
П. АЛЕКСѢЕВЪ.

ЛЕКЦИИ

ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.

УГЛЕВОДОРОДЫ И СПИРТЫ.

К І Е В Ъ.

ВЪ УНИВЕРСИТЕТСКОЙ ТИПОГРАФИИ.

—
1868.

Изъ Университетскихъ Извѣстій 1868 г.

ПРЕДИСЛОВІЕ.

Не смотря на то, что въ русской химической литературѣ уже существуютъ: прекрасное руководство «Органическая химія» Д. И. Менделѣева и замѣчательное «Введение къ полному изученію органической химіи» А. М. Бутлерова, въ ней, какъ кажется, ощущается недостатокъ въ такомъ курсѣ, гдѣ было-бы обращено большее вниманіе на фактическую часть, которая не могла войти въ руководство Д. И. Менделѣева, вышедшее вторымъ изданіемъ еще въ 1863 году, и которая не могла быть умѣстной въ теоретическомъ сочиненіи А. М. Бутлерова.

Лекціи объ углеводородахъ и спиртахъ представляютъ попытку къ составленію подобнаго курса. Если «углеводороды и спирты» окажутся небезполезными для занимающихся изученіемъ органической химіи, то впослѣдствіи выйдетъ и слѣдующій отдѣлъ «альдегиды и кислоты».

Сочиненія Д. И. Менделѣева и А. М. Бутлерова незамѣнимы не только для занимающихся, но и для преподавателей; поэтому къ нимъ, въ особенности къ послѣднему, приходится такъ часто обращаться, что оказывается невозможнымъ постоянно указывать заимствованное изъ нихъ.

П. Алексѣевъ.

Кіевъ.

Ноябрь 1867—іюнь 1868 г.

О Г Л А В Л Е Н И Е.

	Стр.
Введение	1
Углеводороды	12
Болотный газъ и углеводороды C^nH^{2n+2} . — Болотный газъ; хлористый метиль; хлороформъ; четыреххлористый углеродъ; хлорпикринъ; нитроформъ; метиламинъ; гуанидинъ; общіе случаи образованія углеводородовъ C^nH^{2n+2} ; водородистый этиль; іодистый этиль; этиламинъ; общее понятіе о спиртахъ, альдегидахъ, кислотахъ; общія замѣчанія объ углеродистыхъ водородахъ C^nH^{2n+2}	12
Этиленъ и углеводороды C^nH^{2n} . — Этиленъ; хлористый, бромистый этиленъ; этилендіаминъ; проиленъ; бутяленъ; амиленъ и др.	32
Ацетиленъ и углеводороды C^nH^{2n-2} . — Ацетиленъ; бромоацетиленъ; алиленъ и др.	43
Углеводороды общей формулы C^nH^{2n-4} . — Терпентинное масло; изомеры его и т. д.	50
Бензолъ и углеводороды C^nH^{2n-6} . — Бензолъ; хлоробензолъ; нитробензолъ; анилинъ; фенилендіаминъ; діазобензолъ; дифениламинъ; анилиды; азобензолъ и т. п.; строеніе бензола; углеродистые водороды производные бензола; толуоль, ксилоль, кумоль и т. д.; хлоротолуоль; хлористый бензилъ; анилиновые краски; основанія ряда пиридина	58
Стироль C^8H^8 , углеводородъ ряда C^nH^{2n-6} . — Стироль.	78
Рядъ углеводородовъ C^nH^{2n-10} . — Холестерилень	80
Рядъ углеводородовъ C^nH^{2n-12} . — Нафталинъ	—
Рядъ углеводородовъ C^nH^{2n-14} . — Дифениль; динитродифениль и т. д.	83

Углеродистые водороды болѣе непредѣльные.—Хри- зень; стильбенъ; антраценъ и т. д.	85
Спирты.	89
<i>Спирты одноатомные.</i> —Этиловый спиртъ и спирты общей формулы $C^nH^{2n+2}O$.—Этиловый спиртъ; простой эфиръ; хлор- ный эфиръ; азотистый эфиръ; азотный эфиръ; сѣрновинная кис- лота; изетионовая кислота; тауринъ; сѣрный этилъ; эфиры фосфорной, борной, кремневой кислотъ; случаи образованія спиртовъ $C^nH^{2n+2}O$; метиловый спиртъ; пропиловый спиртъ; бутиловый, изобутиловый и псевдобутиловый спиртъ; амиловый, гексильный, цетиловый и т. д. спирты	90
Спирты ряда $C^nH^{2n}O$.—Амилловый спиртъ; ментолъ	109
Спирты ряда $C^nH^{2n-2}O$.—Борнеолъ	111
Спирты общей формулы $C^nH^{2n-6}O$.—Бензойный спиртъ; обыкновенный фенолъ; пикрофенолъ; динитрофенолъ; пикри- новая кислота; анизолъ; фосфорный фенолъ; росоловая кислота; крезолъ; флоролъ	112
Спирты ряда $C^nH^{2n-8}O$ и другіе еще болѣе непредѣль- ные.—Коричный спиртъ; холестеринъ; нафтолъ; бензгидролъ	122
<i>Спирты двуатомные (гликоли).</i> —Этиленовый гликоль и гликоли общей формулы $C^nH^{2n+2}O^2$.—Этиленовый гли- коль; гаюндангидриды его; окись этилена; поли-этиленовые гликоли; пропиленовый и другіе гликоли	123
Гликоли непредѣльные.—Салицилинъ; пирокатехинъ; ре- зорцинъ; гидрохинонъ; хинонъ; хлоранилъ; орсианъ; ейгенолъ	132
<i>Спирты трехатомные.</i> —Пропиловый глицеринъ и пре- дѣльные глицерины.—Пропиловый глицеринъ; эфиры, галоидангидриды и ангидриды его.	137
Непредѣльные глицерины.—Пирогалинъ; флороглюцинъ; феноза	143
<i>Спирты четырехатомные.</i> —Эритригъ	145
<i>Спирты шестиатомные (сахаристые вещества).</i> —Маннитъ и его изомеры.—Маннитъ; маннитанъ; эфиры маннита; мелампиритъ, дульцитъ; кверцитъ, пинитъ	146

- Глюкозы.** — Виноградный сахаръ или декстроза; глюкозанъ; эфиры глюкозы; металлическія производныя глюкозы; опредѣленіе содержанія глюкозы; левулоза; превращенный сахаръ; галактоза, сорбинъ, инозитъ, ейкалинъ 149
- Углеводы формулы $C^{12}H^{22}O$.** — Тростниковый сахаръ или сахароза; нитросахароза; сахараты; опредѣленіе содержанія тростниковаго сахара; лактоза или молочный сахаръ; мелнтоза; мелицитоза; трегалоза или мигоза 154
- Углеводы формулы $C^6H^{10}O^5$.** Крахмалъ; растворимый крахмалъ; нитрокрахмалъ; декстринъ; парамплонъ; инулинъ; лихенинъ; гликогенъ; клѣтчатка или целулоза; широксилнъ; колодіумъ; камеди и слизи; пектозъ и пектиновыя вещества; ульминовыя вещества 160
- Броженіе.** — Спиртовое броженіе; молочное броженіе; масляное броженіе; слизевое броженіе; укусное броженіе 165
- Прибавленіе къ спиртамъ.** — Тиоспирты (меркаптаны); этиловый; ртутный меркапидъ; сѣрнистый этиль; алиловый меркаптанъ; сѣрнистый алиль (чесночное масло); сѣрносинеродистый алиль (горчичное масло) 169
-

В В Е Д Е Н І Е.

Предметъ химіи—изученіе метаморфозъ различныхъ тѣлъ, происходящихъ или при ихъ взаимодѣйствіи, или подъ вліяніемъ свѣта, теплоты, электричества и т. д. Кромѣ того химія занимается также изученіемъ физическихъ свойствъ; именно, она опредѣляетъ соотношеніе между свойствами физическими и химическими, и, на основаніи добытыхъ фактовъ, старается опредѣлить природу тѣхъ силъ, которыя обуславливаютъ образованіе и разложеніе соединеній. Другими словами, химія въ своихъ изслѣдованіяхъ стремится къ общей теоріи, на основаніи которой можно было-бы изъ данныхъ условій напередъ вывести явленія, подобно тому какъ изъ волнообразной теоріи свѣта можно вывести всѣ свѣтовые явленія.

Мы еще далеки отъ этого, даже едвали когда будутъ наши теоріи истиннымъ выраженіемъ сущности вещей, тѣмъ не менѣе они могутъ болѣе и болѣе подходить къ истинѣ, подобно тому какъ предметъ на тѣни обозначается все рѣзче и рѣзче.

Обыкновенно химію дѣлятъ на неорганическую и органическую. Дѣленіе это осталось еще съ того времени, когда полагали, что органическія вещества могутъ образоваться только въ организмахъ подъ вліяніемъ таинственной жизненной силы. Мы знаемъ теперь, что подобно тому, какъ неорганическія вещества, такъ и огромное число органическихъ веществъ могутъ быть получены въ лабораторіяхъ, что при образованіи послѣднихъ дѣйствуютъ тѣже самыя силы, имѣютъ мѣсто тѣже самыя законы, какъ и при образованіи первыхъ. Въ настоящее время,

поэтому, подъ именемъ органической химіи разумѣютъ тотъ отдѣлъ общей химіи, который занимается изученіемъ соединеній углерода. Изученіе этихъ соединеній отдѣляютъ потому, что число ихъ весьма велико, и что приемы ихъ изслѣдованія представляютъ нѣкоторыя особенности.

Нѣкоторыя соединенія углерода были уже извѣстны весьма давно, какъ напр. спиртъ, уксусная кислота; тѣмъ не менѣе органическая химія начала развиваться только съ начала настоящаго столѣтія; но въ этотъ краткій періодъ времени она сдѣлала замѣчательно быстрые успѣхи и далеко опередила химію другихъ элементовъ (химію неорганическую). При изученіи органическихъ соединеній выработалось весьма много важныхъ положеній, интересныхъ обобщеній, которыя еще недостаточъ послѣдовательно проведены въ химіи неорганической.

Соединенія углерода находятся обыкновенно въ смѣси съ другимъ первое, поэтому, къ чему слѣдуетъ приступить при ихъ изученіи, это-полученіе ихъ въ чистомъ состояніи, за тѣмъ опредѣленіе ихъ состава.

Съ методами полученія тѣлъ въ чистомъ состояніи мы познакомимся въ курсѣ.

Для узнанія же состава, мы должны опредѣлить, во-первыхъ, качество, а во-вторыхъ, количество элементовъ.

Много органическихъ соединеній содержитъ только углеродъ и водородъ; въ нѣкоторыхъ же кромѣ того находится и кислородъ, азотъ и т. д. Наконецъ искусственно мы можемъ получить соединенія углерода, содержація почти всѣ элементы.

Открытіе углерода въ органическихъ соединеніяхъ не представляетъ никакой трудности, такъ какъ ни въ одномъ органическомъ соединеніи нѣтъ столько кислорода, чтобы его было достаточно для образованія угольной кислоты съ углеродомъ, воды съ водородомъ и азотноватой кислоты съ азотомъ; поэтому-то, при накаливаніи безъ доступа воздуха или же при незначительномъ его доступѣ, въ остаткѣ постоянно получается уголь. Извѣстны только весьма немногія органическія вещества, богатая кислородомъ, которыя при разложеніи вполнѣ превращаются въ газообразные продукты: муравьиная кислота ($\text{CH}_2\text{O}^2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$), щавелевая кислота ($\text{C}^2\text{H}_2\text{O}^4 = \text{CO}^2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$). Но и въ нихъ легко открыть углеродъ при прокаливаніи ихъ съ какимъ нибудь легкоокисляющимъ веществомъ, напр. окисью мѣди. Образованіе въ этомъ случаѣ угольной кислоты легко доказать обыкновеннымъ способомъ.

При послѣднемъ опытѣ образованіе воды укажетъ на содержаніе водорода.

О присутствіи азота можно уже судить потому, что органическія вещества, его содержащія, обыкновенно при прокаливаніи распространяютъ особенный запахъ, напоминающій запахъ при горѣніи волосъ. Можно пользоваться такъ же и тѣмъ, что многія вещества, содержащія азотъ, при прокаливаніи со щелочами отдѣляютъ его въ видѣ амміака.

Болѣе однако общій и весьма чувствительный способъ открытія азота основывается на томъ, что при прокаливаніи органическаго вещества, содержащаго азотъ, съ металлическимъ калиемъ или натріемъ, образуется соединеніе металла съ синеродомъ. Образованіе послѣдняго можетъ быть доказано прибавленіемъ къ раствору остатка отъ прокаливанія нѣсколькихъ капель желѣзнаго купороса и за тѣмъ соляной кислоты. Синій осадокъ или зеленовато-синее окрашиваніе, вслѣдствіе образованія берлинской лазури, указываетъ на содержаніе азота.

Сѣра и фосфоръ могутъ быть открыты въ видѣ сѣрной и фосфорной кислотъ при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ органическаго вещества, содержащаго эти элементы, съ азотной кислотой.

Если вещество содержитъ галлоиды, то послѣдніе, послѣ прокаливанія вещества съ ѣдкими щелочами, могутъ быть открыты обыкновеннымъ способомъ.

Мы не будемъ входить въ описаніе методовъ, служащихъ для количественнаго опредѣленія составныхъ частей органическаго вещества, а скажемъ только нѣсколько словъ о сущности ихъ. (Руководствомъ для органическаго анализа можетъ служить составленный мною «Органическій анализъ», помѣщенный въ *Аналитической химіи*, изд. подъ редакціей Д. Менделѣева. Количественный анализъ, Выпускъ II, стр. 153—227).

Углеродъ и водородъ обыкновенно опредѣляютъ за-разъ, для чего взвѣшенное количество органическаго вещества прокаливаютъ, сожигаютъ, съ окисляющими веществами (окисью мѣди, хромистоокислымъ свинцомъ) въ стеклянной трубкѣ, и продукты сгорания пропускаютъ первоначально чрезъ трубку съ хлористымъ кальціемъ, гдѣ поглощается вода, и за тѣмъ чрезъ приборъ съ ѣдкимъ кали, гдѣ удерживается угольная кислота. Взвѣсивая эти приборы до и послѣ опыта, найдемъ количество образовавшейся углекислоты и воды. А такъ какъ въ 44 ч.

первой находится 12 или въ 11 частяхъ—3 части углерода, а въ 9 частяхъ воды одна часть водорода, то понятно, что изъ количества образовавшихся углекислоты и воды легко узнать количество углерода и водорода, находящихся въ взятомъ для анализа вѣсѣ органическаго вещества.

Если вещество, взятое нами для анализа, состояло только изъ углерода и водорода, то понятно, что сумма найденныхъ вѣсовыхъ количествъ углерода и водорода должна быть равна взятому вѣсу вещества, и слѣдовательно мы имѣемъ средства для контроля нашего анализа. Въ случаѣ же если вещество содержитъ кромѣ того и кислородъ—который прямо опредѣлять мы не можемъ 1), а находимъ изъ разности,—мы лишаемся возможности контролировать нашъ анализъ. Этотъ недостатокъ элементарнаго органическаго анализа вовсе нечувствителенъ для насъ, благодаря той точности, съ которою могутъ быть опредѣлены другіе элементы. (Такъ напр. вѣроятная погрѣшность въ опредѣленіи углерода = $-0,24\%$, а водорода $+0,125\%$). Тѣмъ не менѣе такъ какъ кислородъ мы опредѣляемъ изъ разности, то элементарному анализу долженъ предшествовать качественный анализъ, чтобы не принять по ошибкѣ какой-либо другой элементъ за кислородъ 2).

Для опредѣленія каждаго изъ другихъ элементовъ производятъ отдѣльный опытъ.

Азотъ опредѣляютъ или въ видѣ газа или въ видѣ амміака. Въ первомъ случаѣ вещество сжигаютъ съ окисляющими веществами, стараясь предотвратить образованіе окисловъ азота, и собираютъ выдѣляющійся азотъ; во второмъ же случаѣ вещество разлагаютъ прокаливаніемъ со щелочами, напр. съ такъ-называемой натристой известью, образующійся амміакъ поглощаютъ соляной кислотой и опредѣляютъ въ видѣ нашатырной платины.

Сѣру, фосфоръ и металлы, находящіеся въ органическомъ соединеніи, переводятъ въ сѣрную и фосфорную кислоты и азотнокислыя соли и опредѣляютъ обыкновеннымъ способомъ.

1) Предложенные способы прямого опредѣленія кислорода не вошли въ употребленіе по своей сложности.

2) Исторія науки представляетъ намъ примѣръ подобной ошибки. Долгое время составъ тауряна выражали формулою $C^2H^7O^5$, пока не оказалось, что въ немъ находится 25,6% сѣры. Ошибка эта произошла отъ того, что найдя въ немъ 19,2% углерода, 5,6% водорода, 12,2% азота, остальные 63% сочли за кислородъ.

Галлоиды определяют, нагревая органическое вещество съ азотной кислотой въ присутствіи азотнокислаго серебра, при чемъ и получаются галлоидныя серебряныя соединенія.

(Погрѣшность въ опредѣленіи: азота въ видѣ амміака—отъ—0,1 до—0,20%; сѣры отъ—0,05 до—0,10%; галлоидовъ отъ—0,05 до—0,150%).

Приведемъ слѣдующій примѣръ вычисленія результатовъ элементарнаго анализа:

При сожиганіи 0,22 грам. уксусной кислоты, получено 0,321 гр. угольной кислоты и 0,134 воды. На основаніи того, что сказано на стр. 4, 0,321 гр. угольной кислоты содержатъ $\frac{0,321 \times 3}{11}$ углерода, а 0,134 воды— $\frac{0,134}{9}$ водорода.

Въ 100 частяхъ уксусной кислоты, слѣдовательно, находится $\frac{0,321 \times 3 \times 100}{11 \times 0,22} = 39,8\%$ углерода и $\frac{0,134 \times 100}{0 \times 22} = 6,8\%$ водорода. Остальные 53,4% составляютъ кислородъ, такъ какъ при качественномъ анализѣ не открыто никакого другаго элемента. Отношеніе между паями водорода, кислорода и углерода мы находимъ при дѣленіи % на пая, такъ:

$$\begin{aligned} \text{для углерода} \quad \frac{39,8}{12} &= 3,3 \\ \text{водорода} \quad \frac{6,8}{1} &= 6,8 \\ \text{кислорода} \quad \frac{53,4}{16} &= 3,3. \end{aligned}$$

Т. е. что пая углерода, водорода и кислорода относятся какъ 3,3:6,8:3,3; или принявъ 3,3, за единицу, какъ 1:2:1, и потому простѣйшая формула для уксусной кислоты будетъ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Процентный составъ, вычисленный изъ этой формулы С—40% Н—6,67 и О—53,3 отличается отъ найденнаго въ предѣлахъ погрѣшностей опыта.

Элементарный анализъ, позволяя намъ опредѣлить отношенія между паями элементовъ, входящихъ въ составъ органическаго соединенія, не даетъ намъ возможности сдѣлать какое-либо заключеніе о величинѣ частицы соединенія, т. е. о величинѣ того наименьшаго количества, въ которомъ соединеніе вступаетъ въ реакцію.

Опредѣлить величину частицы соединенія, такъ напр. опредѣлить—

выражается ли частица уксусной кислоты формулой $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, или $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, или $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}^3$ и т. д., можно только изучая реакціи уксусной кислоты и ея производныя (соединенія изъ нея образующіяся). Существуетъ однако и болѣе краткій путь къ рѣшенію этого вопроса.

Изъ опыта найдено, что отношеніе вѣсовъ частиць (P) къ плотности въ парообразномъ или газообразномъ состояніи (D) т. е. $\frac{P}{D}$ величина постоянная. Оно равно 28,8 если плотность отнесена къ воздуху, и 2 если плотность отнесена къ водороду, принятому за 1. А такъ какъ $\frac{P}{D}$ есть не что иное какъ объемъ частицы, то и, слѣдовательно, частицы тѣла въ газообразномъ или парообразномъ состояніи занимаютъ одинъ и тотъ же объемъ, и именно вдвое большій чѣмъ тотъ, который занимаетъ одинъ пай водорода 1).

Изъ отношенія же $\frac{P}{D} = 28,8$ находимъ, что $P = D \times 28,8$, т. е. что вѣсъ частицы равенъ произведенію изъ плотности на постоянную 28,8, которая есть не что иное какъ удвоенное отношеніе плотности воздуха къ плотности водорода — $2 \times \frac{1}{0,0693}$. Этимъ мы и можемъ пользоваться для опредѣленія вѣса частицы.

Для опредѣленія плотности пара какого-либо соединенія мы имѣемъ два способа: или измѣряемъ объемъ, занимаемый извѣстнымъ вѣсомъ пара (способъ Гэ-Люсака), или опредѣляемъ вѣсъ извѣстнаго объема пара (способъ Дюма), замѣчая какъ въ томъ такъ и въ другомъ случаѣ температуру и показанія барометра.

(Подробности объ опредѣленіи пара можно найти въ *Аналитической химіи*, издан. подъ ред. Д. Менделѣева, въ статьѣ Д. И. Менделѣева «Опредѣленіе плотности газовъ и паровъ». Количественный анализъ. Вып. II, стр. 291—365).

1) Нѣкоторыя тѣла представляютъ, повидимому, исключеніе изъ этого закона, именно для нихъ $\frac{P}{D} = 4$, а не 2 (нашатырь и т. п.). Но въ дѣйствительности это происходитъ отъ того, что тѣла эти при температурѣ, при которой опредѣляютъ плотность ихъ пара, разлагаются на двѣ частицы. Другія же тѣла повидимому имѣютъ $\frac{P}{D} = 1$.

Плотность пара уксусной кислоты найдена = 2,12; отсюда въсь ея частицы $P = 2,12 \times 28,8 = 61,0$. А такъ какъ въсь частицы ея, вычисленный изъ формулы $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, равенъ 30, то и понятно, что частица уксусной кислоты выражается формулой $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, а не $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3$.

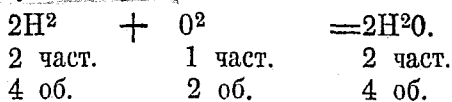
Опредѣленіе въса частицы показываетъ намъ иногда, что нѣкоторыя тѣла, хотя и имѣють одинъ и тотъ же процентный составъ, выражаются различными частичными формулами. Такъ, тотъ же процентный составъ $\text{C}—40$, $\text{H}—6,67$ и $\text{O}—53,33$ имѣють, кромѣ уксусной кислоты, еще и муравьиный метиль, молочная кислота и виноградный сахаръ, тѣла весьма различныя по своимъ свойствамъ. Опредѣляя въсь чхъ частицы, найдемъ, что муравьиный метиль выражается формулой $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, молочная кислота— $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ и виноградный сахаръ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Такія тѣла, какъ уксусная кислота и виноградный сахаръ, въсь частицъ которыхъ кратный между собою ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 3(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$) и которыхъ различіе заключается, слѣдовательно, въ усложненіи частицы, наз. *полимерами*, а такія, какъ уксусная кислота и муравьиный метиль, частицы которыхъ выражаются одной и той же формулой, наз. *метамерами* или собственно *изомерами* (болѣе строгое опредѣленіе метамеріи и изомеріи см. А. М. Бутлеровъ: *Введеніе къ полному изучен. Орг. химіи*). Число изомеровъ и полимеровъ между соединеніями углерода весьма велико, тогда какъ въ минеральныхъ соединеніяхъ подобныхъ примѣровъ весьма немного. (Полимеры метафосфорной к.; соединенія $\text{NH}_3\text{O.SiH}$ и NH_3SiHO . и т. д.).

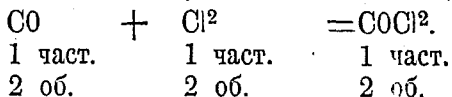
Понятіе частицы весьма важно. Установленіе этого понятія имѣло весьма важныя послѣдствія.

1) Оно дало возможность уяснить различіе между родами химическихъ реакцій и подвести ихъ подъ три вида:

а) Реакція соединенія, при которой число частицъ дѣйствующихъ болѣе числа частицъ образующихся; слѣдовательно, при реакціи соединенія происходитъ уменьшеніе объемовъ.

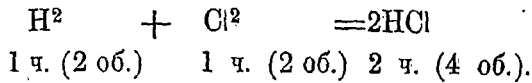


изъ 3 частицъ (6 объемовъ) образуется 2 частицы (4 объема)

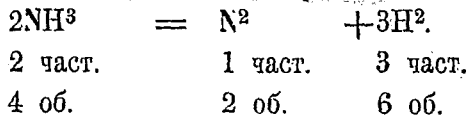


изъ 2 частицъ (4 объем.) образуется 1 частица (2 объема).

β) Реакція замѣщенія, при которой число частицъ дѣйствующихъ = числу частицъ образующихся; при которой, слѣдовательно, не происходитъ измѣненія объемовъ.



γ) Реакція разложенья, при которой число частицъ, участвующихъ въ реакціи, менѣе числа частицъ образующихся.



Въ реакціи участвуетъ двѣ частицы (4 об.) и образуется четыре частицы (8 об.).

2) Оно дало между прочимъ поводъ къ измѣненію атомныхъ вѣсовъ многихъ элементовъ. При изученіи органическихъ соединеній оказалось, что не существуетъ ни одного сколько нибудь хорошо изслѣдованнаго соединенія, въ частицѣ котораго было-бы углерода менѣе 12, кислорода менѣе 16 и т. д.; если же 12 для углерода и 16 для кислорода наименьшія количества, въ которыхъ эти элементы входятъ въ частицу какого-либо соединенія, то эти числа и выражаютъ или атомный вѣсъ этихъ элементовъ. Поэтому и принято за или углерода и кислорода 12 и 16, вмѣсто употреблявшихся прежде 6 и 8.

3) Оно послужило также къ открытію того эмпирическаго закона, что число атомовъ водорода въ частицѣ какого нибудь органическаго соединенія всегда четное. Если же въ составъ соединенія входитъ азотъ или галлоиды, то сумма ихъ атомовъ и атомовъ водорода постоянно число четное.

Напр. $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, $\text{C}^2\text{HCl}^3\text{O}^2$, $\text{C}^6\text{H}^7\text{N}$ и т. д.

Далѣе мы увидимъ, какъ этотъ эмпирическій законъ выводится также теоретически. Теперь скажемъ нѣсколько словъ объ атомности элементовъ.

Если мы будемъ сравнивать между собою различныя, напр. водородистыя соединенія, хлористоводородную кислоту, воду, амміакъ, фосфористый водородъ, болотный газъ и т. д. и опредѣлимъ, сколько частей по вѣсу различныхъ элементовъ соединено съ 1 вѣса или однимъ атомомъ водорода, то найдемъ, что съ однимъ атомомъ водорода соединено въ

хлористоводородной в. - - - - - 35,5 хлора,

водѣ	- - - - -	8 ч. кислорода,
амміакѣ	- - - - -	4 ² / ₃ азота,
фосфористомъ водородѣ	- - - - -	10 ¹ / ₃ фосфора,
болотномъ газѣ	- - - - -	3 углерода.

Т. е. мы найдемъ, что съ 1 атом. водорода эквивалентны: 35,5 хлора, 8 ч. кислорода, 4²/₃ азота, 10¹/₃ фосфора, 3 углерода и т. д. А такъ какъ атомъ хлора 35,5 (1 эквив. водорода), кислорода 16 (2 эквив. водорода), азота 14 (3 эквив. водорода), фосфора 31 (3 эквив. водорода) и углерода 12 (4 эквив. водорода); то слѣдовательно атомы различныхъ тѣлъ не эквивалентны между собою и въ атомѣ кислорода наход. 2 эквив. водорода, въ атомѣ азота и фосфора 3 эквив., а въ атомѣ углерода 4 эквивал.; поэтому кислородъ мы и наз. дву—азотъ и фосфоръ трехъ—и углеродъ—четырехъ эквивалентнымъ, или 2-хъ, 3-хъ и 4-хъ атомнымъ. Атомность элемента 1) показываетъ слѣдовательно число эквивалентовъ водорода, находящихся въ атомѣ какого-либо тѣла, а поэтому также и то, сколько эквивалентовъ водорода можетъ соединиться съ атомомъ даннаго тѣла. Такъ напр. углеродъ четырех-атомень, такъ какъ атомъ его представляетъ 4 эквив. водорода, такъ какъ онъ способенъ соединяться съ 4Н или четырьмя эквивалентами водорода: 4Сl, 20 и т. д. Мы сказали, что атомъ азота, фосфора, представляетъ три эквивалента водорода, это было-бы справедливо еслибы не существовало соединеніе $\text{N}\text{Ae}q^{3+x}$ 2), $\text{P}\text{Ae}q^{3+x}$; но такъ какъ извѣстны соединенія $\text{N}\text{Ae}q^5$ (NH^4Cl и т. д.), $\text{P}\text{Ae}q^5$ (PCl^5 , и т. д.), то слѣдовательно эквивалентъ азота не 4²/₃ а 2⁴/₅, и фосфора не 10¹/₃ а 6¹/₅, и атомъ азота и фосфора= $\text{Ae}q^5$, т. е. азотъ и фосфоръ пятнаомны; въ соединеніяхъ ихъ PH^3, NH^3 находятся два не соединенныхъ, свободныхъ эквивалента; PH^3 и NH^3 соединенія ненасыщенные, точно такъ какъ напр. окись углерода CO —ненасыщенное соединеніе углерода, соединеніе, въ которомъ находится два свободныхъ эквивалента. Атомность опредѣляется слѣдовательно наибольшимъ числомъ эквивалентовъ водорода, которые могутъ удерживаться однимъ атомомъ какого-либо элемента.

