (actions de contact) или каталитическими. Их сходство указано Мичерлихом и Берцелиусом.

спиртового фермента или дрождей можно поступать различным образом: если к мучному тесту, смешанному с водою, прибавим солоду и смесь оставим несколько времени стоять, т. е. превратим крахмал муки в глюкозу, потом процедим жидкость и оставим ее на воздухе, то по истечении некоторого времени заметим образование дрождей, появление пузырьков углекислого газа и развитие спирта. Это и значит, что глюкоза, находившаяся в растворе, пришла в спиртовое брожение. Дрожди начали образовываться на счет азотистых веществ, бывших в приготовленном водяном настое. Этот способ образования дрождей весьма сложен, потому что процеженная жидкость содержит весьма разнообразные вещества. Более простое явление представляет нам образование дрождей из виноградного сока. В виноградных ягодах находится, кроме глюкозы, винной кислоты и др., еще растворимое белковое вещество. В этих ягодах есть все условия для брожения. Но внутри ягод оно не начинается, сколько бы времени они ни оставались на воздухе.

Выжатый виноградный сок или просто те же ягоды, если разрушить их кожицу, приходят в брожение, и брожение продолжается до конца, не нуждаясь в воздухе. Следовательно, для начала брожения необходимо прикосновение с воздухом. Если выжатый и процеженный виноградный сок оставить на воздухе или без его доступа (лишь бы был доступ воздуха при выжимании или вначале), то сладкая прозрачная жидкость начинает мутиться от появления дрождей, отделяется газ, образуется спирт, в растворе уменьшается количество глюкозы и белкового вещества, словом — идет брожение. Оно прекращается или от недостатка глюкозы, или от поглощения всего белкового вещества дрождями. Последнее обстоятельство замечается при брожении виноградного сока южных стран, богатого глюкозою. Тогда вино, полученное чрез брожение такого сока, должно иметь сладкий вкус. Таким образом чрез брожение виноградного сока получается виноградное вино. Совершенно подобным же образом брожением глюкозы получают и другие спиртовые напитки.

Еще более простой и чистый способ получения дрождей есть следующий: слабый раствор глюкозы или сахара смешивают с белком и смесь оставляют (спокойно) стоят при температуре не выше 7°. Тогда прозрачная жидкость мало-по-малу мутится от появления дрождей, падающих на дно сосуда, и жидкость подвергается брожению. Если температура, при которой происходило брожение, была от 18° до 25°, то при брожении образуются дрожди, всплывающие наверх,

и брожение совершается скорее и неравномернее, чем при низших температурах. Подобное явление замечается при всех родах спиртового брожения, а потому в практике стараются производить брожение при низких температурах (в погребах). Итак дрожди можно произвести, имея в растворе смесь сахаристого[1] и белкового веществ. Для начала образования их необходимы доступ воздуха и известные условия температуры. Раз образовавшиеся дрожди способны производить спиртовое брожение, когда найдут сахаристое вещество и условия для своего развития. Так производят брожение пивного сусла, прибавляя к нему немного дрождей, прежде образованных. Чтобы понять роль дрождей в брожении должно рассмотреть их свойства и природу.

Образовавшиеся в прозрачной жидкости чистые дрожди при высушивании образуют порошкобразную массу, которая оказывается состоящею главным образом из двух веществ: клетчатки и нерастворимого в воде белкового вещества, смешанного с небольшим количеством минеральных солей, жира и др. Чтобы получить из дрождей клетчатку, достаточно облить их крепкою уксусною кислотою, процедить, промыть спиртом, эфиром и т. п. Уксусная кислота при этом растворяет белковое вещество, которое можно выделить из раствора, смешивая его с другою, например с серною кислотою. Таким образом нашли, что в дрождях около двух третей белкового вещества и около одной четверти клетчатки. Что при высушивании дрожди существенно не изменяются, доказательством служит то, что высушенные дрожди, подобно свежим, способны привести сахар в спиртовое брожение.

Этот состав дрождей уже ясно показывает, что они суть собрание растительных клеточек. Откуда же начинается размножение этого поколения организмов? От зародышей, носящихся в воздухе. Для того-то и необходим для начала брожения доступ воздуха. А что в воздухе действительно находится множество подобных зародышей (sporae) низших растений и животных, то это можно доказать весьма простым опытом: если чрез трубку, наполненную растворимым в эфире пироксилином (хлопчатою бумагою, измененною азотною кислотою), пропускать воздух и потом этот пироксилин растворить в эфире, то останется множество таких зародышей, носившихся в воздухе и приставших к хлопчатой бумаге, но не растворимых эфиром.

[1] А именно сахаристого вещества, непосредственно подвергающегося спиртовому брожению, каковы глюкозы. Кристаллический сахар при действии азотистых веществ распадается на две глюкозы.

§ 107. Совокупность всех сведений о спиртовом брожении и дрождях утверждает то мнение, что крупинки дрождей суть организмы. То, что убивает организмы, приостанавливает их жизнь или ей способствует, то убивает, приостанавливает или способствует развитию дрождей. Само брожение есть только следствие жизни организмов дрождей. Действительно, брожение совершается только при температуре от 0° до 40°; оно идет правильно только в пределах правильного развития организмов. При 0° оно прекращается; при этом низшие организмы не убиваются. Если бродящую жидкость заморозить и потом вновь отогреть, то брожение тотчас возобновляется. Если же бродящую жидкость прокипятить и после кипячения устранить доступ воздуха, то брожение прекращается, потому что в кипящей воде убиваются зародыши организмов. Стоит только привести прокипяченную жидкость в прикосновение с воздухом, как тотчас начнется новое брожение, оттого, что из воздуха посеются новые зародыши растений, производящих брожение. Следующие опыты могут служить для доказательства того, что в этом случае воздух действует не своими газообразными составными частями, а только носящимися в нем зародышами.

a) Если бродившую жидкость прокипятить и сообщить с воздухом, прошедшим чрез накаленную трубку, то брожение не начинается, потому что в накаленной трубке убиваются все зародыши организмов.

b) Если ту же жидкость привести в прикосновение с воздухом, проходящим чрез крепкую серную кислоту или даже просто чрез длинный слой хлопчатой бумаги, то брожение не произойдет, потому что зародыши организмов не будут иметь доступа к жидкости, удержатся или серною кислотою или слоем хлопчатой бумаги.

c) Если в жидкость, брожение которой не происходит по одной из вышеназванных причин, бросить кусок той хлопчатой бумаги, которая служила для процеживания воздуха, или просто те зародыши, которые пристали к ней, то этим можно возбудить брожение.

Итак дрожди суть организмы, а брожение есть результат жизни этих организмов. Прежде чем перейдем к следствиям, необходимо из того вытекающим, заметим, что организмы, образующие дрожди, были подвержены ботаническому исследованию. Оказалось, что они составляют известную фазу развития некоторых низших растений. Чрез дальнейшее развитие клеточек дрождей получили низшие грибы: Penicillium glaucum, разные виды Mucor и др. Вводя в жидкость, способ-

ную к брожению, крупинки размножения тех же самых растений, а также и многих других низших грибов, заметили образование дрожжей и развитие брожения, — но размножение всякого гриба при этом не происходит. Крупинки высших грибов, например Agaricus Boletus и т. п., не способны давать дрожжей и производить брожения. Судя по этому, должно полагать, что дрожжи составляют особую самостоятельную форму развития низших грибов, происходящую вследствие особых жизненных условий, в которые помещены крупинки развития таких грибов.

Дрожжи убиваются или их жизнь приостанавливается, и брожение прекращается от присутствия избытка минеральных щелочей, кислот, солей свинца, серебра, меди, ртути и др., потому что они или убивают организмы, или препятствуют их развитию. Вещества, свертывающие белковину, — креозот, квасцы и т. п., прекращают брожение. Большое количество соли, спирта, глицерина, даже глюкозы прекращает брожение, что объясняется тем, что названные вещества останавливают развитие организмов. Эти факты показывают, что брожение есть только результат жизни дрожжей, а не зависит от влияния составных частей, находящихся в дрожжах.

Жизнь клеточек, составляющих дрожжи, сопровождается размножением, развитием новых организмов, питанием и т. д. Питание клеточек происходит при брожении отчасти насчет бродящего сахарного вещества, отчасти насчет азотистого вещества, заключающегося в бродящей жидкости, и т. д. Так как в отношении питания клеточек дрожжей могут быть многие различные случаи, и они могут объяснить процесс образования дрожжей и другие факты, относящиеся до брожения, то рассмотрим несколько случаев, начиная с самого простого.

Если взят сахарный раствор и к нему прибавлено немного (менее 0.002 противу веса сахара) свежих, вновь образованных дрожжей, то брожение начинается, но продолжается очень недолго, потому что нет материалов для питания клеточек. Под конец брожения замечается остаток неразложившегося сахара и увеличение в весе дрожжей. Количество сахара, измененное таким образом, около в 100 — 200 раз более количества (сухих) дрожжей. Количество дрожжей после брожения будет больше на 1 — 2 процента, и именно увеличится количество клетчатки, бывшей в дрожжах. Оттого состав вновь образованных дрожжей будет отличен от состава взятых дрожжей, а именно: процентное количество азота уменьшится, что зависит только от увеличения всего веса дрожжей, а не от выделения азота. Такие дрожжи, брошенные

в сахарный раствор, не производят брожения, потому что клеточки их уже достигли известного развития, а молодые клеточки не могут развиваться, потому что для их развития необходима азотистая пища, соли и др. вещества, в сахарном растворе не находящиеся. Потому-то во многих случаях при избытке сахара и дрождей брожение само собою останавливается. Оттого многие сорты виноградных вин (не заключающих уже азотистых веществ) содержат избыток сахара.

Совершенно другое явление происходит, когда дрожди развиваются в среде, богатой белковою пищею. Тогда молодые клеточки развиваются, и количество дрождей увеличивается, пока еще в жидкости находится сахар. В таком точно обстоятельстве находятся бродящие соки растений, содержащие единовременно белковые вещества и сахар, также пивной солод и т. п. Следовательно, в первом опыте недостает питательных веществ для размножения клеточек, т. е. азотистой пищи, фосфорных солей и т. п., а потому прибавлением к жидкости белкового вещества можно возбудить брожение, остановившееся вследствие его недостатка. Это утверждают прямые опыты. Можно прибавить настоя дрождей, белка, крови и т. п., — дрожди будут иметь пищу, азотистую в виде прибавленных веществ и безазотную в виде сахара, — оттого они будут развиваться, и жидкость придет в брожение.

Этот опыт возбуждения брожения посредством доставления дрождям необходимых питательных веществ можно сделать еще проще: берут сахарный раствор, прибавляют к нему аммиачной соли и фосфорных солей (или пепла от жженых дрождей), а потом самое малое количество дрождей. При этих условиях брожение происходит, и дрожди развиваются, образуя из аммиака и сахара белковые вещества. Потому приостановленное брожение можно возбудить прибавлением аммиачных соединений, как источника для образования белковых веществ, содержащихся в дрождях. Итак распадение глюкозы под влиянием дрождей сопровождается их ростом и новым образованием.

Вполне развитые клеточки дрождей, достигнув своего maximum развития, умирают и своими элементами могут служит иногда для питания развивающихся молодых клеточек. Это особенно ясно в следующем опыте: сахарный раствор смешивают с гораздо бо́льшим противу надлежащего количеством дрождей. Брожение идет быстро, но оно не прекращается и после истребления всего сахара, бывшего в растворе. Старые клеточки изменяются сами. Их клетчатая оболочка превращается в глюкозу, которая продолжает бродить

и потому в этом случае количество продуктов брожения гораздо больше количества взятого сахара, и количество оставшихся дрожжей меньше количества первоначально взятых. Возможность же брожения самих дрожжей под влиянием другой их части и возможность перехода их клетчатки в глюкозу доказывается прямыми опытами.

Считая дрожди особым видоизменением низших грибов, необходимо было определить условия их развития. Один из первых вопросов, представляющихся при исследовании этого предмета, есть решение вопроса о дыхании организмов дрожжей. Известно, что брожение *может* происходить без доступа воздуха и сопровождается отделением углекислоты, а потому полагают, что жизнь дрожжевых организмов может сопровождаться дыханием животным, а не растительным, т. е. поглощением кислорода и развитием углекислоты. Оттого-то и могло образоваться мнение, что брожение зависит от того, что дрожди отнимают кислород от сахара, не находя его в жидкости, что и заставляет сахар распадаться. Многие опыты Траубе показали, что дрожди именно имеют сильные восстановляющие свойства. Траубе нашел, что одни вещества, способные окисляться, например серная печень и пирогаллин, не способны окислять сахар, тогда как другие восстановляющие вещества, например раствор индиго в серной кислоте, способны сами окисляться и передавать поглощенный кислород сахару. Траубе признает в дрождях ту же самую способность — легко брать кислород (что доказывается тем, что они восстановляют многие вещества, например фумаровую кислоту превращают в янтарную, железный купорос в сернистое железо и т. п.) и передавать его сахару. Это последнее свойство дрождей — окислять другие вещества — доказал еще Соссюр, показавши, что водород и спирт окисляются дрождями. Итак дрожди и восстановляют, и окисляют.[1] С другой стороны, в недавнее время Пастёр нашел: a) что присутствие воздуха увеличивает быстроту брожения; b) что отсутствие воздуха значительно замедляет брожение; c) что при брожении отделяется кислород; d) что дрожди, образованные при доступе воздуха, скоро достигают своей зрелости, т. е. того периода, в который уже не имеют способности производить

[1] На этом Траубе основал свою теорию брожения: дрожди разлагают воду и передают ей кислород одной части бродящего вещества (превращают ее в CO^2), а водород передают другой части бродящего вещества (превращают его в спирт). Это доказывается тем, что при известных условиях брожение принимает другую форму, и часто отделяется водород.

брожение, и е) что дрожди, образованные без доступа воздуха, размножаются и не достигают зрелости. Весьма важные следствия, могущие истекать из этих наблюдений, должны быть выведены, когда указанные наблюдения будут доказаны многими точными опытами.

Все эти факты, объясняющие природу дрожжей, открыты многими долгими исследованиями Гэ-Люссака, Каньяр-Латура, Тенàра, Швана, Пастёра и многих других, особенно же исследованиями Пастёра. Они показывают, что брожение глюкозы есть явление, единовременное с развитием и размножением организмов дрожжей. Относительно причины распадения глюкозы существуют два главные мнения: по мнению одних, глюкоза распадается именно вследствие того, что изменяется организмами, как многие другие питательные вещества; по мнению других, развивающиеся дрожди вырабатывают вещество, способное разлагать глюкозу. Для нас оба мнения тождественны, потому что ни один жизненный процесс, отдельно взятый, не есть следствие особенных сил, как мы старались объяснить это в § 3. Внутри или вне организма происходит распадение глюкозы? Под влиянием одного или нескольких деятелей? и т. п. вопросы не представляют пока возможности к решению, и потому разбор их должен быть отложен до открытия новых фактов. Теперь же остановимся на продуктах брожения, считая ими все то, что не входит в состав дрожжей и не существовало до брожения. При спиртовом брожении главная масса глюкозы распадается на углекислоту и спирт:

$$C^6H^{12}O^6 = 2C^2H^6O + 2CO^2.$$

Оттого бродящие жидкости во время брожения выделяют углекислый газ и содержат спирт. Если брожение кончается в закупоренном сосуде, то получаются шипучие спиртовые напитки, отделяющие углекислоту, растворенную в спиртовой жидкости и происходящую чрез брожение. Долгое время полагали, что спирт и углекислый газ — единственные продукты распадения глюкозы; но Пастёр показал, что при брожении глюкозы (без избытка дрожжей) всегда количество углекислоты и спирта меньше количества взятой глюкозы процентов на 5 или на 6. Эта часть глюкозы при спиртовом брожении всегда превращается в:

0.6—0.7	частей	янтарной кислоты
3.2—3.6	„	глицерина
1.2—1.5	„	переходит в состав дрожжей, превращаясь в клетчатку, жиры и т. п.
5.0—5.8		

И действительно, в каждой спиртовой жидкости Пастёр открыл присутствие глицерина и янтарной кислоты. Они происходят при всех возможных условиях спиртового брожения: при избытке и недостатке дрожжей, при более или менее низкой температуре и т. п. А поэтому образование их нельзя считать побочным или второстепенным явлением, сопровождающим спиртовое брожение глюкозы. Единовременное образование янтарной кислоты и глицерина в данной пропорции Пастёр старается выразить уравнением:

$$49C^6H^{12}O^6 + 30H^2O = 12C^4H^6O^4 + 72C^3H^8O^3 + 30CO^2.$$

Глюкоза — Янтарная кислота — Глицерин

При некоторых случаях спиртового брожения развиваются многие другие спирты, эфиры и т. п., составляющие, например, сивушное масло обыкновенной водки. Отчего зависит образование этих побочных продуктов — вовсе неизвестно в настоящее время.

Кроме глюкозы, как мы уже видели, многие другие вещества способны к спиртовому брожению, например глицерин, маннит и т. п.

§ 108. Образование молочной кислоты в стоявшем молоке было первым примером другого вида брожения. Молочное брожение произвели потом над обыкновенною глюкозою и заметили, что при брожении в известных условиях может легко произойти молочная кислота. Переход глюкозы в молочную кислоту весьма понятен, судя по формуле:

$$C^6H^{12}O^6 = 2C^3H^6O^3.$$

Глюкоза — Молочная кислота

При молочном брожении, впрочем, никогда количество образованной кислоты не равно количеству взятого сахаристого вещества, что показывает, что единовременно с молочным брожением глюкоза и т. п. претерпевают и другие изменения. Молочному, как и спиртовому, брожению подвергаются не только глюкоза, но и многие другие сахаристые вещества. Молочное брожение происходит при следующих условиях: ферментом служит сыр или казеин молока, но он может быть заменен и другими азотистыми веществами, особенно долго стоявшим диастазом, истертыми дрожжами и др. До последнего времени не замечали образования организмов, способных, как дрожди, производить специально молочное брожение. В недавнее же время Пастёр открыл такие организмы; но они еще весьма мало исследованы.

Молоко, оставаясь на воздухе, образует молочную кислоту из своего сахара. Это образование прекращается со временем. Для возобновления его должно насыщать образующуюся молочную кислоту. А потому при производстве молочного брожения прибавляют или углекислых солей или нерастворимых оснований, например окиси цинка, которые и насыщают образующуюся молочную кислоту.

Кроме фермента, глюкозы и оснований, для хода молочного брожения необходима, повидимому, высшая температура, чем для спиртового брожения. Вообще говоря, условия молочного брожения хотя имеют большое сходство с условиями спиртового брожения, но при обыкновенном спиртовом брожении не замечается образования молочной кислоты, и молочное брожение гораздо менее исследовано, чем спиртовое.

Оставляя молочную соль подвергаться дальнейшему действию измененного сыра в теплом месте, замечают отделение газов и образование масляной кислоты. Масляное брожение, повидимому, совершается по уравнению:

$$2C^3H^6O^3 = C^4H^8O^2 + 2CO^2 + 2H^2.$$

Молочная кислота — Масляная кислота

Этому брожению, по исследованию Пастёра, тоже соответствует особый фермент, состоящий из низших животных рода vibrio. При известных условиях замечали несколько раз превращение глюкозы в уксусную кислоту:

$$C^6H^{12}O^6 = 3C^2H^4O^2.$$

Глюкоза — Уксусная кислота

Так при 20° сахар (5 частей) превращается в уксусную кислоту, оставаясь в течение месяца в прикосновении с сыром (2 части) и водою (10 частей).

При других обстоятельствах замечали образование маннита и особой слизи, изомерной камеди, что и называют слизистым брожением.