Элементы бываютъ или четноатомные (O, C), или нечетноатом-

1) Атомность элемента обозначаютъ знаками ' , " , " , " и т. д. которые ставятъ надъ формулой, такъ Н', О'', N''', С'''' и т. д.

2) $\text{Ae}q$ —эквивалентъ водорода.

ные (H, N, P, Cl и т. д.). Въ большинствѣ случаевъ, въ тѣлахъ ненасыщенныхъ число свободныхъ эквивалентовъ постоянно четное, или другими словами, въ соединеніе съ четноатомными элементами необходимо вступаетъ четное, а съ нечетноатомными элементами нечетноатомное число эквивалентовъ водорода.

Напр. OH^2 , CH^4 , CO , HCl , NH^3 , PCl^3 , NH^4Cl , PCl^5 , и т. д.

Исключеніе составляетъ повидимому NO , но быть можетъ частица окиси азота $=\text{N}^2\text{O}^2$.

Замѣтимъ при этомъ, что хотя атомъ азота и содержитъ 5 эквив. водорода, но въ большинствѣ органическихъ соединеній, проявляются только 3 эквив., а потому мы и будемъ его считать трехатомнымъ.

Но обратимся къ углероду.

Въ соединеніяхъ, содержащихъ C, максимумъ числа эквивалентовъ водорода, которое можетъ находиться, какъ мы видѣли, 4. Если же мы будемъ разсматривать такія вещества, гдѣ находится C^2 , то найдемъ, что въ соединеніе съ 2 атомами углерода никогда не вступаетъ 2×4 эквивалентовъ водорода, а вступаетъ ихъ не болѣе 6. Слѣдовательно два эквивалента или двѣ атомности углерода употребляются на удерживаніе вмѣстѣ атомовъ углерода. Въ соединеніяхъ, заключающихъ C^3 , число находящихся эквивалентовъ водорода не болѣе 8, т. е. что тутъ 2×2 эквивалентовъ углерода употребляются для удерживанія атомовъ углерода, или вообще въ соединеніи заключающемъ C^n будетъ $(n-1)2$ эквивалентовъ употребляться для удерживанія атомовъ углерода, слѣдовательно число эквивалентовъ водорода, могущихъ находиться въ соединеніи съ C^n , будетъ

$$4n - 2(n-1) = 2n + 2.$$

Въ соединеніи $\text{C}^n\text{Aeq}^{2n+2}$ уже нѣтъ свободныхъ эквивалентовъ, это — насыщенное, предѣльное соединеніе. Въ соединеніяхъ же $\text{C}^n\text{Aeq}^{(2n+2)-x}$ будетъ x свободныхъ эквивалентовъ углерода, и это будутъ ненасыщенные, непредѣльные соединенія, способныя, при благоприятныхъ условіяхъ, фиксировать Aeq^x и переходить въ предѣльныя соединенія.

Четырехатомность углерода и его способность соединяться съ самимъ собой и обусловливаетъ содержаніе большого числа атомовъ въ частицѣ органическихъ соединеній. Впрочемъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ послѣднее обусловливается и другими многоатомными эквивалентами. Это можно видѣть изъ того, что между числомъ одноэквивалентныхъ атомовъ и числомъ атомовъ многоэквивалентныхъ, находящихся въ

частицъ, существуетъ определенное и весьма простое отношеніе. Если n число находящихся въ частицѣ многоэквивалентныхъ атомовъ, то для удерживанія ихъ вмѣстѣ употребляется $2(n-1)$ ихъ эквивалентовъ. Пусть z число дву-, y —трехъ—и x —четырехъ эквивалентныхъ атомовъ въ частицѣ, то $z+y+x=n$.

Сумма (S) всѣхъ ихъ эквивалентовъ $=2z+3y+4x$.

Число одноэквивалентныхъ атомовъ (W), могущихъ быть въ данномъ соединеніи, будетъ

$$W = S - 2(n-1).$$

Подставляя вмѣсто S и n ихъ величины, находимъ, что

$$W = y + 2x + 2.$$

Слѣдовательно величина W вовсе не зависитъ отъ двуатомныхъ элементовъ, находящихся въ частицѣ. Съ каждымъ трехэквивалентнымъ вводится одинъ, и съ каждымъ четырехэквивалентнымъ элементомъ—два одноэквивалентныхъ атома. Наконецъ таже формула показываетъ намъ, что во всякой частицѣ находится по крайней мѣрѣ 2 атома. Дѣйствительно, частица хлора Cl_2 , водорода H_2 и т. д. Въ частицѣ этихъ элементовъ приходится поэтому принимать атомы водорода или хлора точно такъ же соединенными между собою, какъ соединены атомы углерода въ частицѣ соединеній, заключающихъ C^2, C^3 и т. д.

Далѣе, если мы имѣемъ напр. соединеніе формулы $C^xH^yN^zO^2$, то изъ предъидущаго уравненія $w=y+2x+2$; слѣдовательно $w-y=2(x+1)$, т. е., что разность между числомъ одно и трехэквивалентныхъ атомовъ число четное; если же разность ихъ число четное, то такова же должна быть и сумма. Это и есть законъ четности, о которомъ мы упоминали.

Значеніе теоріи атомности элементовъ выяснится далѣе, а теперь мы замѣтимъ только, что она даетъ намъ возможность, какъ говоритъ А. М. Бутлеровъ, выразить нашими формулами порядокъ химическаго взаимодѣйствія различныхъ элементарныхъ паевъ, выразить химическое строеніе соединенія, а слѣдовательно причину, обуславливающую различіе метамерныхъ или собственно изомерныхъ соединеній.

(Для болѣе подробнаго знакомства съ теоретической частью, рекомендуется изученіе замѣчательнаго сочиненія А. М. Бутлерова: «Введеніе къ полному изученію Органической химіи»).

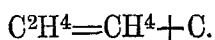
У Г Л Е В О Д О Р О Д Ы.

Болотный газъ и углеводороды общей формулы C^nH^{2n+2} .

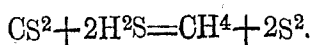
Долгое время не могли произвести непосредственнаго соединенія углерода съ водородомъ. Хотя теперь и извѣстенъ случай прямаго соединенія углерода съ водородомъ при извѣстныхъ условіяхъ, но при этомъ получается углеродистый водородъ, заключающій уже C^2 .

Простѣйшее соединеніе углерода съ водородомъ—это болотный газъ CH^4 . Газъ этотъ получилъ свое названіе оттого, что онъ вмѣстѣ съ азотомъ, угольной кислотой и сѣрнистымъ водородомъ иногда отдѣляется, вслѣдствіе медленнаго разложенія органическихъ веществъ, изъ болотъ (гдѣ въ первый разъ онъ былъ найденъ Volta въ 1778). Вмѣстѣ съ азотомъ отдѣляется онъ также въ каменноугольныхъ копяхъ и въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ изъ трещинъ земли; такъ напр. около Баку отдѣляется почти чистый болотный газъ (заключающій только небольшую примѣсь углекислоты, азота и паровъ нефти), который тамъ и употребляется какъ топливо на нефтяномъ заводѣ.

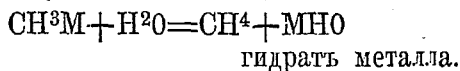
Болотный газъ образуется также и при сухой перегонкѣ различныхъ органическихъ веществъ, чѣмъ и объясняется его присутствіе въ свѣтильномъ газѣ, котораго онъ составляетъ немалый процентъ (до 40%). Чѣмъ выше температура при сухой перегонкѣ, тѣмъ болѣе получается болотнаго газа, такъ какъ напр. углеродистый водородъ C^2H^4 , также образующійся при этомъ, при сильномъ нагреваніи разлагается на углеродъ и болотный газъ:



Болотный газъ можетъ быть также полученъ и изъ углерода и водорода, хотя и не непосредственно. При пропусканіи сѣрнистаго водорода вмѣстѣ съ парами сѣрнистаго углерода чрезъ накаленную трубку съ металлической мѣдью, послѣдняя удерживаетъ сѣру, а углеродъ и водородъ въ моментъ ихъ отдѣленія соединяются, образуя болотный газъ:

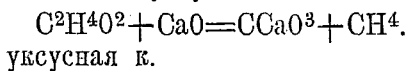


Болотный газ можетъ быть также полученъ при разложеніи водой соединеній CH^3M (гдѣ М—металлъ):



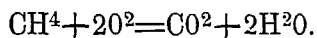
Такъ напр. при разложеніи, такъ наз. цинкъметилла CH^3Zn (частица этого соединенія $(\text{CH}^3)^2\text{Zn}$, вдвое болѣе чѣмъ въ приведенной формулѣ, тѣмъ не менѣе для простоты мы будемъ употреблять и далѣе формулу CH^3Zn).

Обыкновенный лабораторный способъ добыванія болотнаго газа заключается въ прокалываніи уксусной кислоты со щелочами:



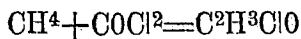
Обыкновенно берутъ смѣсь уксуснокислаго натрія (1 часть) и (2 ч.) натристой извести и нагреваютъ въ ретортѣ, снабженной газоотводною трубкой. Реакція дѣйствія щелочей на уксусную кислоту не вполне выражается предъидущимъ уравненіемъ; образуются еще нѣкоторые побочные продукты, напр. углеродистые водороды поглощающіеся бромомъ; поэтому для полученія чистаго газа его слѣдуетъ пропустить чрезъ бромъ (и за тѣмъ чрезъ растворъ ѣдлага калі, для удержанія паровъ брома).

CH^4 представляетъ безцвѣтный газъ. Плотность его = 0,5576 ($0,5576 \times 28,8 = 16,05$; вѣсъ частицы изъ формулы = 16). До сихъ поръ еще не удалось превратить его въ жидкость. Онъ мало растворимъ въ водѣ, болѣе въ спиртѣ. Не дѣйствуетъ ядовито при вдыханіи. Горитъ слабо-свѣтящимся пламенемъ. Смѣсь его съ кислородомъ или воздухомъ взрываетъ въ прикосновеніи съ горящимъ тѣломъ. Такъ смѣсь 1 об. его съ 2 об. кислорода производитъ болѣе сильный взрывъ, чѣмъ гремучій воздухъ:

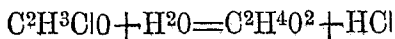


Взрывъ еще довольно силенъ, если взять смѣсь 1 об. болотнаго газа съ 8 об. воздуха.

Болотный газъ, какъ соединеніе предѣльное, подвергается только реакціи замѣщенія; такъ онъ реагируетъ съ хлоромъ и съ хлорокисью углерода. Въ первомъ случаѣ образуются различные продукты, гдѣ водородъ болотнаго газа замѣщенъ хлоромъ; а въ послѣднемъ—хлористый ацетиль, соединеніе разлагающееся съ водой на уксусную и соляную кислоты;



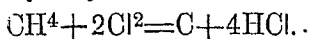
хлористый ацетиль.



уксусная к.

Послѣдняя реакція слѣдовательно обратна той, которая происходитъ при дѣйствіи щелочей на уксусную кислоту.

Смѣсь 2 об. хлора и 1 об. болотнаго газа при зажиганіи разлагается на соляную кислоту и уголь:

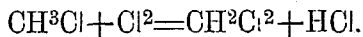


Такъ же относится смѣсь эта и къ прямому солнечному свѣту; если же подвергать ее разсѣянному свѣту, лучшему всего отраженному отъ какой-либо бѣлой поверхности, то реакція идетъ медленнѣе; смѣсь газовъ обезцвѣчивается и образуется соляная кислота и соединеніе CH^3Cl , представляющее болотный газъ, гдѣ 1 атомъ водорода замѣщенъ хлоромъ. Тоже соединеніе получается и при перегонкѣ древеснаго спирта (1 ч.) съ поваренной солью (2 ч.) и сѣрной кислотой (3 ч.). Соединеніе это наз. *хлористымъ метиломъ*.

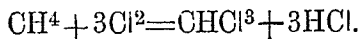
(Мнѣніе, что хлористый метиль, полученный изъ болотнаго газа, изомеренъ, а не тождественъ съ получаемымъ изъ древеснаго спирта, весьма сомнительно и требуетъ подтвержденія).

Хлористый метиль при обыкновенной температурѣ газообразенъ, обладаетъ пріятнымъ эфирнымъ запахомъ и при охлажденіи сгущается въ жидкость, кипящую около -20° .

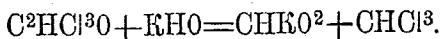
При дѣйствіи хлора на хлористый метиль, замѣщается въ немъ еще одинъ атомъ водорода, и образуется соединеніе CH^2Cl_2 , въ видѣ жидкости, кипящей при $30^\circ,5$.



При дѣйствіи избытка хлора на болотный газъ, разведенный угольной кислотой для замедленія реакціи, три атома водорода болотнаго газа замѣщаются хлоромъ и образуется CHCl_3 наз. *хлороформомъ*.

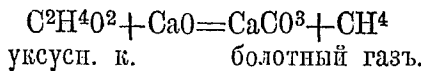


Хлороформъ получается также и при нѣкоторыхъ другихъ реакціяхъ, такъ при дѣйствіи щелочей на: а) соединеніе наз. хлоралемъ:

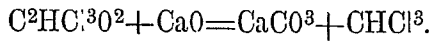


хлора ль муравьиная соль.

б) трихлороуксусную кислоту, т. е. на уксусную кислоту, три атома водорода которой замѣщены хлоромъ; реакція эта совершенно аналогична дѣйствію щелочей на уксусную кислоту.



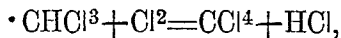
уксусн. к. болотный газъ.



трихлороуксусн. к. трихлорболотный газъ
(хлороформъ).

Хлороформъ образуется также при дѣйстви бѣлизной извести на многія органическія соединенія, такъ напр. на обыкновенный или древесный спиртъ. Этимъ и пользуются обыкновенно для его приготовленія. Для этого напр. въ ретортѣ смѣшиваютъ бѣлизную известь (15 ч.) съ водой (60 ч.) и (2 ч.) спиртомъ (уд. вѣса 0,84); смѣсь оставляютъ нѣкоторое время стоять, и за тѣмъ слегка подогреваютъ. Въ приемникъ вмѣстѣ съ водой переходитъ хлороформъ въ видѣ болѣе тяжелой, не смѣшивающейся съ водой жидкости. Стоитъ его отдѣлить отъ воды, высушить хлористымъ кальціемъ и перегнать, чтобы получить чистымъ, въ видѣ безцвѣтной, легко подвижной, кипящей при 62° жидкости удѣльнаго вѣса 1,5 при 0°, съ особеннымъ запахомъ и сладкимъ вкусомъ. Вдыханіе паровъ хлороформа производитъ безчувственность, на чемъ и основано его употребленіе при хирургическихъ операціяхъ. ✕✕

Кромѣ соединеній CH^3Cl , CH^2Cl^2 и CHCl^3 , извѣстно еще соединеніе CCl^4 , какъ окончательный продуктъ дѣйствія хлора. Въ немъ уже весь водородъ болотнаго газа замѣщенъ хлоромъ. Оно получается при дѣйстви хлора на хлороформъ:



а также при дѣйстви пятихлористой сурьмы на сѣрнистый углеродъ.

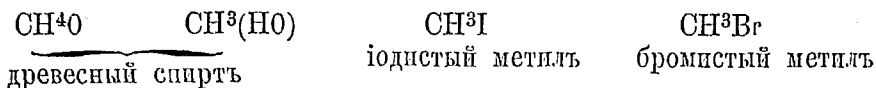


Четыреххлорболотный газъ или четыреххлористый углеродъ представляетъ жидкость, кипящую при 78°, удѣльнаго вѣса 1,62 при 0°. Пары его при пропусканіи чрезъ накаленную трубку разлагаются; образуется смѣсь двухъ соединеній C^2Cl^6 и C^2Cl^4 и выдѣляется хлоръ.

Соединеніямъ CH^3Cl , CH^2Cl^2 , CHCl^3 и CCl^4 , продуктамъ замѣщенія водорода болотнаго газа хлоромъ, соответствуютъ продукты замѣщенія и другими галлоидами.

Такъ извѣстны соединенія CH^3Br и CH^3I , которыя наз. бромистымъ и іодистымъ метиломъ и получаютъ при одновременномъ дѣйстви брома или іода и фосфора на древесный спиртъ. Реакція ихъ

образованія въ сущности заключается въ томъ, что атомъ кислорода вмѣстѣ съ атомомъ водорода болотнаго газа замѣщаются бромомъ или іодомъ:



Вмѣсто обыкновеннаго фосфора лучше брать красный фосфоръ; для приготовленія напр. іодистаго метила поступаютъ слѣдующимъ образомъ: красный фосфоръ (10 ч.) обливаютъ въ ретортѣ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ древеснымъ спиртомъ (35 ч.), и мало-по-малу прибавляютъ іодъ (100 ч.), при чемъ происходитъ довольно сильная реакція, часть перегоняется, но обратно стекаетъ въ реторту. Смѣсь оставляютъ нѣкоторое время (около 24 ч.) стоять, за тѣмъ переменяютъ положеніе холодильничка и перегоняютъ. Дистилатъ промываютъ слабымъ растворомъ ѣдкаго кали и водой, высушиваютъ на хлористомъ кальціѣ и снова перегоняютъ.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ представляютъ маслянистыя жидкости, тяжелѣе воды, съ ароматическимъ запахомъ, незатвердѣвающія даже при $-35,5^{\circ}$ и кипящія—первая при $43,8^{\circ}$, а послѣдняя—при 13° .

$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ на свѣтѣ разлагается.

Соединенія $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}^3$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^3$ —аналогичныя хлороформу и назыв. бромформомъ и іодоформомъ—получаются при одновременномъ дѣйствіи брома или іода и ѣдкихъ или углекислыхъ щелочей на различныя органическія соединенія, напр. на спиртъ.

(Бромформъ получается также при дѣйствіи брома и щелочей на терпентинное и др. эфирныя масла, и брома и воды на двубромоянтарную кислоту. Іодоформъ получается при дѣйствіи іода и щелочей на такъ наз. углеводы: камедь, сахаръ, и на бѣлковыя вещества).

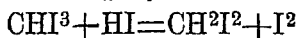
Бромформъ представляетъ жидкость кристаллизующуюся при -9° , кипящую при 145° и нѣсколько разлагающуюся при перегонкѣ. Іодоформъ кристаллизуется въ видѣ желтыхъ листочковъ, запахъ которыхъ напоминаетъ запахъ шафрана, и которые плавятся между $115-120^{\circ}$.

Іодоформъ съ алькоолатомъ натрія подвергается замѣщенію одного пая іода водородомъ и образуетъ

$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^2$ —соединеніе, называющееся іодистымъ метиломъ и представляющее желтоватую, сильно преломляющую жидкость, затвердѣвающую при 2° .

Извѣстны еще соединенія CHCl_2I , $\text{CH}_2\text{Br}_2\text{I}$ и т. д.; также CH^3FI (въ видѣ растворимаго въ водѣ газа).

Описанные продукты замѣщенія болотнаго газа галлоидами при благоприятныхъ условіяхъ подвергаются обратному замѣщенію галлоида водородомъ. Такъ четырехлористый углеродъ, при дѣйствіи амальгамы калия и воды, послѣдовательно образуетъ CHCl^3 , CH^2Cl^2 , CH^3Cl и наконецъ CH^4 . Къ такимъ же реакціямъ относится и образованіе іоди-стаго метилена изъ іодоформа (стр. 16). Обратное замѣщеніе іода въ іодоформѣ происходитъ также при дѣйствіи іодистоводородной кислоты, при чемъ первоначально образуется іодистый метиленъ:



и за тѣмъ при дальнѣйшемъ дѣйствіи іодистоводородной кислоты— іодистый метиль



Водородъ болотнаго газа можетъ замѣщаться не только галлоидами, но и другими одноатомными элементами или одноатомными группами элементовъ, т. е. такими, гдѣ одна атомность многоатомнаго элемента не насыщена ($\text{O}'\text{H}'$), ($\text{N}'''\text{H}^2$) и т. д. Такой группой мы должны также считать и азотноватую кислоту (NO^2), или вѣрнѣе ту группу состоящую изъ азота и кислорода, которая вмѣстѣ съ (HO) образуетъ азотную кислоту. И извѣстенъ цѣлый рядъ такихъ производныхъ болотнаго газа, гдѣ его водородъ, или водородъ его продуктовъ замѣщенія галлоидами, замѣщенъ группой NO^2 .

Такъ извѣстно соединеніе $\text{C}(\text{NO}^2)\text{Cl}^3$ —нитрохлороформъ 1), болѣе извѣстное подъ названіемъ *хлорпикрина*, образующееся при дѣйствіи бѣлизной извести на пикриновую кислоту (см. ^{стр. 115} дальше).

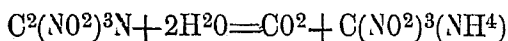
Это же соединеніе постоянно образуется, въ присутствіи азотной кислоты, при тѣхъ же условіяхъ, при которыхъ образуется хлороформъ. Непосредственно изъ хлороформа получить его еще не удалось; хлорпикринъ представляетъ жидкость, кипящую при 120° и сильно дѣйствующую на глаза.

Дальше извѣстны соединенія $\text{C}(\text{NO}^2)^2\text{Cl}^2$ и $\text{C}(\text{NO}^2)^3\text{H}$.

Соединеніе $\text{C}(\text{NO}^2)^3\text{H}$ —нитроформъ—аналогично хлороформу и представляетъ болотный газъ, въ которомъ три атома водорода замѣщены

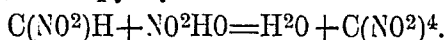
1) Соединенія, содержащія группу NO^2 вмѣсто водорода, называются вообще нитросоединеніями.

3 группами (NO^2); оно образуется вследствие слѣдующей реакціи: тринитроацетонитрилъ (см. укусную к.) при кипяченіи съ водой разлагается



тринитроацетонитрилъ тринитрометиламмоній выдѣляется углекислота и получается тринитрометиламмоній, отдѣляющій аммиакъ при дѣйствии извести и превращающійся въ нитроформъ.

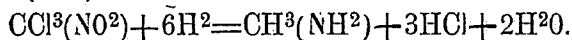
Нитроформъ затвердѣваетъ при 15^0 , не перегоняется безъ разложенія; при быстромъ нагрѣваніи взрываетъ; представляетъ кислую реакцію и образуетъ соли чрезъ замѣщеніе водорода металломъ. Водородъ нитроформа способенъ также замѣщаться и галлоидами. Такъ напр. при дѣйствии Br^2 на $\text{C}(\text{NO}^2)^3\text{M}$ получается MBr и соединеніе $\text{C}(\text{NO}^2)^3\text{Br}$. Такъ же при дѣйствии азотной кислоты нитроформъ обмѣниваетъ свой водородъ на группу NO^2



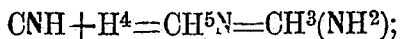
Соединеніе $\text{C}(\text{NO}^2)^4$ представляетъ болотный газъ, въ которомъ всѣ четыре атома водорода замѣщены группами NO^2 ; жидкость, затвердѣвающая при -13^0 въ кристаллическую массу. Весьма замѣчательно, что тогда какъ $\text{CH}(\text{NO}^2)^3$ соединеніе, заключающее только 3 группы (NO^2), (которая вообще обуславливаетъ взрывчатость соединенія) при нагрѣваніи взрываетъ и не перегоняется безъ разложенія, четыренитроболотный газъ $\text{C}(\text{NO}^2)^4$, заключающій 4 группы (NO^2), кипитъ при 126^0 и перегоняется безъ разложенія.

Перейдемъ теперь къ соединеніямъ, представляющимъ болотный газъ, въ которомъ водородъ замѣщенъ группой NH^2 .

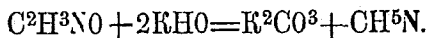
Если хлоршикринъ подвергнуть дѣйствию укусной кислоты и желѣзныхъ опилокъ, т. е. водорода въ моментъ его отдѣленія, то онъ, подобно другимъ нитросоединеніямъ, обмѣниваетъ O^2 на H^2 , или NO^2 на NH^2 . (Реакція, указанная Н. Н. Зининымъ въ 1842 г.). При этомъ хлоръ въ свою очередь также обмѣнивается на водородъ и получается соединеніе $\text{CH}^3(\text{NH}^2)$:



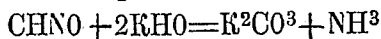
Соединеніе $\text{CH}^3(\text{NH}^2)$ наз. метиламиномъ и образуется также при перегонкѣ нѣкоторыхъ алкалоидовъ (кофеина, морфина и т. д.) и находится между прочимъ въ сельдяномъ разсолѣ. Это же соединеніе образуется: а) при присоединеніи водорода къ синильной кислотѣ:



β) вмѣстѣ съ углекислымъ калиемъ, при кипяченіи съ ѣдкимъ кали циановаго эфира древеснаго спирта, подобно тому какъ при кипяченіи съ ѣдкимъ кали циановой кислоты образуется амміакъ. (Реакція Вюрца, которому и принадлежатъ открытіе метиламина):

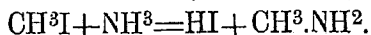


цианов. эфиръ древесн. спирта.



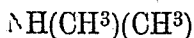
циановая к.

γ) при дѣйствіи CH^3I на амміакъ. (Реакція Гофманна):



На основаніи реакцій β и γ, мы можемъ разсматривать метиламинъ такъ же, какъ амміакъ, въ которомъ одинъ атомъ водорода замѣщенъ одноатомной группой (C^vH^3), наз. *метиломъ* (что мы могли уже замѣтить изъ названій: хлористый, бромистый метиль и т. д.).

Если же разсматривать метиламинъ, какъ амміакъ, въ которомъ водородъ замѣщенъ CH^3 , какъ $\text{NH}^2(\text{CH}^3)$, и такъ какъ въ амміакѣ три атома водорода, то становится понятнымъ существованіе и такихъ соединений, гдѣ 2, наконецъ и 3 атома водорода, замѣщены группой CH^3 :

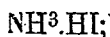


диметиламинъ

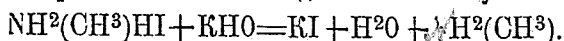


триметиламинъ,

которые получаются одновременно съ метиламиномъ при дѣйствіи CH^3I на амміакъ. Всѣ эти соединенія: метил—диметил—и триметиламинъ, представляютъ въ дѣйствительности полнѣйшую аналогію съ амміакомъ (почему и называются сложными амміаками) и соединяются съ кислотами подобно послѣднему. Поэтому, при реакціи CH^3I съ амміакомъ, получаются не сложные амміаки или основанія, какъ ихъ иногда называютъ, а соединенія ихъ съ іодистоводородной кислотой, вполнѣ аналогичныя іодистоводородному амміаку, напр.



ѣдкимъ кали они разлагаются съ выдѣленіемъ летучихъ основаній:



Метиламинъ $\text{NH}^2(\text{CH}^3)$ при обыкновенной температурѣ газообразенъ, загорается въ прикосновеніи съ горящимъ тѣломъ; при охлажденіи ниже 0° сгущается въ весьма подвижную жидкость. Запахъ его сходенъ съ запахомъ амміака; вообще съ послѣднимъ онъ представляетъ замѣчательное сходство; подобно ему, синятъ лакмусовую бумажку,

образуетъ бѣлыя пары съ соляною кислотою; въ водномъ растворѣ (1 об. воды при 12° растворяетъ болѣе 1000 объемовъ метиламина) осаждаетъ растворы многихъ солей, подобно амміаку, растворяетъ хлористое серебро, образуетъ нерастворимое соединеніе съ $\text{P}(\text{Cl})^4$.

Диметиламинъ— $\text{NH}(\text{CH}^3)^2$ представляетъ жидкость, кипящую при 8—9°. $\text{NH}(\text{CH}^3)^2$ образуется при дѣйствіи CH^3I на метиламинъ, и въ свою очередь, при дѣйствіи іодистаго метила, переходитъ въ

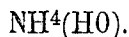
Триметиламинъ $\text{N}(\text{CH}^3)^3$. Триметиламинъ образуется также при перегонкѣ нѣкоторыхъ алкалоидовъ (кодеина вмѣстѣ съ $(\text{CH}^3)\text{N}^2\text{N}$, наркотина и т. д.), находится въ нѣкоторыхъ растенияхъ (*Chenopodium vulvaria*, цвѣтахъ *Crataegus* и *Sorbus aucuparia*, въ листьяхъ свекловицы и т. д.). $\text{N}(\text{CH}^3)^3$ представляетъ жидкость кипящую при 9°,3. Интересно его отношеніе къ CH^3I . Іодистый метиль присоединяется къ триметиламину, образуя $(\text{CH}^3)^4\text{I}$, такъ-называемый іодистый тетраметиламмоній т. е.



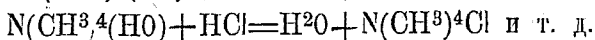
въ которомъ весь водородъ замѣщенъ метиломъ (CH^3) .

Іодистый тетраметиламмоній отличается отъ соединеній $\text{NH}^3(\text{CH}^3)\text{I}$, $\text{NH}^2(\text{CH}^3)^2\text{I}$, $\text{NH}(\text{CH}^3)^3\text{I}$, т. е. отъ соединеній моно-ди-и триметиламина съ іодистоводородной кислотою тѣмъ, что не разлагается при кипяченіи съ ѣдкимъ кали. При дѣйствіи же на растворъ его свѣжеосажденной окиси серебра, получается сильно-щелочная жидкость, которая, слитая съ AgI , при выпариваніи въ безвоздушномъ пространствѣ надъ сѣрною кислотою, выдѣляетъ кристаллы состава $\text{N}(\text{CH}^3)^4(\text{HO})$, легко расплывающіеся на воздухѣ и притягивающіе угольную кислоту изъ воздуха.