Все эти формы брожения столь мало исследованы, что об них можно сказать мало точного. Предполагают и уже замечали, что эти виды брожения условливаются особыми ферментами, но на это нет пока вполне точных доказательств. Особенность всех исчисленных видов брожения или превращения глюкозы и других сахаристых веществ состоит до сих пор еще в том, что они произведены только одним путем, именно действием ферментов.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Цифры означают страницы. Жирным шрифтом напечатаны названия важнейших понятий

А

Абсолютная температура кипения 144
Абсолютный спирт 378
Адипиновая кислота 328
Адрагант 560
Азотистой кислоты реакция 256, 518
Азотистый этил 393
Азотистые вещества 78, 91 и пр.
Азотный этил 393
Азотные замещения 256
Азот органических веществ 97
Азофениламин 518
Аконитовая кислота 351
Акралдегид 195
Акриловая кислота 232
Акролеин 233, 500
Акриловый спирт 408
Аланин 297
Алдегидаммиак 196
Алдегидные соединения 195
Алдегид (уксусный или этиловый) 190
Алдегиды 120, 189 и пр. 193, 246, 247, 303, 359
Алиловые соединения 408, 428
Алил 408, 409, 429
Алипарин 383
Алкалоиды 512 и пр.
Алкоолы 122, см. спирты
Аллантоин 283
Аллоксановая кислота 280
Аллоксантин 281
Аллоксан 280
Аллофановая кислота 278
Аллофановый этил 277
Альбумин 567
Альякарзин 444
Амарин 252
Амигдалиновая кислота 248, 565
Амигдалин 247, 565
Амидные кислоты 75, 273, 215 и пр., 319
Амиды 75
Амиленовый гликоль 496
Амилен 427, 466
Амиловый алдегид 192
Амиловый спирт 192, 403
Амиловые соединения 404
Амил 429
Амины 75, 524
Аммиачные соединения 75, 256, 275, 517
Аммиачный тип 74, 75
Аммиачные соли 75
Анализ органического вещества 94
Ананасное масло 397
Ангеликовая кислота 233
Ангидрид алдегида 198
Ангидриды 65, 71, 113, 114, 184, 268, 366, 493, 494, 500, 547
Ангидриды глюкоз, 538, 547, 565
Ангидриды спиртов 356
Анизол 311
Анилидные кислоты 519
Анилиды 519
Анилин 516 и пр., 529
Анисовая кислота 259, 265, 310, 312, 313
Анисовое масло 312
Анисовый алдегид 312
Антраниловая кислота 309

Антрацен 487
Аравийская камедь 559
Арахиновая кислота 176
Арбутин 349
Ароматические алкалоиды 529
Ароматические спирты 240
Ароматические кислоты 239, 412, 511
Арсенбиметил 444
Арсенметиловые соединения 444
Арсенмонометил 444
Арсентетраметил 444
Арсентриметил 445
Аспарагиновая кислота 335, 336
Аспарагин 335
Ассафетида 493
Атома вес 49
Атомность кислот 267, 285, 296, 329, 336
Атомность элементов 56 и пр. 330
Ацеталь 194
Ацетамид 187
Ацетилен 467
Ацетил 105, 182
Ацетил-карбамид 274
Ацетин 504
Ацетонитрил 206
Ацетоновая кислота 298
Ацетон 203, 298
Ацетооксибензаминовая кислота 291

Б

Бальзамы 237, 262, 264
Безазотистые вещества 91
Белковина 567
Белковые вещества 87, 91, 567 и пр.
Белое индиго 308
Бензамид 254
Бензаминовая кислота, см. оксибензаминовая
Бензанилид 519
Бензиловая кислота 254
Бензил 247, 254
Бензин 479, 485
Бензовинная кислота 343
Бензогликолевая кислота 287
Бензоин 254
Бензоен 484
Бензойная кислота 241
Бензойная смола 241, 243
Бензойные производные 245, 246
Бензойный альдегид 247
Бензойный ангидрид 243
Бензойный кетон 253
Бензойный спирт 412
Бензол 479
Бензомолочная кислота 295
Бензонитрил 254
Бензон 253, 479
Бензосуберинин 510
Бензофенон 253
Берлинская лазурь 227
Биурет 279
Болотный газ 375, 449
Борнеол 411
Борнейская камфора 237, 441
Борный этил 392
Бораэтил 448
Брожение 170, 345, 377 567 и пр., 573, 579, 580
Бромаль 197
Бромангидриды 74
Бромидрин 465
Бромистый аллил 465
Бромистый бромопропилен 465
Бромистый этилен 452
Бромистый этил 381, 413
Бромобензойная кислота 257
Бромоуксусная кислота 214
Бромоформ 452
Бруцин 514
Бутилактиновая кислота 298
Бутиленовый гликоль 496
Бутилен 465
Бутиловый спирт 107, 402
Бутил 200, 429
Бутираль 200
Бутирон 200
Быстрота истечения 145

В

Валераль 201
Валериановая кислота 170
Валериново-этиловый кетон 203
Валериановый альдегид 192, 197
Валериановый ангидрид 186
Валериановый этил 395
Валерон 201, 202
Васкулоз 555
Вератриновая кислота 331
Вес атома 48
Вес частицы 48 и пр., 109 и пр.
Взвешивание, поправка 126, 127
Взрывы 208
Винная кислота 327, 342, 343, 344
Виннокаменная кислота, см. винная кислота
Виноэтиловая кислота 401

Винный камень 343
Винные кислоты, см. эфиры
Винный этил 400
Виноградная кислота 343, 344
Виноградный сахар 100, 541
Вишневый клей 560
Вода в организмах 87
Водка 377
Водородистые соединения, см. альдегиды, болотный газ и пр.
Водородистый амил 454
Водородистый бензоил 247
Водородистый каприл 454
Водородистый метил 449
Водородистый фенил 479
Водородистый этил 454
Водород в соединениях 55, 62, 112
Водород металептический 112
Водород радикальный 113
Водоуглероды, см. гидраты углерода
Восстановление 115, 124, 295, 490
Волокнина 569, 571
Восковая кислота 176, 407
Восковый спирт 407
Воск 176, 407
Вульпиновая кислота 260
Высыхающие масла 509

Г

Газовый анализ 99, 153, 159
Галипот 264
Галловая кислота 340
Гармалин 514
Гармин 514
Гаультеровое масло 306, 377
Гвоздичная кислота 470
Гексилен 460
Гексиловый спирт 404
Гематоидин 570
Гематокристаллин 570
Гемипиновая кислота 514
Гидраты 70
Гидраты терпентина 473, 474
Гидраты тетраммония 524, 528
Гидраты углерода 533
Гидрокарбоксиловая кислота 271
Гидробензамид 251
Гидрокроконовая кислота 272
Гидросалициламид 303
Гидрохинон 305, 341, 349
Гипогеиновая кислота 234
Гипоксантин 283
Гиппуровая кислота 242, 287, 290, 291, 292
Гликозин 293
Гликоколь 213, 284, 287, 292
Гликоламид 293
Гликолевая кислота 113, 184, 213, 283, 284, 287, 292
Гликолевые амиды 293, 532, 533
Гликолевые эфиры 372, 494
Гликолевый ангидрид 494
Гликоли 141, 284, 438, 494
Гликолид 113, 293
Гликохолевая кислота 292
Глицериды 504
Глицериновая кислота 329
Глицерин 489, 499 и пр.
Глиоксалевая кислота 284, 317
Глиоксалин 293
Глиоксаль 284, 293, 295, 317
Глюкоза обыкновенная (правая) 541
" " (левая) 544
Глюкозиды 533, 562 и пр.
Глюсид 501
Глютин 571, 572
Глюциновая кислота 545
Гомеоморфизм 151
Гомоанисовая кислота 313
Гомология и гомологи 117, 132, 133, 140, 145, 148, 154, 176, 220
Горчичное масло 522
Горькоминдальное масло 241, 247
Горение 80
Графитовая кислота 340
Гремучая кислота 207
Гремучертутная соль 208
Грибной сахар 539
Группа (HO) 289, 490
Группа O^2, см. нитросоединения
Гуанин 283
Гуминовая кислота 545
Гумми 553
Гуттаперча 476

Д

Давление пара 137 и пр.
Дамалуровая кислота 234
Двойные разложения 51, 103, 111
Двуазотобензойная кислота 257
Двуамиды 75
Двуамины 75, 524
Двуатомные альдегиды 318
Двуатомные амины 524, 526
Двуатомные кислоты 268 и пр., 488
Двуатомные спирты 488 и пр.
Двуацетамид 189
Двубромуксусная кислота 214
Двубромоянтарная кислота 327

Двугидрокарбоксилевая кислота 271
Двугликовая кислота 495
Двугликолэтиленовая кислота 495
Двубромоуксусная кислота 214
Двуиодоуксусная кислота 214
Двумочевина 279
Двунитроацетонитрил 211
Двунитробензин 482
Двунитросалициловая кислота 309
Двунитрофеновая кислота 416, 417
Двуобъемные формулы 50
Двуосновные кислоты 268, 315 и пр., 488
Двусульфобензиновая кислота 483
Двусульфометолевая кислота 219
Двууксусный гликоль 490
Двуформенность 150
Двухлоргидрин 502
Двуэтилоксаминовый эфир 527
Двуэтиламарин 252
Двуэтиленовый гликоль 494
Двуэтилоксамин 527
Дезоксалевая кислота 355
Декстрин 558
Дерева, состав 554
Дефекация 550
Диабетический сахар 541
Диализ 90
Диалурамид 281, 282
Диалуровая кислота 281
Диастаз 579
Диморфность 150
Ди (дву) оксиметилен 461
Диффузия 153, 559
Диэтилин 504
Донглиновая кислота 234
Драконовая кислота 312
Древесный спирт 374
Дробная перегонка 139
Дрожди 579
Дубильная кислота 342
Дымяниковая кислота 339

Ж

Желатина 575 и пр., 577
Желе 561, 576,
Желтое синильное кали 223, 226
Жидкий хлористый циан 229
Жидкость голландских химиков 462
Жирные альдегиды 189 и пр.
Жирные алкалоиды 519
Жирные амиды 187, 218
Жирные гликоли 490
Жирные нитрилы 205, 221
Жирные кислоты 163 и пр.
Жирные соли 177, 200
Жирные спирты 363
Жирные хлорангидриды 180
Жирные эфиры 390
Жирный ряд 163, 511
Жиры 174, 234, 498, 505

З

Закон объемов 45
Замещения 54, 103, 111, 115, 132, 134, 141, 152, 154, 213, 215, 289 (см. сочетание, двойное разложение, металепсия)
Запаянные трубки 435

И

Извлечение органического вещества 94
Изомерность 81, 133, 202, 258, 259, 430, 470
Изомероморфизм 153
Изоморфизм 152
Изонитрофеновая кислота 416
Изопрен 478
Изопурпуровая кислота 282
Изотерпентен 471
Изоциануровая кислота 210
Иконоидеоморфизм 151
Имиды 75, 276
Имидные алкалоиды 525
Индиго 110, 308
Индиговая кислота 307
Иновин 546, 563
Инсолиновая кислота 333
Инулин 558
Иодангидриды 74
Иодобензойная кислота 257
Иодопропилен 409
Иодоуксусная кислота 214
Иодоформ 452
Иодистый аллил 409
Иодистый метилен 461, 496
Иодистый этилен 463
Иодистый этил 381
Исатил 309
Исатиновая кислота 309
Исатин 110, 309
Исетионовая кислота 384
Искусственная камфора 474
Искусственный алкалоид 517
Испарение 136
Итаконовая кислота 351

К

Казеин 572
Какодиловая кислота 447
Какодил 444 и пр.
Калиуметил 434
Калорический эквивалент 148
Камедь 558 и пр.
Каменноугольное масло 480
Камфен 470, 471
Камфиновая кислота 236, 237
Камфолевая кислота 237
Камфоль 237, 441
Камфора 237, 441
Камфора искусственная 474
Камфорная кислота 332
Камфорный спирт, см. камфоль
Канифоль 264
Каприлен 456
Каприловая кислота 172
Каприловый спирт 405
Каприновая кислота 172
Капроновая кислота 171
Капроновый спирт 404
Карамель 544
Карбамид 273
Карбаминовая кислота 273
Карбаниламид 521
Карбогидрохиноновая кислота 331, 341
Карбоксилевая кислота 271
Карболевая кислота 414
Картофельное масло 401
Касторовое масло 300, 503
Каталитические явления 388
Катеху 305, 342
Каучин 478
Каучук 476
Кверцит 540
Кетон бензойный 253
Кетоны 200
Кинолеин 517
Кипения температура 135, 137, 138, 202, 370
Кислород органического вещества 98
Кислоты 65, 120, 149, 163 и пр. 284, 285, 488
Кислоты дву- и более основные 66, 315, 488
Кислоты одноосновные 66, 177, 488 и пр.
Кислые эфиры, см. эфиры
Клеевый сахар, см. гликоколь
Клещевинное масло 300, 508
Клей 577
Клейковина 571
Клетчатка 553
Кодеин 513
Коэффициент изменения уд. веса 129
Коэффициент поглощения 159
Коэффициент расширения 130
Кожа 576
Коллидин 516
Колофен 471
Колловая кислота 240
Коллодиум 563
Коллоиды 89, 95
Коменовая кислота 340, 352
Конинин 515
Копайский бальзам 264
Коричная кислота 261
Коричный альдегид 262
Коричный спирт 420
Кости 577
Котарнин 514
Кофеин 515
Красное синильное кали 226
Крахмальный сахар 542
Крахмал 555
Креатинин 283
Креатин 283
Крезол 418
Крезотиновая кислота 306
Кремнеэтиловый эфир 396
Кремортартар 343, 346
Креозот 415, 418
Кристаллическая форма 150
Кристаллический сахар 546
Кристаллоиды 95, 559
Кристаллы Собреро 475
Кровь 569
Кроконовая кислота 270, 272, 340
Кротоновая кислота 233
Круговая поляризация 154
Ксантиновая кислота 399
Ксантиновый эфир 400
Ксантин 283
Ксилен 485
Ксилидин 532
Ксилондин 562
Кумарин 314
Кумаровая кислота 313, 314
Кумен 204
Кумидин 532
Куминовая кислота 204, 245
Куминовый альдегид 245
Куминовый спирт 412
Кумолен 485

Л

Лавровая кислота 173
Лавровый этил 396
Лактамид 297
Лактид 294, 562
Лактоза или лактин 552
Левая виноградная кислота 347
Левулеа 541, 546
Лейциновая кислота 298
Лейцин 298
Лейканилин 531
Лепаргиновая кислота 328
Лепидин 517
Летучие масла, см. эфирные масла
Летучие соединения 136
Лимонная кислота 350
Лимонное масло 470
Липиновая кислота 327
Лофин 252
Луковичное масло 410
Лутидин 516
Льняная кислота 239, 507

М

Малеиновая кислота 331, 337
Малоновая кислота 322
Маннитан 540
Маннит 539
Маннитовая кислота 355
Маргариновая кислота 174
Марена 333
Масла, см. жиры
Масла эфирные, см. эфирные масла.
Маслородный газ, см. этилен.
Масло отрубей 304
Масляная кислота 169 и пр., 184
Маслянномолочная кислота 296
Масляный альдегид 192
Масляный амид 189
Масляный спирт 402
Масляный этил 396
Медная зелень 179
Медовая кислота 332
Мед 541
Мезитилен 204
Мезоксалевая кислота 280, 340
Меконин 514
Меконовая кислота 352
Мелампирин 541
Меланилин 521, 531
Мелен 466
Мелецитоз 552
Мелиссин 407
Мелиссиновая кислота 176
Мелитоз 551
Меллит 332
Ментен 411, 468
Меркаптан 390
Меркаптиды 390
Меркурэтиловые соединения 438
Метавинная кислота 346
Металдегид 195
Металептическое замещение, Металепсия 111, 135, 142, 197, 217, 255
Металлические производные, см. соли 197, 357
Металло-органические соединения 118, 119, 425, 431
Метамерность 82
Метапектиновая кислота 561
Метапектин 561
Метацетоновая кислота 169
Метатерпентен 471
Метиламид 519
Метиламин 520, 526
Метилен 461
Метилоальдегид 201
Метиловый спирт 374
Метиловые соединения 374
Метилогликолевая кислота 299
Метилосалициловая кислота 311
Метилоуксусный кетон, см. ацетон
Метил 200, 429
Метил-бутил 429
Метилэтиловый эфир 383
Метионовая кислота 219
Миристиновая кислота 173
Мирициловый спирт 407
Мирицин 407
Мирозин 522
Мироновая кислота 522
Многоатомные кислоты 334 и пр.
Многоатомные спирты 360, 488 и пр.
Молоко 572
Молочное брожение 295
Молочная кислота 80, 294
Молочный сахар 552
Молочные эфиры 371, 372
Моноамины 524, 525
Моринговая кислота 234
Мориновая кислота 341
Морфин 513
Мочевая кислота 279
Мочевина 273, 520
Мочевины сложные 273, 274, 520
Муравьиная кислота 166, 220
Муравьиный амид 221

Муравьиный нитрил 167, 221
Муравьиный этил 396
Мурексан 281
Мурексид 281
Мускулы 570
Мыла 178, 295
Мышьяково-органические соединения 443
Мясомолочная кислота 295
Мясо 570

Н

Навозная кислота 576
Наваливание органического вещества 80
Наркотин 513
Натрийметил 199
Натрийэтил 165, 434
Нафталидам 486
Нафталиновая кислота 332
Нафталин 114, 435
Нафтиламин 486
Некристаллический сахар 545
Никотин 516
Нитрил щавелевый, см. циан
Нитрилы 205, 276, 319
Нитроанилин 518, 530
Нитроанисовая кислота 313
Нитроацетонитрил 209
Нитробензин 482
Нитробензойные кислоты 242, 256, 301
Нитробензойный альдегид 249
Нитроболотный газ 453
Нитровинная кислота 347
Нитроглицерин 503
Нитрожирные кислоты 216
Нитроманнит 540
Нитропродукты 115
Нитросалициловая кислота 307
Нитросоединения 115, 208, 517 и пр.
Нитрофеновая кислота 415
Нитроформ 211, 452, 453
Нитроцианистожелезная кислота 228
Нитроцианистожелезные соединения 228, 229

О

Обмыливание 493
Обратное замещение 215
Объемы 45 и пр., 131, 162
Одноамины 524
Одноатомные кислоты 267
Одноатомные спирты 357 и пр.
Однобромоянтарная кислота 327
Одноосновные кислоты 177, 267
Одноуксусный гликоль 496
Одноформенные тела 151
Однохлоргидрин 502
Окисление 120, 359
Окисление непрямое 121, 289 и пр., 489
Окись амила 404
Окись глицерила 500
Окись мезитила 204
Окись сукцинила 324
Окись углерода 166 и пр.
Окись этила 387
Окись этилена 494
Оксалантин 281
Оксалуровая кислота 280
Оксамеланил 521
Оксаметан 320
Оксамид 319
Оксаминовая кислота 319
Оксанилид 519
Оксикроконовая кислота 272
Окись какодила 416
Окись селенэтила 391
Окись стирила 422
Окись теллурэтила 391
Окись толуэнила 413
Окись цетила 406
Оксибензаминовая кислота 256, 302
Оксибензойная кислота 257, 289, 301
Оксикислоты 289, 296
Оксиловый спирт 405
Оксикуминовая кислота 302
Оксипикриновая кислота
Оксиспирты 498
Оксифенол, см. пирокатехин
Оксиэтиламины 534
Олеиновая кислота 174, 175, 234
Олеин 506
Оливковое масло 174, 507
Оловянноэтиловые соединения 440
Опиановая кислота 514
Опий 513
Оптические свойства 153 и пр.
Организмы 35
Органогены 78
Орсеин 305
Орсин 305
Орсшковая кислота 340
Основность кислот 66, 320, 329, 336, 351, 352
Оссеин 577
Остаток 59
Отклоняющая способность 154, 155

П

Пан 48, 49, 367
Пан металлов 50
Пальмитиновая кислота 173
Пальмитиновый цетил 406
Пальмовая кислота 173
Панкреатин 579
Парабановая кислота 280
Парабензин 479
Паравинная кислота 334
Паральдегид 195
Парамалеиновая кислота 339
Параморфность 153
Паранафталин 487
Парапектин 561
Парафин 466
Парацелулоз 555
Паточный сахар 541
Пектин 560
Пектиновая кислота 560, 561
Пектиновые вещества 560
Пектоз 561
Пеларгоновая кислота 172
Пеларгоновый этил 396
Пектовиновая кислота 561
Перегонка 138
Перекись ацетила 187
Перуанская кислота 261
Перуанский бальзам 262
Перувин 420
Пиколин 516
Пикраминовая кислота 518
Пикриновая кислота 417
Пимаровая кислота 265
Пимелиновая кислота 327, 328
Пинакон 204
Пинит 540
Пиридин 517
Пирогаллин 340
Пирокатехин 305, 349, 497
Пирокислоты 334
Пироксилин 562
Пиромеконовая кислота 352
Пирофосфорный этил 395
Питание растений и животных 86 и пр.
Плавление, температура 136
Пластическая пища 91
Плотность пара и газов 46, 126, 127
Повторенная перегонка 139
Поглощение газов 158
Полиглицериновые ангидриды 500
Полимерность 82, 140, 472
Полиэтиленовые гликоли 495
Поляризация 154
Популин 303
Порядки гомологов 116, 118, 220
Правая виноградная кислота 343, 345
Пределы 289, 433, 448, 456, 481, 489
Преломление света 154
Пригореловинная кислота 348
Пригореловиноградная кислота 347, 348
Пригорелолимонная кислота 351
Пригорелооолеиновая кислота 328
Пригорелослизевая кислота 305, 355
Пригорелотеребиновая кислота 234
Пригорелые кислоты, см. пирокислоты
Присоединение, см. пределы
Пробковая кислота 327
Производные, см. ряды
Пропиленовый гликоль 495
Пропилен 465
Пропиловый спирт 401
Пропионитрил 205
Пропионовая кислота 169
Пропионовый альдегид 192
Пропионовый этил 396
Простые эфиры 366
Протеиновые вещества 87, 91 и пр., 567 и пр.
Проценты спирта 278, 279
Птиалдин 579
Пурпурин 333
Пурпуровая кислота 281

Р

Радикалы 59, 113, 361
Разложение, реакция 54, 111, 135, 142, 353
Растворимое 157, 158
Растворимость 156
Растворяющее вещество 157
Растительный фибрин 572
Рациональные формулы 103, 362
Рвотный камень 246
Реакции 54, 60, 63, 84, 101, 115, 116
Реакции чистые 96
Резина, см. каучук
Ретен 487
Рицинолиновая кислота 299
Роговое вещество 576
Родановая кислота 278
Розанилин 531
Родановый калий 278
Родановые эфиры 521
Родизоновая кислота 270, 271
Росноладанная кислота 241
Росный ладан 241
Роцеловая кислота 328

Ртутно-этиловые соединения 438
Рубеановая кислота 321
Руберитриновая кислота 333
Рутовая кислота 172
Руфигалловая кислота 340
Ряды (производных) 220

С

Салигенин 304
Салиловая кислота 258
Салиретин 304
Салицилистая кислота 302
Салициловая кислота 256, 302, 305 и пр.
Салициловый альдегид 302
Салициловые эфиры 372
Салицилометиловый эфир 377
Салицин 303
Сало 507
Саркин 283
Саркозин 283
Сахарид 548
Сахариды 561
Сахаристые вещества 109 и пр., 36 и пр.
Сахарная кислота 354
Сахар обыкновенный 546 и пр.
„ превращенный 547
Свинцовый сахар 179
Себациновая кислота 323, 405
Селенистый этил 390
Селенэтил 391
Семибензидам 518, 535
Сернисто-алдегидные кислоты 196
Сернисто-углеродо-этиловая кислота 399
Сернисто-энантолевая кислота 196
Сернисто-этиловая кислота 390
Сернистые (или тио) соединения 219, 390, 399
Сернистый аллил 410
Сернистый углерод 270, 399
Сернистый этилен 496
Сернистый этил 390
Серноаллиловая кислота
Серновинная кислота 386, 387
Серногликолевая кислота 495
Серноглицериновая кислота 503
Серноглюкозовая кислота 544
Сернокаминовая кислота 539
Серноспиртовые кислоты 364, 385
Сернофеноловая кислота 414
Сернохетиловая кислота 406
Сернохтиловая кислота 364, 386
Серный этил 386
Сивушное масло 377, 401, 403
Сильвиновая кислота 264
Синаптаз 247, 579
Синеродистожелезистый водород 226
Синеродистый, см. цианистый
Синеродный, см. циановый
Синерод, см. циан
Синильная кислота 221
Синильное кали 226 и пр.
Синнаполин 522
Синтез органического вещества 82, 84, 93, 166, 274, 322, 327, 376, 380 и пр.
Скипидар, см. терпентинное масло
Скрытая теплота испарения 144
Слизевая кислота 355
Слизистые вещества 558, 577
Слизистое брожение 539, 589
Сложные мочевины 520
Сложные радикалы 60, 199
Сложные эфиры 187
Смолокамеди 559
Смоляные кислоты 253
Смолы 241, 263
Смешанные ангидриды 114 и пр.
Смешанные эфиры 368
Соединения, реакция 54, 111, 136, 142, 289
Соли 66, 177
Соли в организме 86, 87, 92
Соответствующие температуры 132
Сорбиновая кислота 236
Сорбин 546
Сочетательный водород 63, 286, 311
Сочетания 83, 134, 185, 201, 202, 353, 354, 368 (см. замещения)
Спермацет 173, 263, 406
Спиртовое брожение 580 и пр.
Спирт обыкновенный 377 и пр.
Спирты 121, 122, 148, 285, 357
Стадии 511
Станнбиэтил 442
Станнтетраэтил 440
Станнтриэтил 441, 442
Станнэтиловые соединения 440
Стеариновая кислота 175, 235
Стеарин 175, 505
Стеароптены 237
Стеталь 406
Стилбен 251, 487
Стиракс, бальзам 262
Стирацин 247, 263, 421
Стирилевые соединения 422
Стиролен 485