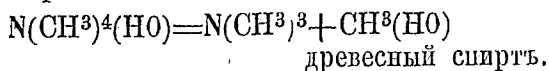
Соединеніе это, образовавшееся изъ $\text{N}(\text{CH}^3)^4\text{I}$ чрезъ замѣщеніе I на группу (HO) , и называемое гидратомъ тетраметиламмонія, представляетъ слѣдовательно производное неизвѣстнаго гидрата аммонія



Съ кислотами $\text{N}(\text{CH}^3)^4(\text{HO})$ даетъ соли, такъ:



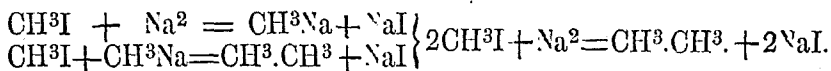
При нагрѣваніи разлагается:



Только-что описанныя соединенія, такъ-называемые сложные амміаки и производныя аммонія, нами приведены здѣсь потому,

замѣщенъ или галлоидами, или группами $(NO_2)'$, (NH^2) и $(NH)''$; изъ нихъ галлоидные продукты замѣщенія могутъ служить и для полученія соединенийъ съ двумя атомами углерода, соединенийъ, гдѣ атомы этого элемента непосредственно соединены между собою, т. е. такихъ, гдѣ водородъ болотнаго газа замѣщенъ одноатомной углеводородной группой.

Такъ, при дѣйствіи натрія на іодистый метиль не происходитъ реакція, которая имѣетъ мѣсто при дѣйствіи большинства металловъ на CH^3I . (при чемъ образуются соединенія CH^3Me , такъ-называемыя *металлоорганическія* соединенія, представляющія нѣкоторую аналогію съ самыми металлами), т. е. не образуется CH^3Na (вѣроятно вслѣдствіе легкой разлагаемости CH^3Na съ CH^3I), а отнимается натріемъ іодъ отъ двухъ частицъ CH^3I , и образуется соединеніе $CH^3.CH^3=C^2H^6$. Реакцію образованія этого соединенія можно выразить слѣдующимъ уравненіемъ:



C^2H^6 можно разсматривать какъ болотный газъ, водородъ котораго замѣщенъ CH^3 —метиломъ, т. е. какъ такое соединеніе, гдѣ свободныя атомности двухъ группъ CH^3 взаимно насыщаются. Такое же точно взаимное соединеніе наевъ углерода происходитъ и при образованіи $C^2C^1_6$, при пропусканіи паровъ CCl^4 чрезъ накаленную трубку.

C^2H^6 аналогично CH^4 , а потому и въ немъ можетъ быть такъ же замѣщенъ 1 атомъ водорода группой CH^3 , при чемъ образуется соединеніе C^3H^8 , и такъ далѣе; идя послѣдовательно, мы видимъ возможность полученія цѣлаго рода углеводородовъ, выражаемыхъ общою формулою C^nH^{2n+2} , и называемыхъ водородистыми соединеніями углеводородныхъ группъ (радикаловъ) C^nH^{2n+1} ; такъ напр. CH^4 наз. водородистымъ метиломъ; C^2H^6 —водородистымъ этиломъ и т. д.

Извѣстные углеродистые водороды общей формулы C^nH^{2n+2} приведены въ слѣдующей таблицѣ; такъ же какъ и температуры кипѣнія тѣхъ изъ нихъ, которые жидки при обыкновенной температурѣ.

CH^4	—	болотный газъ		
C^2H^6	—	водородистый этиль		
C^3H^8	—	»	пропиль	
C^4H^{10}	—	»	бутиль	
C^5H^{12}	—	»	амиль	кипитъ при 30°
C^6H^{14}	—	»	гексиль	» » 68°

C^7H^{16}	—	водородистый гептилъ	кипитъ при	92—94 ⁰
C^8H^{18}	—	» октилъ	» »	116—118 ⁰
C^9H^{20}	—	» нонилъ	» «	136—138 ⁰
$C^{10}H^{22}$	—	» децилъ	» »	160—162 ⁰
$C^{11}H^{24}$	—	» »	» »	180—184 ⁰
$C^{12}H^{26}$	—	» лаурилъ	» »	196—200 ⁰
$C^{13}H^{28}$	—	» кокцинилъ	» »	216—218 ⁰
$C^{14}H^{30}$	—	» мвристилъ	» »	236—240 ⁰
$C^{15}H^{32}$	—	» »	» »	255—260 ⁰

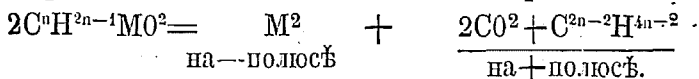
Всѣ эти углеродистые водороды предѣльные, что видно изъ ихъ формулы, такъ какъ съ C^n можетъ находиться въ соединеніи maximum Aeq^{2n+2} . Они аналогичны между собою по химическимъ свойствамъ, представляютъ опредѣленную разность $n(CH^2)$ въ составѣ и извѣстную послѣдовательность физическихъ свойствъ (съ увеличеніемъ числа атомовъ углерода въ ихъ частицѣ, температура кипѣнія возвышается), и потому называются *гомологами*.

Эти углеродистые водороды получаютъ изъ кислотъ общей формулы $C^nH^{2n}O^2$, т. е. изъ гомологовъ уксусной кислоты:

а) какъ болотный газъ изъ уксусной, т. е. при прокаливаніи кислоты со щелочами; при этомъ получается углеродистый водородъ, содержащій въ частицѣ однимъ паемъ угля менѣе чѣмъ кислоты;

$C^2H^{2n}O^2 + CaO = C^{n-1}H^{2n} + CaCO^3$; если $n-1=m$, то общая формула получающихся при этомъ углеводородовъ будетъ C^mH^{2m+2} ; такъ изъ кислоты $C^5H^{10}O^2$ получается углеводородъ C^4H^{10} и т. д.

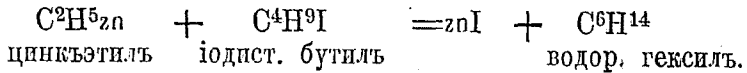
и б) при электролизѣ ихъ солей. При этомъ изъ кислоты $C^nH^{2n}O^2$ получается углеродистый водородъ $C^{2n-2}H^{4n-2}$; а такъ какъ $n-1=m$, то слѣдовательно углеродистый водородъ $C^{2m}H^{4m+2}$, содержащій вдвое большее число атомовъ углерода, чѣмъ тотъ, который получается по реакціи α . Реакція можетъ быть выражена такъ:



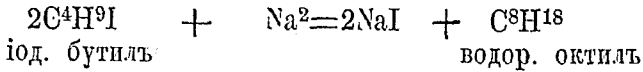
Такъ при электролизѣ уксуснокислаго натра ($C^2H^3 \backslash CaO^2$) получается углеродистый водородъ C^2H^6 , а изъ соли кислоты $C^5H^{10}O^2$ углеродистый водородъ C^8H^{18} и т. д.

Далѣе они же получаютъ изъ γ) металлоорганическихъ соединеній $C^nH^{2n+1}M$ 1) при разложеніи водой. Такъ напр. цинкэтилъ C^2H^5Zn (въ дѣйствительности $(C^2H^5)^2Zn$) съ водой образуетъ $ZnHO$ и C^2H^6 .

2) при дѣйствіи галлоидныхъ производныхъ напр. $C^nH^{2n+4}I$ на металлоорганическія соединенія, такъ напр.

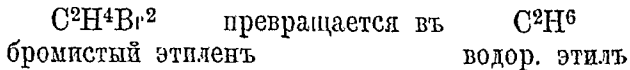


Подъ эту же реакцію можетъ быть подведено (см. стр. 22) и образование углеродистыхъ водородовъ при дѣйствіи натрія на галлоидныя производныя ихъ, такъ напр.



или на смѣсь послѣднихъ, такъ $C^4H^9I + C^2H^5I + Na^2 = 2NaI + C^6H^{14}$
водор. гексиль.

д) Эти же углеродистые водороды получаютъ изъ галлоидныхъ соединеній углеводовъ C^nH^{2n} (см. слѣдующую главу); такъ:



при нагрѣваніи его въ запаянной трубкѣ при 275^0 съ мѣдью, іодистымъ калиемъ и водой, т. е. при обратномъ замѣщеніи галлоида водородомъ.

е) Наконецъ, иные получаютъ при сухой перегонкѣ нѣкоторыхъ сортовъ угля, и всѣ члены этого гомологическаго рода углеводовъ найдены въ американской, и именно въ канадской нефти, при чемъ газообразные углеродистые водороды отдѣляются на мѣстѣ добыванія нефти и частію остаются въ растворѣ въ нефти (C^2H^6, C^3H^8). Въ ней въ довольно значительномъ количествѣ находится углеродистый водородъ C^6H^{14} —водородистый гексиль 1). Нефть эта, отъ которой отдѣлены перегонкой болѣе летучіе продукты, употребляется для освѣщенія, подъ названіемъ керасина.

Кромѣ этихъ общихъ случаевъ полученія, существуютъ нѣкоторые другіе, о которыхъ будетъ сказано ниже 2).

Всѣ эти углеродистые водороды способны только вступать въ реакцію замѣщенія; такъ они, при дѣйствіи хлора, обмѣниваютъ на него свой водородъ, и при дѣйствіи хлорокиси углерода образуютъ хлорангидриды кислотъ, разлагающіеся съ водой на соляную ки-

1) Эта нефть и слѣдила матеріаломъ для подробнаго изслѣдованія Плуса и Кагура углеводовъ C^nH^{2n+2} .

2) C^8H^{18} получается изъ себаценовой и C^7H^{16} изъ азелаиновой к.; C^5H^{12} какъ побочный продуктъ дѣйствія хлористаго цинка на амиловый спиртъ.

слоту и кислоту гомологичную уксусной кислотѣ, т. е. общей формулы $C^nH^{2n}O^2$.

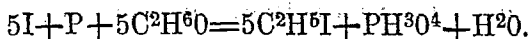
Изъ производныхъ этихъ углеродистыхъ водородовъ, мы скажемъ теперь нѣсколько словъ о производныхъ водородистаго этила.

Водородистый этиль 1), подвергаясь дѣйствию хлора, обмѣниваетъ свой водородъ на Cl, и образуетъ такъ-называемый хлористый этиль, C^2H^5Cl . Это же соединеніе получается при дѣйствии соляной кислоты на спиртъ, или, что удобнѣе, при перегонкѣ спирта (5 ч.) со смѣсью, выделяющею соляную кислоту (5 ч. сѣрной кислоты и 12 поваренной соли); отдѣляющіеся продукты пропускаютъ черезъ воду, нагреваютъ до 20° , затѣмъ черезъ трубку съ хлористымъ кальціемъ и собираютъ въ хорошо охлажденномъ льдомъ приемникѣ, такъ какъ C^2H^5Cl уже кипитъ при 12° .

Хлористый этиль горитъ съ зеленымъ по краямъ пламенемъ, мало растворимъ въ водѣ, болѣе растворимъ въ спиртѣ.

При дальнѣйшемъ дѣйствии на него Cl, хлористый этиль обмѣниваетъ послѣдовательно весь H, и какъ конечный продуктъ получается соединеніе C^2Cl^6 , представляющее бѣлое кристаллическое вещество, плавящееся при 160° .

Соотвѣтствующія C^2H^5Cl соединенія: C^2H^5Br и C^2H^5I , получаются аналогично CH^3I и CH^3Br при одновременномъ дѣйствии брома или іода и фосфора на спиртъ. Реакція, происходящая при этомъ, напр. въ случаѣ образованія C^2H^5I , можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ



Для приготовленія іодистаго этила поступаютъ какъ указано при іодистомъ метилѣ. На 100 ч. іода и 10 ч. фосфора, берутъ 50 ч. 90% спирта (у. в. 0,83). Іодистый этиль представляетъ жидкость, тяжелѣе воды, кипящую при 72° . Окрашивается на свѣтѣ вслѣдствіе разложенія. При двойномъ разложеніи легко обмѣниваетъ свой іодъ; такъ напр. при реакціи съ спиртовымъ растворомъ азотнокислаго серебра.

Бромистый этиль представляетъ жидкость, тяжелѣе воды, кип. при 42° .

Нитропродукты замѣщенія водородистаго этила не извѣстны.

Производное водородистаго этила чрезъ замѣщеніе водорода группой NH^2 — $C^2H^5(NH^2)$ —этиламинъ—получ. аналогично метиламину при

1) Онъ можетъ быть также полученъ при нагреваніи ангидрида уксусной к. съ перекисью барія.

1) дѣйствию щелочей на ціановый эфиръ обыкновеннаго спирта; 2) при присоединеніи водорода къ гомологу CNH , и 3) при дѣйствиі бромистаго или іодистаго этила на амміакъ (при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ въ водяной банѣ). Получающаяся при послѣдней реакціи соль этиламина, напр. $C^2H^5 \cdot NH^2 \cdot HI$, при умѣренномъ нагрѣваніи съ ѣдкимъ кали отдѣляетъ этиламинъ, который пропускаютъ, для высушиванія, чрезъ куски ѣдкаго кали и собираютъ въ охлажденномъ приемникѣ.

Этиламинъ кипитъ при 18° . Запахъ его сходенъ съ запахомъ амміака; онъ горючъ, растворимъ въ водѣ. Въ водномъ растворѣ относится къ солямъ металловъ аналогично амміаку.

При дѣйствиі іодистаго этила на этиламинъ получается діэтиламинъ $(C^2H^5)^2NH$ (сильное основаніе, жидкость, кипящая при 59°), который въ свою очередь при дѣйствиі іодистаго этила превращается въ тріэтиламинъ $(C^2H^5)^3N$. Послѣдній присоединяется къ C^2H^5I , образуя производное NH^4I . $(C^2H^5)^4NI$ представляетъ безцвѣтное кристаллическое соединеніе 1), разлагающееся при нагрѣваніи на C^2H^5I и $(C^2H^5)^3N$. Іодистый тетраэтиламмоній— $(C^2H^5)^4NI$ въ водномъ растворѣ разлагается окисью серебра, при чемъ получается іодистое серебро и гидратъ тетраэтиламмонія— $(C^2H^5)^4N(OH)$, который уже при 100° разлагается на $(C^2H^5)^3N$, углеродистый водородъ C^2H^4 и воду.

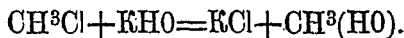
Водный растворъ гидрата тетраэтиламмонія относится вообще, какъ растворъ ѣдкаго кали, притягиваетъ угольную кислоту изъ воздуха, обмыливаетъ жиры и т. д.

Далѣе извѣстно такое производное C^2H^6 , гдѣ два его водорода замѣщены группой $NH^2—C^2H^4(NH^2)^2$; объ немъ будетъ сказано ниже.

Для гомологовъ C^2H^6 извѣстны производныя, вполне аналогичныя производнымъ водородистаго этила.

Водородъ болотнаго газа и его гомологовъ, подобно тому, какъ можетъ быть замѣщенъ Cl, Br —группами NO^2, NH^2 , можетъ быть также замѣщенъ и группою HO . И въ большинствѣ случаевъ такія производныя могутъ быть получены изъ галлоидныхъ продуктовъ замѣщенія; такъ напр. при кипяченіи CH^3Cl съ растворомъ ѣдкаго кали въ продолженіи нѣсколькихъ дней, получается $CH^3(OH)$, по реакціи

1) При дѣйствиі спиртоваго раствора іода $(C^2H^5)^4NI$ превращается въ темнофіолетовое соединеніе $(C^2H^5)^4NI^3$, плавящееся при 142° . Наконецъ извѣстно еще соединеніе $(C^2H^5)^4NI^5$. Въ обоихъ соединеніяхъ іодъ, вѣроятно, играетъ роль кристаллизационной воды.



Соединение $\text{CH}^3(\text{HO})$ —гидратъ болотнаго газа, есть не что иное какъ древесный спиртъ.

Дигидрата болотнаго газа— $\text{CH}^2(\text{HO})^2$, неизвѣстно; извѣстно только его производное, гдѣ водородъ группы HO замѣщенъ CH^3 —именно $\text{CH}^2(\text{CH}^3\text{O})^2$ —метилаль. Дигидратъ можно разсматривать, какъ гидратъ недавно открытаго муравьиного альдегида CH^2O .

Три—какъ и тетрагидрата болотнаго газа— $\text{CH}(\text{HO})^3$ и $\text{C}(\text{HO})^4$, не извѣстно, но извѣстны ихъ производныя, гдѣ H группы HO замѣщенъ углеводородными группами. Такъ напр. при дѣйствіи алькоолата нат-

рія на хлороформъ, получается соединеніе $\text{CH} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5\text{O} \\ \text{C}^2\text{H}^5\text{O} \\ \text{C}^2\text{H}^5\text{O} \end{array} \right.$; а при дѣй-

ствіи его на хлоршикринъ образуется $\text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5\text{O} \\ \text{C}^2\text{H}^5\text{O} \\ \text{C}^2\text{H}^5\text{O} \\ \text{C}^2\text{H}^5\text{O} \end{array} \right.$.

Тригидратъ мы можемъ разсматривать, какъ гидратъ муравьиной кислоты, а тетрагидратъ, какъ гидратъ угольной к.; самые гидраты весьма непостоянны, и потому при дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго кали на хлороформъ или хлороіодоформъ получается муравьиная, а при дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго кали на четырехлористый углеродъ получается угольная кислота. И такъ, древесный спиртъ—это $\text{CH}^3(\text{HO})$; муравьиный альдегидъ: $\text{CH}^2(\text{HO})^2 - \text{H}^2\text{O} = \text{CH}^2\text{O}$; муравьиная кислота: $\text{CH}(\text{HO})^3 - \text{H}^2\text{O} = \text{CHO}(\text{HO})$; а угольная кислота: $\text{C}(\text{HO})^4 - \text{H}^2\text{O} = \text{CO}(\text{HO})^2$.

Разсмотримъ теперь производныя гомолога болотнаго газа, водородистаго этила, чрезъ замѣщеніе въ немъ H остатками (HO) . Водородистый этиль мы можемъ разсматривать какъ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \right.$ т. е. какъ болотный газъ, въ которомъ водородъ замѣщенъ CH^3 , или что все равно, какъ двѣ группы CH^3 , удерживаемыя свободными эквивалентами углерода, и потому мы можемъ предполагать послѣдовательное замѣщеніе H группами HO , сначала въ одной, и за тѣмъ въ обѣихъ группахъ CH^3 .

$\left. \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2(\text{HO}) \end{array} \right\}$ есть не что иное, какъ обыкновенный спиртъ, который можетъ быть весьма легко полученъ изъ $\text{CH}^3.\text{CH}^2\text{Cl} = \text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$.

$\left. \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}(\text{HO})^2 \end{matrix} \right\}$ гидратъ альдегида. Съ выдѣленіемъ воды образуется альдегидъ— $\text{CH}^3.\text{CHO}$. Послѣдній дѣйствительно можетъ быть полученъ изъ $\text{CH}^3.\text{CHCl}^2$.

$\left. \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{C}(\text{HO})^3 \end{matrix} \right\}$ гидратъ уксусной кислоты. Уксусная кислота — $\text{CH}^3\text{CO}(\text{HO})=$
 $\text{CH}^3.\text{C}(\text{HO})^3-\text{H}^2\text{O}$, можетъ быть получена изъ $\begin{matrix} \text{CCl}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$.

Сравнивъ строеніе этихъ производныхъ съ производнымъ болотнаго газа, мы видимъ, что

1) *Спиртъ* есть такое соединеніе, гдѣ находится углеродъ, только одна атомность котораго соединена съ кислородомъ. Другая атомность послѣдняго соединена съ водородомъ. Водородъ, соединенный въ спиртѣ съ кислородомъ, имѣетъ характеръ отличный отъ водорода, соединеннаго съ углеродомъ; онъ обмѣнивается на калий или натрій при дѣйствіи этихъ металловъ, образуя такъ наз. *алкоголаты*. При замѣщеніи этого водорода углеводородными группами, образуются *простые и смѣшанные эфиры*.

$\text{C}^2\text{H}^5.\text{HO}$	$\text{C}^2\text{H}^5.\text{C}^2\text{H}^5.\text{O}$	$\text{C}^2\text{H}^5.\text{CH}^3.\text{O}$
обычн. спиртъ	простой эфиръ	смѣшанный эфиръ.

Спирты представляютъ весьма важную функцію, вполне характерную для соединеній углерода, не представляющую ни свойствъ оснований, ни свойствъ кислоты.

2) *Альдегидъ*—есть соединеніе, содержащее углеродъ, двѣ атомности котораго насыщены кислородомъ, и наконецъ

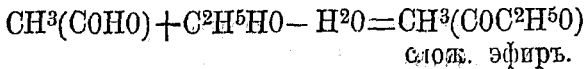
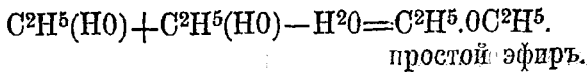
3) *Кислота*—соединеніе, содержащее углеродъ, три атомности котораго насыщены кислородомъ; въ нихъ водородъ, соединенный съ кислородомъ, отличается большою легкостью, съ которой онъ обмѣнивается на металлъ, не только при дѣйствіи калия или натрия (какъ водородъ спиртовъ), но и при двойномъ разложеніи съ гидратами металловъ и нѣкоторыми солями, при чемъ образуются соли. При замѣщеніи ихъ водорода углеводородными группами, образуются сложные эфиры,

$\text{CH}^3.\text{CO}(\text{HO})$	$\text{CH}^3.\text{CO}(\text{CH}^3\text{O})$
уксусн. к.	сложн. эфиръ.

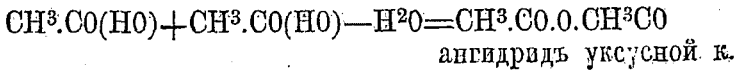
Сложные эфиры, такъ же какъ простые и смѣшанные, можно разсматривать также какъ ангидриды; они образуются или изъ спирта, или изъ двухъ спиртовъ, или изъ спирта и кислоты, чрезъ выдѣленіе воды:

$$\text{CH}^3.(\text{HO})+\text{C}^2\text{H}^5.(\text{HO})-\text{H}^2\text{O}=\text{CH}^3.\text{C}^2\text{H}^5.\text{O}$$

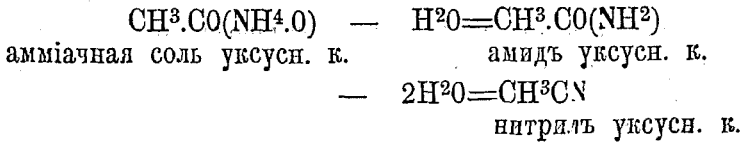
смѣшан. эфиръ.



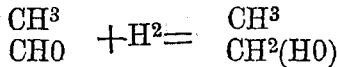
Наконецъ возможны и такіе ангидриды:



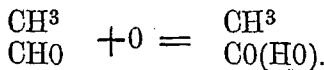
Можно разсматривать также *амиды* и *нитрилы* кислотъ, какъ особеннаго рода ангидриды.



Альдегиды, которые у насъ поставлены между спиртами и кислотами, дѣйствительно представляютъ промежуточные соединенія; всѣ они при возстановленіи, т. е. при присоединеніи водорода, превращаются въ спирты (изъ которыхъ и образуются при окисленіи)

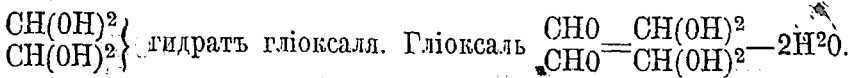
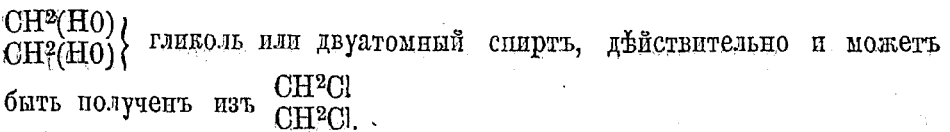


и нѣкоторые изъ нихъ при окисленіи переходятъ въ кислоту



Сравнивая далѣе производныя болотнаго газа и водородистаго этила, мы видимъ, что соединенія подобнаго угольной кислотѣ другаго не можетъ быть, такъ какъ въ соединеніяхъ съ большимъ числомъ паевъ углерода, съ однимъ атомомъ его не можетъ быть соединено 4 атомности кислорода, безъ разрушенія самого соединенія (въ какомъ случаѣ должна образоваться угольная кислота, постоянный и окончательный продуктъ разрушенія органическихъ веществъ).

Но пойдѣмъ далѣе и предположимъ, что замѣщеніе водорода группами (HO) въ водородистомъ этилѣ происходитъ въ обѣихъ группахъ



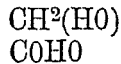
Глюксаль—двуатомный альдегидъ.

$\left. \begin{matrix} \text{C}(\text{HO})^3 \\ \text{C}(\text{HO})^3 \end{matrix} \right\}$ гидратъ щавелевой кислоты.

Щавелевая кислота, $\text{C}(\text{HO})^3 - 2\text{H}^2\text{O} = \begin{matrix} \text{COHO} \\ \text{COHO} \end{matrix}$ дѣйствительно образуется при дѣйствиѣ ѣдкаго кали на $\begin{matrix} \text{CCl}^3 \\ \text{CCl}^3 \end{matrix}$. Щавелевая к. двуосновна.

Гликоль или двуатомный спиртъ содержитъ, слѣдовательно, 2 атома углерода, въ которыхъ одна атомность каждаго насыщена кислородомъ; вообще количество такихъ паръ углерода и опредѣляетъ атомность спирта, такъ же какъ количество паръ углерода, котораго два эквивалента насыщены кислородомъ, опредѣляетъ атомность альдегида, а количество паръ углерода, три эквивалента котораго соединены съ кислородомъ, опредѣляетъ основность кислоты.

Изъ предъидущаго намъ нетрудно видѣть возможность существованія и различныхъ промежуточныхъ соединеній, гдѣ измѣненія обѣихъ группъ неодинаково глубоки, такъ напр. соединеніе



будетъ въ одно время представлять двойственный характеръ и спирта и кислоты; подобные соединенія наз. двухатомными, но одноосновными кислотами и т. д.

Обратимся снова къ углеродистымъ водородамъ. На основаніи сказаннаго нами (на стр. 22), строеніе водородистаго этила $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$

углерод. водорода $\text{C}^3\text{H}^8 = \left\{ \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2; \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \right.$; $\text{C}^4\text{H}^{10} = \left\{ \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2; \\ \text{CH}^2; \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \right.$; $\text{C}^5\text{H}^{12} = \left\{ \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2; \\ \text{CH}^2 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \right.$; или во-

обще углеродист. водорода $\text{C}^n\text{H}^{2n+2} = \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ (\text{CH}^2)^{n-2} \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$.

Для углеродистыхъ водородовъ C^2H^6 , C^3H^8 другаго строенія нельзя предположить, между тѣмъ углеродистый водородъ C^4H^{10} можетъ имѣть и другое строеніе чѣмъ то, которое выражается формулой $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ (\text{CH}^2)^{n-2} \end{matrix}$; именно можно предположить въ образованіе углерод. водорода CH^3 .

C^4H^{10} изъ CH^4 чрезъ замѣщеніе $\text{H}^3 - (\text{CH}^3)^3$. т. е. $\text{CH} \left\{ \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3; \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \right.$ такой

углеродистый водородъ долженъ быть изомеренъ съ водородистымъ бутиломъ, такъ какъ его строеніе должно необходимо отразиться и на его свойствахъ. Углеродистый водородъ, имѣющій такое строеніе, полученъ Бутлеровымъ, при дѣйствіи цинка и воды на $\text{Cl}(\text{CH}_3)^3$ (іодистый псейдобутиль), и названъ триметилформеномъ, который отъ изомернаго съ нимъ— $\left. \begin{array}{l} \text{CH}^2\text{CH}^3 \\ \text{CH}^2\text{CH}^3 \end{array} \right\}$ отличается между прочимъ тѣмъ, что гораздо труднѣе сгущается въ жидкость.

Идя послѣдовательно, мы найдемъ, что по мѣрѣ усложненія углеродистаго водорода увеличивается и число возможныхъ изомеровъ, и далѣе, тогда, какъ изомерія самыхъ углеродистыхъ водородовъ возможна только для углеродистаго водорода, содержащаго не менѣе C^4 , изомерія въ моногаллоидныхъ производныхъ возможна уже начиная съ углеродистаго водорода C^3H^8 ; такъ возможны два случая

$\text{CH}^3 \quad \text{CH}^2\text{I}$
 $\text{CHG} \text{ и } \text{CH}^2$; и дѣйствительно извѣстны такіе изомеры. Напр. существующихъ $\text{CH}^3 \quad \text{CH}^3$

ютъ два изомерныхъ соединенія: $\left. \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CHI} \\ \text{CH}^3 \end{array} \right\}$ (получающійся при дѣйствіи іодистоводородной

кислоты на глицеринъ) и $\left. \begin{array}{l} \text{CH}^2\text{I} \\ \text{CH}^2 \\ \text{CH}^3 \end{array} \right\}$ (изъ пропиловаго спирта).

Далѣе возможно 4 изомера для соединенія $\text{C}^4\text{H}^9\text{I}$. Насколько подобные изомеры различаются между собою, можно видѣть изъ слѣдующаго сравненія свойствъ двухъ соединеній состава $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{I}$.

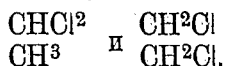
$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{I}$, получающійся аналогично іодистому метилу изъ амиловаго спирта, представляетъ жидкость, кипящую при 146° , перегоняющуюся безъ разложенія. Влажная окись серебра при обыкновенной температурѣ не дѣйствуетъ на него, и разлагаетъ только при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ при 100° .

$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{I}$, получающійся изъ углеродистаго водорода C^5H^{10} , при дѣйствіи іодистоводородной кислоты, представляетъ жидкость, которая кипитъ около 130° , частію выдѣляя іодистоводородную кислоту, и которая мгновенно разлагается съ окисью серебра при обыкновенной температурѣ. Реакція идетъ даже при 0° .

Изъ изомерныхъ $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{I}$ могутъ быть получены и изомерные сложные аммиаки и другія изомерныя производныя.

Что касается до получения изомерныхъ моногаллоидныхъ продуктовъ замѣщеній, то замѣтимъ, что при дѣйствіи іодистоводородной кислоты на эритроитъ и маннитъ, образующіяся C^4H^9I и $C^6H^{13}I$ изомерны съ тѣми соединеніями, которыя получаются изъ бутиловаго и гексиловаго спиртовъ. Также изомерны съ послѣдними продукты присоединенія HI къ углеводородамъ C^4H^8 и C^6H^{12} и т. п.

Замѣтимъ теперь, что если въ углеродистомъ водородѣ C^nH^{2n+2} два водорода замѣщены галлоидомъ, то возможны изомеры даже и для углеродистаго водорода съ C^2 ,



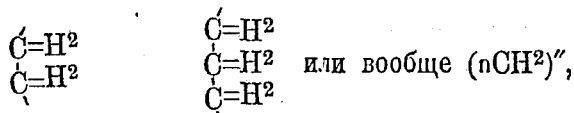
(Болѣе подробное разсмотрѣніе различныхъ случаевъ изомеріи см. Бултеровъ »Введеніе и т. д.«).

2. Этиленъ и углеродистые водороды C^nH^{2n} .

Разсмотрѣнные нами углеродистые водороды, какъ происходящіе, чрезъ замѣщеніе, изъ предѣльнаго водородистаго соединенія CH^4 , — предѣльны. Теперь мы переходимъ къ углеводородамъ непредѣльнымъ.

Единственно возможное непредѣльное соединеніе для одного пая угля будетъ CH^2 , которое должно было-бы получиться чрезъ отнятіе 2H отъ CH^4 . Къ числу способовъ отнятія водорода отъ частицы органическихъ соединеній относится предварительное замѣщеніе его водорода галлоидомъ и за тѣмъ отнятіе послѣдняго при помощи металла. Такъ можно было-бы полагать, что дѣйствуя въ запальной трубкѣ мѣдью и водой на CH^2I^2 , удастся получить CH^2 . Въ дѣйствительности же при этомъ, какъ и при другихъ случаяхъ, при которыхъ можно было надѣяться выдѣлять CH^2 , получаютъ различные углеводороды C^nH^{2n} и преимущественно C^2H^4 , т. е. при этомъ усложняется частица CH^2 , и получаютъ, вмѣсто неизвѣстнаго метилена, его полимеры $n(CH^2)$, $2(CH^2)$ и т. д.

Почти всѣ извѣстные углеводороды C^nH^{2n} мы можемъ разсматривать какъ полимеры неизвѣстнаго метилена, и выражать строеніе ихъ:



которое показываетъ, что каждый углеродистый водородъ C^nH^{2n} способенъ еще фиксировать два эквивалента водорода, и что водородъ симметрично удерживается углеродомъ. Такихъ производныхъ, которыя можно было бы разсматривать образовавшимися изъ неизвѣстнаго метилена, чрезъ замѣщеніе подобно тому, какъ водородистый этиль образуется изъ болотнаго газа,—неизвѣстно; такъ напр. неизвѣстно:



Извѣстные углеродистые водороды общей формулы C^nH^{2n} приведены въ слѣдующей таблицѣ:

C^2H^4	—	этиленъ			
C^3H^6	—	пропиленъ	<i>амиленъ</i>		
C^4H^8	—	бутиленъ	кипитъ при	—	30°
C^5H^{10}	—	амиленъ	»	»	$— 35^\circ$
C^6H^{12}	—	капроленъ	»	»	$— 70^\circ$
C^7H^{14}	—	энантиленъ	»	»	$— 95^\circ$
C^8H^{16}	—	каприленъ	»	»	$— 120^\circ$
C^9H^{18}	—	элаэнъ	»	»	$— 140^\circ$
$C^{10}H^{20}$	—	діамиленъ	»	»	$— 160^\circ$
.....					
$C^{16}H^{32}$	—	эталенъ	»	»	$— 275^\circ$
.....					
$C^{27}H^{54}$	—	цериленъ	»	»	$— 375^\circ$ плавится при 58°
.....					
$C^{30}H^{60}$	—	меленъ	—	—	» » 62°
?	—	парафинъ	—	—	» » $33—63$.
?	—	оцокеритъ, фиктелитъ и т. п.			

Всѣ-ли приведенные здѣсь углеродистые водороды имѣютъ строеніе (nCH^2) , съ достовѣрностью сказать нельзя. Такъ какъ они полимерны между собой, то и имѣютъ одинъ и тотъ же процентный составъ.

Углеродистые водороды C^nH^{2n} отличаются отъ предѣльныхъ C^nH^{2n+2} только на два атомъ водорода, при томъ же содержаніи углерода, и могутъ быть получены изъ послѣднихъ чрезъ отнятіе водорода. Именно, моногаллоидные продукты замѣщенія предѣльныхъ углеродистыхъ водородовъ (напр. $C^nH^{2n+1}Cl$), при сильномъ нагрѣваніи, распа-

даются на галлюидоводородныя кислоты (напр. HCl) и на углеводороды C^nH^{2n} . Такъ:



Кромѣ того эти углеродистые водороды образуются и во многих другихъ случаяхъ. Такъ самый общій способъ ихъ полученія: разложеніе одноатомныхъ спиртовъ общей формулы $C^nH^{2n+2}O$; именно чрезъ отнятіе отъ послѣднихъ элементовъ воды, на которые они и отличаются отъ углеводородовъ C^nH^{2n} .



Это разложеніе спиртовъ происходитъ подъ вліяніемъ веществъ, способныхъ отнимать воду, такъ напр. сѣрной, фосфорной, борной кислоты, хлористаго цинка и т. д.

О другихъ случаяхъ образованія углеводородовъ C^nH^{2n} будетъ замѣчено ниже.

Выше уже замѣчено, что каждый углеродистый водородъ C^nH^{2n} способенъ фиксировать два эквивалента водорода, такъ напр. Vg^2, Cl^2 и т. д. Непосредственное же соединеніе съ H^2 извѣстно только для C^2H^4 , и потому переходъ отъ углеводородовъ C^nH^{2n} къ C^nH^{2n+2} можеть быть совершенъ только чрезъ посредство галлюидныхъ соединеній C^nH^{2n} (напр. $C^nH^{2n}Vg^2$), чрезъ замѣщеніе въ послѣднихъ галлюида водородомъ въ моментъ его отдѣленія (именно при нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ съ іодистымъ калиемъ, мѣдью и водой).

Изъ углеводородовъ C^nH^{2n} наиболѣе изслѣдованъ этиленъ— C^2H^4 .

Этотъ углеродистый водородъ былъ открытъ въ 1795 году четырьмя голландскими химиками (Deiman, Paets van Trostwyk, Bondl и Lauwerenburgh), при перегонкѣ спирта и эфира съ концентрированной сѣрной кислотой. Кромѣ того этиленъ образуется и при многихъ другихъ реакціяхъ. Такъ напр. при сухой перегонкѣ различныхъ веществъ: жировъ, смоль, каменнаго угля, муравьино-и уксуснокислыхъ солей 1) и т. д. Поэтому-то онъ и находится въ свѣтильномъ газѣ.

1) Такъ напр. при разложеніи уксуснокислой извести, кромѣ главнаго продукта реакціи CH^4 , получается нѣкоторое количество C^2H^4 и другихъ углеводородовъ $C^{2n}H^{2n}$; потому-то для полученія чистаго болотнаго газа и нужно его пропускать черезъ Vg , который поглощаетъ C^2H^4 и др. C^nH^{2n} .

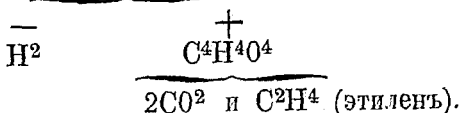
Въ теоретическомъ отношеніи интересны его случаи образованія:

1) Изъ іодистаго метилена CH_2I_2 (см. стр. 32).

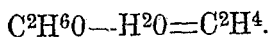
2) При электролизѣ янтарнокислыхъ солей, гесп. янтарной кислоты.

Такъ какъ янтарная кислота двусосновная к., то при электролизѣ ея, на отрицательномъ полюсѣ является H_2 , а на положительномъ осталъная группа элементовъ распадается такъ, что весь кислородъ выдѣляется въ видѣ угольной кислоты:

янтарная к. $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^4$



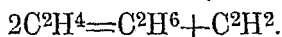
Обыкновенный же лабораторный способъ приготовленія этилена заключается въ дѣйстви сѣрной или борной кислоты на спиртъ, при чемъ отъ послѣдняго отнимаются элементы воды.



Для этого въ колбѣ съ газоотводной трубкой нагрѣваютъ смѣсь 4 ч. сѣрной кислоты и 1 ч. спирта съ пескомъ (послѣдній берется для предотвращенія вспѣниванія). Такъ какъ при этой реакціи, какъ побочные продукты, образуются еще сѣрнистая и угольная кислоты и кромѣ того уносятся пары спирта и эфира, то отдѣляющійся газъ для очищенія и пропускаютъ чрезъ растворъ ѣдкаго кали и за тѣмъ чрезъ сѣрную кислоту.

Этиленъ при обыкновенной температурѣ—газъ, но подѣ сильнымъ давленіемъ и при охлажденіи до -110^0 превращается въ жидкость. Горитъ яркосвѣтящимъ пламенемъ. Въ смѣси съ воздухомъ или кислородомъ взрываетъ при зажиганіи. Смѣсь его съ двойнымъ объемомъ хлора при зажиганіи сгораетъ темнокраснымъ пламенемъ, съ выдѣленіемъ угля и образованіемъ соляной кислоты.

При нагрѣваніи до краснакалильнаго жара, онъ разлагается, между другими продуктами, на C^2H^6 и C^2H^2 (см. далѣе)



При нагрѣваніи съ водородомъ, онъ частію соединяется и образуетъ C^2H^6 ; но замѣчательно, что въ смѣси C^2H^4 , C^2H^6 и H_2 существуетъ нѣкоторый предѣлъ равновѣсія.

Этиленъ соединяется съ хлоромъ и бромомъ; съ первымъ подѣ влияніемъ свѣта, съ послѣднимъ же непосредственно. Этиленъ быстро поглощается дымящейся сѣрной кислотой, при чемъ образуется такъ

наз. пзетіоновая кислота, объ которой мы будемъ говорить ниже. Обыкновенная же сѣрная кислота поглощаетъ этиленъ только при долгомъ взбалтываніи; при разбавленіи за тѣмъ кислоты водой и при перегонкѣ переходитъ спиртъ; слѣдовательно тутъ, обратно тому, какъ при полученіи этилена, къ послѣднему фиксируются элементы воды. Къ этилену присоединяется также перекись водорода $(HO)(HO)'$, хлорноватистая кислота $Cl'(HO)'$, хлорокись углерода $(COCl)Cl'$ и т. д. О продуктахъ этихъ реакцій мы будемъ говорить впоследствии, а теперь займемся галлоидными соединеніями этилена.

Галлоидныя соединенія этилена вступаютъ въ двойныя разложенія, напр. съ серебряными солями, при чемъ обмѣниваютъ галлоидъ; при дѣйствіи мѣди и воды теряютъ галлоидъ, и снова превращаются въ этиленъ.

Соединеніе этилена съ хлоромъ имѣетъ составъ $C^2H^4Cl^2$ и называется хлористымъ этиленомъ или жидкостью голландскихъ химиковъ. Для приготовленія ея проводятъ хлоръ и этиленъ въ баллонъ, выставленный на прямой солнечный свѣтъ, или же пропускаютъ этиленъ въ пятихлористую сурьму, или въ находящуюся въ тубулатной ретортѣ смѣсь для отдѣленія хлора (2 ч. перекиси марганца, 3 ч. поваренной соли, 4 воды и 5 сѣрной кислоты).

Хлористый этиленъ представляетъ жидкость, кипящую при 85° , съ запахомъ, напоминающимъ хлороформъ. Онъ изомеренъ, а не тождественъ, съ хлористымъ хлороэтиломъ, т. е. съ продуктомъ замѣщенія двухъ аевъ водорода, водородистаго этила, хлоромъ; послѣдній кипитъ при 64° . Строеніе этихъ двухъ изомеровъ можетъ быть выражено слѣдующими формулами:



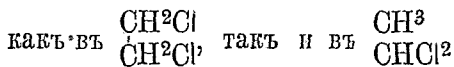
хлористый этиленъ



хлористый хлороэтилъ.

Весьма интересно отношеніе хлористаго этилена къ спиртовому раствору ѣдкаго кали. При этой реакціи отнимаются элементы HCl и образуется C^2H^3Cl , хлороэтиленъ, продуктъ замѣщенія одного аая водорода этилена хлоромъ. Хлороэтиленъ, газъ при обыкновенной температурѣ, соединяясь въ свою очередь съ Cl^2 , образуетъ жидкость $C^2H^3.Cl.Cl^2$, кипящую при 115° , и опять таки изомерную съ хлористымъ двухлороэтиломъ $C^2H^3Cl^3$, который кипитъ при 75° . Подвергая $C^2H^3Cl.Cl^2$ снова дѣйствію спиртоваго раствора ѣдкаго кали, мы получимъ $C^2H^2Cl^2$,

двухлороэтиленъ, соединеніе котораго съ Cl^2 — $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$. Cl^2 (кип. при 137°) изомерно съ $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^4$ (кип. при 102°), и при дѣйствиі спиртоваго раствора ѣдкаго кали образуетъ C^2HCl^3 , тоже способное соединяться съ Cl^2 (C^2HCl^3 . Cl^2 кип. при 154° и изомерно съ C^2HCl^5 кип. при 146°) и затѣмъ выдѣляютъ элементы HCl при дѣйствиі ѣдкаго кали, и образовать C^2Cl^4 , четырехлороэтиленъ, окончательный продуктъ замѣщенія водорода этилена хлоромъ, представляющій безцвѣтную жидкость, кипящую при 122° , которая при пропусканіи паровъ ея чрезъ накаливающую трубку превращается въ кристаллическое вещество состава C^6Cl^6 . Четырехлороэтиленъ C^2Cl^4 прямо соединяется съ хлоромъ и образуетъ C^2Cl^6 тождественное съ тѣмъ, которое получается изъ C^2H^6 чрезъ замѣщеніе водорода Cl . Дѣйствительно окончательный продуктъ замѣщенія,



будетъ имѣть одно и тоже строеніе:



C^2Cl^6 при сплавленіи съ сѣрой обратно превращается въ C^2Cl^4 . Подобно тому, какъ мы видѣли (стр. 30), что C^2Cl^6 при дѣйствиі ѣдкаго кали образуетъ щавелевую кислоту, и C^2Cl^4 , при дѣйствиі тоже реактива, разлагается съ образованіемъ щавелевой кислоты.

И такъ, попеременное дѣйствиі спиртоваго раствора ѣдкаго кали и хлора на хлористый этиленъ даетъ намъ возможность получить, какъ продукты замѣщенія этилена, такъ и продукты замѣщенія хлористаго этилена.

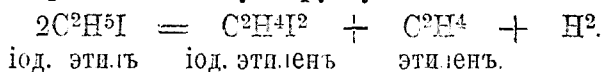
Аналогичный хлористому этилену, бромистый этиленъ получается при непосредственномъ дѣйствиі Br на C^2H^4 . Прибавляя бромъ, по каплямъ, въ баллонъ наполненный этиленомъ, замѣчаютъ обезцвѣчиваніе перваго и образованіе бѣлой маслянистой жидкости, болѣе тяжелой чѣмъ вода, которая и есть $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$. Бромистый этиленъ кипитъ при 129° , и при 0° затвердѣваетъ въ кристаллическую массу. Бромистый этиленъ еще легче, нежели $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$, подвергается реакціямъ замѣщенія, обмѣнивая бромъ. Дѣйствиі на него спиртоваго раствора ѣдкаго кали подобно дѣйствиію этого реактива на $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$; при этомъ выдѣляются элементы HBr и образуется $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}$ —бромоетиленъ. Чрезъ попеременное дѣйствиі брома и спиртоваго раствора ѣдкаго кали, получается цѣлый рядъ продуктовъ замѣщенія водорода въ $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$ и

C^2H^4 , бромомъ. Продукты замѣщенія $C^2H^4.Br^2$ получаются и при непосредственномъ дѣйствіи брома на это соединеніе.

Бромистый этиленъ изомеренъ съ бромистымъ бромэтиломъ ($C^2H^4.Br^2$) (кипящ. при 111^0). Бромистый же бромэтиленъ $C^2H^3.Br.Br^2$ тождественъ съ бромистымъ дубромэтиломъ $C^2H^3.Br^3$. Всѣ дальнѣйшіе продукты замѣщенія $C^2H^4.Br^2$ также тождественны съ продуктами замѣщенія $C^2H^5.Br$.

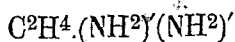
Изъ продуктовъ замѣщенія бромомъ водорода этилена замѣтимъ α) $C^2H^2.Br^2$, представляющій жидкость весьма легко переходящую, при вѣкоторыхъ обстоятельствахъ, въ твердое водонзмѣненіе; β) C^2Br^4 , представляющій окончательный продуктъ замѣщенія водорода этилена. Это—кристаллическое вещество, плавящееся при 50^0 , и при нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ съ бромомъ превращающееся въ C^2Br^6 —большіе прозрачныя кристаллы, разлагающіеся при $200—210^0$ на Br^2 и C^2Br^4 .

Соединеніе этилена съ іодомъ получается при дѣйствіи этилена на нагрѣтый (до $50—60^0$) іодъ, а также при пропусканіи паровъ іодистаго этила чрезъ накаленную трубку:

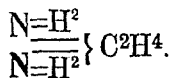


Іодистый этиленъ кристаллизуется въ безцвѣтныхъ иглахъ, плавящихся при 75^0 , и еще легче подвергается реакціямъ замѣщенія, чѣмъ хлористый и бромистый этиленъ.

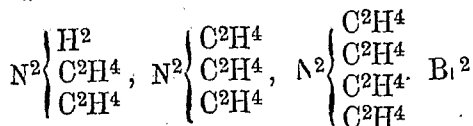
Легкость, съ которою вообще галлоидныя соединенія этилена подвергаются реакціи замѣщенія, обмѣниваютъ свой галлоидъ, и позволяетъ химикамъ получать при ихъ посредствѣ весьма многія соединенія. Для примѣра укажемъ напр., что при дѣйствіи бромистаго этилена на амміакъ, два пая Br обмѣниваются на двѣ группы NH^2 , и образуется



такъ наз. *этилендіаминъ*. $C^2H^5(NH^2)'$ мы разсматривали какъ NH^3 , въ которомъ H замѣщенъ C^2H^5 ; подобнымъ образомъ этилендіаминъ мы можемъ разсматривать какъ двѣ частицы амміака, въ которыхъ два пая водорода замѣщены C^2H^4 .



Этилендіаминъ вообще аналогиченъ съ этиламиномъ, и при дальнѣйшемъ дѣйствіи бромистаго этила образуетъ соединенія,



аналогичныя съ $N \begin{cases} H \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{cases}$, $N \begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{cases}$, $N \begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{cases}$ Br и т. д. (см. стр. 26).

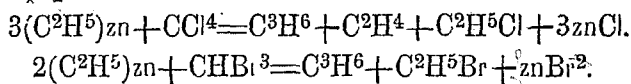
Изъ соединеній этилена интересно еще его соединеніе съ азотноватою кислотою; группа NO^2 одноатомна, такъ какъ замѣщаетъ одинъ атомъ водорода въ органическихъ соединеніяхъ, и потому съ одной частицей этилена соединяются двѣ группы $NO^2-C^2H^4(NO^2)^2$. Соединеніе это, въ видѣ кристалловъ плавящихся при $37,5^0$, получается при пропусканіи этилена въ сухой эфиръ, къ которому прибавляютъ по каплямъ жидкую азотноватую кислоту. Къ сожалѣнію реакціи этого соединенія не изучены.

Обратимся теперь къ другимъ углеродистымъ водородамъ полимернаго ряда C^nH^{2n} .

Пропиленъ C^3H^6 , кромѣ того, что находится въ числѣ продуктовъ сухой перегонки различныхъ органическихъ веществъ, образуется при пропусканіи чрезъ до-красна накалившую трубку паровъ амиловаго спирта и валерьяновой кислоты, получается также при многихъ реакціяхъ:

а) При дѣйствіи ртути и соляной кислоты на такъ наз. іодистый алиль C^3H^5I .

б) При дѣйствіи цинкэтила $(C^2H^5)^2Zn$ на четыреххлороболотный газъ и бромформъ



Пропиленъ при обыкновенной температурѣ—газъ, но при сильномъ давленіи сгущается въ жидкость. Подобно этилену, онъ даетъ соединенія съ Cl, Br, I и т. д. Ивѣстенъ также дѣлкій рядъ продуктовъ замѣщенія его водорода галлоидами. По эмпирической формулѣ его іодопродуктомъ замѣщенія является іодистый алиль 1), который, какъ мы видѣли, образуетъ пропиленъ при дѣйствіи ртути и соляной кислоты.

1) На томъ основаніи однако, что такъ наз. хлористый алиль изо-

Іодистый алиль, вмѣстѣ съ пропиленомъ, получается при дѣйствиі іодистаго фосфора на глицеринъ. Для приготовленія его, смѣшиваютъ въ ретортѣ равныя вѣсовыя количества глицерина и іодистаго фосфора (полученнаго при раствореніи 1 ч. фосфора и 8 ч. іода въ сѣрнистомъ углеродѣ и при отгонкѣ послѣдняго). При этомъ обыкновенно тотчасъ же происходитъ довольно сильная реакція; лучше всего за-разъ смѣшивать небольшія количества (50 гр. глицерина) и собирать то, что переходитъ само собою, безъ нагрѣванія. Дистилатъ промываютъ водой, высушиваютъ хлористымъ кальціемъ и перегоняютъ (кип. при 101°). Обыкновенно получаютъ около 55% глицерина въ видѣ іодистаго алила.

Іодистый алиль представляетъ жидкость съ особеннымъ луковичнымъ запахомъ, скоро бурлящую, подобно іодистому этилу, вслѣдствіе выдѣленія іода. При дѣйствиі на него желѣза нѣсколько понижается его температура кипѣнія, и онъ становится менѣе измѣняющимся подъ вліяніемъ свѣта.

Для іодистаго алила характерно кристаллическое соединеніе, образуемое имъ при взбалтываніи съ ртутью (Зипинъ). Іодистый алиль прямо соединяется съ водородомъ и образуетъ C^3H^7I .

Слѣдующій за пропиленомъ—*бутиленъ* образуется вмѣстѣ съ другими при сухой перегонкѣ, изъ бутловаго спирта чрезъ отнятіе элементовъ H^2O и т. п. Онъ получается также, вмѣстѣ съ водородистымъ бутиломъ, при дѣйствиі окиси серебра на такъ наз. іодистоводородный бутилень—соединеніе, образующееся при реакціи іодистоводородной кислоты съ эритритомъ (см. стр. 32).

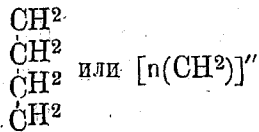
Бутиленъ кип. при $+3^{\circ}$, и окруженный смѣсью твердой угольной кислоты и эфира, подъ колоколомъ воздушнаго насоса, можетъ быть превращенъ въ твердое состояніе.

Извѣстенъ и изомеръ бутилена. Это псеидобутиленъ, полученный Бутлеровымъ при дѣйствиі спиртоваго раствора ѣдкаго кали на іодистый псеидобутиль. Псеидобутиленъ отличается отъ бутилена уже тѣмъ, что

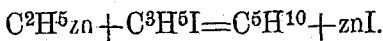
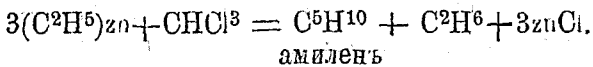
мерень съ хлоропропиленомъ (C^3H^5Cl), можно предполагать, что и іодистый алиль только изомерень съ іодопропиленомъ. Дѣйствительно строеніе іодопропилена должно быть: $\left. \begin{array}{l} (CH^2)^2 \\ CHI \end{array} \right\}$ тогда какъ для іодистаго алила вѣроятнѣе строеніе: $\begin{array}{l} CH^2 \\ CH \\ CH^2.I \end{array}$

имѣть гораздо низшую температуру кипѣнія (кип. отъ—7° до—8°).
Строеніе псејдобутилена выражается:

$\begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_2)^2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$; тогда какъ вѣроятное строеніе бутилена:



Амиленъ получается по общему способу образованія углеродистыхъ водородовъ C^nH^{2n} , т. е. чрезъ отнятіе элементовъ воды отъ соотвѣтствующаго ему амиловаго спирта при посредствѣ веществъ, способныхъ отнимать воду, какъ напр. сѣрной, фосфорной, борной кислотъ, хлористаго цинка и т. п. Надо замѣтить однако, что при реакціи хлористаго цинка съ амиловымъ спиртомъ, кромѣ амилена ($\text{C}^5\text{H}^{10} - \text{H}_2\text{O} = \text{C}^5\text{H}^{10}$), получаютъ и другіе углеродистые водороды C^nH^{2n} , начиная съ C^6H^{12} до $\text{C}^{10}\text{H}^{20}$ включительно. Изъ другихъ реакцій, при которыхъ образуется амиленъ, интересны: дѣйствіе цинкэтила на хлороформъ и на іодистый алилъ



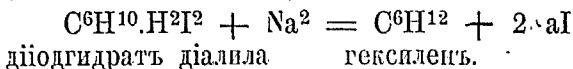
Амиленъ представляетъ безцвѣтную жидкость, кип. при 35°, весьма легко соединяющуюся съ хлоромъ, бромомъ, іодомъ. Амиленъ предложено было употреблять какъ анестезирующее средство, вмѣсто хлороформа.

Амиленъ характеризуется легкостью, съ какою онъ, при извѣстныхъ условіяхъ, напр. при дѣйствіи H_2SO_4 , образуетъ полимеры: діамиленъ, триамиленъ и т. д. Для амилена извѣстно соединеніе съ азотнатою кислотой $\text{C}^5\text{H}^{10}(\text{NO}_2)_2$, получающееся при пропусканіи азотнатою кислоты въ охлажденный амиленъ: кристаллическое соединеніе, разлагающееся при 95°.

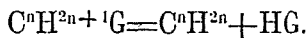
На томъ основаніи, что этиленъ, фиксируя элементы воды, превращается въ спиртъ, можно было-бы предполагать, что и другіе углеводороды C^nH^{2n} , какъ получающіеся чрезъ отнятіе H_2O отъ спиртовъ, будутъ образовывать послѣдніе при фиксированіи элементовъ воды. Но въ дѣйствительности, уже начиная съ C^3H^6 , углеродистые водороды C^nH^{2n} , при фиксированіи элементовъ воды образуютъ только изомеры тѣхъ спиртовъ, изъ которыхъ сами получаютъ. Такъ напр. при присоединеніи

воды къ амилену получается такъ наз. гидратъ амилена, изомеръ амило-ваго спирта. C^6H^{11} , образующійся чрезъ присоединеніе H къ C^6H^{10} , изомеренъ съ тѣмъ C^6H^{11} , который получается изъ амиловаго спирта, и потому, для отлчія отъ послѣдняго, наз. іодгидратомъ амилена и т. д.

Изъ интересныхъ реакцій образованія другихъ углеводовъ ряда C^nH^{2n} упомянемъ, что *гексилень* или *капроилень* образуется изъ іодгидрата гексилена (получающагося при дѣйствіи H на маниль), подобно тому какъ бутилень образуется изъ іодгидрата бутилена (см. стр. 40) и при дѣйствіи натрія на дііодгидратъ діалила (см. далѣе), который изомеренъ съ іодистымъ гексиленомъ:



Эталень, церилень и мелень получаютъ при перегонкѣ: первый—спермацета, второй—китайскаго, и послѣдній—ичелинаго воска, которые суть эфиры соотвѣтствующихъ этимъ углеводородамъ спиртовъ $C^nH^{2n+2}O$. При этомъ, кромѣ углеродистыхъ водородовъ, получаютъ еще кислоты. Такъ, при перегонкѣ спермацета, получается эталень и пальмитиновая кислота и т. п. Распаденіе этихъ эфировъ на углеродистый водородъ и кислоту вполнѣ аналогично распаденію моногаллоидныхъ продуктовъ замѣщенія углеродистыхъ водородовъ C^nH^{2n+2} :



Реакціи этихъ углеродистыхъ водородовъ весьма мало изучены. Не безинтересно провѣрить, на сколько справедливы указанія, что соединеніе эталена съ хлористоводородной и бромистоводородной кислотой тождественны съ $C^{16}H^{33}Cl$ и $C^{16}H^{33}Br$ и т. д.

Наконецъ замѣтимъ, что въ числѣ продуктовъ сухой перегонки дерева, каменнаго угля, торфа, нѣкоторыхъ сланцевъ и т. д. находится вещество, употребляемое для дѣланія свѣчей и т. п. и называемое *парафиномъ*; составъ его $n(CH_2)$. По всей вѣроятности парафинъ представляетъ смѣсь нѣсколькихъ твердыхъ углеводовъ ряда C^nH^{2n} . Изученіе же его весьма затрудняется отсутствіемъ хорошо опредѣленныхъ его соединеній. При дѣйствіи хлора на расплавленный парафинъ, водородъ его замѣщается хлоромъ. Азотная кислота разрушаетъ его и продуктами являются: масляная, валерьяновая и яптарная кислоты.