Стирон 420
Стифниновая кислота 493
Стрихнин 514
Студенистые вещества 561
Студень 578
Сукцинамид 325
Сукцинил 324
Сукцинимид 325
Сукцинин 510
Сульфобензид 483
Сульфобензиновая кислота 483
Сульфобензойная кислота 483
Сульфо-кислоты 217, 483
Сульфонафталиновые соединения 486
Сульфоуксусная кислота 219
Сульфоэтиловая кислота 384
Сульфоянтарная кислота 326
Сухая перегонка 480
Сцепление жидкостей 144
Сыреи 550

Т

Таннин 386, 566
Тартерелевая кислота 347
Тартроновая кислота 347
Таурин 292, 385
Таурохолевая кислота 292
Твердый хлористый цианн 230
Творожина 572
Теин 515
Теллуристый этил 320
Температуры поправка 138
Теобромин 515
Теория пределов 448
Тепла, количество 147
Теплоемкость 143
Теплотный пай 148
Теребен 471
Терпентинное масло 264, 470, 471
Терпентин 264
Терпиноль 474
Тетриловый спирт 403
Тиалдин 196
Тимолевые соединения 419, 420
Тимол 419
Тимотиновая кислота 306
Тиобензойный альдегид 251
Тиомелановая кислота 386
Тиосоединения 187, 390, 399
Тиоуксусная кислота 187
Тиоциановая кислота 278
Тиоциановые эфиры 521
Тиоциановый аллил 522
Типический водород 63, 187
Типические реакции и Типические формулы 60, 73, 74, 116, 315, 361
Типы 61, 324, 332, 361
Тиоэтиловый спирт 390
Толуидины 531
Толуиновая кислота 244
Толуровая кислота 245
Толуэн 413
Толуэмиловый спирт 412
Тоика 314
Трегалоз 552
Триамиды 75
Триамины 75
Триарсины 529
Трибромистый аллил 465
Тригеновая кислота 278
Тригидрокарбоксилевая кислота 271
Триметиламин 528
Тринитроацетонитрил 209
Тринитрокрезиловая кислота 419
Тринитрофеновая кислота 417
Трисукцинамид 326
Тритиловый спирт 402
Трифосфины 529
Трихлоргидрин 502
Трихлороуксусная кислота 15
Триэтиламин 527

У

Углевинная кислота 398
Углекислота 259
Углекислый газ 259
Углеродистые водороды 73, 455
Углерод органического вещества 97, 149, 424 и пр.
Углефеноловая кислота 306, 386
Углеэтиловая кислота 386, 398
Углеэтиловый эфир 398
Удельный вес 128
Удельные объемы 131, 133
Уксусная кислота 104, 112, 168
Уксуснометиловый кетон 203
Уксусные соли 178
Уксусный альдегид 190
Уксусный амид 187
Уксусный ангидрид 184, 424
Уксусный валеральдегид 205
Уксусный нитрил 206
Уксусный свинец 178
Уксусный этил 396
Ульминовая кислота 545
Урамиль 281

Ф

Фазеоманнит 546
Фелингова жидкость 543
Фениламин, см. анилин
Фениловые соединения 415, 416
Феновая кислота 414
Фенол 414
Фенолы 306, 414, 415
Ферменты 579
Физическая химия 126
Физические свойства 126 и пр.
Фибрин 571
Фиброз 555
Фиброин 577
Фицит 541
Флавеановая кислота 321
Флавин 521
Флоретиновая кислота 310
Флоретин 310
Флорицин 310
Флороглюцин 310, 510
Формамид 221
Формен 449
Формобензойная кислота 252, 301
Формонитрил 221
Формулы 47, 49, 52, 98, 103, 115, 362
Формулы гомологов 117
Форон 204
Фосген 272
Фосфины 529
Фосфористо-этиловая кислота 394
Фосфористо-этиловый этил 394
Фосфорно-глицериновая кислота 504
Фосфорновинная кислота 394
Фосфорнодиэтиловая кислота 395
Фосфорноэтиловая кислота 382, 394
Фосфорный этил 395
Фотоген 480
Фракционированная перегонка 139
Фталевая кислота 332
Фульминуровая кислота 210
Фумаровая кислота 331, 339
Фурфурол 305, 355

Х

Хина 348, 514
Хинин 110, 514
Хинная кислота 348, 349
Хинон 349
Хлопчатобумажный порох 562
Хлораль 197
Хлорангидриды 72, 180, 285, 364
Хлоранил 349
Хлористый ацетен, ClH^3C^2 19
Хлористый ацетил 106, 180, 181, 197
Хлористый бензоил 246
Хлористый какодил 446
Хлористый карбонил 198, 272
Хлористый метил 376, 450
Хлористый селенэтил 391
Хлористый сукцинил 324
Хлористый телуроэтил 391
Хлористый углерод C^2Cl^6 381, 464; C^2Cl^4 381, 464; CCl^4 451, 453, 464; C^2Cl^2 464
Хлористый циан 229
Хлористый этилен 462
Хлористый этил 331
Хлорное замещение 112
Хлорно-болотный газ 451
Хлорноэтиловый эфир 392
Хлорно-эфир 389
Хлоробензоен 413
Хлоробензойная кислота 243, 255 и пр.
Хлоробензол 250
Хлоронафталины 486
Хлоропикрин 209, 452
Хлоропродукты 113, 114, 255, 285, 295 297, 453
Хлоросалиловая кислота 257
Хлороуксусная кислота 113, 213, 285
Хлорофеновая кислота 415
Хлороформ 197, 450
Хлороэтилен 462
Холалевая кислота, см. холевая
Холевая кислота 292, 340
Холестерин 422
Холестерилен 422
Хондрин 578

Ц

Цедрен 470
Цериловый спирт 407
Церотен 466
Церотин 407
Цетен 461, 466
Цетиловые соединения 406, 407
Цетиловый спирт 174, 405
Цетин 406
Циамелид 277
Циан 221, 319, 321
Цианамид 229, 276
Цианетин 207
Цианилин 531

Цианистожелезистый калий 226
Цианистожелезный калий 226
Цианистые эфиры 165
Цианистый водород 221
Цианистый калий 225
Цианистый этилен 323, 496
Цианистые соединения 125, 221 и пр.
Циановая кислота 276
Циановоаммиачная соль 276
Циановые эфиры 519
Циановый калий 277
Циановые соединения 221, 276, 277, 519, 520
Цианурован кислота 276, 277
Цимен 244, 479, 435
Цименовый спирт 412
Цинкэтил 434
Циннамеин 262, 485
Цинхонин 514
Цитраконовая кислота 261, 351

Ч

Частица 45, 103 и пр., 361
Частичное сцепление 145
Частичная теплоемкость 143
Челибуха 514
Четыренитроформен 453
Четырехобъемные формулы 48

Ш

Швейнфурская зелень 179
Швейцеров реактив 553, 554, 555

Щ

Щавелевая кислота 316
Щавелевовинная кислота 393
Щавелевоэтиловая кислота 398
Щавелевые соли 318
Щавелевый аллил 408
Щавелевый амид 319
Щавелевый метил 375
Щавелевый нитрил 319
Щавелевый хлороэтил 393
Щавелевый этил 319, 355, 397
Щелочи 65

Э

Эвкалин 546
Эквивалент, калорический 148
Эйнантиловая кислота 405
Эйнантиловый спирт 404
Элайдиновая кислота 235, 236
Элаальдегид 196
Элаил, см. этилен
Элаоптены 237
Эмпирические формулы 100
Эмульсин, см. синаптаз
Энантилен 466
Энантиловая кислота 172
Энантол 192
Эритрит 541
Эруковая кислота 234
Эталь 406
Этоксацетовая кислота 372
Этерин 386
Этил 362, 428
Этиламин 384, 521, 526
Этилен 82, 386, 462
Этиленовый гликоль 491
Этиловалериановый кетон 203
Этиловая мочевина 520
Этиловые эфиры 390
Этиловый альдегид 190
Этиловый калий 380
Этиловый спирт 377 и пр.
Этилоксаминовая кислота 320
Этилоуксусный кетон 202
Этионовая кислота 384, 386
Эфирное масло 237
— — аниса 238, 311
— — виргинского кедра 470
— — водяного омега 245
— — гаультерии 305, 311, 376
— — горчицы 403, 410, 522
— — горьких миндалей 241, 247
— — корицы 262
— — лавров 233
— — лимона 470
— — лука 410
— — мондандры 419
— — мяты 237
— — римского тмина 238, 244
— — римской ромашки 233
— — руты 174, 237
— — таволги 303
— — терпентина 264, 470
— — тимиана 238, 419
— — тмина 238
— — укропа 312

Эфирные кислоты, см. эфиры
Эфир обыкновенный 387
Эфиры 187, 357 и пр., 491, 504

Я

Яблочная кислота 327, 336 и пр.
Янтарная кислота 107, 322, 339
Янтарный ангидрид 324
Янтарный имид 107, 325
Янтарный нитрил 322, 496
Янтарный хлорангидрид 325
Ярь — медянка 179
Ясеневый сахар 539

Zeitschrift für Chemie, elfter Jahrgang. 869, Neue Folge, IV Band, S. 25.

О ПРОПИЛОВОМ СПИРТЕ БРОЖЕНИЯ

(Письменное сообщение Ф. Бейльштейну)

Вы интересовались результатами моего исследования нормального пропилового спирта, полученного мною при любезном содействии г. Диакона де-Шанселя. Эти результаты мало удовлетворительны.

37 г переданного мне препарата содержали около 8 г воды, задержанной при 200° негашеной известью,[1] 25 г этилового спирта и около 1 г амилового спирта. Потеря около 3 г неизбежна при дробной перегонке. Я убежден в правильности моих наблюдений, так как трижды провел дробную перегонку в глицериновой бане, отмечая одновременно температуру бани и паров кипящей жидкости. Кроме того я определил удельные веса отдельных фракций.

Исследованный мною продукт вовсе не содержал кипящего около 100° спиртоподобного вещества. Это обстоятельство лишает меня возможности провести сравнительные наблюдения этого вещества и изомерного ему псевдопропилового спирта, намеченные мною. Одновременно, тем самым, я вынужден сомневаться даже в существовании нормального пропилового спирта.

С.-Петербург, 29/17 октября 1867 г.

---

[1] Я пользуюсь случаем сообщить Вам, что негашеная известь при 200° не задерживает и следов винного спирта, в чем я убедился особым опытом

Считаю эту свою работу, хотя она и без экспериментов, очень немаловажною по тому времени. Из нее ясны все почти варианты азотистых соединений элементов, ее состав ясен — синерод и синильная кислота.

№
227. О нитрилах. Первый съезд русск. естествоиспытателей. СПБ. 1868 г.
1021/10

227. О нитрила . Первый съезд русс[ких
естествоиспытателей. СПБ, 1868 г.
1021/10

Труды Первого съезда русских естествоиспытателей в С.-Петербурге, происходившего с 28 декабря 1867 по 4 января 1868 г., С.-Петербург, 1868, отд. III, стр. 56—60.

О НИТРИЛАХ

Выделение CO^2 из органических кислот и образование их при действии CO^2, так же как получение их из нормальных спиртов, содержащих RCH^2OH, заставляет признавать, что все кислоты содержат остаток COOH, подобно тому как сульфокислоты содержат остаток SO^2OH. Таким образом, состав всех органических кислот может быть выражен формулой

$$R(COOH)^n,$$

где R есть углеводородный остаток (иногда содержащий несколько водных остатков), а остаток COOH есть одноатомный, образованный двуатомным остатком CO и одноатомным OH.

Это заключение можно вывести без всяких предвзятых теоретических представлений; точно так можно вывести понятие об остатках CH^3, C^2H^5, C^2H^3, C^2H^4 и т. п. Число n остатков CO^2H определяет основность кислоты.

Это предварительное заключение дает возможность объяснить состав, свойства и характерные реакции многих производных кислот. Постараюсь здесь вывести некоторые следствия, относящиеся до нитрилов.

Предположим, что R есть остаток, сохраняющийся во всех дальнейших превращениях. Следовательно, если дана была кислота предельная, например: $C^nH^{2n+1}COOH$, $C^nH^{2n}HO\,COHO$, $C^nH^{2n}(COOH)^2$ и тому подобные, то во всех производных будет сохраняться предельность по отношению к углеводородному остатку, и если R дано в известном изомерном видоизменении, то во всех дальнейших производных n этот характер сохранится. Требуется, значит, изъяснить свойства нитрилов независимо от свойства остатка R, поэтому во всем дальнейшем изложении не будет речи о влиянии R на свойства продуктов.

Кислоте $R(CO^2H)^n$ соответствуют n аммиачных солей:

кислых солей $\begin{cases} R(CO^2H)^{n-1}(CO^2NH^4) & \text{(I)} \\ R(CO^2H)^{n-2}(CO^2NH^4)^2 & \text{(II)} \end{cases}$

. . . . . .

средняя соль $R(CO^2NH^4)^n$ (III)

Каждой аммиачной соли соответствует число амидов, равное числу паев взошедшего аммиака.

(I) $R(CO^2H)^{n-1}(CONH^2)$

(II) $R(CO^2H)^{n-2}(CO^2NH^4)(CONH^2)$ и $R(CO^2H)^{n-2}(CONH^2)^2$

. . . . . .

(III) $\begin{cases} R(CO^2NH^4)^{n-1}(CONH^2); \\ R(CO^2NH^4)^{n-2}(CONH^2)^2 \ldots R(CONH^2)^n. \end{cases}$

А из каждого амида, содержащего остаток $CONH^2$, получается чрез потерю воды нитрил, содержащий остаток CN, а потому число возможных нитрилов, отвечающих данной кислоте, может быть значительно.

(I) $R(CO^2H)^{n-1}(CN)$

(II) $\begin{cases} R(CO^2H)^{n-2}(CO^2NH^4)(CN); \\ R(CO^2H)^{n-2}(CONH^2)(CN) \text{ и } R(CO^2H)^{n-2}(CN)^2. \end{cases}$

. . . . . .

(III) $R(CO^2NH^4)^{n-1}CN$; $R(CO^2NH^4)^{n-2}(CONH^2)CN$;
$R(CO^2NH^4)^{n-2}(CN)^2 \ldots R(CONH^2)^{n-1}(CN)$;
$R(CONH^2)^{n-2}(CN)^2 \ldots R(CN)^n$.

Из этого ясно, что для всех кислот, кроме одноосновных ($n=1$), возможны кислые нитрилы, т. е. такие, которые будут заключать единовременно остатки CN и CO^2H и их соли, заключающие остатки CO^2NH^4.

Существование кислых нитрилов до сих пор не было признаваемо и не подозревается, сколько мне известно, а между тем оно ясно вытекает из понятия о нитриле, как амиде, лишенном воды. Коли есть кислые амиды (амидные кислоты), должны существовать и кислые нитрилы. В этом смысле необходимо сделать исследование, но уже и ныне известны

так называемые имиды многоосновных кислот, которые вероятно и суть те кислые нитрилы, о которых идет речь. Имидам двуосновных кислот придают обыкновенно строение $R''NH$, например сукцинимиду $C^4H^4O^2NH$. Принимая вышеупомянутое строение двуосновных кислот $R(CO^2H)^2$, например янтарной $C^2H^4(CO^2H)^2$, проще всего представить себе имид как $R(CO^2H)CN$, например сукцинимид $C^2H^4(CO^2H)CN$, т. е. как нитрил, отвечающий амидной кислоте. В этом смысле понятие об имиде уничтожается, и он должен обладать свойством кислоты, потому что заключает остаток CO^2H. Действительно в сукцинимиде, как известно, существует способность образовать металлические производные.[1]

Кислотные свойства циановой кислоты как имида углекислоты ясно понимаются по той гипотезе, какая высказана в предыдущих строках. Углекислота $HO(COHO)$ имеет двуосновный характер по той причине, что не заключает углеводородной группы, иначе второй ее водный остаток имел бы спиртовый характер. Как двуосновная она дает следующие производные:

соли	$HOCO^2NH^4$ Кислая углеаммиачная соль	и	$NH^4OCO^2NH^4$; Средняя углеаммиачная соль		
амиды	$HOCONH^2$; Карбаминовая кислота?		NH^4OCONH^2 Карбаминовоаммиачная соль[2]	и	NH^2CONH^2; Карбамид-мочевина
нитрилы . . .	$HOCN$; Циановая кислота		NH^4OCN Циановоаммиачная соль	и	NH^2CN. Цианамид

Кислотные свойства циановой кислоты объясняются из того, что в ней сохраняется один водный остаток углекислоты. Это есть самое простое предположение, выражающее свойства этого соединения.

Всякий нормальный нитрил поэтому содержит циановую группу. Получение нитрилов при посредстве цианистых металлов совершенно согласуется с этим. Все циановые соединения суть нитрилы.

Всякий нитрил есть соединение, образовавшееся из аммиачной соли чрез потерю двух частиц воды на каждую частицу

---

[1] Может быть, однако, что ныне известные имиды и не суть те нитриловые кислоты, каких можно ожидать, но что они суть соединения циановые, — в том едва ли можно сомневаться. Я начал исследование в этом отношении, но еще не получил результатов, могущих служить для разъяснения предмета.

[2] $= CO^2 + 2NH^3$.

аммиака, а потому он должен быть соединением, способным соединяться с X^2 и X^4, где X=H, Cl, HO, CO^2H, CH^3 и т. д. И действительно нитрилы соединяются с H^4, HCl, со многими хлористыми соединениями и т. п., как известно уже в настоящее время. Оттого существует много сложных циановых соединений.

Способность нитрилов образовать полимеры, что особенно резко выражено в предельном ряде (особенно у нитрилов жирных и оксижирных одноосновных кислот), ясно понимается по вышеизложенному. Если нитрилы имеют свойство соединяться с HCl, H^2S и т. п., то они могут обладать способностью и ко взаимному соединению. В этом отношении они совершенно подобны алдегидам, в которых столь ясно выражена способность к соединениям с H^2, O и между собою, чтобы образовать полимеры. Понятна также легкая способность алдегидов соединяться с некоторыми нитрилами. И даже количество полимеров для нитрилов можно до некоторой степени предугадать, зная, например, что нитрил, заключающий RCN, способен соединяться с X^2 и X^1, с R′Cl и 2R′Cl. Поэтому можно ждать соединений RCN RCN и RCN RCN RCN. Случаи такой полимерии действительно давно известны.

Случаев изомерности для нитрилов может быть очень много. Не обращая внимания на возможность различия в самом остатке R, входящем в нитрилы, возможны помимо этого многие изомеры. В частном примере развитие этих случаев будет очевиднее, а потому и излагаю этот предмет для двух случаев, относящихся до одно- и двуосновных кислот.

Одноосновной кислоте RCO^2H соответствует нормальный, аммиачный нитрил RCN, образованный чрез потерю воды аммиачною солью. Но та же кислота может соединяться с амином, как соединяется с аммиаком, и каждой такой соли могут отвечать амиды и нитрилы, которые поэтому будут изомерны с высшими гомологами нормальных нитрилов. Возьмем для примера валериановый нитрил:

нормальный валерианоаммиачный нитрил из $C^4H^9CO^2NH^4$ . . C^4H^9CN;
маслянометиламиновый нитрил из $C^3H^7CO^2NH^3CH^3$ . . . . $C^3H^7CNCH^2$;
пропионоэтиламиновый нитрил из $C^2H^5CO^2NH^3C^2H^5$ . . . . $C^2H^5CNC^2H^4$;
уксуснопропиламиновый нитрил из $CH^3CO^2NH^3C^3H^7$ . . . . $CH^3CNC^3H^6$;
муравьинобутиламиновый нитрил из $HCO^2NH^3C^4H^9$ . . . . $HCNC^4H^8$.

Последние нитрилы будут соответствовать двуатомным остаткам, например $C^2H^5CNC^2H^4$ соответствует $C^2H^4Br^2$, где Br^2 замещены CN и C^2H^5. Далее возможны еще нитрилы, дву- и триаминами образованные, но некоторые из них может быть тождественны с нитрилами предшествующего ряда, например

уксусно-триметиламиновый нитрил из $CH^3CO^2NH(CH^3)^3$ должен иметь состав $CH^3CN(CH^2)^3$ и едва ли не будет тождествен с уксуснопропиламиновым нитрилом, соответствующим нормальному пропилену.

Вышеизложенное мнение о изомерии нитрилов объясняет наблюдения Майера, Готье и Гофмана об изомерных нитрилах. Ясная реакция превращения этих изомеров в амины, наблюденная Гофманом, должна несомненно приводить к тому способу воззрения, какой выражен мною. Обыкновенный ацетонитрил есть уксусноаммиачный нитрил CH^3CN, а его изомер есть муравьинометиламиновый нитрил $HCNCH^2$, оттого при действии щелочи первый дает уксусную кислоту и аммиак, а второй муравьиную и метиламин, с водородом (по Мендиусу) первый дает (вероятно сперва CH^3NH^2) $CH^3CH^2NH^2$, т. е. этиламин, а второй должен дать двуметиламин $CH^3(NH)CH^3$, нитрил же уксуснометиламиновый CH^3CNCH^2 должен дать этилметиловый амин $CH^3CH^2(NH)CH^3$. Реакция Гофмана

$$\underset{\text{Хлороформ}}{CHCl^3} + \underset{\text{Амиламин}}{C^5H^{11}NH^2} = \underset{\substack{\text{Муравьино-амил-}\\\text{аминовый}\\\text{нитрил}}}{HCNC^5H^{10}} + 3HCl$$

объясняется при этом тем, что из хлороформа берется три пая хлора, а из амина — три водорода.

Чтобы решить вопрос о возможности существования рассматриваемых изомеров, я старался получить такой нитрил, который образовал бы не муравьиную, а какую-либо другую кислоту. Это было необходимо по той причине, что поныне известны, кроме нормальных, только муравьиноаминовые нитрилы, а по предыдущему оба эти разряда суть только крайние члены возможных изомеров. Чтобы получить такие промежуточные нитрилы, мне кажется наиболее удобным взять амидоамины, как этилацетамид $CH^3CONHC^2H^5$, ацетанилид $CH^3CONHC^6H^5$ и им подобные.

До сих пор я успел сделать опыты только с ацетанилидом, который, как известно, легко получается в чистом виде. При нагревании ацетанилида с половинным весом фосфорного ангидрида получается желтоватый жидкий продукт сухой перегонки, не растворимый в воде. При вторичной перегонке он оказался состоящим из смеси небольшого количества улетевшего ацетанилида с жидкостью, кипящею (с поправкою) при 186°, более тяжелою, чем вода, а при 40° имеющей плотность воды. Этот продукт есть *уксусноанилиновый* нитрил $CH^3CNC^6H^4$, образовавшийся из ацетанилида чрез потерю воды. Действительно, полученная жидкость дает уксусную

кислоту и анилин не только при нагревании с соляною кислотою, но даже и при нагревании и долгом стоянии с водою.

Итак известные до сих пор и полученные Готье и Гофманом изомеры нитрилов суть только *отрывочные* члены обширного ряда возможных нитриловых изомеров. Эти изомерные нитрилы кипят ниже нормальных (аммиачных), как псевдо спирты кипят ниже нормальных или как этилиденовые соединения ниже этиленовых.

Что касается до двуосновных кислот, то число нитрилов, могущих здесь существовать, будет еще более, чем для одноосновных. Возьму для примера янтарную кислоту $C^2H^4(CO^2H)^2$ и не буду при этом обращать внимания на различие этилена и этилидена, определяющих существование параянтарной и обыкновенной янтарной кислот.

Нормальные нитрилы янтарной кислоты суть:

$$\underset{\text{Имид?}}{C^2H^4(CO^2H)CN}, \qquad \underset{\text{Его аммиачная соль}}{C^2H^4(CO^2NH^4)CN};$$

$$\underset{\text{Амидонитрил?}}{C^2H^4(CONH^2)CN} \text{ и } \underset{\substack{\text{Цианистый}\\\text{этилен}}}{C^2H^4(CN)^2}.$$

Не говоря о возможных нитрилах, отвечающих первым трем, остановлюсь на нитрилах, аналогических последнему из нормальных. Щавелевой кислоте отвечают соли

$$\underset{\substack{\text{Средняя щавелево-}\\\text{метиламиновая соль}}}{(CO^2NH^3CH^3)^2} \text{ и } \underset{\substack{\text{Щавелевая аммиачноэтиламиновая}\\\text{соль}}}{(CO^2NH^4CO^2NH^3C^2H^5)},$$

а малоновой кислоте соли $CH^2(CO^2H)(CO^2NH^3CH^3)$, первые две соли могут дать нитрилы

$$\underset{\substack{\text{Щавелово-}\\\text{метиламино-}\\\text{вый}}}{(CNCH^2)^2}, \qquad \underset{\substack{\text{Щавелевоаммиачно-}\\\text{этиламиновый}}}{CNCNC^2H^4},$$

а последняя не может образовать нитрила без содержания кислорода. Для понятия о составе и строении азотистых веществ было бы очень интересно получить эти или им подобные нитрилы и сличить их по свойствам.

Из предыдущего очевидно, мне кажется, что наши сведения о нитрилах в настоящее время очень слабы и что простое рассмотрение этого предмета, какого я старался держаться, может вести к открытию новых разрядов этого рода азотистых веществ. Должно думать, что между нитрилами будут и такие, которые имеют алкалоидный характер, особенно в ряду кислот, содержащих спиртовые водяные остатки.

Труды Первого съезда русских естествоиспытателей в С.-Петербурге, происходившего с 28 декабря 1867 г. по 4 января 1868 г. С.-Петербург, 1868, отд. III, стр. 71—72.

О НОВОМ УГЛЕВОДОРОДЕ ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ДЕГТЯ[1]

Обрабатывая пикриновою кислотою каменноугольное масло, можно разделить (как писал один из нас) углеводороды, в нем содержащиеся, на два ряда. Одни соединяются с пикриновою кислотою, образуя с нею определенные кристаллические соединения, другие же вовсе не соединяются с нею.

Соединения жидких углеводородов с пикриновою кислотою представляют двоякий вид: одни образуют большие, толстые короткие кристаллы, ограниченные со всех сторон блестящими плоскостями, другие дают длинные желтые иглы. Из кристаллов первого вида получаются легкие углеводороды удельного веса около 0.865, кипящие около 140°, из последних получаются углеводороды, имеющие плотность, близкую к воде, и кипящие до 180° и выше. Из продажного каменноугольного масла получаются обыкновенно оба вида кристаллов: игольчатые при обыкновенной температуре, другие же только при морозе; но если сырое масло подвергнуть тщательной дробной отгонке, как это делается на фабрике Coupier в Passy близ Парижа, то можно получать масла, дающие только один вид кристаллов. В масле, дающем игольчатые кристаллы, почти всегда находится примесь нафталина, образующего также игольчатое соединение с пикриновою кислотою; но это последнее кристаллизуется раньше, чем соединение жидких углеводородов, и потому, если в масле растворять небольшие количества пикриновой кислоты несколько раз сряду и отбрасывать кристаллизации до тех пор, пока масло, из них получаемое при сильном морозе, не будет более осаждать нафталина, то после того получится продукт, не содержащий уже нафталина.

[1] Статья Ю. Фрицше и Д. Менделеева.

Подвергая дробной перегонке продукт, отделенный из соединения с пикриновою кислотою чрез перегонку с аммиаком и имеющий удельный вес 0.96—0.97, легко отделить часть, кипящую до 170°, и получить углеводород, постоянно кипящий между 170—180° (бо́льшая часть — около 178°), составляющий большую часть продукта и имеющий удельный вес воды (1.01 при 20°). Первоначально бесцветный, он на воздухе желтеет, поглощая кислород.

Этот углеводород растворяется в 2 объемах 90%-го спирта (более легкая часть требует для растворения гораздо меньшего количества спирта), не изменяется при нагревании в запаянной трубке даже при 250°, а потому вполне отличен от стирола. Однако с последним он представляет то сходство, что чрезвычайно легко дает изомерный (полимерный) метапродукт. Достаточно небольшого количества серной кислоты, чтобы вся масса этого углеводорода значительно нагрелась и превратилась в нелетучий смолистый продукт, который нерастворим в обыкновенных растворителях, размягчается только при 50° и делается жидким при 80°, если только предварительно выделить всю воду, которая попала в его массу. Сплавленное метасоединение представляет вполне аморфную, прозрачную, желтоватую массу, которая перегоняется только при температуре выше 360°, образуя жидкие углеводороды, не тождественные с первоначально взятым. При этом не выделяется нафталина, если в первоначальном жидком продукте его не содержалось.

Вышеупомянутое выделенное нами маслообразное тело, вероятно еще не вполне чистое, представляет новое вещество, вероятно углеводород. Ему свойственны еще следующие характерные реакции. Раствор марганцовонатровой соли тотчас, при одном взбалтывании, обесцвечивается им, причем образуется бурый осадок (водной щелочной перекиси марганца). Бром легко соединяется с ним, равно как и хлористый водород, продукты жидки и при перегонке непостоянны. Спиртовый раствор нашего углеводорода поглощает водород, выделяемый амальгамою натрия. Азотная кислота, хорошо нитрирующая легкий продукт, действует более окисляющим образом, и при том очень сильно, на описываемый продукт.

Что касается до его состава, то о нем мы можем в настоящее время сделать только предположительное заключение, потому что нам известно, что он дает соединение с пикриновою кислотою, содержащее от 32 до 34% углеводорода. Мы полагаем, что состав нашего углеводорода будет C^9H^8. Соединение $C^9H^8C^6H^3(NO^2)^3O$ требует 33.6% углеводорода.

При этом состав нашего углеводорода займет средину между нафталином $C^{10}H^8$ и стиролом C^8H^8. Температура его кипения (178°) занимает действительно средину между температурами кипения обоих названных углеводородов и хорошо становится в ряд с углеводородами, содержащими H^8.

C^5H^8	валерилен (изопрен?)	42°	Разность на Ц°.
C^6H^8	?	?	} . . . . . 34°
C^7H^8	толуол	110°	}
C^8H^8	стирол	145°	} . . . . . 35°
C^9H^8	вновь найденный ? . .	178°	} . . . . . 33°
$C^{10}H^8$	нафталин	216°	} . . . . . 38°

Дальнейшие исследования покажут, справедливо ли наше заключение или нет. Если оно окажется верным, то мы назовем открытый углеводород *стирофталином*, чтобы показать место, какое он занимает в ряду известных углеводородов.

До сих пор едва ли имел кто-либо в руках этот углеводород, потому что обыкновенно каменноугольное масло подвергали для очищения действию крепкой серной кислоты, а она его изменяет в нелетучий продукт. Стирол, найденный г. Бертело в каменноугольном дегте, никак не может быть смешан с описываемым продуктом.

Журнал Русского химического общества
1870 г., т. II, вып. 9, стр. 292.

ВЫПИСКА
из протокола заседания Химического Общества

5 ноября 1870 г.

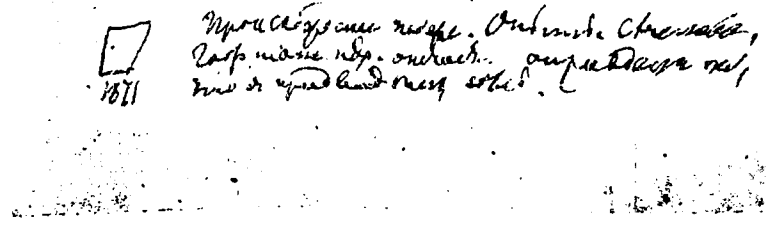
З. Д. Менделеев сообщает, что различие в реакциях азотистых эфиров RNO^2 и нитросоединений RNO^2 может зависеть не только от различия в группировке NO^2, но также от различия углеводородных групп R. Азотистые эфиры известны только для предельного нитросоединения для ароматических рядов. М[енделеев] предполагает произвести ряд опытов для решения вопроса о тождественности или различии этих соединений.

Журнал Русского химического общества, 1870 г., т. II, вып. 9, стр. 292.

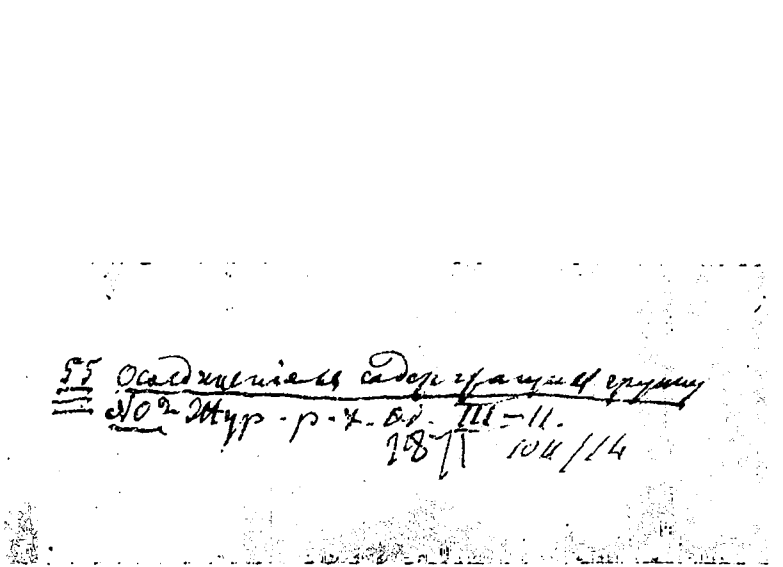
ВЫПИСКА
из протокола заседания Химического Общества

5 ноября 1870 г.

4. Д. Менделеев сообщает предварительные результаты исследования удельных объемов углеводородных соединений. М[енделеев] указывает, что удельные веса углеводородов стремятся и достигают известного предела и что замена водорода хлором, синеродом, группами NH^2, NO^2, CO^2H и т. п. мало изменяет удельный объем.



Происхождение то же. Опыты Сеченова, Гофмана и др. отчасти оправдали то, что 1871. я предвидел здесь.



55. О соединениях, содержащих группу NO^2. „Жур(нал) Р(усского) х(имического) об(щества). III—11.

8171 1011/14

Журнал Русского химического общества, 1871 г., т. III, вып. 1, стр. 11—18.

Из лаборатории С.-Петербургского университета

21. О соединениях, содержащих группу NO^2

В настоящее время резко различают два рода тел, имеющих один и тот же относительный состав RNO^2. Одни из этих тел считают за *азотистые эфиры*, например азотистоэтиловый эфир $C^2H^5NO^2$, а другие называют *нитротелами*, например $C^6H^5NO^2$. Поводом к такому различению служит разница, замечаемая в реакциях между телами обоих родов. Щелочи дают с телами первого рода азотистощелочные соли, а на тела второго рода не реагируют (или дают азосоединения). Главное же различие основывается на действии восстанавливающих веществ: азотистые эфиры RNO^2, реагируя с водородом $3H^2$, дают спирт RHO, воду H^2O и аммиак NH^3, а нитросоединения в тех же обстоятельствах дают амин RNH^2 и воду $2H^2O$. Эту разницу в реакциях выражают тем, что в азотистых эфирах связь R и NO^2 приписывают кислороду, как то вообще существует в эфирах $RONO$, а в нитросоединениях признают азот как связывающий элемент RNO^2.

Такое различие мне кажется малодоказательным в настоящее время, прежде всего потому, что азотистые эфиры известны только между предельными (жирными) соединениями $C^nH^{2n+1}NO^2$, а нитросоединения в жирном ряду не получены, тогда как они известны для ароматических рядов $C^nH^{2n-6}NO^2$, для которых азотистые эфиры до сих пор не получены. Вследствие этого разница в реакциях этих обоих родов тел может быть зависит только от разности тех остатков, с которыми группа NO^2 соединена, подобно тому, как и другие продукты металепсии (бромистые, иодистые, гидроксиловые и другие) в обоих рядах различаются способностью к реакциям, что так

резко выражается в наблюдениях Бейльштейна над продуктами металепсии толуола, где сразу являются галоиды, и в группе ароматической фенила, и в предельной группе метила. Едкое кали и металлические соли не действуют на галоидные продукты бензола, тогда как они оказывают действие на галоидные продукты, отвечающие предельным углеводородам. Поэтому можно думать, что разница между малоподвижными нитросоединениями и столь легко изменчивыми азотистыми эфирами зависит только от природы тех углеводородных групп, с которыми связана группа NO^2. Полная уверенность в различии тех и других может быть допущена только тогда, когда будет известен хоть один случай изомерности, основывающийся единственно на различии в строении группы NO^2, а не на различии положения этой группы в углеродистом водороде. Можно думать, что $C^6H^5CH^2NO^2$ будет реагировать, как азотистый эфир, но и все соединения $C^6H^5CH^2X$ реагируют, как жирные, тогда как изомерные им $C^6H^4XCH^3$ реагируют, как ароматические, т. е. трудно. До сих пор, сколько то мне известно, нет ни одного случая истинной изомерности, основанной на различии NO^2, а не R.

Второй повод к сомнению в справедливости различения азотистых эфиров от нитросоединений дают исследования над действиями восстановляющих веществ на хлоропикрин CNO^2Cl^3. Два исследования, сделанные в этом отношении, показывают различное отношение этого вещества к водороду. Гизе, действуя железом и уксусною кислотою, получил метиламин, т. е. действие пошло точно так, как на нитросоединения, чего и можно было ожидать, потому что хлоропикрин и получается легко из всяких нитросоединений и образуется в таких же условиях, как и обыкновенные нитросоединения. Однако Милльс, действуя на этот же хлоропикрин иодистоводородною кислотою, не заметил нисколько ни метиламина, ни трихлорметиламина, а реакция направилась точно так, как она направляется для азотистых эфиров, т. е. образовался аммиак. Это показывает, может быть, что различный ход восстановительной реакции для обоих родов тел зависит, между прочим, и от разницы в качестве восстановляющих веществ.

Третий повод для сомнения в справедливости различения нитротел от азотистых эфиров дает то обстоятельство, что переход нитросоединений в амидные совершается, несомненно, чрез посредство азосоединений, т. е. из RNO^2 получаются первоначально $(RN)^2O$, $(RN)^2$, $(RN)^2H^2$ (вероятно и $R^2N^2H^4$), а, наконец, только RNH^2; может быть, эта реакция не идет для азотистых эфиров только потому, что подобные азосоеди-

нения в предельных рядах непостоянны,[1] а некоторые, может быть, и невозможны.

Все это может привести к убеждению о том, что нет коренного различия между нитросоединениями и азотистыми эфирами, и, во всяком случае, этот вопрос заслуживает обработки, в особенности потому, что он тесно связывается с вопросом о строении азотистой кислоты и об отношении ее к азотной кислоте. Вопрос по форме сводится на то, к какому типу должно отнести азотистую кислоту, к тому ли же типу NX^5, к которому относится и азотная кислота, или же к типу NX^3? Судя по тому, что для фосфористой и сернистой кислот мы имеем многие доказательства в пользу того, что эти низшие степени окисления относятся к тому же типу, к какому фосфорная и серная кислоты, можно думать, что и азотистая кислота относится к тому же типу, как и азотная, т. е. к разряду соединений NX^5. Для ясности я приведу здесь сравнение окисленных соединений фосфора и углерода. Сравнение с углеродом тем важнее, что при посредстве углеродистых соединений выработались наши сведения о связи элементов и о типах химических соединений. Это сравнение ясно показывает, что фосфористую кислоту надо отнести к типу PX^5, если только угольную кислоту и ее ангидрид относят к типу CX^4, как это видно из прилагаемого сличения.

Тип CX^4:

$CH^3(OH)$ есть метиловый спирт;

$CH^2(OH)^2 - H^2O = CH^2O$ муравьиный алдегид;

$CH(OH)^3 - H^2O = CHO(OH)$ одноосновная муравьиная кислота;

$C(OH)^4 - H^2O = CO(OH)^2$ двуосновная угольная кислота;

$C(OH)^4 - 2H^2O = CO^2$ угольный ангидрид.

Совершенно так же образованы и обыкновенные соединения фосфора, а следовательно и азота, по типу PX^5:

$PH^4(HO)$ соответствует PH^4J или $PEt^4(OH)$;

---

[1] Соединения, полученные Линнеманом и Сиршем (Jahrersber, 1867, стр. 535 и 537), состава R^2N^2O, может быть, жирные аналоги азоксибензида. Было бы очень интересно подвергнуть их более полному изучению.

$PH^3(HO)^2 - H^2O = PH^3O$ — алдегидное тело соответствует PEt^3O;

$PH^2(OH)^3 - H^2O = PH^2O(OH)$ — одноосновная фосфорноватистая кислота;

$PH(OH)^4 - H^2O = PHO(OH)^2$ — двуосновная фосфористая кислота;

$P(OH)^5 - H^2O = PO(OH)^3$ — трехосновная фосфорная кислота;

$P(OH)^5 - 2H^2O = PO^2(OH)$ — метафосфорная кислота.

Эта последняя есть аналог азотной,[1] и, следовательно, последнюю надо считать телом типа NX^5, тем более, что она не обладает способностью соединяться с X^2, что свойственно телам типов PX^3 и NX^3. Справедливость такого заключения видна из того, что $C(OH)^4 - 2H^2O = CO^2$ — веществу, считаемому принадлежащим к типу CX^4 и действительно не способному к соединению с X^2. Что касается до азотистой кислоты NHO^2, то ее отношение к фосфористой PH^3O^3 и к аналогическому гидрату NH^3O^3 может быть двояко. Переход тела $RH(OH)^4$ в тело RHO^2 сопровождается выделением $2H^2O$, и четыре выделяющихся в воде водородных пая могут быть взяты или все из водяных остатков, или при этом выделяется также и тот водород, который связан с R. В первом случае получится тело того же типа, как и первоначальный гидрат, т. е. RHO^2, а во втором — тело низшего типа $RO(OH)$. Если справедливо первое мнение, то между азотистыми эфирами и нитросоединениями не должно существовать разницы, т. е. группа NO^2 в обоих случаях связана будет с углеводородною группою сродством азота, который в азотистой кислоте удерживает, по этому представлению, и самый металл. При этом в азотистой кислоте нет водяного остатка. Он будет ближайший во всех отношениях аналог галоидных кислот, что нам и кажется наиболее вероятным и подтверждение чего можно даже видеть в том, что азотистосеребряная соль $AgNO^2$ также не растворима в воде, как и галоидные соединения серебра. В общеизвестной замещаемости между Cl, Br, J и NO^2 и в указанном сходстве AgCl и $AgNO^2$ мы видим подтверждение справедливости того предположения, что группа NO^2 в азотистых солях, а следовательно и в эфирах, такая же, как и в нитросоединениях. Если же допустить для

[1] Так как есть необходимость допустить изомерные формы метафосфорной кислоты (Флейтман, Розе и др.), то при сличении свойств соответственных соединений азотной и метафосфорной кислот должно быть очень осторожным.

азотистой кислоты строение $NO(OH)$, то, очевидно, можно допустить и разницу между нитросоединениями и азотистыми эфирами, а потому вопрос этого последнего рода сводится в действительности на решение вопроса о том, каково строение азотистой кислоты, т. е. относится ли она к азотной кислоте $HONO^2$ так, как сернистая $HSO^2(OH)$ к серной $HOSO^2(OH)$, или как-либо иначе. Если окажется, что отношение и азотистой кислоты именно такое же, как и сернистой, то станет ясным, что и все низшие кислоты имеют подобное же строение, как сернистая и фосфористая, т. е. относятся к тому же типу, к которому принадлежат и высшие кислоты. Тогда значение высших кислот, как окончательных степеней окисления по отношению к низшим окислам должно будет принять иной характер, как то развито было отчасти в предшествующих моих сообщениях, например, в статье „О тионовых кислотах" в применении к кислотам серы.