Принимаясь за изученіе углеводородовъ C^nH^{2n} , мы выразили ихъ строеніе: $n(CH^2)$, или другими словами, мы предположили, что всѣ они образовались чрезъ конденсацію CH^2 . Всѣ-ли однако разсмотрѣнные нами углеводороды дѣйствительно имѣютъ такое строеніе, съ достовѣрностью сказать нельзя, также какъ и утверждать, что углеводороды одинаковаго состава, получаемые при различныхъ реакціяхъ (пропиленъ, амиленъ и т. д.) тождественны между собою. Открытіе Бутлеровымъ псейдобутилена, который можно разсматривать какъ диметиленъ— $C(CH^2)^2$ указываетъ на возможность образованія углеводородовъ C^nH^{2n} иначе, чѣмъ чрезъ конденсацію CH^2 .

Ацетиленъ и углеродистые водороды C^nH^{2n-2} .

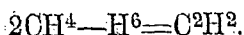
Какъ мы уже замѣтили, для одного атома С единственное возможное непредѣльное водородистое соединеніе CH^2 . Для двухъ же атомовъ С, кромѣ непредѣльнаго соединенія C^2H^4 , возможно еще C^2H^2 ; это и есть углеродистый водородъ наз. *ацетиленомъ*. Газъ этотъ былъ уже наблюдаемъ Деви при обработываніи водою той черной массы, которая получается при приготовленіи калия изъ прокаленного виннаго камня. За тѣмъ газъ этотъ былъ найденъ въ свѣтильномъ газѣ. Болѣе подробнымъ изслѣдованіемъ его мы обязаны Бертело, который показалъ, что пары весьма многихъ веществъ—спирта, эфира, альдегида, хлористаго метила и т. д.—при пропусканіи чрезъ накаленную трубку, образуютъ ацетиленъ. Далѣе хлороформъ, при пропусканіи его паровъ чрезъ накаленную трубку съ мѣдными стружками, образуетъ ацетиленъ; при этомъ хлоръ соединяется съ мѣдью:



Тотъ же ученый показалъ, что ацетиленъ является постояннымъ продуктомъ, вмѣстѣ съ окисью углерода, при несовершенномъ стараніи органическихъ веществъ.

Интересно также образованіе ацетилена при дѣйствіи индукціонныхъ искръ на болотный газъ. Такъ, пропуская болотный газъ въ двугорлый баллонъ, въ которомъ между двумя платиновыми проволоками перескакиваютъ индукціонныя искры, тотчасъ замѣчаютъ образованіе

ацетилену по появленію краснаго осадка въ амміачномъ растворѣ полухлористой мѣди, чрезъ который проходитъ газъ, выходя изъ баллона. Этотъ красный осадокъ, образованіе котораго весьма характерно, есть особенное мѣдное соединеніе ацетилена, объ которомъ будетъ сказано ниже; образованіе ацетилена изъ болотнаго газа выражается уравненіемъ:

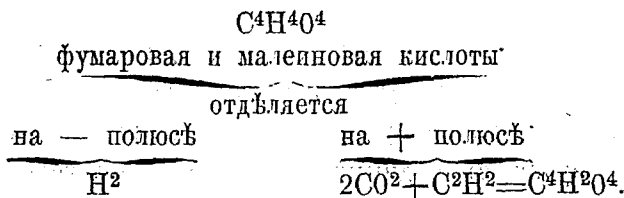


Бертело удалось также получить этотъ газъ и при непосредственномъ соединеніи углерода съ водородомъ. Накаливая угольные полюсы электрическимъ токомъ (батарея состояла изъ 40—50 бунзеновскихъ элементовъ) въ атмосферѣ водорода, онъ получалъ около 10 куб. центим. ацетилена въ минуту. Взятый для опыта уголь былъ самымъ тщательнымъ образомъ очищенъ, прокаленъ сначала на воздухѣ и за тѣмъ въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ въ атмосферѣ сухаго хлора (чтобы не осталось и слѣдовъ водорода).

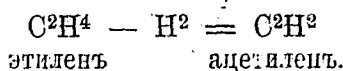
Вёллеръ получилъ также ацетиленъ при разложеніи водою углеродистаго кальція.

Ацетиленъ образуется также по реакціи аналогичной образованію этилена изъ янтарной кислоты, именно при электролизѣ солей двухъ изомерныхъ кислотъ $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$ —фумаровой и малеиновой.

Распаденіе этихъ кислотъ совершенно аналогично распаденію янтарной кислоты:

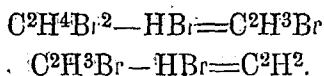


Наконецъ, весьма важный способъ полученія ацетилена—важный въ томъ отношеніи, что служить общимъ способомъ приготовленія углеводородовъ $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$ —указанъ Савичемъ и Мясниловымъ. Къ открытію новаго способа полученія ацетилена эти два ученые пришли слѣдующимъ образомъ. Ацетиленъ отличается отъ этилена только на два атома водорода:

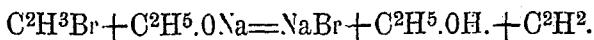


Непосредственно выдѣлять два атома водорода мы не можемъ. Припомнимъ однако дѣйствіе спиртоваго раствора фѣдкаго кали на галлоид-

нныя соединенія этилена, такъ напр. на бромистый этиленъ. При дѣйствіи этого реактива, отнимаются элементы HBr и образуется $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}$, т. е. тѣло типа C^2H^6 ($\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$) мы превращаемъ отнятіемъ двухъ эквивалентовъ водорода въ тѣло типа C^2H^4 ($\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}$). Поэтому и являлось предположеніе: не будетъ-ли и при дѣйствіи на бромэтиленъ ($\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}$) спиртовой растворъ фдкаго кали выдѣлять элементы HBr и образовать ацетиленъ?



Опытъ дѣйствительно и подтвердилъ это предположеніе. Для приготовления ацетилена лучше однако брать, вмѣсто спиртового раствора фдкаго кали, алькоолатъ натрія и нагрѣвать съ монобромэтиленомъ въ запаянныхъ трубкахъ при 100° . Реакція, происходящая при этомъ, слѣдующая:



Понятно также, что можно получить ацетиленъ прямо изъ бромистаго этилена при дѣйствіи избытка алькоолата натрія.

Ацетиленъ при обыкновенной температурѣ—газъ съ особеннымъ неприятнымъ запахомъ. На организмъ однако онъ не дѣйствуетъ вредно. Горитъ съ сильно свѣтящимъ пламенемъ 1).

Весьма характерно его свойство давать красный нерастворимый осадокъ, съ аммиачнымъ растворомъ закиси мѣди (или соответствующихъ ей солей). При помощи этого реактива можетъ быть открыто самое незначительное количество ацетилена.

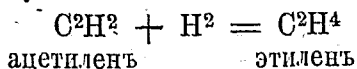
Обыкновенно при добываніи ацетилена первоначально готовятъ его мѣдное соединеніе, и уже за тѣмъ выдѣляютъ ацетиленъ, разлагая какой-нибудь разведенной кислотою, напр. соляной.

Мѣдное производное ацетилена взрываетъ при ударѣ, при прикосновеніи съ Cl , Br , I , а также при нагрѣваніи до 120° 2). При дѣй-

1) По Вертелю, присутствіе ацетилена въ свѣтельномъ газѣ, хотя и незначительное, не остается безъ вліянія на его запахъ и способность давать свѣтящееся пламя.

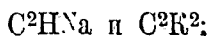
2) Такъ какъ ацетиленъ постоянно находится въ свѣтельномъ газѣ, то можетъ быть образованіе его мѣднаго соединенія и составляетъ причину взрывовъ, происходящихъ при чищеніи внутренней поверхности мѣдныхъ газопроводныхъ трубъ. По опытамъ оказывается, что ацетиленъ поглощается мѣдью, въ особенности въ присутствіи самаго незначительнаго количества амміака. Образующесся при этомъ соеди-

ствіи на него цинка и амміака выдѣляется этиленъ. Последняя реакція въ сущности заключается въ фиксированіи водорода въ моментъ его отдѣленія къ ацетилену:



и слѣдовательно обратна образованію ацетилена изъ $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}$. Подобно мѣдному производному ацетилена, извѣстно его серебряное производное, образующееся при пропусканіи ацетилена въ амміачный растворъ азотнокислаго серебра, въ видѣ сѣраго аморфнаго осадка, взрывающаго при ударѣ, при нагрѣваніи и въ соприкосновеніи съ хлоромъ и газообразной HCl . Водой разлагается оно съ образованіемъ ацетилена. Соединеніе это содержитъ около 88% серебра.

При непосредственномъ дѣйствіи калия и натрія на ацетиленъ могутъ быть получены такіе его производные, гдѣ водородъ замѣщенъ щелочными металлами:



эти же соединенія образуются при дѣйствіи щелочныхъ металловъ на щелочныя углекислыя соли 1); водой они разлагаются съ образованіемъ ацетилена.

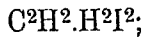
Ацетиленъ, смѣшанный съ хлоромъ, иногда даже при разсѣянномъ свѣтѣ взрываетъ или соединяется съ нимъ, образуя $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$.

При медленномъ пропусканіи ацетилена въ бромъ и при охлажденіи, образуется соединеніе $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^2$ (изомерное съ дубромэтиленомъ); при пропусканіи же ацетилена болѣе быстрою струею, замѣчается нагрѣваніе, и образуется $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^4$ (которое, какъ кажется, тождественно съ бромистымъ дуброэтиленомъ).

неніе представляетъ всѣ свойства мѣднаго соединенія ацетилена, взрываетъ при нагрѣваніи и при ударѣ.

1) Бертелло дѣлаетъ слѣдующую гипотезу образованія чисто минералогическимъ путемъ естественныхъ углеродистыхъ водородовъ: принявъ вмѣстѣ съ Добрэ, что во внутренности земли находятся свободные щелочные металлы, можно предположить, что при дѣйствіи ихъ на постоянно просачивающуюся съвозъ земную кору углекислоту, образуются ацетиленовыя производныя. Последнія могли-бы образовать ацетиленъ; но при дѣйствіи высокой температуры, свободнаго водорода и т. д. получается не ацетиленъ, а продукты его конденсаціи — продукты, происходящіе чрезъ фиксированіе къ нему водорода и продукты реакцій различныхъ другихъ тѣлъ.

Ацетиленъ соединяется также съ іодистоводородной кислотою, и именно съ двумя частицами послѣдней:



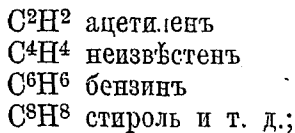
соединеніе это представляетъ жидкость, кипящую при 182° и слѣдовательно изомерно съ іодистымъ этиленомъ (кристалл. вец.).

Изъ продуктовъ замѣщенія ацетилена наиболѣе изслѣдованъ бромоацетиленъ (Ребулемъ, хотя уже ранѣе былъ замѣченъ Савичемъ). Газъ этотъ обладаетъ замѣчательнымъ свойствомъ, подобно фосфористому водороду, загораться въ прикосновеніи съ воздухомъ. Для приготовленія его, бромистый бромэтиленъ обрабатываютъ избыткомъ альколата натрія. (При этомъ первоначально образуется $C^2H^2Br_2 = C^2H^3Br.Br^2 - HBr$, а за тѣмъ $C^2HBr = C^2H^2Br_2 - HBr$).

Бромоацетиленъ сгараетъ съ пурпуровымъ пламенемъ. При давленіи 3-хъ атмосферъ превращается въ жидкость. Прямо соединяется съ бромомъ, образуя $CHBr^5$. Вполнѣ поглощается амміачнымъ растворомъ закиси мѣди, при чемъ разлагается: образуется мѣдное ацетиленовое производное и бромистый аммоній.

Извѣстенъ также, но еще мало изслѣдованъ, іодоацетиленъ C^2HI .

Разсмотрѣнный нами углеродистый водородъ — ацетиленъ C^2H^2 можетъ служить исходнымъ пунктомъ для образованія многихъ другихъ углеродистыхъ водородовъ. При нагрѣваніи его до температуры размягченія стекла, образуются углеродистые водороды: C^6H^6 (бензинъ), C^8H^8 (стироль) и т. д., которые по формулѣ являются полимерами ацетилена. Слѣдовательно изъ ацетилена возможно полученіе чрезъ усложненіе его частицы цѣлаго полимернаго ряда углеводородовъ $n(C^2H^2)$:



аналогично образованію полимернаго ряда углеводородовъ C^nH^{2n} чрезъ усложненіе CH^2 .

Но кромѣ того возможно образованіе углеродистыхъ водородовъ изъ ацетилена и другимъ путемъ; путемъ аналогичнымъ образованію углеродистыхъ водородовъ C^nH^{2n+2} изъ болотнаго газъ, т. е. чрезъ замѣщеніе H ацетилена CH^3 , C^2H^6 и т. д.; образующіеся такъ углеро-

дистые водороды должны выражаться общей формулой C^nH^{2n-2} . Хотя намъ и известенъ цѣлый рядъ углеводородовъ C^nH^{2n-2} , но однако строеніе ихъ остается намъ весьма мало разъясненнымъ. Сушествуютъ кромѣ того многіе изомеры въ ряду этихъ углеродистыхъ водородовъ. Изъ нихъ наиболѣе изслѣдованы тѣ, которые получаютъ изъ углеродистыхъ водородовъ C^nH^{2n} по реакціи, показанной Савичемъ и Мясниковымъ для полученія ацетиленъ изъ этилена. Они по своимъ химическимъ отношеніямъ представляютъ большую аналогію съ ацетиленомъ.

Изъ углеродистыхъ водородовъ C^nH^{2n-2} , мы нѣсколько остановимся еще на C^3H^4 —алиленѣ, объ другихъ же ограничимся упоминаніемъ. *Алиленъ* образуется изъ пропилена, подобно тому какъ ацетиленъ изъ этилена. Именно его получили (Савичъ и Морьковниковъ), дѣйствуя алькоолатомъ натрія на бромпропиленъ 1). Алиленъ представляетъ газъ, сходный по запаху съ ацетиленомъ; даетъ также нерастворимыя соединенія съ мѣдью и серебромъ; мѣдное производное его—аморфный осадокъ зеленовато-желтаго цвѣта.

Алиленъ съ бромомъ образуетъ $C^3H^4Br^4$, съ іодомъ— $C^3H^4I^2$, съ іодистоводородной кислотой— $C^3H^4.HI^2$; послѣднее соединеніе при дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго кали выдѣляетъ элементы HI, и образуетъ $C^3H^4.HI$ (изомеръ іодистаго алила).

Изъ продуктовъ замѣщенія алилена—іодалиленъ C^3H^3I получается при дѣйствіи эфирнаго раствора іода на серебряное соединеніе алилена.

Для алилена, кромѣ способа его полученія по общей реакціи $C^nH^{2n-1} Br - HBr = C^nH^{2n-2}$, существуетъ еще другой способъ. Именно, алиленъ образуется при дѣйствіи металлическаго натрія на соединеніе $C^3H^4Cl^4$, происходящее при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на двухлороацетонъ.

По общей реакціи получены еще слѣдующіе углеродистые водороды: C^4H^6 *кротониленъ*, C^5H^8 *валериленъ*, C^6H^{10} , *гексоиленъ* и $C^{10}H^{18}$ *рутилленъ*.

1) Можетъ быть, удобнѣе способъ приготовленія алилена изъ соединенія C^3H^5Cl (получающагося вмѣстѣ съ $C^3H^6Cl^2$ при дѣйствіи PCl^5 на ацетонъ и при дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго кали на $C^3H^6Cl^2$) при дѣйствіи алькоолата натрія. Этотъ случай образованія алилена интересенъ потому, что тутъ изъ соединенія заключающаго C^2 (уксусной к., изъ которой получается ацетонъ) происходитъ соединеніе, заключающее C^3 .

Кротонилень представляет жидкость, кип. при 18° и соединяющуюся съ Br^2 и Br^4 . (Можетъ быть съ нимъ тождественъ *каутшенъ* (кип. при 14°), полученный при перегонкѣ каучука).

Валерилень кип. при 44° ; не реагируетъ съ амміачнымъ растворомъ мѣди, соединяется съ Br^2 и Br^4 . Извѣстенъ также бромовалерилень— $\text{C}^6\text{H}^7\text{Br}$.

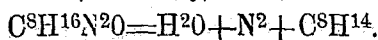
Такой же составъ какъ валерилень имѣетъ *изопренъ* (кип. при $37-38^{\circ}$), получающійся при сухой перегонкѣ каучука.

Гексоилень кип. при $80-85$. Съ нимъ изомеренъ углеродистый водородъ, наз. *диалиломъ*, получающійся при дѣйствиіи натрія на іодистый алилъ. Диалилъ представляетъ жидкость, кипящую при 59° ; соединяется съ $\text{Br}^4, \text{I}^4, \text{HI}, \text{H}^2\text{I}^2$ и т. д. Соединеніе его $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{H}^2\text{I}^2$, какъ мы видѣли, (стр. 42) при дѣйствиіи натрія образуетъ гексилень.

Рутилень кипитъ при 150° и съ бромомъ образуетъ $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{Br}^2$.

Составъ рутилена имѣютъ еще: 1) два жидкихъ углеродистыхъ водорода α) *ментенъ* (при перегонкѣ мятной камфоры съ безводной фосфорной к.) кип. при 163° , β) *камфинъ* (при перегонкѣ камфоры съ іодомъ) кип. при $167-170^{\circ}$, и 2) твердый кристаллическій—*себацинъ* (при перегонкѣ себациновой кислоты съ избыткомъ извести).

По общей формулѣ сюда же относится и *кониленъ* C^8H^{14} , представляющій жидкость, кипящую при 129° и съ бромомъ образующую $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{Br}^2$. Этотъ углеродистый водородъ образуется изъ *кониіна*—альколоида $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{N}$, получаемого при перегонкѣ плодовъ болиголовъ (*Conium maculatum*) съ ѣдкимъ натромъ, въ видѣ жидкости съ особеннымъ запахомъ и съ сильно щелочными свойствами. Кониинъ соединяется съ кислотами подобно амміаку и можетъ быть рассматриваемъ какъ NH^3 , въ которомъ два водорода замѣнены кониленомъ. Полученіе послѣдняго изъ кониіна происходитъ вслѣдствіе довольно сложной реакціи. При дѣйствиіи азотистой кислоты на кониинъ образуется соединеніе $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{N}^2\text{O}$ —азоконидринъ 1), которое и распадается, при дѣйствиіи безводной фосфорной кислоты, на воду, азотъ и конилень.



Кромѣ того извѣстны еще нѣкоторые другіе углеводороды $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$

1) Названное такъ потому, что по составу своему оно отличается на $+\text{N}, -\text{H}$, отъ *конидрина*, кристаллическаго вещества, находящагося въ болиголовѣ вмѣстѣ съ конииномъ.

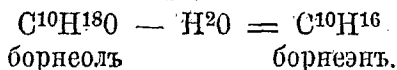
(нѣсколько углеродистыхъ водородовъ находящихся въ маслѣ смолистыхъ сланцевъ; бензиль, получающійся при разложеніи ѣдимъ кали уксусно-кислаго триамилена и т. д.), которые однако почти вовсе не изслѣдованы.

Углеводороды общей формулы C^nH^{2n-4}

Мы упомянули, что ацетиленъ способенъ переходить въ полимеры и образовать полимерный рядъ углеводородовъ $n(C^2H^2)$. Весьма мало извѣстный диацетиленъ $2C^2H^2=C^4H^4$ и могъ-бы служить исходнымъ пунктомъ для полученія ряда углеродистыхъ водородовъ C^nH^{2n-4} , какъ болотный газъ служитъ исходнымъ пунктомъ для полученія углеводородовъ C^nH^{2n+2} . Теперь намъ извѣстно только нѣсколько членовъ ряда углеводородовъ C^nH^{2n-4} , изъ которыхъ болѣе подробно изслѣдованъ только одинъ— $C^{10}H^{16}$, являющійся въ весьма многихъ изомерныхъ видоизмѣненіяхъ,—но и его строеніе остается намъ почти вполне неизвѣстнымъ.

Мы скажемъ сначала объ углеродистыхъ водородахъ формулы $C^{10}H^{16}$, наз. вообще *терпенами*, и уже за тѣмъ о другихъ извѣстныхъ углеводородахъ изъ ряда C^nH^{2n-4} .

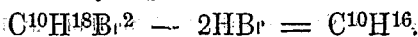
Весьма многія эфирныя масла состоятъ или только изъ терпена, или изъ терпена и какого-нибудь твердаго соединенія, содержащаго кислородъ 1). Нѣкоторые изъ углеродистыхъ водородовъ $C^{10}H^{16}$ получаютъ и вслѣдствіе чистыхъ химическихъ реакцій. Такъ, подобно тому какъ этилонъ образуется изъ обыкновеннаго спирта чрезъ выдѣленіе элементовъ воды, такъ и углеродистый водородъ $C^{10}H^{16}$, наз. борнеономъ, получается чрезъ выдѣленіе элементовъ воды изъ спирта $C^{10}H^{18}O$ (борнеоль или борнейская камфора)



Далѣе, аналогично тому какъ бромистый этиленъ $C^2H^4Br_2$, при дѣйстви избытка спиртоваго раствора ѣдкаго кали, выдѣляетъ $2HBr$ и превращается въ ацетиленъ C^2H^2 ; бромистый рутилень $C^{10}H^{18}Br_2$

1) Жидкая составная часть эфирнаго масла наз. элаоптеномъ, а твердая—стеароптеномъ.

(см. стр. 49) при дѣйствиі спиртоваго раствора ѣдкаго кали выдѣляетъ 2HBr и превращается въ углеродистый водородъ $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$:

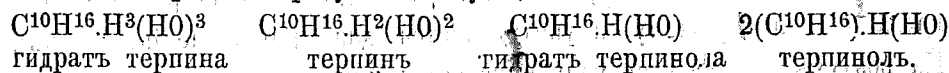


бромистый рутилень.

Къ сожалѣнію, углеродистый водородъ, полученный при этой реакціи, еще совершенно не изслѣдованъ.

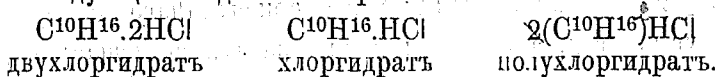
Углеродистые водороды, содержащіеся въ различныхъ эфирныхъ маслахъ, характеризуются легкостью, съ которой они переходятъ въ изомерныя и полимерныя видоизмѣненія. Вообще они представляютъ большое сходство между собою; такъ удѣльный вѣсъ и температура кипѣнія ихъ измѣняются въ весьма малыхъ предѣлахъ. Всѣ они дѣйствуютъ на поляризованный лучъ 1). Различные терпены преимущественно различаются по запаху и по направленію и величинѣ угла, на который они отклоняють плоскость поляризаціи.

Терпены, какъ тѣла непредѣльныя, способны вступать въ реакцію прямого соединенія. Они прямо присоединяють, при благоприятныхъ условіяхъ, элементы воды и элементы галлоидоводородныхъ кислотъ. Нѣкоторые изъ гидратовъ найдены уже готовыми вмѣстѣ съ терпенами. Съ водой терпены образуютъ слѣдующія соединенія:



Гидратъ терпина, терпинъ и терпиноль, полученные изъ различныхъ изомеровъ, какъ кажется, тождественны. Гидратъ терпинола обладаетъ отклоняющей способностью.

Съ галлоидоводородными кислотами, напр. съ хлористоводородной, извѣстны слѣдующія соединенія терпеновъ:



Соединеній съ 3HCl , слѣдовательно соответствующихъ гидрату терпина, неизвѣстно. Хлоргидраты различныхъ терпеновъ отличаются по своимъ физическимъ свойствамъ. Двухлоргидраты же, полученные изъ различныхъ терпеновъ, какъ кажется, тождественны и оптически недѣйствующи.

Для примѣра, мы опишемъ углеродистый водородъ $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$, находящійся въ терпентинѣ и наз. *терпентиннымъ масломъ*. Для полученія терпентиннаго масла, различные сорта терпентина—смолистаго сока

1) Не только въ жидкомъ, но и въ парообразномъ состояніи.

хвойных растений (сем. Coniferae)—перегоняют съ водой 1). Вместе съ парами воды въ приемникъ переходитъ углеродистый водородъ $C^{10}H^{16}$, а въ остаткѣ получается смолистая масса, наз. канифолью. Продажное терпентинное масло не чисто и содержитъ различные продукты разложения, такъ напр. въкоторыя кислоты (между другими—муравьиную кислоту). А такъ какъ кислоты измѣняютъ углеродистый водородъ $C^{10}H^{16}$, то и необходимо ихъ насытить щелочью и отогнать терпентень. Но такъ какъ при перегонкѣ нечистаго терпентиннаго масла температура легко можетъ достигнуть 250° , при чемъ также измѣняется терпентень, то перегонку его и производятъ въ безвоздушномъ пространствѣ.

Полученное такъ терпентинное масло представляетъ безцвѣтную, легко подвижную жидкость, кипящую при 161° . Удѣльный вѣсъ 0,864. Отклоняющая способность его различна, смотря потому, изъ какого источника онъ полученъ. Отклоняющая способность:

Англійскаго терпентиннаго масла (изъ *Pinus australis*) $(\alpha)_j = +21^{\circ},5$

Французскаго терпентиннаго масла (изъ *Pinus maritima*) $(\alpha)_j = -42,3$.

Терпентинное масло имѣетъ особенный ароматическій запахъ; мало растворимо въ водѣ; растворяетъ йодъ, сѣру, фосфоръ и многія органическія вещества, нерастворимыя въ водѣ, какъ напр. различные масла и смолы (почему и употребляется для приготовленія лаковъ). На воздухѣ оно мало-по-малу окисляется и превращается въ смолистое вещество. Эта легкая окисляемость терпентиннаго масла и обуславливаетъ его способность озонировать воздухъ. Съ хлористоводородной кислотой оно образуетъ хлоридраты, а съ водой гидраты.

Такъ, при пропусканіи газообразной соляной кислоты въ *теребентъ* (углеродист. водор. французскаго терпентиннаго масла), или *аустраленъ* (углер. вод. англійск. терпент. масла), поглощается довольно значительное количество ея, жидкость нагрѣвается, и въ ней образуются кристаллы, но часть ея остается жидкой. Какъ кристаллы, такъ и жидкость, имѣютъ одинъ и тотъ же составъ $C^{10}H^{16}.HCl$ —хлоридрата, которые однако изомерны между собою, смотря потому, получены-ли они изъ теребентена или аустралена.

Если мы на терпентинное масло будемъ дѣйствовать не газообразной соляной кислотой, а ея воднымъ растворомъ, или же спиртовымъ

1) Другіе эфирныя масла получаютъ подобнымъ же образомъ, подвергая перегонкѣ съ водою различныя части растений.

растворомъ ей на таковой же растворъ терпентиннаго масла, то образуется кристаллическій двухлоргидратъ $C^{10}H^{16}2HCl$.

Наконецъ, при другихъ условіяхъ, получаются изъ каждаго терпентиннаго масла еще два различныхъ хлоргидрата, которые представляютъ соединеніе двухлоргидрата съ жидкимъ или твердымъ хлоргидратомъ, состава $C^{10}H^{16}2HCl + 2(C^{10}H^{16}HCl)$.

Твердые хлоргидраты представляютъ бѣлое кристаллическое вещество, сходное по наружному виду и по запаху съ камфорой (почему и наз. искусственной камфорой). Плавятся при 115° . Нерастворимы въ водѣ, но растворимы въ спиртѣ и терпентинномъ маслѣ. Представляютъ довольно постоянныя соединенія, не отдѣляютъ галлоида съ серебряными солями. Оптически дѣйствующи и притомъ

хлоргидратъ теребентена $(\alpha)_j = -31^{\circ}$

» аустралена $(\alpha)_j = +12^{\circ}$ и т. д.

Соляная кислота дѣйствуетъ измѣняющимъ образомъ на терпентинное масло; и послѣднее, въ моментъ соединенія съ соляной кислотой, переходитъ въ изомерное видоизмѣненіе. Потому изъ хлоргидратовъ обратно теребентенъ и аустраленъ не могутъ быть получены. При пропусканіи паровъ хлоргидрата (хлоргидратъ кип. при 165° , при чемъ частью разлагается) чрезъ трубку, наполненную известью и нагрѣтую до 250° , можетъ быть выдѣленъ углеродистый водородъ 1); по послѣдній не представляетъ характерныхъ свойствъ аустралена и теребентена, не обладаетъ отклоняющей способностью и есть въ дѣйствительности смѣсь нѣсколькихъ углеводородовъ. При этомъ способъ разложенія, на выдѣляющійся углеводородъ дѣйствуетъ измѣняющимъ образомъ не только температура 250° , но и образующійся хлористый кальцій. Бертелю—которому мы наиболѣе обязаны изученіемъ углеводородовъ $C^{10}H^{16}$ —удалось получить изъ хлоргидрата (при нагрѣванія съ стеариновокислымъ калиемъ до $200-220^{\circ}$) терпенъ, обладающій отклоняющей способностью. Изъ хлоргидрата теребентена получается при этомъ — *терекамфенъ* $(\alpha)_i = -63^{\circ}$, а изъ хлоргидрата аустралена — *аустрокамфенъ* $(\alpha)_j = +22$. Терекамфенъ и аустрокамфенъ различаются только по дѣйствию на поляризованный лучъ, а въ другихъ свойствахъ

1) Изомеръ хлоргидрата теребентена, получающійся при дѣйствіи соляной кислоты на борнеоль, при нагрѣваніи съ известью превращается снова въ борнеоль.

совершенно схожны; это кристаллическія вещества, похожія на камфору, плавящіяся при 45° и улетучивающіяся около 160° . Терекамфень и аустрокамфень съ соляной кислотою даютъ только $C^{10}H^{16}.HCl$ —хлоргидраты не тождественные; однако съ тѣми хлоргидратами, изъ которыхъ получаютъ эти углеродистые водороды. Хлоргидратъ терекамфена $(\alpha)_{\text{H}} = +32$, а хлоргидратъ аустрокамфена $(\alpha)_{\text{H}} = -5^{\circ}$. Слѣдовательно, терпень, подвергаясь измѣненію въ моментъ соединенія съ хлористоводородною кислотою, измѣняется также и при выдѣленіи изъ хлоргидрата. Хлоргидраты же терекамфена и аустрокамфена, при разложеніи стеариново-кислымъ калиемъ, даютъ терекамфень и аустрокамфень. Два послѣднихъ терпена представляють слѣдовательно болѣе постоянные углеводороды $C^{10}H^{16}$. Изъ каждаго естественнаго легко измѣняющагося терпена, дающаго нѣсколько соединеній съ хлористоводородной кислотою и можетъ быть полученъ углеродистый водородъ, соответствующій терекамфену и аустрокамфену, углеродистый водородъ болѣе постоянный, и съ болѣе опредѣленными химическими свойствами, и дающій только одно соединеніе съ хлористоводородною кислотою.

При менѣе осторожномъ разложеніи, именно при разложеніи бензойнокислымъ натріемъ (гдѣ слѣдовательно измѣняющимъ образомъ дѣйствуетъ бензойная кислота), изъ хлоргидратовъ теребентена и аустралена получаютъ углеродистые водороды, представляющіе всѣ свойства терекамфена и аустрокамфена, но отличающіеся отъ послѣднихъ тѣмъ, что не обладаютъ отклоняющей способностью, и которые слѣдовательно тождественны между собою. Углеродистый водородъ, получающійся при этомъ изъ хлоргидратовъ теребентена и аустралена, наз. *камфеномъ*.

При разложеніи жидкаго хлоргидрата и двухлоргидрата получаютъ новые изомерные терпены; терпень, получающійся изъ двухлоргидрата, наз. *терпиленомъ* и съ соляной кислотою даетъ только одно соединеніе—двухлоргидратъ $C^{10}H^{16}.2HCl$. При дѣйствіи наконецъ сѣрной кислоты на камфень и терпиленъ получается такъ наз. *теребенъ*, еще болѣе постоянный терпень, не обладающій отклоняющею способностью и дающій съ хлористоводородной кислотою жидкій полухлоргидратъ $2(C^{10}H^{16}).HCl$.

Перейдемъ теперь къ гидратамъ терпентиннаго масла.

Терпентинное масло при долгомъ стояніи съ водою образуетъ гидратъ терпина $C^{10}H^{16}.3H_2O$. Для полученія послѣдняго лучше всего оставить стоять, въ плоскомъ сосудѣ, смѣсь терпентиннаго масла (8 ч.),

азотной кислоты (2 ч. уд. в. 1,25) и (1 ч.) спирта. Въ особенности на солнечномъ свѣтѣ образуются большіе прозрачныя кристаллы гидрата терпина. Гидратъ терпина плавится при 100° , теряя 1 частицу воды и переходя въ терпинъ $C^{10}H^{16}.2H^{2}O$, который плавится при 103° и, при охлажденіи, затвердѣваетъ въ кристаллическую массу. При дѣйствіи кислотъ или ангидрида фосфорной кислоты на терпинъ или образуется углеродистый водородъ (теребенъ и т. д.), или же терпинолъ. Такъ, если къ концентрированному раствору терпина прибавить нѣсколько капель соляной кислоты и нагрѣть до кипѣнія, то жидкость мутится вслѣдствіе выдѣленія маленькихъ капель терпинола. Какъ терпинъ, такъ и терпинолъ, при дѣйствіи пятихлористаго фосфора, переходятъ въ двухлоргидратъ. Частица терпина, $C^{10}H^{16}.2H^{2}O$, въ парообразномъ состояніи занимаетъ 2 объема.

Терпинолъ $2(C^{10}H^{16}).H^{2}O$ кромѣ того, что получается при разложеніи терпина, образуется и при кипяченіи двухлоргидрата съ водою, спиртомъ и т. д. Онъ также не обладаетъ отклоняющей способностью. Представляетъ маслянистую жидкость съ пріятнымъ запахомъ. Чрезъ присоединеніе воды превращается въ терпинъ.

Изъ сказаннаго объ хлоргидратахъ и гидратахъ терпентиннаго масла уже видна та легкость, съ которой оно переходитъ въ изомерныя видоизмѣненія, такъ какъ изъ гидратовъ также не можетъ быть обратно получить первоначальный углеродистый водородъ. Терпентинное масло переходитъ въ изомерныя видоизмѣненія не только въ вышеуказанныхъ случаяхъ, но и во многихъ другихъ. Такъ, при нагрѣваніи теребентена до 250° , онъ превращается въ изомерный терецироленъ (кип. при 177°) и полимерный съ нимъ метатеребентевъ ($C^{20}H^{32}$, кип. при 360°). Весьма многія вещества способны также превращать терпентинное масло въ изомерныя видоизмѣненія, такъ: сѣрная, борная кислоты, нѣкоторыя органическія кислоты, соли и т. п. Сильнѣе всѣхъ дѣйствуетъ фтористый боръ; тогда какъ 1 ч. сѣрной кислоты превращаетъ въ изомерныя и полимерныя видоизмѣненія 4 части терпентиннаго масла, 1 ч. фтористаго бора мгновенно превращаетъ 160 ч. терпентиннаго масла. При этомъ получаютъ: теребенъ ($C^{10}H^{16}$, кип. при 155°), дитеребенъ или колофенъ ($C^{20}H^{32}$, кип. при $310-315^{\circ}$) и наконецъ различныя политеребенны ($nC^{10}H^{16}$, кип. выше 360°); всѣ они не обладаютъ отклоняющей способностью.

Продукты замѣщенія терпеновъ изслѣдованы мало; извѣстно со-

единение состава $C^{10}H^{12}Cl^4$ 1). Концентрированная азотная кислота дѣйствуетъ весьма сильно на терпены, при чемъ получаются различные продукты окисленія, между которыми находятся: нитробензолъ, синильная, уксусная, муравьиная и терефталевая кислоты. Последняя является уже какъ продуктъ окисленія толуиловой кислоты, образующейся при дѣйствіи разведенной азотной на терпены 2).

Мы остановились на изученіи терпентиннаго масла, такъ какъ оно изслѣдовано болѣе своихъ изомеровъ. Теперь замѣтимъ, что изомеры терпентиннаго масла находятся во многихъ эфирныхъ маслахъ, лимонномъ, бергамотовомъ, гвоздичномъ и т. д. Въ нѣкоторыхъ же эфирныхъ маслахъ, какъ напр. получаемомъ изъ *Piper Cubeba*, находятся полимеры терпентиннаго масла. Наконецъ, какъ кажется, каучукъ и гутаперча состоятъ главнымъ образомъ изъ углеводовъ, имѣющихъ составъ терпентиннаго масла.

Каучукъ—это затвердѣвшій сокъ, вытекающій изъ надрѣзовъ многихъ американскихъ растеній (*Euphorbiaceae*, *Asclepiadeae* и т. д.). Каучукъ при нагрѣваніи дѣлается въ высшей степени эластичнымъ. Въ водѣ и спиртѣ не растворимъ; растворяется въ хлороформѣ и сѣрнистомъ углеродѣ. Весьма интересно измѣненіе, которому онъ подвергается при погруженіи въ расплавленную сѣру, или растворъ последней въ сѣрнистомъ углеродѣ. Послѣ этой обработки онъ становится болѣе эластичнымъ при обыкновенной температурѣ и менѣе размягчается при нагрѣваніи. Въ такомъ видѣ онъ носитъ наз. вулканизированнаго каучука.

При сухой перегонкѣ каучука получается смѣсь нѣкоторыхъ углеродистыхъ водородовъ (изъ нихъ каутининъ изомеренъ съ терпентиннымъ масломъ).

Гутаперча получается, подобно каучуку, изъ сока *Lonandra Percha*—растенія изъ семейства *Sapotaceae*. При обыкновенной температурѣ она представляетъ довольно твердую массу; при 45—60° она становится эластичной.

1) При дѣйствіи брома на каутининъ—угл. вод. $C^{10}H^{16}$ (см. далѣе) получается соединеніе $C^{10}H^{14}Br^2$, которое при дѣйствіи натрія теряетъ бромъ и превращается въ углерод. водородъ $C^{10}H^{14}$ цимоль (α).

2) Если вѣрно показаніе Бертелло, то камфенъ при окисленіи платиновой чернью образуетъ камфору: $C^{10}H^{16} + O = C^{10}H^{16}O$.
камфенъ камфора.

По составу своему она представляет смѣсь углеродистаго водорода $C^{10}H^{16}$ (который можетъ быть извлеченъ кипящимъ эфиромъ) съ смолообразными, кислородными соединеніями.

И такъ, въ ряду углеродистыхъ водородовъ общей формулы C^nH^{2n-4} , углеродистый водородъ $C^{10}H^{16}$ извѣстенъ въ многочисленныхъ изомерныхъ видоизмѣненіяхъ. Надо замѣтить однако, что наиболѣе различаются они по физическимъ свойствамъ (преимущественно по способности отклонить поляризованный лучъ) и являютъ собою примѣры физическихъ изомеровъ. Нѣкоторые теоретическія соображенія о строеніи терпеновъ 1), скорѣе заставляютъ принять, что между ними число изомеровъ, различающихся химически, не особенно велико (Бейльштейнъ).

Обратимся теперь къ другимъ углеродистымъ водородамъ общей формулы C^nH^{2n-4} . Дибромистый валерилень (см. стр. 49) 2) $C^5H^8Br^2$ при дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго кали выдѣляетъ $2HBr$ и образуетъ углеродистый водородъ C^5H^6 (относящійся слѣдовательно къ ряду C^nH^{2n-4}) наз. *валиленомъ*. Валилень представляетъ жидкость кип. при 50° . Съ амміачнымъ растворомъ мѣди онъ, подобно ацетилену и алилену, образуетъ нерастворимое соединеніе желтаго цвѣта. Съ бромомъ даетъ кристаллическое соединеніе состава $C^5H^6Br_6$.

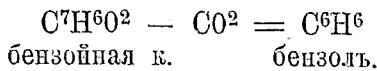
Другой углеродистый водородъ ряда C^nH^{2n-4} , именно $C^{12}H^{20}$ получается при дѣйствіи хлористаго цинка на такъ наз. мезиткамфору (образующуюся при дѣйствіи амальгамы натрія на окись мезитила — одно изъ производныхъ ацетона). Углеродистый водородъ $C^{12}H^{20}$ представляетъ нѣкоторое сходство съ терпенами.

1) Основывающіяся на продуктахъ окисленія терпеновъ и на превращеніи нѣкоторыхъ изъ нихъ въ α цимоль.

2) Замѣтимъ при этомъ, что съ валиленомъ полнѣрнѣе терпентиное масло. Валерилень при дѣйствіи сѣрной кислоты переходитъ также въ полимеры: тривалерилень $3(C^5H^8)$ и т. д. Дивалерилена же получить не удаюсь. Въмѣсто него получается гидратъ дивалерилена $2(C^5H^8) \cdot H_2O$.

Бензолъ и углеводороды C^nH^{2n-6}

Бензолъ, составъ котораго выражается формулой C^6H^6 , былъ открытъ въ 1825 году Фарадэ въ свѣтлильномъ газѣ, и затѣмъ полученъ Митчерлихомъ при прокаливаніи бензойной кислоты со щелочами. Образование бензола въ этомъ случаѣ вполне аналогично образованию болотнаго газа изъ уксусной кислоты. Реакція можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ:

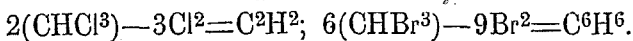


Бензолъ находится также въ нѣкоторыхъ сортахъ нефти и въ такъ наз. легкомъ каменноугольномъ маслѣ 1). Изъ него - то обыкновенно и получаютъ бензолъ; предварительно попеременно обрабатываютъ его сѣрной кислотой и жидкимъ кали, для удаленія кислотъ и щелочей, промываютъ водою, высушиваютъ и подвергаютъ фракціонированной перегонкѣ, собирая отдѣльно порціи, переходящія отъ 80—85°. Полученный такимъ образомъ бензолъ будетъ еще несовсѣмъ чистъ, и будетъ содержать нѣкоторую примѣсь углеводорода C^7H^8 ; для очищенія бензолъ охлаждаютъ до 0°, при чемъ онъ затвердѣваетъ; углеводородъ C^7H^8 остается жидкимъ и легко можетъ быть отдѣленъ.

Болѣе же чистый бензолъ получается изъ бензойной кислоты, при прокаливаніи ея съ известью, или еще лучше съ натристой известью.

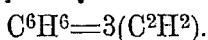
Бензолъ получается также при нагреваніи фталевой кислоты съ известью ($C^8H^6O^4 - 2CO^2 = C^6H^6$), при перегонкѣ хинной кислоты и во многихъ другихъ случаяхъ.

Бензолъ можетъ быть также полученъ и синтетически, именно изъ спирта или бромформа, при пропусканіи паровъ ихъ чрезъ раскаленную трубку съ металлической мѣдью. Послѣдній случай образования представляетъ аналогію съ образованіемъ ацетилена изъ хлороформа:



1) При сухой перегонкѣ каменнаго угля и торфа, кромѣ газообразныхъ продуктовъ (свѣтлильный газъ), получается еще весьма много другихъ жидкихъ и твердыхъ: углеродистые водороды: C^nH^{2n+2} , C^nH^{2n} , $C^{10}H^{16}$, C^nH^{2n-6} и болѣе непредѣльные; рядъ феноловъ $C^nH^{2n-6}O$; анилинъ; рядъ оснований $C^nH^{2n-3}N$, $C^nH^{2n-11}N$; различныя кислоты и т. п. Жидкость, заключающая болѣе летучіе продукты, и носитъ названіе легкаго каменноугольнаго масла.

И можно принять, что бензолъ образуется изъ выдѣляющагося первоначально ацетилену, чрезъ усложненіе его частицы:



Что бензолъ можетъ быть разсматриваемъ, какъ полимеръ ацетилену, подтверждается тѣмъ, что при нагрѣваніи послѣдняго до температуры размягченія стекла, образуется бензолъ (см. стр. 47).

Чистый бензолъ представляетъ безцвѣтную, весьма подвижную и легко загорающуюся жидкость. Горитъ ярко-свѣтящимъ пламенемъ. Кипитъ при $80^{\circ},36$ (при давленіи 760^{mm}). Удѣльный вѣсъ его $0,85$ при $15^{\circ},5$. При охлажденіи до 0° , затвердѣваетъ въ кристаллическую массу, плавящуюся при $4,5^{\circ}$.

Бензолъ растворяетъ I, S, P и многія органическія вещества. (На способности его растворять масло, основывается его употребленіе для вывода пятенъ).

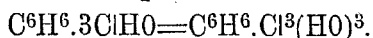
Бензолъ выказываетъ большую склонность къ реакціямъ замѣщенія, чѣмъ къ реакціямъ соединенія. Случаевъ послѣдней реакціи извѣстно весьма немного.

Бензинъ, подвергнутый дѣйствию хлора, подъ влияніемъ солнечныхъ лучей, прямо соединяется съ нимъ, и образуетъ кристаллическое вещество состава $C^6H^6Cl^6$, которое при перегонкѣ съ жѣдимъ баритомъ выдѣляетъ $3HCl$, и образуетъ $C^6H^3Cl^3$ (см. далѣе).

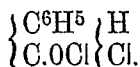
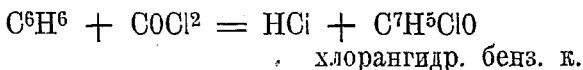
Кромѣ соединенія бензола съ Cl^6 , извѣстны его соединенія съ Cl^4 , Cl^2 и Br^2 .

Кромѣ случаевъ прямого присоединенія къ бензолу галлюидовъ, извѣстно прямое присоединеніе хлорноватистой кислоты.

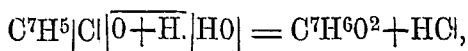
Соединеніе бензола съ хлорноватистой кислотою:



Что бензинъ выказываетъ большую склонность къ реакціямъ замѣщенія, видно изъ того, что хлорокись углерода не присоединяется къ нему, какъ къ этилену (стр. 36), но реагируетъ какъ съ болотнымъ газомъ. Пропуская хлорокись углерода въ бензинъ, замѣчаютъ выдѣленіе HCl и образованіе хлорангидрида бензойной к.



Соединеніе C^7H^5ClO съ водою разлагается:



образуется HCl и бензойная кислота. Реакція эта (показанная Э. М. Гарничъ-Гарничкимы) обратна, слѣдовательно, распаденію бензойной кислоты на бензолъ и угольную кислоту.

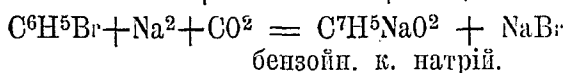
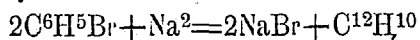
Перейдемъ къ продуктамъ замѣщенія бензола.

Извѣстенъ цѣлый рядъ продуктовъ замѣщенія водорода бензола хлоромъ: C^6H^5Cl , $C^6H^4Cl_2$, $C^6H^3Cl_3$, $C^6H^2Cl_4$, C^6HCl_5 и наконецъ C^6Cl_6 . Они получаютъ при пропусканіи хлора въ бензолъ, въ которомъ растворено нѣкоторое количество іода 1).

Хлоробензолъ, C^6H^5Cl , можетъ быть полученъ также при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на фенолъ [$C^6H^6O = C^6H^5(OH)$]. Онъ представляетъ жидкость, кипящую при 136° . Характеризуется замѣчательнымъ постоянствомъ, и не только не обмѣниваетъ своего галлоида при двойномъ разложеніи, но даже и при сплавленіи съ ждымъ кали. Такимъ же постоянствомъ характеризуются и другія хлоропродукты и вообще галлоидные продукты замѣщенія бензола. Обратное замѣщеніе галлоида на водородъ происходитъ, однако, при дѣйствіи амальгамы натрія и воды.

Изъ другихъ хлоропродуктовъ замѣщенія бензола мы замѣтимъ о шестихлоробензолѣ C^6Cl_6 . Это кристаллическое вещество, плавящееся при 220° , кромѣ того, что получается при дѣйствіи хлора на бензолъ, образуется при пропусканіи паровъ четыреххлорэтилена C^2Cl^4 и хлороформа чрезъ до-красна накаленную трубку.

Продукты замѣщенія бромомъ получаютъ при непосредственномъ дѣйствіи брома на бензолъ. C^6H^5Br получается также изъ фенола. При дѣйствіи натрія на бромобензолъ отнимается бромъ, и образуется $C^6H^5.C^6H^5 = C^{12}H^{10}$ —дифениль; при одновременномъ же дѣйствіи натрія углекислоты образуется бензойная кислота:



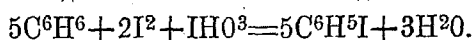
Соединеніе $C^6H^2Br^4$ —четыребромобензолъ—извѣстно, какъ кажется, въ двухъ изомерныхъ видоизмѣненіяхъ (одно получается при дѣйствіи

1) Что прибавленіе іода облегчаетъ полученіе продуктовъ замѣщенія хлоромъ, объясняютъ тѣмъ, что при этомъ образуется хлористый іодъ, который и реагируетъ.

Вг на C^6H^6 , а другое при дѣйстви бромистаго фосфора на трибромофеноль).

Иодопродукты замѣщенія бензола, какъ и вообще иодопродукты замѣщенія, не получаютъ при прямомъ дѣйстви іода на бензолъ (потому что образующаяся HI дѣйствуетъ на получающійся продуктъ замѣщенія, при чемъ выдѣляется I , а мѣсто послѣдняго заступаетъ водородъ; примѣры этой реакціи см. на стр. 17).

Иодобензолъ— C^6H^5I —можетъ быть полученъ при дѣйстви іодноватой кислоты, или іодноватой кислоты и іода на бензолъ:



Иодбензолъ представляетъ жидкость, кипящую при 185. Характеризуется такимъ же постоянствомъ, какъ и хлоро-и бромобензолъ 1).

Извѣстны еще и $C^6H^4I^2$ и $C^6H^3I^3$.

Кромѣ указанныхъ продуктовъ замѣщенія, извѣстны еще и такіе продукты, гдѣ нѣсколько паевъ водорода бензола замѣщены не однимъ, а различными галлоидами; такъ напр. C^6H^4BrI и т. н.

Водородъ бензола замѣщается не только галлоидами, но и съ замѣчательной легкостью группою NO^2 , при чемъ образуются нитропродукты замѣщенія бензола. Такъ извѣстны: $C^6H^5(NO^2)$ —нитробензолъ, и $C^6H^4(NO^2)^2$ —динитробензолъ.

Нитробензолъ. Если къ дымящейся азотной кислотѣ прибавлять бензолъ, то происходитъ сильная реакція, бензолъ растворяется, отдѣляются краснобурые пары и жидкость довольно значительно нагревается; но разбавленіи кислоты водою, получаютъ тяжелую маслянистую жидкость, которая и есть нитробензолъ: $C^6H^6 + NO^2.HO = C^6H^5(NO^2) + H^2O$.

Самый нитробензолъ представляетъ желтоватобѣлую жидкость, затвердѣвающую при $+3^0$. Кипитъ при 213^0 . Удѣльный вѣсъ 1,2 при 0^0 . Запахъ его напоминаетъ запахъ масла горькихъ миндалей (потому-то въ парфюмеріи нитробензоломъ и замѣняютъ дорого-стоющее масло горькихъ миндалей).

Динитробензолъ получается или при кипяченіи нитробензола съ дымящейся азотной кислотой, или при дѣйстви смѣси дымящей азотной и сѣрной кислотъ на бензолъ, въ видѣ игольчатыхъ кристалловъ, плавящихся при $85,5^0$.

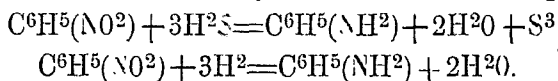
1) Но вступая въ двойное разложеніе съ цианистымъ калиемъ— KCN , образуя бензонитрилъ. $C^6H^5I + [CN]K = KI + C^6H^5.CN. (=C^7H^5N)$

Эти нитропродукты замѣщенія бензола и служатъ для полученія многихъ другихъ производныхъ бензола.

Такъ, при дѣйствіи возстановляющихъ средствъ, группа NO^2 обмѣнивается на группу NH^2 , и образуются $\text{C}^6\text{H}^5(\text{NH}^2)$ и $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NH}^2)^2$.

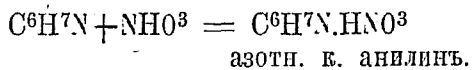
$\text{C}^6\text{H}^5(\text{NH}^2)$ —амидобензолъ имѣеть свойства основанія и наз. *анилиномъ*; $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NH}^2)^2$ —діамидобензолъ—точно также есть основаніе, наз. *фенилендіаминомъ*, и пзвѣстенъ въ двухъ изомерныхъ видоизмѣненіяхъ.

Для полученія анилина пзъ нитробензола дѣйствуютъ какой-либо смѣсью веществъ, отдѣляющею водородъ. Напр. смѣшиваютъ нитробензолъ съ желѣзными опилками и уксусной кислотою, цинкомъ и соляной кислотою, пли же дѣйствуютъ сѣрнистымъ аммоніемъ и т. п. Образование анилина въ этомъ случаѣ можетъ быть выражено:



Но кромѣ того анилинъ получается и при многихъ другихъ реакціяхъ. Такъ, при нагрѣваніи фенола съ амміакомъ [$\text{C}^6\text{H}^5(\text{HO}) + \text{NH}^3 = \text{H}^2\text{O} + \text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$], при дѣйствіи ѣдкаго кали на антрациловую кислоту (одинъ изъ продуктовъ разложенія индиго, $\text{C}^7\text{H}^7\text{NO}^2 - \text{CO}^2 = \text{C}^6\text{H}^7\text{N}$) и на изатинъ (одинъ изъ продуктовъ окисленія индиго: $\text{C}^8\text{H}^5\text{NO}^2 + 4\text{KHO} = \text{C}^6\text{H}^7\text{N} + 2\text{CK}^2\text{O}^3 + \text{H}^2$) и т. д. Онъ находится также въ числѣ продуктовъ сухой перегонки каменнаго угля (вѣроятно вслѣдствіе реакціи фенола съ амміакомъ).

Анилинъ представляетъ безцвѣтную жидкость, бурбющую на воздухѣ. Удѣльный вѣсъ ея 1,02. Кипитъ при $184^{\circ},6$. Вредно дѣйствуетъ на организмъ; есть указанія случаевъ отравленія, вслѣдствіе вдыханія его паровъ. Онъ представляетъ большую аналогію съ амміакомъ. Подобно послѣднему, даетъ съ кислотами соли безъ выдѣленія воды, такъ:



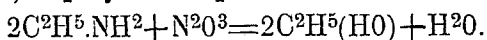
Самые незначительные слѣды анилина могутъ быть открыты по его способности образовать фіолетовое окрашиваніе съ бѣлизной известью, и прекрасное синее окрашиваніе при дѣйствіи смѣси двухромовокислаго кали и сѣрной кислоты; синее окрашиваніе это, при прибавленіи воды, переходитъ въ фіолетовое.

Въ анилинѣ водородъ бензола можетъ быть также замѣщенъ галлоидами и группою NO^2 . Правда, $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)(\text{NH}^2)$ —нитроанилинъ—не можетъ быть полученъ при дѣйствіи дымящейся азотной кислоты; по-

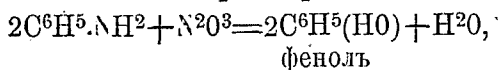
слѣдняя дѣйствуетъ болѣе разрушающимъ образомъ, при чемъ получаютъ нитросубституты фенола. Нитроанилинъ же, извѣстный въ двухъ изомерныхъ видоизмѣненіяхъ, можетъ быть полученъ при возстановленіи динитробензола [α нитроанилинъ 1); образование его изомера будетъ указано ниже]. Извѣстны также $C^6H^2(NO_2)^2(NH_2)$ и $C^6H^2(NO_2)^3(NH_2)$. Хлоропродукты замѣщенія анилина получаютъ или при возстановленіи хлоропродуктовъ замѣщенія нитробензола, или при дѣйствіи кали на хлоропродукты замѣщенія изатина.

Интересно, что іоданилинъ получается при прямомъ дѣйствіи іода (см. выше); это обуславливается тѣмъ, что образующаяся HI остается соединенною съ анилиномъ.

Въ высшей степени замѣчательно дѣйствіе азотистой кислоты на анилинъ. Въ водномъ растворѣ азотистая кислота, при дѣйствіи на такія соединенія, которыя содержатъ группу NH_2 , разрушаетъ ее, и мѣсто послѣдней заступаетъ группа HO ; такъ этиламинъ, при дѣйствіи азотистой кислоты, образуетъ спиртъ:



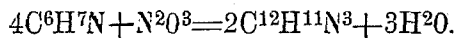
Подобная же реакція имѣетъ мѣсто и при дѣйствіи азотистой кислоты на анилинъ въ водномъ растворѣ:



при чемъ образуется феноль.

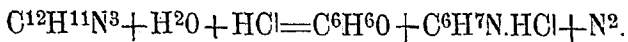
Въ спиртовомъ растворѣ реакція идетъ иначе, и притомъ при различныхъ условіяхъ получаютъ различныя соединенія.

При пропусканіи медленной струи азотистой кислоты въ охлажденный спиртовой растворъ анилина, жидкость становится бурокрасной, и по прибавленіи воды выдѣляется тяжелая маслянистая жидкость, скоро затвердѣвающая. Выкристаллизовывая изъ спирта, получаютъ золотисто-желтое вещество, состава $C^{12}H^{11}N^3$; реакція его образования можетъ быть выражена:

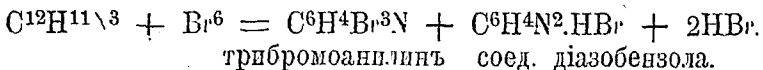


Соединеніе это наз. діазобензоламидобензоломъ. Плавится при 91^0 , разлагается со взрывомъ при 200^0 , и не имѣетъ основныхъ свойствъ. При дѣйствіи крѣпкой соляной кислоты разлагается на феноль и анилинъ, съ выдѣленіемъ азота:

1) При дальнѣйшемъ возстановленіи α нитроанилинъ переходитъ въ α фенилендіаминъ.

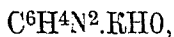


При дѣйствиі же газообразной соляной кислоты, вмѣсто фенола, получается хлоробензолъ $\text{C}^6\text{H}^5\text{Cl}$. Спиртовой растворъ брома также разлагаетъ діазобензоламидобензолъ; получается трибромоанилинъ и бромистоводородное соединеніе особеннаго слабаго основанія—діазобензола:



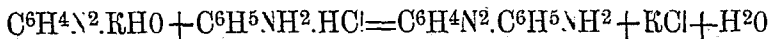
Азотнокислая соль діазобензола образуется также при дѣйствиі азотной кислоты на водный растворъ азотнокислаго анилина: $\text{C}^6\text{H}^7\text{N}.\text{HNO}^3 + \text{HNO}^2 = \text{C}^6\text{H}^4\text{N}^2.\text{HNO}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$. Приготовление азотнокислаго діазобензола $\text{C}^6\text{H}^4\text{N}^2.\text{HNO}^3$ требуетъ особенныхъ предосторожностей, такъ какъ онъ чрезвычайно взрываетъ при нагрѣваніи и ударѣ, и не уступаетъ въ этомъ отношеніи гремучей ртути.