Итак, вопрос о сходстве и различии в строении группы NO^2 в азотистых эфирах и в нитросоединениях касается столь общих и важных вопросов химии, что, мне кажется, его должно поставить как один из первых очередных вопросов нашей науки относительно строения окисленных и азотистых соединений. Ввиду важности предмета, считаю не излишним указать на те опыты, которыми, мне кажется, возможно придти к решению поставленного выше вопроса о сходстве или различии нитросоединений и азотистых эфиров. Так как я начал ряд этих опытов, то и считаю такое изложение согласным с обычаями, принятыми ныне исследователями.

При содействии солей азотистой кислоты MNO^2 (а именно, соли калия и серебра) и различных иодистых соединений RJ должно получить азотистые эфиры в различных рядах. Такая реакция совершается в жирном ряду, как убедили меня предварительные опыты, но в бензоловом ряду реакция эта, судя по предварительным опытам, не совершается, по крайней мере легко, но я не думаю, что невозможно достичь и в этом отношении желаемых результатов. Если реакция произойдет, то получатся при этом или нитротела, или особенные, им соответствующие изомеры. Из $C^6H^5J + AgNO^2$ можно при этом ждать образования $C^6H^5NO^2$, которое будет или обыкновенным нитробензолом, или азотистофениловым эфиром. Заменяя иодобензол другими ароматическими соединениями, заключающими иод (иодофенолом, иодобензойною кислотою, нитроиодофенолом и т. п.), может быть, удастся произвести ту реакцию, которая с самим иодобензолом едва ли будет

совершаться, судя по общеизвестной малой склонности галоидных продуктов замещения бензола к реакциям двойного разложения.

При этом было бы весьма интересно исследовать для иодистого бензила $C^6H^5CH^2J$ и для иодотолуола $C^6H^4JCH^3$ действие на них азотистых солей, чтобы решить вопрос о том, зависит ли способность образования нитротел от содержания NO^2 в предельной или в ароматической группе. Подобный же разряд опытов еще более интересен в ряду предельном, а именно, для иодистых соединений, отвечающих первичным, вторичным и третичным спиртам. Может быть, ныне известные азотистые эфиры отвечают исключительно только первичным спиртам, т. е. в них находится группа RCH^2NO^2, и, может быть, такие же азотистые эфиры, отвечающие третичным спиртам, заключающим группу C(OH), т. е. азотистые эфиры состава $RCNO^2$ [например азотистый эфир, отвечающий триметилкарбинолу Бутлерова $CNO^2(CH^3)^3$], будут уже реагировать как нитротела, потому что в них группа NO^2 будет находиться в том же положении, в каком она, по всей вероятности, содержится в бензоле, а следовательно, и в ароматических соединениях, потому что в них нельзя не допустить, вместе с Кекуле, содержание групп CH, что и проявляется в том сходстве, какое имеет триметилкарбинол $C^3H^9C(HO)$ с фенолом $C^5H^5C(HO)$. Спрашивается: азотистый эфир, отвечающий $(CH^3)^3C(HO)$, не будет ли иметь свойств нитропродуктов? Вопрос этот можно представить так: азотистый эфир триметилкарбинола $(CH^3)^3CNO^2$ по составу $C^4H^9NO^2$ — тело жирного ряда, а по положению NO^2 сходен с азотистым эфиром фенола $C^6H^5NO^2$ (нитробензолом?); вопрос идет о том: реакции его будут ли таковы, как и других азотистых эфиров, или будут сходны с реакциями нитротел? В последнем случае и нитробензол можно счесть за азотистый эфир фенола.

Подвергая действию азотной кислоты и ее смесей с серною известные ныне азотистые эфиры первичных спиртов, в особенности низших, а преимущественно азотистометиловый эфир CH^3NO^2, можно будет, вероятно, ввести группу NO^2 несколько раз в предельные соединения; тогда будет особенно интересно исследовать свойства получающихся нитросоединений. При этом можно надеяться получить из азотистометилового эфира и те, столь характерные, нитроформеновые соединения $CH(NO^2)^3$ и $C(NO^2)^4$, которые были получены первоначально Шишковым при его исследовании гремучих соединений. Конечно, одно образование тел подобного рода еще не докажет тождества группы NO^2 в нитросоединениях

и азотистых эфирах, потому что можно будет предполагать, что во всех подобного рода соединениях NO^2 входит в таком же виде, как и в азотистых эфирах, но, однако, введенная при посредстве азотной кислоты, эта группа будет представлять уже и в практическом отношении, если можно так выразиться, совершенное подобие с тою группою, которая находится в нитросоединениях. Сущность дела, конечно, сводится при этом на то обстоятельство, что при действии той же азотной кислоты в одном случае из спиртов ROH образуется азотистый эфир RNO^2, в другом случае из углеводородов RH при действии той же азотной кислоты происходит нитротело RNO^2. Такая разница в образовании нитротел и азотистых эфиров служит также несомненно одним из поводов для различия тел обоих родов, хотя по существу дела здесь еще и нельзя видеть основной причины различия.

Полезно также испытать восстановление нитротел и азотистых эфиров различными деятелями и при разных условиях, причем, быть может, найдутся и такие обстоятельства, когда нитротела будут реагировать как и азотистые эфиры и обратно. И этого одного, по моему мнению, было бы достаточно, для того, чтобы решить вопрос в пользу тождества строения группы NO^2 в телах обоего рода, если бы только удалось переведение нитросоединений в спирты и аммиак, а азотистых эфиров в амины.

С предыдущими вопросами тесно связан вопрос о том азотистом ангидриде или о той азотистой кислоте, которые ныне столь часто употребляются для химических реакций. Основной вопрос здесь состоит в том, сходна ли эта азотистая кислота с фосфористою. Для решения этого вопроса я намерен испытать действие фосфористой кислоты на амидные ароматические соединения, причем, если действие окажется аналогическим, должно будет ожидать образования диазосоединений, в которых часть азота будет заменена фосфором. Если с обыкновенными амидами это не будет совершаться, то, может быть, такое действие будет происходить с фосфинами и для соединений предельных, тогда как образование настоящих диазосоединений, сколько то можно ныне судить, в предельных рядах не происходит.

4 ноября 1870 г.

1892

Принципиально было важно показать, как сложны технохимич[еские] данные и что от них ждать можно.

128 О теплоте горения углеводородов. Ж. Р. Ф. Х. О. т. 14—230 1882 г. 1013/24

128. О теплоте горения углеводородов. „Ж[урнал] Р[усского] ф[изико]-х[имического об[щества]“. Т. 14—230, 1882.

1013/24

Журнал Русского Физико-химического общества, 1882 г., т. XIV, вып. 5, часть химич., отд. 1, стр. 230—238.

Из химической лаборатории С.-Петербургского университета

154. Заметка о теплоте горения углеводородов

Обращая внимание на термохимические данные о теплоте горения, можно видеть, что и до сих пор при исследовании этого предмета не обращают достаточного внимания на освобождение прямых калориметрических данных от влияния физических и механических изменений, сопровождающих химические реакции, а для получения понятия о связи между теплотою и химическими превращениями необходимо, как давно уже сознано многими, по возможности выделить теплоту реакции от теплоты, происходящей от физико-механических явлений. Упущение это всего разительнее по отношению к горению углеродистых соединений, потому что из теплоты их горения делают вывод о теплоте образования углеродистых соединений из элементов, а давно известно, что она весьма невелика, т. е. составляет лишь малую дробь от всей теплоты горения. Чтобы сделать сказанное очевидным, я первоначально рассмотрю один пример, потом остановлюсь на известных выводах Томсена о связи между строением и теплотою образования углеводородов и, наконец, приведу исправленные данные для горения углеводородов с расчетом тепла их образования, предполагая в другой заметке остановиться над теплотою горения углеродистых соединений, содержащих кислород.

Когда продукты горения CO^2 и H^2O [1] действуют на накаленный уголь, то происходящие реакции оказываются замечательно сходственными не только в объемном, химическом и техническом [2] отношении, но и в термическом, если не

---

[1] В данной статье у Менделеева встречаются при химических формулах индексы внизу. *(Прим. ред.).*

[2] Ибо обе реакции с CO^2 и H^2O применяются для превращения угля в горючие газы.

обратить внимания на физическое явление, сопровождающее вторую реакцию. В самом деле, реакция образования „угольного газа“:

$$CO^2 + C = CO + CO$$

ведет к тому, что из 2 объемов CO^2 получается 4 объема CO, и требует поглощения тепла, которое найдется из того, что горение атомного веса угля развивает теплоту = 97 K (больших калорий или 97 000 обыкновенных единиц тепла), а горение CO развивает 68.4 K, а потому приведенная реакция сопровождается термическим явлением = 97.0 — 2 × 68.4 = —39.8 K. Точно так же реакция образования „водяного газа“:

$$H^2O + C = CO + H^2$$

ведет к тому, что из 2 объемов H^2O получается 4 объема $CO + H^2$, и поглощает тепло, потому что 97.0 — 68.4 — 68.4[1] = = — 39.8 K. Если бы горение водорода в калориметре не сопровождалось (вследствие полного охлаждения образующегося водяного пара) образованием жидкой воды, то можно было бы думать, что горение частиц CO и H^2 развивает совершенно одно и то же количество тепла, а из двух указанных реакций, в которых взят горючий уголь и превращен в горючие газы, заключить о том, что атом угля в газообразном виде развивает, сгорая, 2 × 68.4 или 137 K, как заключил давно Ранкин из предположения о том, что обе стадии горения угля, т. е. переход его в CO и CO в CO^2, сопровождаются отделением одного и того же тепла. Последнее предположение воспроизведено в ином виде Томсеном. Оно ведет к тому, весьма вероятному, заключению, что образование всех, без изъятия, углеводородов составляет реакцию экзотермическую, т. е. отделяющую теплоту, а не сопряженную то с ее поглощением, то с выделением тепла, как принимают Томсен, Бертело и др. Так, например, весьма невероятно, что образование ацетилена, единственного углеводорода, прямо из угля и водорода полученного, сопровождается поглощением тепла, а между тем Бертело считает, что при его образовании поглощается — 61 K, а Томсен — 48 K. Считая, что атом угля, сгорая, развивает 137 K, окажется, по данным Бертело, что образование ацетилена развивает + 25 K, а по данным Томсена + 32 K.

---

[1] Руководствуясь числом, полученным Томсеном для горения весовой части водорода = 34.2 K.

Выводы, относящиеся до теплоты образования углеводородов из водорода и угля (Томсен) или алмаза (Бертело), страдают не только вышеупомянутым смешением тепла, развиваемого или поглощаемого при физических и механических процессах, совершающихся до или после или вместе с химическим процессом горения, но и тем, что относятся к реакциям, совершенно фиктивным, не идущим ни в ту, ни в другую сторону, а всего более эти выводы страдают тем, что если бы прямое образование из C и H и совершалось, то реакция образования должна была бы выражаться, конечно, иначе, чем представляют обыкновенно (из $nC + mH^2$, как у Бертело, или из $^1/_2 nC^2 + mH^2$, как у Томсена), потому что все наши сведения об угле и алмазе заставляют считать частицу их очень сложною, содержащею C*n*, где *n* велико, как я это доказываю в своей статье „О законе теплоемкости и о сложности угольной частицы" (Журн. Русск. Химич. Общ., 1870 г., стр. 28). Поэтому мне кажется, что сравнительное изучение теплоты горения угля и углеродистых соединений может разве дать лишь новое указание на сложность угольной частицы и на ее строение, а не наоборот, потому что частичное строение углеводородов известно гораздо более, чем частичное строение самого угля. Притом все, что известно по отношению к теплу образования углеводородов из водорода и угля, показывает, что выделяемое или поглощаемое при этом тепло незначительно, часто не превышает одного процента (например для бензола, пропилена и т. п.) тепла, развиваемого горением, а как это последнее наблюдается доныне с неточностью, достигающею иногда целых процентов [например, горение C^2H^4 по Фавру 332 K, по Томсену (1880 г.) 334.8 K, по Бертело (1880 г.) 341.4 K], то всякие выводы из теплоты горения о строении углеводородов нельзя считать твердо стоящими даже со стороны фактической. Выводы же Томсена (Berliner Berichte, 1880 г., стр. 1321) о связи между строением и теплотою образования страдают, сверх того, еще тем, что, основываясь на тепле образования четырех углеводородов (CH^4, C^2H^4, C^2H^6 и C^2H^2), содержат, *по крайней мере*, пять выводов о тепле диссоциации угля, о связи C с H, о теплоте связи атомов угля, удерживаемых одним, двумя и тремя сродствами). Этим объясняется то обстоятельство, что первое и почти единственное применение этих выводов, сделанное Томсеном (Berl. Ber., 1880 г., стр. 1388 и 1806 и 1882 г., стр. 328) к определению строения бензола, в сущности говорит против его выводов. Действительно, Томсен вывел, что теплота

образования углеводорода C^nH^{2m}, у которого x атомов углерода связано одним сродством (как у предельных углеводородов), y атомов — двумя сродствами и z — тремя (как у ацетилена), равняется:

$$(C^n + H^{2m}) = 14.57\ (2m + x + y) - 38.9n.^1$$

Для тепла образования бензола, по новейшим наблюдениям Томсена, выводится число —2.27 К. Томсен заключает, однако, что у бензола действует 9 простых углеродных связей ($x=9$), а не 3 простых и 3 двойных ($x=3$ и $y=3$), как принимают структуристы по гипотезе Кекуле. Но допустив $x=9$, тепло образования бензола должно было бы быть:

$$(C^6 + H^6) = 14.57\ (6+9) - 38.9\,(6) = -14.85.$$

Следовательно, данное опыта не говорит того, что выводит Томсен, но в то же время оно не согласно и с общепринятым строением бензола ($x=3$, $y=3$), которое требует теплоты образования = —58.56 К. То же должно сказать о дипропаргиле, судя по данным Томсена. Разность расчета по формуле Томсена от его опытного числа так велика (12 К), что новые опытные данные этого наблюдателя должно признать за отвергающие прежние выводы, хотя между теплотою образования дипропаргила и бензола существует такая разность, какую ждал Томсен.[2] Поэтому ныне нельзя признать известною связь между теплотою горения углеводородов и их строением.

Для того, чтобы калориметрические данные о химических реакциях могли служить для суждения об изменении химической энергии в реакции, необходимо эти данные освободить от влияния механических и физических процессов, сопровождающих реакцию. Относительное влияние известных из этих побочных процессов, конечно, невелико, химические явления преобладают, особенно в таких энергических реакциях, каково горение углеводородистых соединений, но тем не менее весьма важно для строгости проведения самого принципа термохимии всегда производить поправки этого рода, подобно тому как при всяком точном взвешивании необходимо делать поправку

---

[1] Отсюда должно вывести (на основании чисел, принятых Томсеном), что тепло горения углеводорода:

$$[C^nH^{2m} + (2n + m)\,O] = 96.96n + 68.36m + 38.9n - 14.57\,(2m + x + y) - (m - 1)\,0.56 = 135.86n + 38.74m - 14.57\,(x + y) + 0.58.$$

[У Менделеева, повидимому, опечатка, — итог не верен. — *Прим. ред.*]

[2] Числа Бертело для бензола и дипропаргила сильно отличаются от чисел Томсена. В 1880 г. для бензола Томсен дал —20.12 К.

на взвешивание в воздухе, при взвешивании же газов — необходимо всегда и непременно. Так, физикомеханические поправки этого рода особенно важны для расчета из теплот горения теплоты образования соединений из тех или других элементов, потому что эти величины сами по себе невелики.

Ни в каком другом состоянии, кроме газообразного, нельзя считать в настоящее время теплотные отношения свободными от влияния величины перемены внутренней работы, как это отлично развил Бертело в первых главах своего капитального сочинения „Essai de Mécanique Chimique", а потому все сличения надо производить в газообразном виде как по отношению к действующим, так и по отношению к происходящим телам. Для того, чтобы из теплоты горения, определенной для жидких и твердых тел, получить количество тепла в газообразном виде, очевидно, необходимо прибавить скрытое тепло испарения (и плавления) сожигаемого тела и отнять скрытое тепло испарения воды. Последнее хорошо известно и для частичного, граммового, веса воды H^2O, т. е. для 18 г. ее, равно при обыкновенной температуре 15°—20° приблизительно 10.7 K. Что же касается тепла испарения углеводородов и др. горючих веществ, то оно до сих пор еще мало исследовано. Известно, однако, что теплота, нужная для испарения *частичных количеств* разных веществ, сравнительно легко летучих, колеблется от 4 K, как у NH^3 и N^2O, до 15 K, как у ртути и эталя, а обыкновенно лежит между 6—10 K. Судя по тому, что известно, надо думать сверх того, что с возрастанием температуры кипения и частичного веса, как например у гомологов, теплота испарения частицы возрастает, но исследований до сих пор сделано мало, чтобы вывести строгую законность и сделать допустимое предположение о тепле испарения частичных количеств неисследованных тел, например таких горючих тел, как сахар, винные кислоты и т. п. Поэтому строгому сличению подлежат только теплоты горения газов и таких летучих тел, которых тепло испарения известно; однако, так как величина тепла испарения сравнительно с величиною тепла горения обыкновенно очень мала, а определение теплоты горения еще очень несовершенно, то в пределах допустимых погрешностей можно делать приближенную поправку этого рода и для таких горючих, которых тепло испарения еще не определено, или таких, которые разлагаются при перегонке. Так, я принимаю далее теплоту испарения частицы гептана $C^7H^{16} = 7$ K, а для нафталина и антрацена сумму тепла плавления и испарения = 15 K, тогда как их частицы, сгорая, развивают более 1000 K.

Но и в таком случае, когда само горючее взято в газообразном виде, как и продукты горения CO^2 и H^2O, все же кроме химического процесса при горении часто происходит механический процесс изменения объема, считая происходящие вещества при той же температуре, как и действующие, потому что часто объем меняется. Так, из двух объемов водорода и одного объема кислорода происходит два объема воды, т. е. происходит сжатие; из 2 объемов нафталина и 24 объемов кислорода, нужного для его горения, происходит 20 объемов CO^2 и 8 объемов H^2O, значит из 26 объемов образуется 28 объемов. Это расширение или сжатие[1] составляет механическую работу, которая для частичных количеств, выраженных граммами, и для обыкновенных температур весьма мала, но легко определяется из того, что частица водорода (а потому и всякого другого газа или пара, следующего закону Авогадро — Жерара), или 2 его грамма, занимает при давлении H метров и при температуре t объем:

$$V = \frac{2}{0.0896}(1 + 0.00368t)\ \frac{H}{0.76}\ \text{литров}.$$

Откуда при 19°, как в большинстве определений Томсена, одна частица при давлении 760 мм занимает объем 23.86 л. При давлении в 760 мм или 1033 г на кв. сантиметр сжатие на такой объем газовой массы требует работы 1033×23860 граммсантиметров, или 246.5 килограммометров, т. е. отвечает $\frac{246.5}{430} = 0.57$ больших (килограммовых) калорий (K). Следовательно, каждый раз, когда два объема или одна частица вещества уменьшается в реакции, т. е. когда происходит сжатие, надо отнять от наблюдаемого числа больших калорий 0.57 K, потому что в наблюдаемом тепле содержится не только то, которое определяется химическим взаимодействием, но и тепло, зависящее от сжатия. При расширении, очевидно, следует поступать обратно. Эту поправку вместе с переводом к газообразному состоянию должно всегда вводить в числа, получаемые в калориметре для термохимических выводов. Так составлена нижеприводимая таблица для углеводородов, а именно для теплоты, отделяющейся при их горении. При выборе данных я предпочитал числа Томсена каким-либо другим, если имелось несколько данных, потому особенно, что моя статья

---

[1] Их нет только тогда, когда горит тело $C^4H^{2m}O^x$, у которого $m + x = 2$, например углеводороды с H^4 ($m = 2$, $x = 0$), как то CH^4, C^2H^4, C^3H^4 и т. п., а из кислородных только муравьиный альдегид CH^2O.

имеет предметом отвергнуть некоторые выводы, сделанные этим знаменитым исследователем из его же данных, собранных с большим тщанием и заслуживающих полнейшего доверия.

Числа второго столбца 1-й таблицы и тождественные с ними числа последнего столбца следующей таблицы показывают теплоту горения частицы углеродистых водородов, когда горение происходит с газом и освобождено от физических и механических процессов, его сопровождающих. Из чисел 1-й таблицы легко вывести данные 2-й таблицы, показывающей тепло образования углеводородов из болотного газа, окиси углерода и углекислоты. Мне кажется, что эти последние представляют реальный интерес больший, чем числа, выражающие тепло образования из угля и водорода, тем более, что возможны и существуют некоторые случаи прямой или обратной реакции перехода одних углеродистых соединений в другие. При расчете чисел этой 2-й таблицы я также освободил их от тепла, происходящего от сжатия или расши-

[Таблица 1]

	Теплота горения (К)	Образование из CH^4	Из CO (К)	Из CO^2 (К)
CH^4	192	—	+- 47	+- 36
C^2H^6	342	— 15	+- 79	+- 58
C^3H^8	491	— 30	+-111	+- 79
C^7H^{16}	1061	— 61	+-268	+-143
C^2H^4	313	— 43	+- 51	+- 30
C^3H^6	464	— 60	+- 82	+- 50
C^5H^{10}	757	— 83	+-152	+- 98
C^7H^{14}	1029	— 86	+-243	+-168
$C^{16}H^{32}$	2317	—163	+-582	+-411
C^2H^2	299	— 86	+- 8	— 13
C^3H^6	445	— 97	+- 44	+- 12
$C^{10}H^{16}$	1401	—168	+-303	+-196
C^6H^6 [1]	851	—213	+- 69	+- 5
C^6H^6 [2]	756	—118	+-174	+-110
$C^{10}H^8$	1231	—125	+-246	+-139
$C^{14}H^{16}$	1738	—364	+-295	+-145

[1] Дипропаргил.
[2] Бензол.