Діазобензолъ даетъ соединенія не только съ кислотами, но и съ основаніями; такъ, прибавляя ѣдкаго кали къ концентрированному раствору азотнокислаго діазобензола, получаютъ



которое, при дѣйствиі уксусной кислоты, и выдѣляетъ свободный діазобензолъ $\text{C}^6\text{H}^4\text{N}^2$, въ видѣ желтой маслянистой жидкости, весьма непостоянной и быстро разлагающейся съ отдѣленіемъ азота.

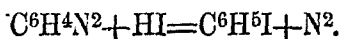
$\text{C}^6\text{H}^4\text{N}^2.\text{KNO}$ можетъ также служить и для полученія соединеній діазобензола съ органическими основаніями. Такъ, дѣйствуя на него хлористоводороднымъ анилиномъ, получаютъ соединеніе анилина съ діазобензоломъ:



т. е. діазобензоламидобензолъ, который получается и при непосредственномъ дѣйствиі азотистой кислоты на охлажденный спиртовой растворъ анилина. Извѣстны и другія аналогичныя соединенія.

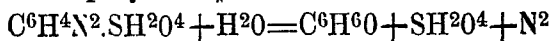
Извѣстно также соединеніе, которое можетъ быть рассматриваемо, какъ образовавшееся изъ NH^3 , чрезъ замѣненіе H^2 діазобензоломъ, — $\text{C}^6\text{H}^4\text{N}^2.\text{HN}$; послѣднее, при дѣйствиі водорода въ моментъ его отдѣленія, разлагается на амміакъ и анилинъ.

Вообще весьма интересны распаденія различныхъ солей діазобензола. Такъ, при дѣйствиі іодистоводородной кислоты на сѣрнокислую соль, получается іодбензолъ и выдѣляется азотъ:

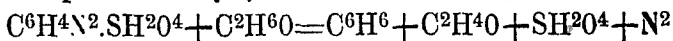


При кипячені сѣрнокислой или азотнокислой соли діазобензола:

а) съ водою—образуется феноль



б) со спиртомъ—получается бензолъ и альдегидъ



Послѣдняя реакція интересна въ томъ отношеніи, что показываетъ намъ возможность отъ нитробензола, чрезъ посредство анилина и діазобензола, перейти къ бензолу. Переходъ этотъ, какъ мы видимъ, можетъ быть совершенъ только послѣ цѣлаго ряда метаморфозъ.

Выше мы сказали, что при дѣйстви азотистой кислоты на спиртовой растворъ, смотря по условіямъ реакціи, получаютъ различныя соединенія, и мы знаемъ, что при пропусканіи N^2O^3 въ охлажденный растворъ анилина образуется діазобензоламидобензолъ. Если же азотистую кислоту пропускать быстрой струею и не охлаждать спиртовой растворъ анилина, то образующееся соединеніе хотя и имѣетъ составъ діазобензоламидобензола, но представляетъ совсѣмъ другія свойства; именно: плавится при 130^0 , и соединяется съ соляной кислотою, образуя: $C^{12}H^{11}N^3.HCl$, тогда какъ діазобензоламидобензолъ при дѣйстви соляной кислоты разлагается.

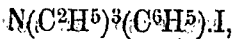
Всѣ эти продукты дѣйстви азотистой кислоты на анилинъ открыты и изслѣдованы Грингомъ, и относятся къ такъ наз. *дiazосоединеніямъ*; ихъ строеніе еще недостаточно выяснено. Правда, предложена недавно однимъ изъ извѣстнѣйшихъ химиковъ (Kekulé) весьма остроумная гипотеза о ихъ строеніи, но она еще недостаточно подтверждена фактами.

Разсмотрѣвъ производныя анилина, чрезъ замѣщеніе водорода остатка бензола, и продукты дѣйстви азотистой кислоты на анилинъ, перейдемъ теперь къ такимъ производнымъ анилина, гдѣ замѣщенію подвергается водородъ группы NH^2 .

Подобно тому, какъ этиламинъ мы разсматривали какъ амміакъ, гдѣ водородъ замѣщенъ этиломъ— $NH^2(C^2H^5)$, мы можемъ разсматривать анилинъ какъ амміакъ, въ которомъ водородъ замѣщенъ группою C^6H^5 —фенила— $NH^2(C^6H^5)$. Поэтому-то, при дѣйстви галлоидныхъ соединеній углеводородныхъ группъ, и можно надѣяться замѣстить и остальной водородъ амміака, и получить соединенія аналогичныя ди-три-этиламину и т. п. На самомъ дѣлѣ, дѣйствуя бромистымъ этиломъ на анилинъ, получаютъ т. наз. бромистоводородное соединеніе этиланилина:

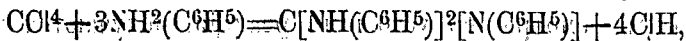


которое, при дѣйстви ѣдкаго кали, выдѣляетъ этиланилинъ, превращающійся въ диэтиланилинъ $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$, при дальнѣйшемъ дѣйстви бромистаго этила. Къ диэтиланилину, наконецъ, присоединяется іодистый этиль, и образуется



—іодистый тріэтиль фениламмоній, и т. д.

При дѣйстви галлоидныхъ соединений многоатомныхъ углеродныхъ группъ, въ реакцію вступаетъ нѣсколько частицъ анилина. Такъ, при дѣйстви четырехлористаго углерода происходитъ слѣдующая реакція:



вспомогательная реакція образования гуанидина (стр. 21).

Водородъ группы NH_2 въ анилинѣ можетъ быть замѣщенъ и радикалами кислотъ, образующіяся при этомъ соединенія наз. *анилидами*. Такъ, при дѣйстви хлористаго ацетила на анилинъ, водородъ NH_2 замѣщается $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ —ацетилемъ, и получается ацетанилидъ $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)$, который служитъ, между прочимъ, для полученія галлоидныхъ продуктовъ замѣщенія анилина. Такъ, дѣйствуя на него бромомъ и затѣмъ разлагая ѣдкимъ кали, получаютъ бромованилинъ. Подобнымъ образомъ, при разложеніи ѣдкимъ кали нитропродукта замѣщенія анилина пировинокаменной кислотой, и получаютъ изомеръ вышеупомянутого α нитроанилина— β нитроанилинъ 1).

Изъ производныхъ анилина чрезъ замѣщенія водорода въ группѣ NH_2 весьма интересенъ дифениламинъ— $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, т. е. анилинъ, въ которомъ водородъ въ группѣ NH_2 замѣщенъ феноломъ C_6H_5 . Дифениламинъ между прочимъ, образуется при дѣйстви хлористоводороднаго анилина на анилинъ, по реакціи:

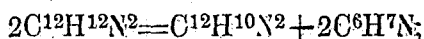


Анилинъ представляетъ окончательный продуктъ возстановленія нитробензола, какъ фенилендіаминъ окончательный продуктъ возстановленія динитробензола. Но между анилиномъ и нитробензоломъ извѣстенъ цѣлый рядъ промежуточныхъ соединений, служащихъ представителями такъ наз. *азосоединеній* 2).

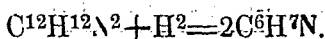
1) При возстановленіи β нитроанилина получается β фенилендіаминъ.

2) Подробное описаніе ихъ см. въ моей «Монографіи азосоединеній».

При дѣйстви спиртоваго раствора ѣдкаго кали или амальгамы натрія и воды на нитробензолъ, образуются соломенножелтыя ильи соединенія $C^{12}H^{10}N^2O$, наз. азоксибензидомъ, которое при перегонкѣ распадается на анилинъ и $C^{12}H^{10}N^2$ —азобензолъ, кристаллизующійся въ видѣ рубиновокрасныхъ таблѣчекъ. Азобензолъ образуется также при окисленіи анилина. Какъ азобензолъ, такъ и азоксибензолъ, при дѣйстви восстанавливающихъ средствъ, переходятъ въ гидроазобензидъ— $C^{12}H^{12}N^2$ —бесцвѣтное кристаллическое соединеніе. Гидроазобензидъ, при нагрѣваніи, распадается на анилинъ и азобензолъ:

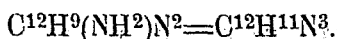


при перегонкѣ съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали, переходитъ въ анилинъ

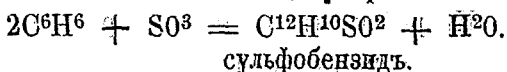
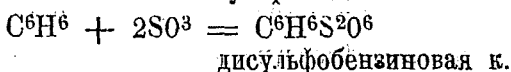
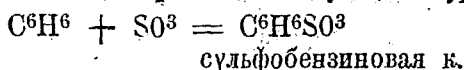


При дѣйстви окисляющихъ средствъ, съ замѣчательной легкостью теряетъ водородъ, и превращается въ азобензидъ ($C^{12}H^{12}N^2 - H^2 = C^{12}H^{10}N^2$), и наконецъ при дѣйстви кислотъ переходитъ въ изомерный съ нимъ бензидинъ (см. стр. 84).

Извѣстны также и продукты замѣщенія этихъ азосоединеній, такъ напр. $C^{12}H^9(NO^2)N^2$ —нитроазобензидъ. По всей вѣроятности, амидоазобензидъ, который получается при восстановленіи нитроазобензида, тождественъ съ тѣмъ соединеніемъ, которое получается при дѣйстви азотистой кислоты на охлажденный спиртовой растворъ анилина (см. стр. 65):



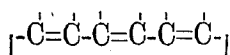
Теперь, чтобы закончить описаніе производныхъ бензола, намъ остается еще замѣтить о продуктахъ дѣйстви на него дымящейся серной кислоты или ея ангидрида. При этомъ образуются сульфо или дисульфобензиновая кислоты, или сульфобензидъ. Реакціи образованія этихъ соединеній могутъ быть выражены слѣдующими уравненіями:



Интересно распаденіе сульфобензиновой кислоты при сплавленіи съ ѣдкимъ кали; именно при этомъ образуется феноль:



Въ предыдущемъ мы разсмотрѣли нѣкоторыя производныя бензола. Мы видѣли, что бензолъ легче вступаетъ въ двойныя разложенія, чѣмъ въ реакцію прямаго соединенія, и представляетъ въ этомъ отношеніи какъ-бы сходство съ предѣльными соединеніями. До нѣкоторой степени, мы можемъ объяснить себѣ такое отношеніе бензола принятіемъ въ его частицѣ болѣе прочнаго соединенія паевъ угля. Мы можемъ принять, что въ частицѣ бензола 6 паевъ угля такъ соединены между собою, что остаются свободными только 6 эквивалентовъ, которые въ бензолѣ соединены съ 6 аями водорода. Такъ мы можемъ себѣ представить, что пай угля попеременно обмѣниваются между собой по два и по одному эквиваленту:

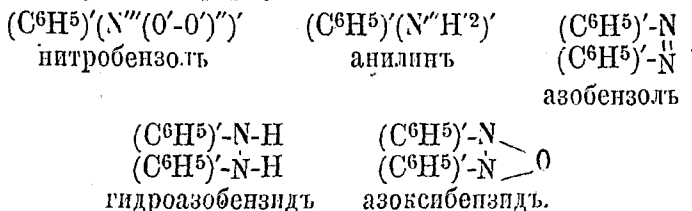


и далѣе, что пай угля, находящіеся на концахъ цѣпи, обмѣниваются между собою по одному эквиваленту; такимъ образомъ происходитъ замкнутая цѣпь съ 6 свободными эквивалентами. При этомъ, какъ мы видимъ, съ каждымъ паемъ угля будетъ находиться въ соединеніи только одинъ пай водорода (подобное же мы должны допустить и для ацетилена).

Принятіе подобнаго болѣе прочнаго соединенія паевъ угля въ бензолѣ и можетъ намъ объяснить его большую склонность къ реакціямъ замѣщенія, чѣмъ къ реакціямъ соединенія, при которыхъ должно происходить, если можно такъ выразиться, до нѣкоторой степени разъединеніе паевъ угля. То же, что каждый пай водорода находится въ соединеніи съ отдѣльнымъ паемъ угля, можетъ быть, обуславливаетъ замѣчательное постоянство продуктовъ замѣщенія бензола, и особенности, представляемая происходящимъ изъ него—черезъ замѣщеніе водорода группою НО—спиртомъ, феноломъ. Дѣйствительно, такъ какъ въ послѣднемъ съ тѣмъ паемъ угля, съ которымъ находится въ соединеніи группа НО, не соединено болѣе водорода, то фенолъ и не можетъ переходить въ альдегидъ и кислоту, аналогично напр. обыкновенному спирту и т. д.

Теперь скажемъ нѣсколько словъ о строеніи нѣкоторыхъ производныхъ бензола. Нитробензолъ мы можемъ разсматривать какъ бензолъ, въ которомъ съ однимъ паемъ угля въ соединеніи находится вмѣсто водорода группа NO². Въ послѣдней группѣ свободный эквивалентъ, которымъ она соединена съ углемъ, принадлежитъ азоту; два остальныхъ эквивалента насыщаются двумя атомами кислорода, обмѣни-

вающими между собою по одному эквиваленту: $[N'''(O'-O')''']'$. Эти два эквивалента азота—въ анилинѣ насыщаются водородомъ $(N'''H'^2)'$, въ азоксибензидѣ—однимъ эквивалентомъ азота и однимъ эквивалентомъ кислорода; въ гидроазобензидѣ—однимъ эквивалентомъ азота и однимъ атомомъ водорода; а въ азобензидѣ—двумя эквивалентами азота, что видно изъ слѣдующихъ формулъ:

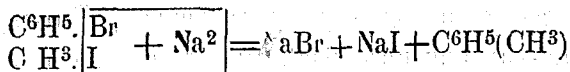


Черезъ замѣщеніе водорода бензола одноатомными углеводородными группами C^nH^{2n+1} , происходитъ цѣлый рядъ углеводородовъ, общая формула которыхъ C^nH^{2n-6} . Почти для каждаго изъ членовъ этого ряда возможны нѣсколько изомеровъ. Такъ напр. углеродистый водородъ C^8H^{10} можетъ образоваться изъ бензола: 1) чрезъ замѣщеніе одного водорода этиломъ C^2H^5 ; и 2) чрезъ замѣщеніе 2 паръ водорода 2 группами метила— CH^3 .



Въ первомъ—съ группою бензола въ непосредственномъ соединеніи будетъ находиться только одинъ пай угля, тогда какъ во второмъ оба пая угля будутъ находиться въ непосредственномъ соединеніи съ группою бензола. Это различіе въ строеніи и должно необходимо отразиться на свойствахъ этихъ углеводородовъ, и уже а priori можно предполагать, что въ этилбензолѣ гораздо легче можетъ быть отдѣленъ одинъ пай угля, чѣмъ въ диметилбензолѣ. И дѣйствительно, далѣе мы найдемъ подтвержденіе этому предположенію.

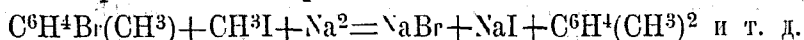
Замѣщеніе водорода бензола углеводородными группами C^nH^{2n+1} происходитъ, аналогично образованію водородистаго этила изъ болотнаго газа (стр. 22), при дѣйствіи металлическаго натрія на смѣсь галлонидныхъ продуктовъ замѣщенія бензола и предѣльныхъ углеводородовъ C^nH^{2n+2} . Такъ Фитинхъ, получившій изъ бензола, чрезъ замѣщеніе, углеводороды C^nH^{2n-6} , дѣйствуя натріемъ на смѣсь бромбензола— C^6H^5Br —и іодистаго метила— CH^3I , получилъ метилбензолъ:



Нѣкоторые изъ углеродистыхъ водородовъ, полученныхъ этимъ путемъ, приведены въ слѣдующей таблицѣ, гдѣ показаны также и температуры ихъ кипѣнiя.

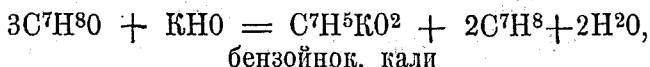
$\text{C}^6\text{H}^6(82^0)$	$\text{C}^6\text{H}^5(\text{CH}^3)(111^0)$ метилбензолъ (толуоль)	$\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)^2(139^0)$ диметилбензолъ (ксилоль)	$\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^3(166^0)$ триметилбензолъ (кумоль)
$\text{C}^6\text{H}^5(\text{C}^2\text{H}^5)(135^0)$ этилбензолъ	$\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)(\text{C}^2\text{H}^5)(159^0)$ этилметилбензолъ	$\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^2(\text{C}^2\text{H}^5)$ (184 ⁰) этилдиметилбензолъ	
$\text{C}^6\text{H}^5(\text{C}^3\text{H}^{11})(193^0)$ амилбензолъ	$\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)(\text{C}^5\text{H}^{11})(213^0)$ амилметилбензолъ		

Такія производныя бензола, гдѣ два атома его водорода и болѣе замѣнены группами $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}$, не получаютъ непосредственно изъ галлоидныхъ субститутовъ бензола съ двумя паями или болѣе галлоида, но изъ галлоидныхъ субститутовъ углеводородовъ, происходящихъ чрезъ замѣненiе изъ бензола. Такъ напр. диметилбензолъ образуется при дѣйствии натрiя на смѣсь бромометилбензола и iодистаго метила:



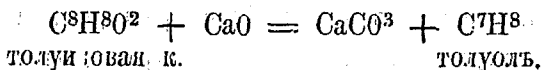
Изомерные углеродистые водороды значительно различаются между собой. Весьма характерно ихъ отношенiе къ окисляющимъ дѣятелямъ, такъ напр. къ смѣси двухромовокислаго кали и сѣрной кислоты; при этомъ именно отнимается весь углеродъ, не соединенный непосредственно съ группой бензола. Такъ, при окисленiи, какъ метилбензола, такъ и этилбензола, получается кислота, содержащая C^7 , а при окисленiи диметилбензола и метилэтилбензола кислота, содержащая C^8 и т. д.

Приведенные въ предъидущей таблицѣ углеродистые водороды: толуоль, ксилоль и кумоль, кромѣ того, что могутъ быть получены указаннымъ путемъ изъ бензола 1), находятся также между продуктами сухой перегонки каменнаго угля. Толуоль получается также при перегонкѣ нѣкоторыхъ смолъ, при дѣйствии ѣдкаго кали на бензойный спиртъ:

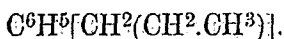


1) Надо замѣтить однако, что хотя синтетически полученный диметилбензолъ и представляетъ большое сходство съ ксилоломъ каменноугольнаго масла, но съ нимъ только изомеренъ.

и изъ кислоты $C^8H^8O^2$ (толуиловой), подобно тому, какъ бензолъ изъ бензойной кислоты:

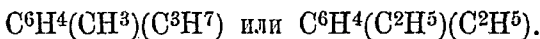


Изъ кислоты же, той же общей формулы $C^nH^{2n-8}O^2$, съ C^{10} —куминовой кислоты— $C^{10}H^{12}O^2$ получается не кумоль, а его изомеръ (кипящій при 154^0), дающій при окисленіи бензойную кислоту. На основаніи послѣдней реакціи и можно предполагать, что углеродистый водородъ C^9H^{12} , получающійся изъ куминовой кислоты, содержитъ только одинъ пай угля въ непосредственномъ соединеніи съ группой бензола, или другими словами, что это есть пропилбензолъ:



Какъ кажется, пропилбензолъ получается также при дѣйствии безводной фосфорной кислоты на форопъ (см. далѣ). Наконецъ такой же составъ— C^9H^{12} , но совершенно другое строеніе имѣетъ такъ назыв. мезитилепъ—продуктъ дѣйствиа сѣрной кислоты на ацетонъ (при окисленіи двухромовокислымъ кали и сѣрной кислотой, мезитилепъ даетъ уксусную кислоту).

Кромѣ упомянутыхъ углеродистыхъ водородовъ, извѣстны еще два изомера этилдиметилбензола— $C^{10}H^{14}$, изъ которыхъ: α цимоль находится въ эфирномъ маслѣ *Cuminum Cuminum* 1), и β цимоль получается при дѣйствии хлористаго цинка на камфору ($C^{10}H^{16}O - H^2O = C^{10}H^{14}$). По отношенію къ окисляющимъ средствамъ можно предполагать, что строеніе α цимола:

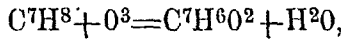


Толуоль, ксилолъ и кумоль представляютъ нѣкоторую аналогию съ бензоломъ; запахъ ихъ сходенъ съ запахомъ послѣдняго. Для толуола и кумола извѣстны соединенія $C^7H^8Cl^6$ и $C^9H^{12}Cl^6$, аналогичныя $C^6H^6Cl^6$. Эти углеродистые водороды съ дымящейся сѣрной кислотой образуютъ сочетанныя кислоты, аналогичныя сульфобензиновой кислотѣ— $C^6H^6SO^3$. Этимъ и пользуются при очищеніи толуола, ксилола и цимола, полученныхъ изъ каменноугольнаго масла; при обработкѣ дымящейся сѣрной кислотой, эти углеводороды растворяются, тогда какъ примѣси (преимущественно углеводороды C^nH^{2n+2}) остаются нерастворенными, и

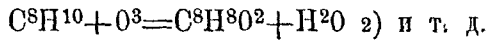
1) α цимоль получается также изъ каутшина (см. стр. 56).

потому легко могутъ быть отдѣлены. Образовавшіяся сочетанныя кислоты, при нагреваніи, разлагаются съ выдѣленіемъ углеводовъ.

При продолжительномъ кипяченіи съ разведенной азотной кислотою, эти углеводороды окисляются, и изъ толуола получается бензойная кислота:



а изъ ксилола—толуоловая кислота 1):



При кипяченіи же съ дымящейся азотной кислотою, вмѣсто бензойной и толуоловой кислоты, получаютъ ихъ продукты замѣщенія группою NO^2 — $C^7H^5(NO^2)O^2$ и $C^8H^7(NO^2)O^2$, и что интересно, не тождественные, а только изомерные съ тѣми нитропродуктами, которые получаютъ при дѣйствіи азотной кислоты на бензойную и толуоловую кислоты. Получающаяся при этомъ кислота— $C^7H^5(NO^2)O^2$ наз. нитродрациловой или паранитробензойной кислотой, а $C^8H^7(NO^2)O^2$ — паранитротолуоловой кислотой.

Но кромѣ этихъ продуктовъ окисленія углеродистыхъ водородовъ, при дѣйствіи азотной кислоты могутъ быть получены и ихъ нитропродукты замѣщенія. Такъ, при прибавленіи толуола къ обыкновенной азотной кислотѣ, получается кристаллическое вещество, плавящееся при 54° , кипящее при 138° , и которое есть нитротолуоль— $C^7H^7(NO^2)$.

Нитроксилоль представляетъ жидкость, кип. при 240° . Нитрокумоль также жидокъ при обыкновенной температурѣ. Всѣ эти нитросоединенія имѣютъ запахъ, сходный съ запахомъ масла горькихъ миндалей.

При дѣйствіи смѣси азотной и сѣрной кислотъ, получаютъ кристаллическія соединенія—дальнѣйшіе продукты замѣщенія группою NO^2 ; такъ изъ толуола:

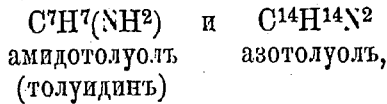


1) Углеводороды C^nH^{2n-6} , припаяты внутрь, окисляются въ организмѣ, толуоль въ бензойную, а ксилоль въ толуоловую кислоты.

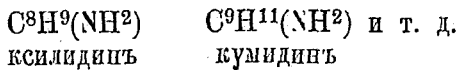
2) Ксилоль—диметилбензолъ— $C^6H^4(CH^3)(CH^3)$; при переходѣ его въ толуоловую кислоту— $C^6H^4(CH^3)(CO^2H)$, окисляется только одна группа метила. При дѣйствіи же болѣе сильныхъ окисляющихъ средствъ (двухром. к. калия и сѣрной кислоты), измѣняется и другая группа метила, и образуется терефталевая кислота— $C^6H^4(CO^2H)(CO^2H)$.

а изъ ксилола— $C^8H^7(NO^2)^3$. (Для ксилола характерна легкость, съ которою образуется это соединеніе) 1).

Всѣ эти нитросоединенія представляютъ большую аналогію съ нитропроизводными бензола, и при дѣйствіи возстановляющихъ средствъ образуютъ основанія, чрезъ обмѣнъ O^2 группы NO^2 на H^2 , или же соединенія, соответствующія азобензолу, чрезъ отнятіе кислорода. Такъ, изъ нитротолуола получаютъ:



а изъ нитроксилола и нитрокумола:



Интересно, что тогда какъ неизвѣстно изомерныхъ нитропроизводныхъ этихъ углеводородовъ, извѣстны изомерныя галлоидныя производныя. Такъ, при дѣйствіи хлора на толуоль, смотря по условіямъ, при которыхъ происходитъ реакція, получаютъ два различныхъ соединенія одного и того же состава (Бейльштейнъ). Такъ, при дѣйствіи хлора на охлажденный толуоль и въ присутствіи іода, образуется C^7H^7Cl (*хлоротолуоль*), кипящій при 157^0 , и представляющій большую аналогію съ хлоробензоломъ; онъ характеризуется своимъ постоянствомъ, и не обмѣниваетъ своего галлоида при двойномъ разложеніи; при дѣйствіи азотной кислоты, образуетъ жидкое нитросоединеніе— $C^7H^6(NO^2)Cl$.

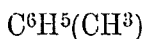
При пропусканіи же хлора въ нагрѣтый толуоль, получается C^7H^7Cl (такъ наз. *хлористый бензилъ*), кипящій при 176^0 , и подобно CN^3Cl , C^2H^5Cl , легко выдѣляющій свой галлоидъ при двойномъ разложеніи. Такъ, при дѣйствіи ѣдкаго кали, Cl обмѣнивается на группу

1) Выше уже замѣчено, что ксилоль каменноугольнаго масла только изомеренъ съ синтетически полученнымъ диметилбензоломъ. Дѣйствительно, хотя оба углеводородныхъ водорода и имѣютъ одну и ту же температуру кипѣнія, и вообще весьма сходны между собою, тѣмъ не менѣе нетождественность ихъ весьма ясна при сравненіи нитросубститутовъ, различающихся кристаллическою формой, растворимостью, температурою плавленія и т. п. Подобнымъ образомъ, по отношенію къ азотной кислотѣ, различаются и изомерныя цимолы. Динитросоединеніе, полученное изъ α цимола, кристаллизуется въ иглахъ и плавится при $69,5^0$; а полученное изъ β цимола, кристаллизуется въ пластинкахъ, плавится при 90^0 , и гораздо легче. α $C^{10}H^{12}(NO^2)^2$ переходитъ въ тринитросоединеніе.

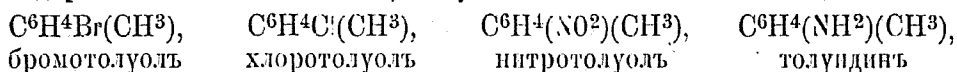
(НО), а при дѣйствиі амміака—на группу NH². При дѣйствиі азотной кислоты на хлористый бензиль, получается кристаллическое нитросоединеніе—C⁷H⁶(NO²)Cl.

Извѣстны также два бромосоединенія—C⁷H⁷Br: такъ наз. *бромотолуоль*, кип. при 182⁰, не подвергающійся двойному разложенію, и такъ наз. *бромистый бензиль*, кип. при 202⁰, и легко обмѣнивающій бромъ, напр. при реакціи съ амміакомъ. Получающееся при этомъ, такъ же какъ и при реакціи хлористаго бензила съ амміакомъ, соединеніе—C⁷H⁹N, наз. бензильаминомъ, только изомерно, а не тождественно съ толундиномъ; тогда какъ толундинъ представляетъ кристаллическое вещество, плавящееся при 41⁰ и кипящее при 198⁰, бензильаминъ—жидкость, съ сильно основными свойствами, кипящая при 183⁰ 1).

Мы можемъ объяснить слѣдующимъ образомъ изомерию вышеприведенныхъ соединеній. Толуоль есть метилбензолъ:

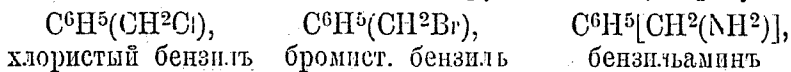


т. е. заключаетъ въ себѣ остатки бензола, соединенный съ метиломъ; и смотря потому, въ которой изъ этихъ группъ будетъ происходить замѣщеніе, образуется то или другое соединеніе. Такъ, при замѣщеніи водорода въ остаткѣ бензола, получаютъ:



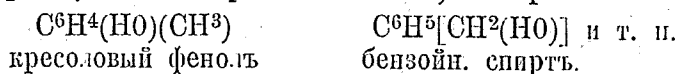
соединенія, представляющія, сходство съ соответствующими производными бензола.

При замѣщеніи же водорода въ группѣ метила, образуются:



соединенія, представляющія уже сходство съ соответствующими производными предѣльныхъ углеродистыхъ водородовъ.

Подобнымъ же образомъ мы можемъ объяснить изомерию бензойнаго спирта (см. его образованіе выше) съ кресоловымъ феноломъ:



Другіе углеродистые водороды CⁿH²ⁿ⁻⁶ могутъ также образовать различныя изомерныя производныя, изомерія которыхъ можетъ быть

1) При дальнѣйшемъ дѣйствиі бромистаго или хлористаго бензила на бензильаминъ, образуется ди-и трибензильаминъ.

объяснена подобнымъ образомъ, какъ и изомерія производныхъ толуола, и потому мы не будемъ долѣе останавливаться на нихъ.