[Таблица 2]

Горючее	Частичный состав горящего вещества	Вес частицы горящего вещества H = 1	Число атомов или объемов кислорода для сожигания частицы (2 объема) горючего	Продукты горения. Число двуобъемных частиц CO^2+H^2O	Калориметрическое данное. Горючее в твердом (т.), жидком (ж.) или газообразном (г.) виде, CO^2 газ, H^2O жидкость. Тысячи единиц теплоты, имя наблюдателя.[1]	Тепло горения, считая горящее вещество и воду в газообразном состоянии. Тысячи единиц или K.[2]	Объем до горения, или сумма объемов горючего пара и кислорода, считая объем H=1	Объем продуктов горения, считая объем H=1	Тепло горения в газообразном состоянии без механической работы. Тысячи единиц, или K
1. Водород	H^2	2	1	0+1	г. 68.4 T.	57.7[3]	3	2	57.4
2. Болотный газ = метан	CH^4	16	4	1+2	г. 213.5 Б.	192.1	6	6	192
3. Этан = метил . .	C^2H^6	30	7	2+3	г. 373.3 T.	341.2	9	10	342
4. Пропан = под. пропил	C^3H^8	44	10	3+4	г. 533.5 T.	490.7	12	14	492
5. Гептан нефти (99°)	C^7H^{16}	100	22	7+8	ж. 1137.4 Л.	1058.8?	24	30	1062
6. Этилен	C^2H^4	28	6	2+2	г. 334.8 T.	313.4	8	8	313
7. Пропилен	C^3H^6	42	9	3+3	г. 495.2 T.	463.4	11	12	464
8. Амилен	C^5H^{10}	70	15	5+5	ж. 804.4 Fs.	756.2	17	20	758
9. Гептилен нефти (107°)	C^7H^{14}	98	21	7+7	ж. 1095.0 Л.	1027.1?	23	23	1030
10. Цетен	$C^{16}H^{32}$	224	48	16+16	ж. 2476.3 Fs.	2313.1?	50	64	2320
11. Ацетилен . . .	C^2H^2	26	5	2+1	г. 310.4 T.	299.7	7	6	299
12. Аллилен	C^3H^4	40	8	3+2	г. 466.5 B.	445.1	10	10	445
13. Терпентинное масло	$C^{10}H^{16}$	136	28	10+8	ж. 1475.9 Fs.	1399.7	30	36	1403
14. Дипропаргил . .	C^6H^6	78	15	6+3	г. 883.2 T.	851.1	17	18	852
15. Бензол	C^6H^6	78	15	6+3	г. 788.0 T.	755.9	17	18	756
16. Нафталин	$C^{10}H^8$	128	24	10+4	т. 1258.4 R.	1230.6	26	28	1232
17. Антрацен	$C^{14}H^{10}$	178	33	14+5	т. 1775.9 R.	1737.4	35	38	1739
18. Уголь древесный	C^x	x 12	x 2	x+0	т. x 97.0 Fs.	?	2+2x	2.x	?
19. Алмаз	C^y	y 12	y 2	y+0	т. y 94.5 Fs.	?	2+2y	2.y	?
20. Окись углерода .	CO	28	1	1+0	г. 68.4 T.	68.4	3	2	68.1

[1] Fs. = Фавр и Зильберман, B = Бертело. T. = Томсен, Л. = Лугинин, R. = Рехенберг. (J. f. pr. Ch., 1880, Bd. 1, стр. 45).

[2] Знак вопроса стоит при тех веществах, которые определены в твердом и в жидком виде, а тепло испарения неизвестно. Так как теплота, необходимая для испарения частичного количества веществ, мало изменяется, то она принята по аналогии со сходственными, например для $C^7H^{16} = 7.0$, для нафталина тепло плавления и испарения принято = 15 на частицу, то же для антрацена.

[3] Для практических расчетов, т. е. применений для нагревания, должно брать цифры этого столбца, потому что дальше вода парообразна.

рения. Если тепло горения углеводорода C^nH^{2m} равно T, то тепло образования его из болотного газа будет:

$$nCH^4 - (2n - m)H^2 = 77.8n + 56.8m + 0.57 - T;$$

из окиси углерода:

$$nCO + (n + m)H^2 - nH^2O = 124.9n + 56.8m + 0.57 - T;$$

из углекислого газа:

$$CO^2 + (m + 2n)H^2 - 2nH^2O = 114.2n + 56.8m + 0.57 - T;$$

из ацетилена:

$$\frac{n}{2}C^2H^2 + (m - \frac{n}{2})H^2 = 120.8n + 56.8m + 0.57 - T.$$

Выводы и сближения, отсюда вытекающие, отчасти сами собою очевидны, отчасти, быть может, будут изложены мною, когда я буду говорить о теплоте горения кислородных соединений.

Журнал Русского Физико-химического общества, 1883 г., т. XV, вып. 1, часть химич., отд. 1, стр. 3.

ВЫПИСКА

из протокола заседания Физико-химического общества

2 декабря 1882 г.

6. Д. Менделеев сообщил о том, что углеводороды, кипящие между 30 и 40° Ц, извлеченные из бакинской нефти, представляют удельный вес от 0.623 до 0.637 (при 18° Ц), т. е. такой же, как и такие же углеводороды пенсильванской нефти (Пелуз с Кагуром, Варрен и др.). Это тем достойнее внимания, что, как известно, при других, высших, температурах кипения американская нефть дает углеводороды более легкие, чем бакинская. Полученный углеводород, по испытанным свойствам, есть пентан C^5H^{12}. Исследование продолжается. Материалом служит легкий отгон нефти с участка гг. Тагиева, Саркисовых и К°, вывезенный Менделеевым из Баку и полученный благодаря обязательному содействию А. И. Братолюбова. Тот же углеводород получен из образца легчайших частей бакинской нефти, доставленного (1880) Л. Э. Нобелем и добытого на его заводе в Баку.

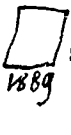
Журнал Русского Физико-химического общества, 1883 г., т. XV, вып. 1, часть химич., отд. 1, стр. 3.

ВЫПИСКА

из протокола заседания Физико-химического общества

2 декабря 1882 г.

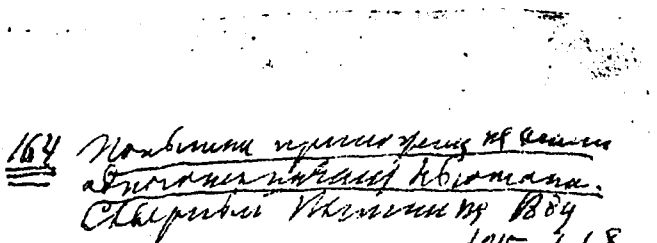
7. Д. Менделеев сообщает о приложимости третьего закона Ньютона к механическому объяснению химических замещений и, в частности, к выражению строения углеводородов. Признав, кроме замены водорода метилом, еще замещение между CH^2 и H^2 и между CH и H^3, что и требует закон замещений, выведенный из третьего закона Ньютона, можно не только объяснить, но и предугадать все случаи изомерии, не прибегая к обычным представлениям о связях и атомностях элементов. Так, например, бензол можно понять как нормальный бутан $CH^3CH^2CH^2CH^3$, или $(CH^3CH^2)^2$, в котором произошла симметрически-двукратная замена $H^3 - CH$ и при том так, что H^2 взяты от $\overset{\text{I}}{C}H^3$, и еще H от CH^3, и получились поэтому лишь группы CH, а потому бензол $= \begin{pmatrix} CHCH \\ CH \end{pmatrix}^2$. Этим объясняются бензольные изомеры, образование из ацетилена, случаи присоединения и т. п. отношения, принадлежащие бензолу.



Выбрал — закон замещений. Написал 1899. быстро, чтобы успели перевести. См. № 171 — полнее.

Сюжет мне почти назначили. (См. Собрание писем).

1895. Повторение № 171, 164 и 165. С добавлением в предисловии, что надо заметить.



164. Попытка приложения к химии одного из начал Ньютона. Северный вестник, 1889.

1015/18

266. „Два лондонских чтения“, 2-ое изд. 1895. 1033/1

Выписка из книги „Два лондонских чтения", стр. 11—33.[1] *Издание второе, 1895.*

ПОПЫТКА ПРИЛОЖЕНИЯ К ХИМИИ ОДНОГО ИЗ НАЧАЛ ЕСТЕСТВЕННОЙ ФИЛОСОФИИ НЬЮТОНА

Чтение проф. Д. Менделеева в Лондонском королевском институте (Royal Institution of Great Britain) 19(31) мая 1889 г.

Мм. Гг.

Мертвая природа древних ожила перед глазами современников. Убеждение во всеобщем распространении движения началось с видимого неба, кончилось невидимым миром частиц. Когда земля сдвинулась с своих устоев и покатилась в пространстве, тогда пытались закрепить солнце и звезды. Но астрономия показала, что солнце неуклонно движется по звездным областям со скоростью около 50 километров в секунду. В самих звездах, названных неподвижными, усматриваются всякие перемены и разные виды движений. Свет, теплота, электричество — как и звук — оказались видами движений, анализ которых составляет силу современного знания, столь блистательно возвещаемого с кафедр, унаследованных от Фарадея. Перед глазами исследователей и особенно перед Максвелем, как в «Божественной комедии» пред Дантом, в невидимой массе газов стали столь очевидными быстрые движения, столкновения и удары газовых частиц, что оказалось почти возможным сосчитать эти удары и уловить многие особенности столкновений. Этот вид невидимых движений можно тотчас сделать очевидным, демонстрируя разность быстроты проникновения чрез пористые стенки легких, быстро несущихся частиц водорода и более тяжелых, медленных частиц воздуха. Внутри жидкостей и твердых тел пришлось

---

[1] Вступление к „Двум лондонским чтениям" (стр. 3—10), написанное Д. И. Менделеевым, помещено в т. 3 „Избранных сочинений Д. И. Менделеева", стр. 342.

признать затем хоть ограниченные, но упорные движения частиц; иначе и нельзя понять, например, хотя бы знаменитых опытов Грема над диффузией в жидкой и студенистой среде. Не будь уверенности нашего времени в движении, существующем в твердых телах, разве мог бы Спринг смешивать тщательно высушенные, не гигроскопические порошки калийной селитры и уксуснонатровой соли, чтобы убедиться в химическом воздействии этих тел, давших для убеждения недоверчивых, чрез обмен металлов, смесь двух гигроскопических твердых же солей: чилийской селитры и уксуснокалиевой соли.

В этом кажущемся хаосе всеобщего — от звезд до атомов — движения, однако, царствует стройный порядок, принимавшийся за неподвижность и зависящий от консервативных начал подвижного равновесия, постигнутых гением Ньютона и облеченных его наследниками в подробный анализ частных следствий величественнейшего образа — относительного покоя во всеобщем, живом движении.

Но невидимый мир химических изменений совершенно сходен с видимым миром небесных тел, потому что наши атомы — такие же индивидуумы невидимого мира, как планеты, спутники и кометы астрономов, а наши частицы сходны с такими системами, как солнечная или как системы двойных звезд. Аммиак (NH^3) представляется проще всего содержащим свое сдерживающее солнце азота и свои планеты водорода, а поваренная соль (NaCl) как двойная звезда из натрия и хлора.[1] Притом с тех пор, как узнали неразрушаемость простых тел, химические превращения нельзя иначе понимать, как в виде перемещений и движений, а произведение при помощи их гальванического тока, света, тепла, давления или паровой силы наглядно убеждает в том, что акт химического воздействия неизбежно сопряжен с громадным невидимым передвижением, ведущим свое начало от движения атомов в частицах. Астрономы и механики поняли и сосчитали запас живой силы, изучая видимые движения небесных и земных тел. А химикам — надо итти обратно. Видя запас живой силы, проявляющийся в атомах и частицах при акте их взаимодействия и выражающийся в физических и механических проявлениях, их сопровождающих, химики должны признать в самих частицах атомы в движении, снабженными живою силою, которая не творится и не пропадает, как самая материя. Следова-

[1] В этом смысле растворы и им подобные неопределенные соединения а также сложные комплексы, как белковые вещества, можно уподобить звездным туманностям в различных их фазах. *(Позднейшая приписка).*

тельно, в химии должно признавать и искать подвижные равновесия не только между частицами, но и внутри их между атомами. И много из них уже найдено, хотя и не везде, потому что ищут немногие, и нередко еще поныне многие забывают даже о самой возможности существования движений внутри частиц, представляемых большею частью в состоянии мертвенного покоя.

Химические эволюции вещества, столь легко и быстро совершающиеся, так своеобразны и многочисленны, что простота и правильность, закономерно в них действующие, как всюду в природе, долго скрывались от исследователей. Симпатия, сродство, вся прихотливость людских отношений казались здесь вполне выраженными, с тою лишь разностью, что индивидуальный характер серебра или какого-либо другого вещества оказывается в точности повторяющимся в каждой его отдельности — от громадных масс до малейших долей вещества, а потому принадлежащим его частицам.

Но также прихотлив казался, при первом знакомстве, и мир небесных светил, до того, что астрологи думали уловить связь между личностями людей и сочетаниями планет. Благодаря гению Лавуазье и Дальтона, человечество узнало в невидимом мире химических сочетаний простые законы такого же порядка, какой указан Коперником и Кеплером в видимом планетном мире. Узнали и ежечасно узнавать продолжают: *что* при химических эволюциях сохраняется и *как* изменяются сочетания неизменного, сумели предугадывать не только возможные сочетания, но и самое существование еще неизвестных атомов простых тел и нашли на пользу людскую множество приложений; но представление о симпатии и сродстве еще крепко живет в нашей науке. Это потому, что почва Ньютона в химии только подготовляется и невидимый мир химических атомов лишь ждет своего творца химической механики, для которого наше время собирает массу индукций, хорошо обработанных материалов и разносторонних выводов, как ко времени Ньютона в астрономии и механике. При этом следует обратить внимание на то, что Ньютон долго занимался химическими опытами и, обсуждая вопросы небесной механики, постоянно имел в виду взаимодействие миров беспредельно малых, проявляющееся в химических эволюциях. Уже по этому одному, а также для сохранения единства начал, мне кажется, что между бессмертными принципами Ньютоновой или естественной философии должно прежде всего искать таких, которыми возможно объяснить разные стороны современных химических сведений, дабы приблизить время истин-

ной химической механики. Пусть послужат указанные соображения оправданием той попытки, которую я решаюсь предложить как поборник всеобщности Ньютоновых начал, могущих охватить весь механизм мировых явлений — от вращения неподвижных звезд до перемещений химических атомов.

Для оправдания своей попытки — приложить одно из динамических начал Ньютона к объяснению состава и реакций химических частиц — считаю сверх того необходимым вспомнить, что еще недавно в химических эволюциях видели лишь односторонние притяжения. Так, например, из того, что накаленное железо разлагает воду, выделяя водород, хотели судить о том, что кислород воды имеет бóльшее притяжение к железу, чем к водороду. Но водород способен, образуя воду, отнимать кислород от накаленной железной окалины, а потому можно было признавать прямо обратное.

В этом отношении за последние десятилетия в химии произошло постепенное, едва заметное, но глубокое изменение во взглядах и исследованиях. Везде стали искать и всюду нашли консервативные системы или подвижные равновесия, по существу сходные с теми, какие физика и механика давно открыли в видимом мире и какими управляется самое положение миров во вселенной. Там, где видели сперва лишь односторонние химические стремления, нашли побочные и даже прямо противоположные, между которыми и наступает подвижное равновесие, не исключающее ни того, ни другого направления, но их взаимно регулирующее. В горящем пламени, в доменной печи, в образовании каждой соли, с особою же ясностью в двойных солях и при кристаллизации растворов, сказалась не борьба, кончающаяся победой, как думали прежде, а встреча сил, мир подвижного равновесия, управляемый воздействием многих сил и стремлений. Так углеродистое вещество горит на счет кислорода воздуха, развивая массу тепла, образуя продукты горения, и в них казалось удовлетворенным взаимное влечение кислорода и горючих начал. Но оказалось, что теплота горения способна разлагать эти продукты горения, разъединять кислород от горючего начала, а потому для понимания горения приходится принимать, даже при нем, равновесие между противоположными реакциями, тепло дающими и его поглощающими. Точно также при простом растворении соли в воде, очевидно, необходимо принять, с одной стороны, образование усложненных частиц соединения воды с солью, с другой стороны — разъединение, рассеяние происходящих и содержащихся частиц. Поэтому мы и видим ныне два, как бы противоречащие друг другу, как бы исключающие течения при изучении

растворов: одни видят в них лишь акт созидания, ассоциацию, другие же — одну диссоциацию, распадение. Истина, очевидно, в средине, т. е. в подвижном равновесии то соединяющихся, то распадающихся частиц, как я пытался доказывать в своем исследовании водных растворов.[1] Громадное большинство химических превращений, казавшихся всегда победоносно действующими в одну сторону, — оказалось обратимым до прямой противоположности. Элементы, вовсе отказывающиеся прямо соединяться друг с другом, оказались часто способными косвенными путями образовать сравнительно прочные тела, например хлор с углеродом, а потому о симпатии и антипатии, которые думали с людей переносить на атомы, следовало бы забыть до тех пор, пока не уяснится механизм химических отношений. Но припомним, что хлор, не дающий с углем хлористого углерода, поглощается, как бы растворяется углем в сильной мере, что заставляет думать о зачатках химического воздействия даже в акте внешнего, чисто поверхностного прикосновения и невольно наводит на мысль о глубоком единстве сил природы, столь горячо защищавшемся сэром Вильямом Грове, который сознательно поставил свой знаменитый парадокс. Грове именно заметил, что платина, расплавленная в пламени гремучего газа, где образуется вода, падая в воду, ее разлагает, образуя вновь гремучий газ. Разрешение этого парадокса, как многих парадоксов эпохи Возрождения, послужило в наше время к установке Генрихом Сен-Клер-Девиллем понятия о диссоциации и равновесиях и заставило вспомнить учение Бертолле, которое, несмотря на блестящее подтверждение Генрихом Розе и Гладстоном, не прививалось до тех пор в химических понятиях.

Не для того вспоминаю я о химических равновесиях вообще и в частности о диссоциации, чтобы развивать этот предмет, полный ныне подробной разработки и разнообразных приложений, а только для того, чтобы в этом примере указать на законность стремления взглянуть на химические эволюции со стороны, чуждой понятиям, выраженным в самом названии химических сил „сродством". Химические равновесия, диссоциация, изучение скоростей химических процессов, термохимия и спектроскопия, а всего более определение влияния масс и искание связи между свойствами и весами частиц и атомов, — словом, огромная масса важнейших сторон современных химических исследований ясно уже указывает на близость времени

[1] Исследование водных растворов по удельному весу. С.-Петербург, 1887.

полного подчинения химических доктрин той дисциплине, которая создана в Principia Ньютона.

Для плодотворности их приложения, очевидно, недостаточно признавать в химических системах или частицах покой статического равновесия, а должно уловить именно условия возможных и действующих подвижных равновесий и приложить динамические начала. Но уже множество разных сторон заставляет отказаться от статических равновесий в частицах, и последнее, однако сильно укрепленное, прибежище этим началам составляет, по моему мнению, то — ныне господствующее — учение об атомности или валентности элементов, которое кладется обыкновенно в основу современных исследований об органических или углеродистых веществах. Учение это столь блистательно повело к уяснению многих химических отношений и случаев изомерии или разности свойств при одинаковости состава и так плодотворно во множестве своих приложений и отдаленнейших следствий, касающихся углеродистых соединений, что необходимо признать его за великий успех химических знаний, практически ясно выразившийся как в синтезе многих сложнейших соединений, входящих в состав организмов, так и в создании беспредельного количества новых углеродистых веществ, из которых краски каменноугольного дегтя видимо превосходят самое могущество созидающей органической деятельности. А между тем учение о структуре углеродистых соединений явно и прямо не приложимо к исследованию других элементов, потому что при рассмотрении первых можно принимать в атомах углерода определенное и всегда одинаковое число сродств, в соединениях же других элементов, очевидно, это недопустимо. Так, например, атом углерода дает только одно соединение с 4 атомами водорода и только одно соединение с 4 атомами хлора в частице, атомы же хлора и водорода между собою соединяются только один на один. Простота тут видна, и из нее легко и твердо идти дальше. Не таковы другие элементы. Фосфор соединяется, например, с 3 и с 5 атомами хлора, а потому простота и твердость применения структурных понятий здесь теряются. Атом серы соединим только с 2 атомами водорода, но с кислородом дает более высокие степени соединения. Периодическая зависимость, существующая между всякими свойствами элементов, например их способностью давать те или другие соединения, и их атомным весом показывает, что эта изменчивость атомности подчиняется одному совершенно точному и общему закону, и только лишь для углерода и для его близких аналогов имеется случай постоян-

ной, сохраняющейся атомности. Нельзя же признавать постоянным и коренным свойством атомов такую их способность, которая по существу оказывается переменною. Но, отказавшись от постоянства и всегдашнего удовлетворения сродства, т. е. признавая возможность свободных сродств, многие сохраняют понятие об атомности элементов *„в данных условиях"* и на этом шатком основании строят здание химических частиц, конечно лишь потому, что представление о числе сродств, принадлежащих элементам, тотчас дает сознанию простой, статический образ для суждений о составе сложнейших частиц. Не стану входить в подробности различных следствий и противоречий (особенно же касающихся числа изомеров, возможных при допущении свободных сродств), из того вытекающих, потому что главная, исходная точка всех соображений этого рода страдает коренным недостатком, стоя в противоречии с динамизмом. Частицу представляют, как выражался еще Лоран, архитектурным зданием, стиль которого определяется основным расположением некоторых атомов, а подробности украшений, могущие изменяться при том же стиле, — входящими элементами. Оттого-то к современным представлениям этого рода столь хорошо подходит название „структурные" — и оттого-то структуристы ищут оправдать тетраедрическое, шестигранное или призматическое расположение атомов углерода в бензоле. Очевидно, что дело идет при этом о статическом положении атомов в частице, а не о динамическом их отношении. Атомы структурных понятий — мертвые фигуры шахматной доски, одаренные лишь кличками живых существ, а не живые существа, действующие под руководством дисциплины, но обладающие каждый своим запасом сил, какими их должно представить при современном состоянии знаний. Во времена Гаюи также статически и структурно смотрели на кристаллы, но, изучая их физические свойства и самое образование, кристаллографы оставили уже прежнюю точку зрения и подчинили свои доктрины динамике.

Ближайшую цель моего изложения составляет попытка показать возможность, исходя из третьего динамического закона Ньютона, сохранить в химии все выгоды, достигнутые структурным учением, не впадая в надобность строить частицы в неподвижные стереометрические фигуры и придавать атомам определенное — ограниченное валентностью — число направлений притяжения или сродств.

Обширность предмета заставляет избрать лишь самую малую его часть, а именно избираю замещения, не касаясь,

по существу, соединений и разложений,[1] и ограничиваюсь притом лишь простейшими примерами, которые, однако, открывают виды на всю природную сложность химических отношений. По этой-то причине, если встретятся случаи возможности происхождения группировок, например подобных H^4 или CH^6 как остатков частиц CH^4 или C^2H^6, то мы не станем над ними останавливаться, так как они, сколько то известно, при своем, даже временном, появлении тотчас распадаются на две частицы $H^2 + H^2$ или $CH^4 + H^2$, способные к отдельному существованию, а потому в элементарном акте замещения участвовать не могут. О тех же простейших частицах, которые мы станем брать за исходные, то есть о тех, части которых могут участвовать в замещениях, об этих простейших частицах можно судить по периодическому закону, ставящему их в прямую зависимость от величины атомного веса входящих элементов. Таковы, например, частицы следующих водородистых соединений:

HF,	H^2O,	H^3N,	H^4C,
Фтористый водород	Вода	Аммиак	Метан

отвечающих элементам, которых атомные веса последовательно убывают:

$$F = 19; \quad O = 16; \quad N = 14; \quad C = 12.$$

Ни арифметический порядок (1, 2, 3, 4 атома водорода), ни вся совокупность сведений об элементах не позволяют вставить в этот типический ряд еще какой-либо иной элемент; а потому для водородных соединений здесь виден основной прием природы, созидающий простейшие химические соединения, которые — одни — мы берем за исходные. Но и они способны соединяться между собою, как видим, например,

---

[1] Рассматривая одни замещения, можно понять все то (особенно же число изомеров, причину изомерии, предел и т. п. для углеродистых соединений), для чего создано и чем крепко структурное учение. Поэтому ограничиваюсь замещениями, но так как множество замещений, в действительности, чересчур часто состоит из суммы реакций присоединения и распадения, то приходится местами касаться случаев распадения и соединения. В примере это становится очевидным. Этилен C^2H^4 не прямо дает продукт своего замещения C^2H^3Br, а сперва с бромом соединяется, образуя $C^2H^4Br^2$, а потом распадается на HBr и C^2H^3Br. Так спирт C^2H^6O не прямо дает уксусную кислоту, а в промежутке образует алдегид C^2H^4O, о чем говорится далее два раза, сперва со стороны водорода, а потом со стороны углеводородной группировки, хотя этот самый алдегид можно прямо выводить из этана CH^3CH^3, заменяя в нем два водорода кислородом: CH^3CHO.

в свойстве фтористого водорода HF давать плавиковую кислоту или гидрат, т. е. соединяться с водою. То же замечается в способности аммиака с водою образовать едкую щелочь NH^3H^2O или NH^4OH.

После этих необходимых предварительных замечаний перейдем к самой задаче: объяснить так называемую структуру или, лучше, конституцию, т. е. состав и превращение частиц, не прибегая к учению структуристов, из начал Ньютоновой динамики.

Из трех аксиоматических или исходных начал Ньютона только третье может быть прямо относимо к химическим частицам, как системам атомов, в которых необходимо предполагать взаимное влияние частей друг на друга и сложные, относительные их движения. Химические воздействия всякого рода совершаются, конечно, чрез преобразование этих внутренних движений, о природе которых пока еще мало что известно, но которые необходимо признать уже в силу совокупности современных сведений о движении, всюду в природе господствующем, и в силу того, что химические превращения всегда состоят в изменении содержания или отношения атомов в частицах. Третий же закон Ньютона,[1] относящийся ко всяким системам, гласит, что „действие всегда сопровождается противодействием и с ним равно". При всей краткости, даже сжатости изложения своих аксиом, Ньютон здесь однако присовокупил объяснение, т. е. изложил аксиому иначе: „действие, оказываемое телами друг на друга, всегда одинаково и направлено в противные стороны". Эта простая истина и составляет исходную точку для понимания возможности подвижных равновесий, т. е. консервативных систем. Она же может, удовлетворяя даже дуалистов, объяснить, помимо новых допущений, сохранение тех химических стилей, для которых созданы были унитарные типы Дюма, Лорана и Жерара, и тех видов атомных соединений, которые структуристы статически выражают в атомности или валентности элементов и в их связи различным числом сродств.

В самом деле, если система атомов или частица дана то в ней, по третьему закону Ньютона, каждая часть атомов действует на остальную часть атомов в том же роде, с такою же силою, как эта вторая часть атомов действует на первую. Отсюда прямо заключаем, что обе части атомов, образующих

---

[1] Lex III: Actioni contrariam semper et aequalem esse reactionem siv corporum duorum actiones in se mutuo semper esse aequales et in parte contrarias dirigi.

частицу, не только эквивалентны между собою, как следует по закону Дальтона, но также что они, если взаимно соединены, то могут и замещать друг друга. Пусть дана частица, содержащая атомы ABC; по закону Ньютона ясно, что действие A на BC равно действию BC на A и если первое направлено на BC, то второе на A, и следовательно там, где может быть в подвижном равновесии A, может на его месте быть и так же действовать BC. Точно так же действие C равно действию AB. Словом: всякие *две части атомов, образующих частицу, между собою эквивалентны и могут друг друга замещать* в иных частицах, или: имея способность удерживать друг друга, атомы или их комплексы обладают способностью замещать друг друга. Назовем это следствие очевидной аксиомы *принципом замещений* и приложим его к тем, выше выставленным типическим формам водородистых соединений, которые по своей простоте и правильности давно, много раньше появления учения о структуре, служили исходною точкою химических суждений.

По типу фтористого водорода HF или по образцу систем двойных звезд сложено множество простейших частиц. Для нас довольно вспомнить лишь немногие, например, частицы хлора Cl^2, водорода H^2 и хлористого водорода HCl, всякому знакомые в водяном растворе под именем соляной кислоты, представляющей много сходства в своих отношениях с HF, HBr и HJ. Деление на две части возможно здесь лишь одним способом, а потому принцип замещений дает возможность ждать замещений между хлором и водородом, если они способны между собою соединяться. Было время, когда ни один химик не мог допустить даже мысли о чем-либо подобном; тогда казалось, что способность взаимного соединения указывает на полярное различие соединенных частей и устраняет всякую мысль о замене одного составляющего начала другим. За 50 лет сему назад, благодаря наблюдательности и пытливости Дюма и Лорана, такой предрассудок устранен, и тогда, в сущности, уже показан принцип замещения. Прямо хлор или бром, действуя на многие водородистые вещества, становятся на место их водорода, а замещаемый водород с другим атомом хлора или брома образует хлористый или бромистый водород. Во всех типических водородистых соединениях это совершается. Так с водородным газом хлор этим путем дает реакцию, возбуждаемую даже светом, и образует хлористый водород. Со щелочами, составленными подобно воде, и даже с нею самою, однако лишь при действии света и только отчасти, по причине разлагаемости HClO, путем этим хлор

образует белильные соли, которые равны щелочам с замещением их водорода хлором. В аммиаке и метане хлор также замещает их водород. Из аммиака таким способом происходит так называемый хлористый азот NCl^3, необыкновенно легко, с сильным взрывом — от происходящих газов — распадающийся на хлор и азот. Из болотного газа, или метана, CH^4 этим путем последовательно получены все возможные замещения, из которых хлороформ $CHCl^3$ наиболее популярен, а хлористый углерод — наиболее поучителен. Но в силу того, что хлор и бром действуют указанным путем на простейшие типические водородистые соединения, таково же их действие и на сложные, производные водорода, соединения. Это можно легко демонстрировать, например, над бензолом C^6H^6, водород которого лишь медленно, при действии света, реагирует с жидким бромом, но от прибавки к брому, как показал Г. Г. Густавсон, малейшего количества металлического алюминия приобретает способность реагировать сразу, развивая массу бромистого водорода.

Если перейдем ко второму типическому водородистому соединению, т. е. к воде, то ее частицу HOH можно делить уже двояко: на атом водорода H и водный остаток или гидроксил OH, с одной стороны, и, с другой, на кислород O и два атома водорода H^2, а потому по принципу замещения очевидно, что один атом водорода H может замещаться водным остатком OH, а два атома водорода H^2 одним атомом кислорода O. Оба эти вида замещений будут составлять пути окисления, т. е. прибавления или вхождения в состав кислорода, столь обычные в природе и практике и происходящие как при помощи кислорода воздуха, так и при содействии различных окислителей или веществ, легко от себя отдающих кислород. Нет надобности перечислять беспредельное множество случаев подобных реакций окисления. Довольно сказать, что в первой из них прямо прибывает кислород, и то положение, такую химическую функцию, какую сперва занимал водород, теперь — после замены — начинает выполнять водный остаток. Так из аммиака NH^3 получается гидроксиламин $NH^2(OH)$, сохраняющий многие свойства аммиака; так из метана и из массы других углеводородов чрез замену водорода остатком воды получается метиловый $CH^3(OH)$ или другие спирты. Столь же обычна замена и двух атомов водорода атомом кислорода, могущая совершаться и происходящая с водородистыми веществами. Так, например, этим путем спиртовые жидкости, заключая этиловый или винный спирт $C^2H^5(OH)$, окисляются в уксус, т. е. дают уксусную кислоту $C^2H^3O(HO)$. Точно

также едкий аммиак, или летучая щелочь, т. е. соединение воды с аммиаком NH^3H^2O или $NH^4(HO)$, заключая много водорода, путем окисления меняет свои четыре атома водорода на два атома кислорода, образуя азотную или селитряную кислоту $NO^2(OH)$. На почве полей, особенно же быстро в тропических странах, ежегодно летом идет такой процесс превращения аммиачных солей в селитры. Тот способ, которым это совершается, хотя сложен, хотя и в нем замешаны вездесущие микроорганизмы, однако по существу совершенно таков же, как переход спирта в уксус или гликоля $C^2H^4(OH)^2$ в щавелевую кислоту, если мы взглянем на процессы окисления с высоты Ньютоновых начал. Но, говоря о приложении принципа замещения к воде, не умножим примеров, а обратим внимание на два особые обстоятельства, связанные с самим механизмом замещений.

Во-первых, на то, что замена двух атомов водорода одним атомом кислорода, по существу дела, может идти в два приема, потому что частица водорода содержит именно два его атома; а потому под влиянием кислорода она, образуя воду, может отделяться раньше, чем успеет заместиться кислородом. Потому мы видим, что в промежутке между превращением спирта в уксусную кислоту стоит образование алдегида C^2H^4O, который, как и показывает самое его название, происшедшее от слов alcohol dehydrogenatus, есть спирт, лишившийся водорода. Оттого-то алдегид с водородом дает спирт, а с кислородом уксусную кислоту. По той же причине между аммиаком и азотною кислотою $NO^2(HO)$ должны быть и в действительности происходят продукты промежуточные, содержащие или меньше водорода, чем аммиак, или меньше кислорода, чем азотная кислота, или меньше воды, чем едкий аммиак. Так между продуктами раскисления азотной кислоты, или окисления аммиака, встречается не только гидроксиламин, но также и закись азота, и азотистый и азотноватый ангидриды. Так, происхождение азотистой кислоты отвечает или отнятию одной пары водорода от едкого аммиака и замене водорода кислородом: $NO(OH)$, или замене в аммиаке трех водородов водным остатком $N(OH)^3$ с отнятием воды: $N(OH)^3 - H^2O = NO(OH)$. Особенности и свойства азотистой кислоты в этих соображениях выражаются ясно, например действие на аммиак и превращение чрез окисление в азотную кислоту.[1]

---

[1] Особо поучительно в этом отношении то, что столь мало ожидавшаяся азотистоводородная кислота N^3H Курциуса (1890) оказалась очень просто понимаемою на основании закона замещения (см. „Основы химии"

И с другой стороны, говоря о приложении принципа замещений к воде, необходимо видеть, что водород и водный остаток, H и OH, не только способны соединяться между собою, но и должны обладать способностью соединяться сами с собою, т. е. должны образовать H^3 и H^2O^2. Таковы и суть водород и перекись водорода. Вообще, если частица AB существует, то существовать могут и частицы AA и BB. Однако прямое превращение этого рода для самой воды неизвестно, потому, конечно, что в момент образования водород воздействует на перекись водорода, как видим прямо в опыте, и еще потому, что перекись водорода H^2O^2 представляет сложение, заключающее частицы водорода H^3 и кислорода O^2, могущие существовать свободными. Однако ныне уже должно принять за несомненное, что в момент горения водорода или водородистых продуктов перекись водорода не только всегда образуется, но, по всей вероятности, даже всегда предшествует самому образованию воды. Этого должно было искать на основании закона Авогадро — Жерара, заставляющего ждать именно во всех случаях первой фазы реакции между равными объемами паров и газов, в перекиси же водорода содержатся именно равные объемы простых газов, ее образующих. Непрочность перекиси водорода, или легкость ее распадения на воду и кислород, происходящая даже от простого прикосновения (контакта) с пористыми веществами, служит причиною как того, что она не остается при горении, так и того, что она не образуется при разложении воды. Приведу здесь еще то соображение, что для перекиси водорода можно представить дальнейшие замещения водорода водным остатком, чрез что должны образоваться тела состава воды, еще выше окисленной: H^2O^3 и H^2O^4, как давно разыскивали Шенебейн и Бунзен, а ныне ищет Бертело. Но здесь, вероятно, наступит конец присоединению, потому что мы видим во множестве других случаев конец прибавки кислорода именно тогда, когда взойдет четыре кислорода. Так OsO^4, $KClO^4$, $KMnO^4$, K^2SO^4, Na^3PO^4 и т. п. составляют высшие пределы окислений.[1]

---

6 изд. 1895 г., стр. 190), так как ее образование схематически выражается замещением H^2 в NH^3 остатком N^2 из закиси азота N^2O, кислород которой дает с H^2 воду. Отношение же закиси азота к аммиаку прямо видно из того, что NH^3 должен дать чрез мену H^2O гидрат NHO, которому N^2O отвечает, как ангидрит. *(Позднейшая приписка).*

[1] Так как более 4 атомов водорода к одному атому элемента не присоединяется, так как водородные соединения (например HCl, H^2S, H^3P, H^4Si) элементов образуют высшие кислоты всегда с 4 кислородами, так как высшая известная форма окислов (OsO^4 и RuO^4) содержит также

Так как центром всяких теоретических обобщений в химии за последние лет 40, со времени встречи идей Берцелиуса, Дюма, Либиха, Жерара, Вильямсона, Франкланда, Кольбе, Кекуле и Бутлерова, стали органические или углеродистые соединения, то, пропуская, для сокращения времени, особое рассмотрение аммиачных производных, очень простых в смысле принципа замещений, мы остановимся на его приложении именно к углеродистым соединениям, исходя из метана CH^4, как единственного простейшего углеводорода, содержащего в своей частице один атом углерода. По указанному принципу из CH^4 могут происходить прежде всего всякие соединения CH^3X, CH^2X^2, CHX^3 и CX^4, в которых X есть элемент или же остаток, эквивалентный водороду, т. е. способный его заменять или с ним соединяться. Таковы продукты хлорного замещения, упомянутые выше, таков древесный спирт $CH^3(OH)$, где X есть водный остаток, таково же и множество иных углеродистых производных. Совершая, например, при помощи водного остатка дальнейшую замену водородов метана, получим последовательно: $CH^2(OH)^2$, $CH(OH)^3$ и $C(OH)^4$. Но если при этом обратим внимание на то, что в $CH^2(OH)^2$ содержатся два гидроксила в таком же виде, как в перекиси водорода H^2O^2 или $(OH)^2$, и при том не только в одной частице, но и вместе, у одного и того же атома углерода, то здесь должно ждать такого же распадения, как и для перекиси водорода, и притом именно с выделением воды как самостоятельно существующей частицы, а потому $CH^2(OH)^2$, как и видим в действительности, прямо дает воду и окись метилена CH^2O, которая есть метан с заменою кислородом двух атомов водо-

4 кислорода, так как 8 групп периодической системы, отвечая высшим солеобразным окислам:

$$R^2O;\ RO;\ R^2O^3;\ RO^2;\ R^2O^5;\ RO^3;R\ ^2O^7 \text{ и } RO^4,$$

имплицируют упоминаемые отношения и так как ближайших аналогов (как например Mg, Zn, Cd и Hg, или Cr, Mo, W и U, или Si, Ge, Sn и Pb, или F, Cl, Br и J и т. д.) между элементами неизвестно более 4, то мне кажется, что для химической механики в этих отношениях представляется глубокий интерес и смысл. А так как моему воображению кажется очень привлекательною мысль о единстве плана природы, действующего при сложении небесных систем и химических частиц, особенно потому, что тогда атомное учение сразу приобретает свой истинный смысл, то я напомню следующие факты, относящиеся к солнечной системе: больших планет всего 8; из них 4 внутренних не только отделены астероидами от 4 внешних, но и отличаются от них во многих отношениях (например малым диаметром и большою плотностью), у Сатурна с его кольцом 8 спутников, а Юпитер и Уран имеют по 4 спутника. Из этого видно, что в солнечной системе мы встречаем те же высшие числа, 4 и 8, какие проявляются при сложении химических частиц.

рода. Точно так же из $CH(OH)^3$ образуется вода и муравьиная кислота $CHO(OH)$, а из $C(OH)^4$ вода и углекислота $CO(OH)^2$ или прямо углекислый газ CO^2, который будет поэтому не чем иным, как метаном, с двукратною заменою в нем пары водорода кислородом. Так как ничто не заставляет считать четыре водорода метана чем-либо отличающимися друг от друга, то все равно, каким бы путем мы ни получили одно из указанных соединений — оно будет тождественно, т. е. здесь не будет случаев настоящей изомерии. Но однако и здесь легко могут быть те случаи изомерии, которым придают специальное название метамерии. Так, например, в муравьиной кислоте два водорода: один при углероде, оставшийся от метана, другой при кислороде, вошедший в виде водного остатка, и если один из них заменить каким-либо X — очевидно, что получатся при одинаковом составе тела различной конституции или различного образа движения атомов в частице, а потому и иных свойств и реакций. Так, если X есть метил CH^3 или группа, могущая замещать водород, потому что она с ним содержится в самом метане, то с заменою этою группою первого водорода получается из муравьиной кислоты уксусная кислота $CCH^3O(OH)$, а с заменою водорода водного остатка образуется муравьинометиловый эфир $CHO(OCH^3)$. Они настолько различны между собою физически и химически, что на первый раз даже невероятно допустить в них одни и те же атомы и в том же числе. Уксусная кислота, например, кипит выше воды и ее тяжелее, а метамерный с нею муравьинометиловый эфир легче воды и кипит около 30°, т. е. испаряется чрезвычайно легко.

Но перейдем к соединениям углерода, содержащим два его атома в частице, как в упомянутой уксусной кислоте, и выведем их из метана по принципу замещений. Он прямо говорит, что метан CH^4 можно делить только следующими четырьмя способами:

1. На группу CH^3, эквивалентную с H. Замену этого рода назовем метилированием.

2. На группу CH^2 и H^2. Этот вид замещения назовем метиленированием.

3. На CH и H^3, замену между которыми станем называть ацетиленированием, и

4. На C и H^4, замену которых будем называть карбонированием.

Очевидно, что углеводородистые соединения, содержащие 2 атома углерода, могут происходить из метана CH^4, содержащего лишь 4 водорода, только по трем первым способам

замены. Карбонирование дало бы уголь, если бы могло прямо происходить и если бы в частице угля, в действительности очень сложной, т. е. сильно полимеризованной (как я давно доказываю разными способами), могло содержаться только C^2, как в частицах O^2, H^2, N^2, и т. п. Чрез метилирование из болотного газа, очевидно, получим

этан $CH^3CH^3 = C^2H^6$.

Чрез метиленирование, т. е. чрез замену H^2 группою CH^2, метан образует

этилен $CH^2CH^2 = C^2H^4$.

Чрез ацетиленирование, т. е. чрез замену трех водородов H^3 в метане его же остатком CH получается

ацетилен $CHCH = C^2H^2$.

Никаких иных углеводородов с двумя атомами углерода в частице быть не должно, если мы правильно применили принцип Ньютона. Все они давно известны и в каждом из них можно производить не только те типические замещения, которых пример указан для метана, но и все виды иных замещений, как это видно из немногих примеров, которыми мне кажется возможным в достаточной мере объяснить всю громадную сложность производных, могущих по принципу замещения отвечать каждому углеводороду. Ограничимся примером этана CH^3CH^3 и замены в нем водорода водным остатком. Вот всевозможные виды такой замены:

1) $CH^3CH^2(OH)$ — это есть не что иное, как обыкновенный винный или этиловый спирт $C^2H^5(OH)$ или C^2H^6O;

2) $CH^2(OH)CH^2(OH)$ — это гликоль Вюртца, столь осветивший всю историю спиртов. Ему может быть изомер $CH^3CH(OH)^2$, но он, как видели выше для $CH(OH)^2$, распадается, выделяя воду и образуя упомянутый выше алдегид CH^3CHO, способный с водородом давать спирт, а с кислородом уксусную кислоту. Если гликоль $CH^2(OH)CH^2(OH)$ потеряет воду, то даст, как прямо видно, уже не алдегид CH^3CHO, а его изомер $CH^2\overline{CH^2}$ — окись этилена, причем мы

$$\overline{}$$
$$O$$

означили особым способом кислород, вставший на место двух водородов этана, взятых от разных атомов углерода.[1]

[1] Возможен еще изомер $CH^2CH(OH)$, т. е. виниловый спирт, относящийся к этилену CH^2CH^2, но по принципу замещения из CH^4 — невозможны другие изомеры состава C^2H^4O, например $CHCH^2(OH)$, потому что он ответил

3) $CH^3C(OH)^3$ распадается как $CH(OH)^3$, образуя воду и уксусную кислоту $CH^3CO(OH)$. Очевидно, что эта кислота есть не что иное, как муравьиная $CHO(OH)$ с заменою водорода метилом. Не входя в разбор целой массы возможных здесь производных, обратим лишь внимание на то, что, растворяя уксусную кислоту в воде, получают наибольшее сжатие и наибольшую вязкость именно тогда, когда приходится на частицу $CH^3CO(OH)$ частица воды, как следует для гидрата $CH^3C(OH)^3$. Вероятно, что удвоенность частицы уксусной кислоты при температурах, недалеких от кипения, находится в связи с указанной способностью уксусной кислоты соединяться с частицею воды.

4) $CH^2(OH)C(OH)^3$ есть очевидно спиртокислота, и в самом деле составу этому, после потери воды, отвечает гликолевая кислота $CH^2(OH)CO(OH)$. Не входя в разбор всяких возможных изомеров, упомянем, однако, что гидрат $CH(OH)^2CH(OH)^2$ равен по составу с $CH^2(OH)C(OH)^3$, но подобен гликолю и, будучи симметрическим веществом, он, теряя воду, дает альдегид щавелевой кислоты или глиоксаль Дебуса $CHOCHO$.

5) $CH(OH)^2C(OH)^3$ уже по смыслу всего предшествующего отвечает глиоксилевой, альдегидо-кислоте $CHOCO(OH)$, потому что группа $CO(OH)$, или карбоксил, входит в органические кислоты, а группа CHO определяет альдегидную функцию.

6) $C(OH)^3C(OH)^3$ чрез потерю $2H^2O$ дает двуосновную щавелевую кислоту $CO(OH)CO(OH)$, которая обыкновенно кристаллизуется с $2H^2O$, выполняя чрез то нормальный и крайний тип гидратации, свойственной этану.

Так, с помощью принципа замещений, простейшим способом выводятся не только все классы углеводородных соединений

бы углеводороду $CHCH^3 = C^2H^4$, изомерному этилену, а его нельзя произвести из метана. Если бы такой изомер существовал, он происходил бы из CH^2, а подобных производных доныне не известно. В том-то и видна несостоятельность исходных точек статического — структурного учения, что сперва допускается постоянная атомность, а потом она отвергается, фактами доказывается как первое, так и второе, откуда, мне кажется, и следует сделать вывод о том, что структурная точка зрения, принеся свои вклады в науку, отжила свой век и должна быть преобразована, как преобразовались в свое время учения электрохимиков, радикалистов и последователей учения о типах. Как нельзя ныне оставаться на этих точках зрения, так пора оставить и структурную точку воззрений. В химической механике все они сольются, а принцип замещений должен быть рассматриваем только как подготовка к наступающей эпохе химии, для которой случаи, подобные изомерии фумаровой и малеиновой кислот, понимаемые динамически в смысле Ле-Беля и Вант-Гоффа, могут дать исходные точки отправления.

(например спирты, алдегидоспирты, алдегиды, спиртокислоты и кислоты), но и соединения, подобные кристаллогидратам, обыкновенно упускаемые из внимания. Но с такою же простотою выступают затем и те непредельные соединения, которых представителями служат этилен CH^2CH^2 и ацетилен CHCH. Что касается до явлений изомерии, то для нее между углеродистыми соединениями, содержащими два атома углерода, есть уже много возможностей, и, не входя в подробности, достаточно указать, что не тождественны, а изомерны между собою будут по существу:

или CH^3CHX^2 и CH^2XCH^2X, хотя оба содержат $C^2H^4X^2$,
CH^2CX^2 и CHXCHX „ „ „ $C^2H^2X^2$,

если под X подразумевать хлор или вообще элементы, замещающие один атом водорода или с ним соединяющиеся. К числу случаев изомерии этого же рода относится и упомянутая выше изомерия алдегида с окисью этилена, потому что оба представляют состав C^2H^4O.

Считая сказанное уже достаточным для доказательства применимости принципа замещений к пониманию состава, изомерии и всего разнообразия углеродистых соединений, я ограничу дальнейшее развитие этих понятий тем, что приведу полный список всех возможных углеводородов, содержащих три атома углерода в частице. Их оказывается всего восемь;[1] известно из них поныне только пять. Между возможными для C^3H^6 должно существовать два изомера, и оба они уже известны (пропилен и триметилен); для C^3H^4 должно существовать три изомера: аллилен и аллен известны, а третий неизвестен; и для C^3H^2 надо ждать два изомера — они оба, однако, неизвестны. Состав всех их и конституция легко выводятся из этана, этилена и ацетилена чрез метилирование, метиленирование, ацетилирование и карбонирование.

1) $C^3H^8 = CH^3CH^2CH^3$ из CH^3CH^3 чрез метилирование. Этот углеродистый водород называется пропаном.

2) $C^3H^6 = CH^3CHCH^2$ из CH^3CH^3 чрез метиленирование в одном CH^3. Это есть пропилен.

[1] Допуская переменную атомность, структуристы должны ждать несравненно большего числа изомеров, а им нельзя ныне не признавать возможности перемены атомности, хотя бы по примерам: HgCl и $HgCl^2$; CO и CO^2, PCl^3 и PCl^5.

3) $C^3H^4 = \begin{matrix} CH^2CH^2 \\ CH^2 \end{matrix}$ — из CH^3CH^3 чрез метиленирование в обоих CH^3 сразу. Это триметилен.

4) $C^3H^4 = CH^3CCH$ — из CH^3CH^3 чрез ацетиленирование или из CHCH чрез метилирование. Этот углеродистый водород называют аллиленом.

5) $C^3H^4 = \begin{matrix} CHCH \\ CH^2 \end{matrix}$ — из CH^3CH^3 чрез ацетиленирование или из CH^2CH^2 чрез метиленирование, потому что $\begin{matrix} CH^2CH \\ CH \end{matrix}$ равно $\begin{matrix} CHCH \\ CH^2 \end{matrix}$. Этот углеводород поныне неизвестен.

6) $C^3H^4 = CH^2CCH^2$ — из CH^2CH^2 чрез метиленирование. Этот углеводород назван алленом.

7) $C^3H^2 = \begin{matrix} CHCH \\ C \end{matrix}$ — из CH^3CH^2 чрез симметричное, замкнутое карбонирование или из CH^2CH^2 чрез ацетиленирование. Неизвестен.

8) $C^3H^2 = \begin{matrix} CC \\ CH^2 \end{matrix}$ — из CH^3CH^3 чрез карбонирование или из CHCH чрез метиленирование. Такой углеводород также неизвестен.

Если только вспомнить, что каждому углеводороду отвечает, по одним указанным выше типическим видам замещений, масса производных и что каждый из полученных углеводородов чрез дальнейшее метилирование, метиленирование, ацетиленирование и карбонирование образует еще новые углеводороды, со свитою своих производных и между ними — с массою разнообразных изомерных веществ, то станет понятным беспредельное множество возможных углеродистых соединений, хотя исходом для всех их служит один метан. До такой меры число это велико, что надо ждать и искать уже не средств расширения возможности, а скорее каких-либо ее ограничений, подобных тем двум, которые давно уже служат мерилом возможностей для углеродистых сочетаний. Я хочу этим напомнить законы четных паев и предела. Жераров закон четных паев, данный в 40-х годах, в отношении углеводородов гласит, что в частицах их всегда содержится четное число атомов водорода. Но по предшествующему способу вывода всех углеводородов из метана CH^4 этот закон можно найти как прямое

следствие принципа замещений. Действительно, при метилировании вместо H становится CH^3, следовательно, прибавляется CH^2. При метиленировании не прибывает и не убывает число атомов водорода, при каждом ацетиленировании оно убывает на 2, при карбонировании на 4 атома водорода, т. е. всегда прибывает или убывает четное число атомов водорода. А так как в исходном углеводороде, метане CH^4, находится четное число атомов водорода, то и во всех из него происходящих углеводородах будет четное число атомов водорода, что и составляет закон четных паев. Столь же просто из принципа замещений находится понятие о предельных углеводородах C^nH^{2n+2}, эмпирически выведенное[1] мною в 1861 г. из совокупности известных данных того времени, на основании понятия о пределе присоединений, выработанного Франкландом для других элементов. Из всех видов замещений высшее содержание водорода дает метилирование, потому что при нем одном количество водорода возрастает, следовательно, если, исходя из метана, мы представим в нем $n-1$ раз произведенное метилирование, получается состав всех углеводородов, содержащих наибольшее количество водорода. Очевидно, что они будут содержать:

$$CH^4 + (n-1)CH^2, \text{ или } C^nH^{2n+2},$$

потому что метилирование ведет к прибавке в состав CH^2.

Таким образом не только частности состава, изомерий и отношений, но и общие законы сложнейших соединений выводятся простейшим образом на основании принципа замещений, то есть на основании третьего закона Ньютона, не прибегая ни к статическим построениям, ни к определению атомностей, ни к исключению свободных сродств, ни к признанию единичных или двойных и тройных связей, которые так необходимы структуристам, чтобы понять состав и строение углеводородных соединений. А потому решение той задачи — понять причину изомерности углеродистых соединений и предугадать их существование, ради которой воздвигнуто, укреплено и поддерживается здание структурного учения, достигается при помощи приложения динамического начала Ньютона. Притом, — и я считаю это обстоятельство особенно важным, — в частностях, хорошо обследованных, например,

---

[1] Essai d'une théorie sur les limites des combinaisons organiques par D. Mendeléeff, $^2/_{14}$ Août, 1861. Bulletin de l'Académie J. d. Sc. de S.-Petersbourg, t. V.

хотя бы в изомерии самих углеводородов и спиртов, вышеизложенный вывод ничем — даже до способов выражения — не будет отличаться от того, чего достигло структурное учение, за которым останется слава разработки в строго научном смысле всего того запаса сведений, который оставил Жерар в средине 50-х годов, и еще высшая слава рационального синтеза органических веществ. Ничего, кроме статической исходной точки зрения, не должно будет потерять структурное учение, когда оно склонится на сторону динамических начал Ньютона, а подчинившись им, я думаю, что мы достигнем в химии недостающего ныне единства воззрений, долженствующего дать много новых адептов в блестящую и увлекательную область постижения того невидимого и подвижного мира отношений атомов, в изучение которого в 25 последних лет вложено столько труда и изобретательности.

В механике Даламбер нашел, что, сочтя инерцию за силу, можно уравнения динамики привести к статическим, которые проще и удобопонятнее.

В химии структурное учение, в сущности, хотя и не подозревало того, сделало то же самое, а потому — как легко усвояемый способ выражения — структурное учение о строении может сохранить свою современную форму, если его статическим представлениям придан будет истинный, динамический, т. е. ньютоновский смысл.

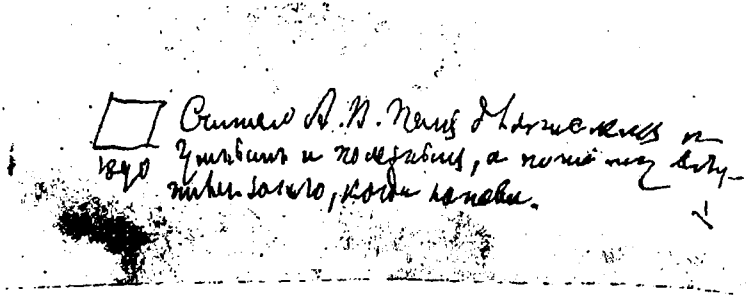
Кончая свою задачу — показать возможность примирить структурное учение с динамикою Ньютона, я считаю необходимым коснуться одного естественно приходящего на ум вопроса, который мне случалось слышать не раз. Ведь если бром, атом которого в 80 раз тяжелее водородного атома, становится на место водорода, то часто кажется, что вся система подвижного равновесия должна от этого нарушиться. Не вдаваясь в подробный анализ предмета, считаю достаточным напомнить два общеизвестных соображения, одно из области химии, другое из области небесной механики, чтобы сохранить ту цельность представления о плане мироздания, которая внушается Ньютоновым учением. Опыт показывает, что с заменою легкого элемента тяжелым, например, атома магния в окиси этого металла — ртутью, атом которой в $8^1/_3$ раза тяжелее, главные характерные химические свойства нередко, но не всегда, сохраняются; с заменою водорода в 108 раз более тяжелым серебром также сохраняется много свойств, но не всякие. Следовательно, такова природа химических замещений, что смена легкого тяжелым может не повлечь за собою перемены первоначального равновесия. Перио-

дический закон, в дополнение к этому, показывает, до каких пор прибыль веса атома влияет, изменяя возможные равновесия, и когда, при каком увеличении веса атома, начинается повторение некоторых, но не всяких прежних свойств. Эта повторяемость или эти периоды подобны хотя бы тем годовым или дневным периодам, какие мы все так хорошо знаем из опыта жизни. Дни и годы повторяются, но с их течением многое изменяется, как с переменою массы элемента при химических эволюциях — нечто повторяется, но при этом и многое все же подвергается изменению. Система сохраняется по консервативным законам природы, но движения в ней изменяются, вследствие смены частей.

С другой стороны, возьмем пример астрономический и ближе всего землю и луну, вообразив, что масса последней возрастает. Спрашивается, что произойдет тогда? Движение луны, само по себе взятое в пространстве, составляет волнообразную линию, подобную той, которую геометры назвали эпициклоидою, описываемою точкою круга, катящегося по окружности другого круга. Но и самый путь земли — от воздействия луны — очевидно не может составлять геометрический эллипсис даже тогда, когда солнце представим неподвижным, а этот путь в безграничном пространстве должен представлять эпициклоидальную линию, хотя и весьма близкую к эллипсису, т. е. с малыми перегибами. Только общий центр тяжести земли и луны движется по эллипсису вокруг солнца. Когда бы луна стала расти, тогда относительные изгибы земного пути стали бы возрастать, лунные также бы изменились, а когда бы масса луны доросла до земной, получились бы две скрещивающиеся эпициклоидальные кривые с разностью фаз. Но то же отношение существует и между землею и солнцем, ибо и оно движется в пространстве. Надо думать, что в движении атомов происходят, при замене легких атомов тяжелыми, подобные изменения, если система или частица при этом сохраняется.

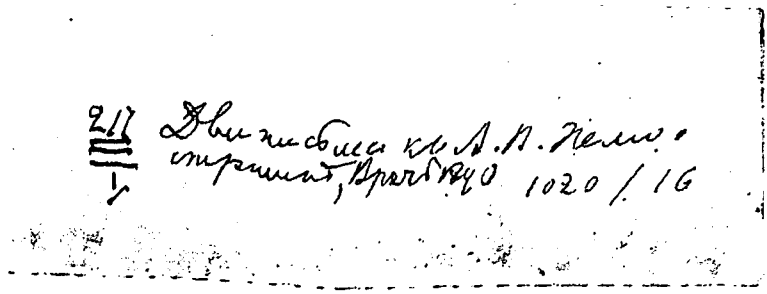
В системах небесных сфер, в неисчислимые астрономические времена, вероятно, совершались и совершаться продолжают изменения, подобные тем, какие пред нами быстро протекают при химических реакциях частиц, и успехи частичной механики — будем думать — позволят со временем объяснить те изменения в мире звездном, которые не раз уже наблюдали астрономы, ныне столь тщательно их изучающие. Грядущий Ньютон найдет законы подобных изменений. В химии они хотя и своеобразны, но конечно представляют только вариации на общую тему гармонии, царствующей в природе.

Постижение законов этой гармонии в химических эволюциях мне кажется возможным лишь под тем знаменем ньютоновой динамики, которое давно развевается над областями механики, астрономии и физики. Призывая химиков под это мирное и всемирное знамя, я думаю, что посильно служу научному единению, которым объясняю высокую честь, оказанную мне достопочтенными представителями Королевского института, давшими возможность — русскому — выразить пред соотечественниками Ньютона попытку приложения в химии одного из его бессмертных начал.



1890. Считаю А. В. Пеля деятелем и умным, и полезным, а потому вступился за него, когда напали.

Вышел даже я из Медицинского совета, когда тот напал на Пеля, и не жалею, п(отому) ч(то) приобрел истинного друга.



217. Два письма к А. В. Пелю о спермине, „Врач“, 1890.

1020/16

217а. То же, что № 217, в Новом Времени 30 ноября 1890

1020/16 б

„Врач“, 1890 г., № 48, CLXXIX и CLXXX.

ДВА ПИСЬМА К ПРОФЕССОРУ А. В. ПЕЛЮ

I

Многоуважаемый собрат, милостивый государь, Александр Васильевич! Получив от д-ра Шрейнера, известного и почти единственного исследователя „нового алкалоида“ или „спермина“, письмо, удостоверяющее в том, что препарат Ваш, посланный ему мною для испытания, содержит не что иное, как определенную соль спермина, спешу Вас о том уведомить, чтобы Вы могли, ради дальнейшего успеха химических и физиологических знаний, спокойнее, чем было до сих пор, продолжать Ваши настойчивые труды в области, Вами выбранной. Если Вам, ради Ваших целей, угодно будет напечатать это письмо, то прошу Вас публиковать его в одном из специальных изданий, ибо я считаю, что столь еще неясный во многих отношениях вопрос о спермине в настоящее время находится в том фазисе, в котором разбор его представляет множество трудностей (но и интересов) для специалистов химии, физиологии и медицины, хотя полагаю, что и ныне есть уже много данных на то, чтобы считать сперминный вопрос одним из многих, долженствующих значительно расширить область современных сведений о таинствах органического мира. Шаг за шагом, с разных сторон наука идет понемногу к решению вопросов сего рода, и вмешательство отсталых и непосвященных не должно смущать тех, кто свои усилия направляет к отысканию истины, зрелые плоды которой питают общую жизнь и ее улучшают, а несозревшие — действуют скорее всего вредно. Примите и пр.

Д. Менделеев.

11 ноября 1890 г.

20 ноября 1890 г. СПб.

II

Многоуважаемый собрат и милостивый государь, Александр Васильевич! Так как до меня дошли слухи, что в приготовляемом Вами препарате спермина содержится тот „спермин", который выпущен был недавно в продажу известною Берлинскою фирмою г. Шеринга, то для того, чтобы не впасть в какое-либо недоразумение в отношении к столь еще мало расследованному веществу, каков спермин, и ближе разъяснить дело, я сперва сам убедился в глубоком химическом различии реакций Вашего препарата и того, который фирма г. Шеринга назвала тем же именем „спермина", какое придано и Вашему препарату, из семени извлекаемому и долженствующему, как видно и по письму, присланному мне г. Шрейнером (открывшим спермин), носить название спермина. Из сего уже следовало, во-первых, что слух о содержании шерингговского спермина в Вашем препарате совершенно неоснователен (что в сущности следовало думать и помимо всякого исследования) и, во-вторых, что берлинский (фирмы Шеринга) препарат неправильно назван спермином. Но так как горячее преследование, противу Вас действующее, могло подвергнуть сомнению справедливость такого моего заключения, исходя из мотивов, чуждых исканию правды, то я счел полезным спросить фирму г. Шеринга письменно о природе того препарата, который она выпустила под именем спермина. На-днях получен ответ, и он так назидателен, что я постараюсь передать его сущность в коротких словах.

Представитель фирмы пишет, что интерес к спермину возродился у них вследствие сообщения, сделанного Вами на Берлинском медицинском съезде, что выпущенный фирмою в продажу спермин был синтетический, т. е. получен путем лабораторных реакций этиленовых производных, что он затем оказался „пиперазидином" и что ныне фирма уже не называет свой прежний препарат спермином (ибо это не есть спермин), а „*только*" (allein) *пиперазидином* и что на способ добывания этого препарата фирма испрашивает привиллегию, а потому его сообщить не может.

После столь убедительного, откровенного и определенного ответа получилась книжка № 16 (от 24 ноября 1890 г.) журнала Берлинского химического общества, где на стр. 3300 известный маститый химик Гофман извещает, что вещество, называвшееся фирмою Шеринга „спермином", а ныне называемое им „пиперазидином", есть не что иное, как давно известный „диэтилендиамин" Гофмана, Клоезом и Натансоном

ранее описанный под именами „ацетилциана“ и „ацетиламина“.

Таким образом стало несомненным, что „спермин“ не имелся в руках фирмы Шеринга и что эта фирма пожелала, но неудачно, воспользоваться в свою пользу Вашими указаниями на спермин как на новое медико-фармацевтическое средство, и что неудачные попытки лиц, применивших „спермин“ Шеринга для опровержения показаний, полученных с Вашим, т. е. настоящим „спермином“, основываются на одном из тех грубых недоразумений, в которые легко впадают лица, обладающие недостаточным химическим образованием, или лица, обладающие большим стремлением во всем новом отыскивать худое.

А так как случай, происшедший с Вашим „спермином“, не лишен поучительности в истории медицинских препаратов и Ваш препарат, судя по всему тому, что слышу с различных — не ослепленных — сторон, обещает занять видное место в среде новых средств, опыты с коими составляют вопросы времени, то я считаю не излишним сказать о том, что совершенно согласен на публикацию Вами этого письма. Прошу лишь сделать это не ранее 26 ноября, потому что к тому времени должны кончиться занятия химической Комиссии, разбиравшей вопрос, возбужденный появлением Вашего препарата.

Итак Ваш „спермин“ есть действительный „спермин“, а тот берлинский, который Вам выставляли как образец, — есть вовсе не спермин, а давно известный „диэтилендиамин“ или „пиперазин“.[1]

Идите же, с богом, вперед, не смущаясь нареканиями, сыплющимися на Вас и на Ваш „спермин“. Истина свое возьмет. С глубоким почтением и пр.

Д. Менделеев.

P. S. Прошу, когда захотите (после 26 ноября) печатать это письмо, поместить его, как и письмо от 11 ноября, не иначе как в одном из специальных журналов или газет.

[1] То это или другое или оба они (пиперазин и диэтилендиамин) тождественны, решится очевидно, но при этом уже не будут отныне их смешивать со спермином.

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Академии Наук СССР

*

Технический редактор *Р. С. Певзнер*

*

РИСО АН СССР № 3103. Подп. к печ. 5/V 1948 г.
Печ. л. $41\frac{1}{2}$ + 2 вклейки. Уч.-изд. л. $46\frac{1}{4}$.
М 10424. Тираж 3000. Зак. № 1030.

1-я Типография Изд-ва Академии Наук СССР
Ленинград, В. О., 9 л. д. 12.

ОПЕЧАТКИ

Страница	*Строка*	*Напечатано*	*Следует читать*
78	11 сверху	водородом и	бодородом, кислородом и
109	3 „	салицилового и метилового спиртов	салициловой кислоты и метилового спирта
264	14 снизу	слоляного	смоляного
302	17 „	изомерной	изомерный
319	7 и 8 сверху	оксамид	оксанмид
352	15 „	пиромекоповую	пирокомеповую
464	19 „	C^2Cl^4... 17°	C^2Cl^4... 117°
614	4 снизу	предельного нитрозоединения	предельного, нитро соединения

Менделеев зак. 1030