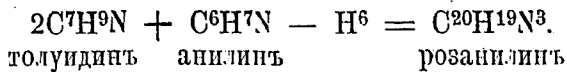
Что касается до галлонидныхъ продуктовъ замѣщенія углеводовъ C^nH^{2n-6} , то замѣтимъ только, что кумоль каменноугольнаго масла (триметилбензолъ) при дѣйствіи брома образуетъ *кристаллическое соединеніе* $C^9H^{11}Br$, чѣмъ въ особенности и отличается отъ своихъ изомеровъ.

Для химической исторіи разсмотрѣнныхъ нами углеводовъ весьма важное значеніе имѣютъ повѣншія изслѣдованія Бейльштейна (углеводородовъ каменноугольнаго масла, ихъ галлонидныхъ продуктовъ замѣщенія и т. д.), Фиттиха (синтезъ ихъ и отношеніе къ окисляющимъ дѣятелямъ) и нѣкотор. др.

Намъ кажется умѣстнымъ сказать теперь нѣсколько словъ о такъ наз. *анилиновыхъ краскахъ* и объ изомерахъ амидопроизводныхъ углеводовъ C^nH^{2n-6} .

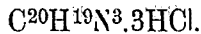
1) *Анилиновыя краски*. Еще недавно полагали, что такъ наз. анилиновыя краски получаютъ изъ анилина. Новѣйшія изслѣдованія Гофманна показали, что участіе анилина въ образованіи красокъ болѣе второстепенное. Дѣйствительно, въ практикѣ найдено, что анилинъ, наиболѣе пригодный для приготовленія красокъ, тотъ, который кипитъ при 192—193°. Жидкость же, кипящая при этой температурѣ, состоитъ изъ смѣси 1 частицы анилина съ 2 ч. толудиона 1). (Она получается при восстановленіи нитропродукта изъ неочищеннаго—слѣдовательно содержащаго значительную примѣсь толуола—бензола). При дѣйствіи на эту смѣсь различныхъ окисляющихъ, или, вѣрнѣе, способныхъ отнимать водородъ, веществъ (двухлористое олово, мышьяковая кислота и т. п.) и образуется красная анилиновая краска. Красная анилиновая краска представляетъ соль (diamond-fuchsin—азотнокислая, fuchsin—хлористоводородная и т. д.) особеннаго основанія, наз. розанилиномъ— $C^{20}H^{19}N^3$, образованіе котораго можетъ быть выражено слѣдующимъ уравненіемъ:

1) Изъ чистаго анилина или чистаго толудиона, какъ кажется, могутъ быть получены также различныя красящія вещества, но они не имѣютъ того практическаго значенія, какъ краски, получаемыя изъ смѣси анилина и толудиона, и потому мы ограничимся только нѣкоторыми замѣчаніями о послѣднихъ.



Само основаніе — розанилинъ — безцвѣтно и образуетъ цвѣтныя соли—краснаго цвѣта въ растворѣ, и зеленаго въ твердомъ видѣ. Такъ какъ въ образованіи розанилина участвуютъ анилинъ и толуидинъ, то нѣкоторые фабриканты первоначально получаютъ чистыми эти соединенія, и за тѣмъ, для приготовленія красной краски, берутъ смѣсь ихъ (1 частицу перваго и 2 ч. послѣдняго).

Розанилинъ легче соединяется съ одною частицею одноосновной кислоты, но извѣстны его соединенія и съ тремя частицами, такъ напр.

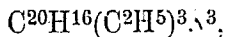


Розанилинъ, при дѣйствіи водорода въ моментъ его отдѣленія, фиксируетъ H^2 , и превращается въ новое безцвѣтное основаніе— $\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^3$ —лейканилинъ, которое, при дѣйствіи окисляющихъ средствъ, снова превращается въ розанилинъ.

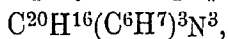
При полученіи фуксина, какъ побочный продуктъ, получается еще желтое красящее вещество хризанилинъ— $\text{C}^{20}\text{H}^{17}\text{N}^3$, которое содержитъ слѣдовательно H^2 менѣе, чѣмъ розанилинъ, и относится къ нему, какъ самъ розанилинъ къ лейканилину; экспериментально взаимное превращеніе однако не доказано.

При дѣйствіи азотистой кислоты на розанилинъ, получается діазосоединеніе, аналогичное діазобензолу,— $\text{C}^{20}\text{H}^{10}\text{N}^6$, которое, при извѣстныхъ условіяхъ, при дѣйствіи воды, разлагается съ выдѣленіемъ азота и образованіемъ такъ наз. росоловой кислоты— $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}^3$ (см. далѣе)

Въ розанилинѣ три атома водорода могутъ быть замѣнены углеводородными группами. Такъ, при дѣйствіи на него іодистаго этила, получается тріэтилрозанилинъ

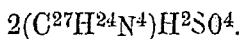


безцвѣтное основаніе, соединенія котораго съ кислотами образуютъ фіолетовую краску (Hofmann'sche Violet). При нагреваніи же солей розанилина съ анилиномъ, образуется трифенилрозанилинъ:

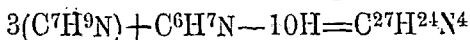


безцвѣтное основаніе синей анилиновой краски. Трифенилрозанилинъ, при дѣйствіи водорода въ моментъ его отдѣленія, переходитъ въ трифениллейканилинъ, слѣдовательно относится аналогично розанилину. При перегонкѣ трифенилрозанилина получается, между другими продуктами, дифениламинъ: $\text{H}(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{N}$ (см. стр. 66).

И такъ, красная, фиолетовая и синяя краски составляютъ производныя розанилина. Но известна еще фиолетовая краска и другаго состава; она получается при дѣйстви двуххромовокислаго кали на нечистый сѣрноокислый анилинъ (Perkin-violet), и представляетъ сѣрнокислую соль особеннаго основанія мовенна— $C^{27}H^{24}N^4$:



Образованіе мовенна можетъ быть выражено



Что касается до другихъ анилиновыхъ красокъ (зеленая, оранжевая и т. д.), то онѣ изслѣдованы мало и даже составъ ихъ неизвѣстенъ, и потому нельзя ничего сказать объ нихъ.

Анилиновые краски пріобрѣли въ послѣднее время такое огромное значеніе, что мало-по-малу вытѣснили другія красильныя вещества (въ особенности въ тѣхъ случаяхъ, когда болѣе заботятся объ чистотѣ и яркости краски, чѣмъ о ея прочности), какъ напр. мурексидъ, такъ наз. rougure français и т. п.

Какъ кажется, анилиновые краски образуются, въ известныхъ условіяхъ, при гніеніи бѣловыхъ веществъ.

2) При перегонкѣ многихъ растительныхъ алкалоидовъ (хинина, цинховина и т. д.) съ ѣдкимъ кали, получаютъ летучія основанія, общей формулы $C^nH^{2n-5}N$ и $C^nH^{2n-11}N$. Эти же основанія находятся также въ такъ наз. Ol. Animale Dipsali (продуктъ перегонки костей, очищенныхъ отъ жира) и въ каменноугольномъ маслѣ. Эти основанія приведены въ слѣдующей таблицѣ.

О с н о в а н і я

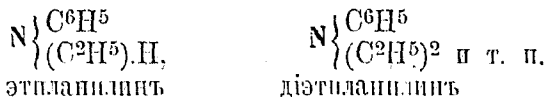
ряда $C^nH^{2n-5}N$		ряда $C^nH^{2n-11}N$	
пиридинъ	C^5H^5N кип. при 117°	лейколинъ	C^9H^7N кип. при 238°
пиколинь	C^6H^7N » » 135°	(хинолинъ)	
лутидинъ	C^7H^9N » » 154°	лепидинъ	$C^{10}H^9N$ » » 270°
колиндинъ	$C^8H^{11}N$ » » 170°	дисолинъ	$C^{11}H^{11}N$ » около 300°
нарволинъ	$C^9H^{13}N$ » » 188°	$C^{12}H^{13}N$, $C^{13}H^{15}N$, $C^{14}H^{17}N$,	
коридинъ	$C^{10}H^{15}N$ » » 211°	$C^{15}H^{19}N$, $C^{16}H^{21}N$ и т. д.	
рубидинъ	$C^{11}H^{17}N$ » » 230°		
впиридинъ	$C^{12}H^{19}N$ » » 251°		

Изъ нихъ основанія ряда $C^nH^{2n-5}N$ изомерны съ амидопроизводными углеводородовъ C^nH^{2n-6} , (такъ, съ анилиномъ—пиколинь, съ тр-

луидномъ—луидинъ и т. д.); но отличаются отъ послѣднихъ тѣмъ, что не заключаютъ въ себѣ незамѣщенного водорода амміака. Дѣйствительно: анилинъ, толуидинъ и т. п. мы можемъ разсматривать какъ амміакъ, въ которомъ водородъ замѣщенъ группами C^6H^5 , C^7H^7 и т. д.



два остальныхъ пая водорода амміака могутъ быть замѣщены какими нибудь углеводородными группами, и могутъ быть получены:



Изъ основаній же ряда никотина, такихъ соединеній не можетъ быть получено; они, при дѣйствіи напр. іодистаго этила, относятся уже аналогично дѣтиланилану, триметиламну и т. п.: къ нимъ присоединяется іодистый этилъ, и при разложеніи получается соединеніе, подобно гидрату тетраметиламмонія, не летучее безъ разложенія.

Основанія ряда $C^nH^{2n-11}N$ также не содержатъ незамѣщенного водорода амміака. О нихъ мы замѣтимъ, что при нагрѣваніи съ іодистымъ амплемъ, они образуютъ кристаллическое іодистое соединеніе, которое, при нагрѣваніи со щелочами, превращается въ прекрасное синее окрашивающее вещество—ціанинъ, къ сожалѣнію весьма непостоянное.

При дѣйствіи натрія на высшія основанія ряда $C^nH^{2n-11}N$, образуется вещество, окрашивающее шелкъ въ превосходный оранжевокрасный цвѣтъ.

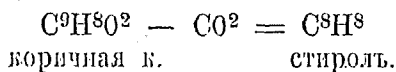
Стироль— C^8H^8 , углеводородъ ряда C^nH^{2n-8} .

Изъ углеводородовъ ряда C^nH^{2n-8} , слѣдовательно, содержащихъ двумя паями водорода менѣе, чѣмъ разсмотрѣнные нами углеводороды C^nH^{2n-6} , извѣстенъ только одинъ— C^8H^8 —стироль. Этотъ углеродистый водородъ, по составу своему, представляетъ конденсацію четырехъ частицъ ацетилена; но Бергело, онъ, вмѣстѣ съ другими продуктами, дѣйствительно и получается при нагрѣваніи ацетилена до температуры размягченія стекла.

Стироль получается при перегонкѣ *Styrax liquida* 1) съ растворомъ

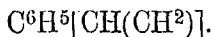
1) *Styrax liquida* есть смѣсь стирола, коричной кислоты, стирацина и различныхъ смолистыхъ веществъ, и получается изъ аравійскаго растенія *Liquidambar orientale*.

углекислаго натра, и при дѣйствии щелочей на коричную кислоту; образование стирола изъ коричной кислоты вполне аналогично образованию бензола изъ бензойной кислоты:



Стироль 1) представляет легкоподвижную жидкость, кипящую при 146°; при перегонкѣ его онъ однако превращается частью въ полимерное твердое видоизмѣненіе—метастироль. Онъ образуетъ соединения съ хлоромъ— $\text{C}^8\text{H}^8\text{Cl}^2$, и бромомъ— $\text{C}^8\text{H}^8\text{Br}^2$. При взбалтываніи стирола съ концентрированнымъ растворомъ іода въ водномъ растворѣ іодистаго калия, и по разбавленіи водою, получается кристаллическое іодистое соединеніе стирола, скоро однако разлагающееся (образование въ этомъ случаѣ кристаллическаго соединенія характерно для стирола). Извѣстны и продукты замѣщенія стирола, такъ напр. бромостироль— $\text{C}^8\text{H}^7\text{Br}$ (превращающійся въ коричную кислоту при одновременномъ дѣйствии натрія и углекислоты) и нитростироль— $\text{C}^8\text{H}^7(\text{NO}^2)$. Послѣдній получается или при дѣйствии дымящейся азотной кислоты на стироль (вмѣстѣ съ какимъ-то кристаллическимъ веществомъ, нерастворимымъ ни въ спиртѣ, ни въ эфирѣ), или при дѣйствии на стироль азотистой кислоты. Полученіе нитростирола сопряжено, однако, съ весьма большими затрудненіями.

Стироль, при окисленіи, переходитъ въ бензойную кислоту. На основаніи этого можно и самый стироль разсматривать какъ углеводородъ, производный отъ бензола. И на томъ основаніи, что онъ при окисленіи даетъ бензойную кислоту, можно предполагать, что съ остаткомъ бензола непосредственно соединенъ только одинъ атомъ угля. Тогда строеніе его можно выразить слѣдующей формулой:



Можетъ быть его и можно будетъ получить при дѣйствии натрія на смѣсь хлороэтилена $(\text{CHCl})(\text{CH}^2)$ и бромобензола, какъ толуолъ получается изъ іодистаго метила и бромобензола.

1) Стироль изъ Сугахъ, какъ кажется, обладаетъ способностью дѣйствовать на поляризованный лучъ.

Рядъ углеводородовъ C^nH^{2n-10} .

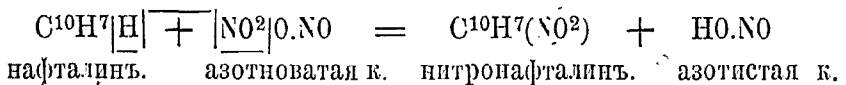
Извѣстенъ весьма мало; мы упомянемъ только о *холестерилень*— $C^{26}H^{42}$, получающемся изъ холестерина, особеннаго спирта— $C^{26}H^{44}O$, находящагося въ желчи, при дѣйствіи сѣрной или фосфорной кислоты. При этой реакціи получаютъ, кромѣ холестерилена, и его полимеры. Холестерилень представляетъ твердое кристаллическое вещество.

Рядъ углеводородовъ C^nH^{2n-12} .

Имѣеть представителя въ углеродистомъ водородѣ $C^{10}H^8$ — *нафталинъ*. Нафталинъ принадлежитъ къ числу наиболѣе постоянныхъ органическихъ соединеній, потому-то почти постоянно и встрѣчается при сухой перегонкѣ различныхъ органическихъ веществъ, напр. каменнаго угля. Онъ получается, въ довольно значительномъ количествѣ, при пропусканіи каменноугольнаго дегтя чрезъ до-красна накаленную трубку. Нафталинъ образуется также при пропусканіи чрезъ раскаленную трубку паровъ спирта, уксусной к. и т. д., при нагреваніи въ запаянной трубкѣ, до температуры размягченія стекла, болотнаго газа, ацетиленна.

Нафталинъ получается обыкновенно, какъ побочный продуктъ, при добываніи бензина изъ каменноугольнаго масла. Нечистый нафталинъ, для очищенія, возгоняють и получаютъ въ видѣ ромбическихъ таблечекъ, плавящихся при 79° и кип. при 218° .

Нафталинъ гораздо легче вступаетъ въ реакцію замѣщенія; это видно уже изъ того, что при дѣйствіи азотноватой кислоты не образуется соединенія азотноватой кислоты съ нафталиномъ, подобно тому какъ при реакціи этой кислоты съ этиленомъ и амиленомъ, но образуется продуктъ замѣщенія — нитронафталинъ. Реакція выражается слѣдующимъ уравненіемъ:



Изъ его прямыхъ соединеній извѣстны его соединенія съ 2 или 4 паями галлоида, а также съ 2 частицами хлорноватистой кислоты. Такъ, при дѣйствіи хлора на нафталинъ, получается два продукта:

маслянистое вещество $C^{10}H^8Cl^2$, разлагающееся при перегонкѣ на $C^{10}H^7Cl$ и HCl , и кристаллическое соединеніе $C^{10}H^8Cl^4$. Эти продукты, вмѣстѣ съ $C^{10}H^7Cl^5$, т. е. четырехлористымъ хлоронафталиномъ, получаются при дѣйствіи бертолетовой соли и соляной кислоты на нафталинъ.

Водородъ нафталина весьма легко замѣщается галлоидами. Такъ, при дѣйствіи хлора, послѣдовательно, всѣ атомы водорода одинъ за другимъ обмѣниваются на хлоръ, и какъ конечный продуктъ получается $C^{10}Cl^8$. Эти продукты замѣщенія нафталина изслѣдованы преимущественно Лораномъ, и для химика имѣютъ тотъ интересъ, что изслѣдованіе ихъ, между прочимъ, и привело къ учению о *металептическомъ замѣщеніи*, учению, оказавшему столь плодотворное вліяніе на развитие органической химіи 1).

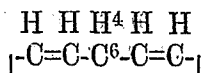
Галлоидные продукты замѣщенія нафталина, при дѣйствіи водорода въ моментъ его отдѣленія, довольно легко переходятъ обратно въ нафталинъ.

При дѣйствіи дымящейся азотной кислоты, получаютъ нитропродукты замѣщенія нафталина. Извѣстны соединенія, гдѣ H, H^2, H^3, H^4 нафталина замѣщены группою NO^2 . Нитронафталинъ— $C^{10}H^7(NO^2)$ —представляетъ кристаллическое вещество, плавящееся при 43^0 и относящееся къ восстанавливающимъ средствамъ, подобно другимъ нитросоединеніямъ. Такъ, обмѣнивая O^2 группы NO^2 на H^2 , нитронафталинъ превращается въ амидосоединеніе— $C^{10}H^7(NH^2)$, нафтильаминъ, кристаллическое вещество, плавящееся при 50^0 .

Нафтильаминъ, при дѣйствіи веществъ, способныхъ отнимать водородъ, даетъ цѣлый рядъ красящихъ веществъ, подобныхъ анилиновымъ. При дѣйствіи азотистой кислоты, нафтильаминъ относится аналогично анилину. Дазонафталинъ— $C^{10}H^6N^2$, съ водою разлагается: выдѣляется азотъ и образуется особенный спиртъ, наз. нафталемъ— $C^{10}H^7(NO)$.

При дѣйствіи сильныхъ окисляющихъ средствъ на нафталинъ,

1) Что касается до строенія нафталина, то аналогично тому, какъ мы (на стр. 68) выражали строеніе бензола, для нафталина мы можемъ принять слѣдующее:



т. е. рассматривать его, до нѣкоторой степени, какъ производное бензола.

какъ напр. при дѣйствии кипящаго раствора марганцовокислаго калия, смѣси двухромокислаго калия и сѣрной кислоты, получаются фталевая $—C^8H^6O^4$, и щавелевая $—C^2H^2O^4$, кислоты. При дѣйствии же перекиси марганца и сѣрной кислоты, кромѣ того, образуется еще углеродистый водородъ $C^{20}H^{14}$ —динафтиль.

Такъ какъ фталевая к., при извѣстныхъ условіяхъ, образуетъ бензойную кислоту, то послѣдняя и можетъ быть получена, чрезъ посредство первой, изъ нафталина—продукта, долгое время не имѣвшаго никакого практическаго примѣненія. Для полученія фталевой кислоты, въ практикѣ окисляютъ азотной кислотой $C^{10}H^8Cl^4$ и $C^{10}H^7Cl^5$ (т. е. отжатыи отъ жидкаго $C^{10}H^8Cl^2$, продуктъ дѣствия соляной кислоты и бертолетовой соли на нафталинъ). При этомъ, кромѣ фталевой кислоты, получается соединеніе состава $C^{10}H^4Cl^2O^2$, которое есть хлорангидридъ хлороксиафталиновой кислоты— $C^{10}H^5ClO^3$.

Хлороксиафталиновая кислота употребляется какъ красящее вещество, и интересна своимъ отношеніемъ, по составу, съ алицариномъ—брасящимъ веществомъ, являющимся вмѣстѣ съ пурпуриномъ при разложеніи рубіэритриповой кислоты (находящейся въ крапѣ—корнѣ *Rubia tinctorum*). Составъ алицарина— $C^{10}H^6O^3$; хлороксиафталиновая кислота, поэтому, и является какъ-бы хлоропродуктъ замѣщенія алицарина, но однако получаемое изъ нея, при замѣщеніи хлора водородомъ, вещество состава $C^{10}H^6O^3$ не есть алицаринъ, и не представляетъ съ нимъ никакого сходства 1).

Замѣтимъ еще, что при окисленіи двухлористаго нафталина $C^{10}H^8Cl^2$ азотной кислотой, образуется соединеніе $CCl^2(NO^2)^2$ (см. стр. 17); соотвѣтствующее послѣднему бромистое соединеніе $CBr^2(NO^2)^2$ получается, вмѣстѣ съ двубромофталевой кислотой ($C^8H^4Br^2O^4$), при дѣйствии азотной кислоты на четырехбромистый двубромонафталинъ $C^{10}H^6Br^2Br^4$.

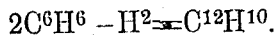
Дымящаяся сѣрная кислота дѣствуетъ на нафталинъ аналогично тому, какъ она дѣствуетъ на бензолъ (см. стр. 67). Сульфонафталиновая кислота— $C^{10}H^8SO^3$, при сплавленіи съ ѣдкимъ кали, превращается въ нафталь— $C^{10}H^7(NO)$.

1) Алицаринъ представляетъ нѣкоторое сходство съ фенолами. Возогнанннй алицаринъ представляется въ видѣ игольчатыхъ рубиновокрасныхъ кристалловъ. Окрашиваетъ въ красный цвѣтъ съ глиноземной протравой, и въ фіолетовый съ желѣзной протравой. При окисленіи онъ образуетъ фталевую кислоту.

Рядъ углеводородовъ C^6H^{2n-14} .

Извѣстно нѣсколько углеродистыхъ водородовъ, относящихся къ этому ряду. Изъ нихъ мы упомянемъ сначала о *дифениль*— $C^{12}H^{10}$.

Дифениль образуется, какъ уже упомянуто (стр. 60), при дѣйствіи натрія на бромобензолъ. Образование его при этомъ совершенно аналогично образованію водородистаго этила при дѣйствіи натрія на іодистый метиль (стр. 22). Онъ образуется также при пропусканіи паровъ бензола и азобензола чрезъ накаленную трубу:



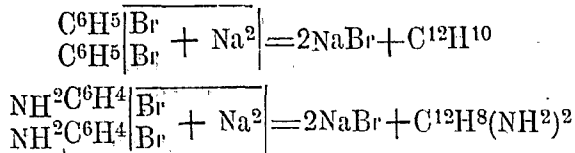
Для полученія дифенила берутъ неочищенный бромобензолъ (содержащій еще избытокъ бензола), смѣшиваютъ въ ретортѣ съ избыткомъ натрія и оставляютъ стоять около 24 часовъ, послѣ чего смѣсь перегоняютъ. При новой перегонкѣ, дистилатъ не трудно раздѣлить на бензолъ и на чистый дифениль, который тотчасъ же затвердѣваетъ. При приготовленіи дифенила, надо обращать особенное вниманіе на то, чтобы бромобензолъ былъ совершенно сухъ; такъ какъ если послѣдній содержитъ воду, то выдѣляющійся при дѣйствіи натрія водородъ соединяется съ группой C^6H^5 , и получается бензолъ и только немного дифенила.

Чистый дифениль кристаллизуется въ безцвѣтныхъ прозрачныхъ пластинкахъ, плавится при $70^{\circ},5$ и перегоняется безъ разложенія при 240° . При дѣйствіи водорода въ моментъ отдѣленія не образуется и слѣдовъ бензола. При дѣйствіи брома, съ выдѣленіемъ бромистоводородной кислоты, получается кристаллическое соединеніе $C^{12}H^8Br^2$ —двубромодифениль, на который не дѣйствуютъ ни спиртовой растворъ ѣдкаго кали, ни натрій. При дѣйствіи азотной кислоты образуются два изомерныхъ динитропродукта: $C^{12}H^8(NO^2)^2$ —динитродифениль, въ видѣ бѣлыхъ иголокъ, плавящихся при 213° , и $C^{12}H^8(NO^2)^2$ изодинитродифениль, плавящійся при 93° 1).

Динитродифениль, при дѣйствіи сѣрнистаго аммонія: безъ нагреванія, превращается въ амидонитродифениль— $C^{12}H^8(NH^2)(NO^2)$, слабое основаніе, представляющее красныя игольчатые кристаллы; при нагреваніи же и при болѣе продолжительномъ дѣйствіи, превращается въ діамидодифениль— $C^{12}H^8(NH^2)^2$.

1) При этомъ образуется также нѣкоторое количество нитробензола.

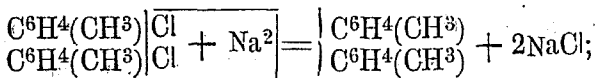
Діамидодифениль кристаллізується въ видѣ серебристо-бѣлыхъ блестящихъ иль, плавящихся при 118° . Діамидодифениль образуется еще при дѣйствіи кислотъ на его изомеръ—гидроазобензолъ (см. стр. 67; такъ первоначально онъ и былъ полученъ Зидинымъ, и назв. бензидиномъ). Онъ получается также при дѣйствіи натрія на бромоянилинъ; послѣдняя реакція совершенно аналогична образованію самого дифенила изъ бромобензола:



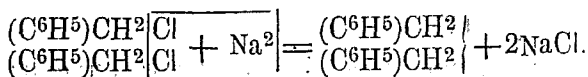
Для діамидодифенила характерно его соединеніе съ сѣрной кислотою— $\text{C}^{12}\text{H}^8(\text{NH}^2)^2 \cdot \text{H}^2\text{S}^2\text{O}^4$, вполне нерастворимое въ водѣ. Съ сѣрной кислотою дифениль даетъ сочетанную кислоту $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{S}^2\text{O}^6$.

Подобно тому, какъ дифениль получается изъ бензола, изъ другихъ углеводородовъ $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$ могутъ быть также получены углеводороды ряда $\text{C}^n\text{H}^{2n-14}$; именно, при дѣйствіи натрія на эфирный растворъ галлондныхъ продуктовъ замѣщенія углеводородовъ $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$. Но такъ какъ извѣстны изомерные галлондные продукты замѣщенія углеводородовъ $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$, то понятно, что при реакціи ихъ съ натріемъ будутъ образоваться и изомерные углеводороды $\text{C}^n\text{H}^{2n-14}$.

Такъ напр. углеродистые водороды формулы $\text{C}^{14}\text{H}^{14}$, образующіеся при дѣйствіи натрія на хлоротолуоль— $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}(\text{CH}^3)$, и на хлористый бензилъ— $\text{C}^6\text{H}^5(\text{CH}^2\text{Cl})$, не будутъ имѣть одинаковаго строенія. Дѣйствительно, первый—дитолиль, образуется чрезъ выдѣленіе хлора изъ группы C^6H^5 :



а дибензилъ—чрезъ выдѣленіе хлора изъ группы CH^2 :



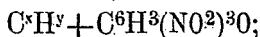
Поэтому дитолиль является какъ дифениль, въ которомъ два пая водорода замѣщены двумя группами CH^3 ; а дибензилъ—какъ водородистый этиль, въ которомъ два пая водорода замѣщены двумя группами C^6H^5 .

Наконецъ, при дѣйствіи натрія на смѣсь хлоротолуола и хлористаго бензила, возможно полученіе и третьяго изомера $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3) \\ \text{C}^6\text{H}^2(\text{C}^6\text{H}^5) \end{array} \right\}$.

Подобныя же разсужденія приложимы къ образованію и другихъ углеродистыхъ водородовъ C^nH^{2n-14} . Мы скажемъ теперь только нѣсколько словъ о *дибензилѣ* и *диголилѣ*. По составу своему, они полимерны съ ацетиленомъ. Дибензилъ кристаллизуется въ прекрасныхъ длинныхъ иглахъ, плавящихся при 52° и перегоняющихся при 284° . Диголилъ же—жидкость, кипящая при 272° .

При дѣйствіи азотной кислоты на дибензилъ, образуются два изомерныхъ динитропродукта. Получающійся при восстановленіи динитродибензила— $C^{14}H^{12}(NO_2)^2$, диамидодибензилъ— $C^{14}H^{12}(NH_2)^2$, даетъ съ сѣрной кислотою мало растворимое соединеніе, какъ и диамидодифениль. При дѣйствіи брома на дибензилъ получаютъ: бромодибензилъ— $C^{14}H^{13}Br$, жидкій при обыкновенной температурѣ, и двубромодибензилъ— $C^{14}H^{12}Br_2$, представляющій кристаллическое соединеніе.

Углеродистые водороды, относящіеся къ слѣдующимъ за углеводородами C^nH^{2n-14} , болѣе непредѣльнымъ рядамъ, изслѣдованы весьма мало. Всѣ они представляютъ твердыя кристаллическія вещества; находятся преимущественно въ каменноугольномъ дегтѣ. При изученіи нѣкоторыхъ изъ нихъ имѣетъ не малое значеніе способность ихъ образовывать соединенія съ пикриновой кислотою (Фришле) 1), соединенія, которыя могутъ служить какъ для полученія углеродистыхъ водородовъ болѣе чистыми, такъ и для опредѣленія величины ихъ частицы. Соединенія углеродистыхъ водородовъ съ пикриновой кислотою выражаются формулой



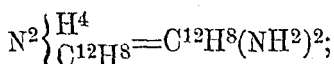
при кипяченіи съ водою они разлагаются и выдѣляютъ углеродистый водородъ.

Изъ *углеродистыхъ водородовъ* ряда C^nH^{2n-16} мы упомянемъ о *хризенѣ* и *стильбенѣ*.

Хризенъ, $C^{12}H^8$, получается при перегонкѣ смоль, янтаря, и находится въ каменноугольномъ дегтѣ (блестящіе желтые листочки). При дѣйствіи брома, выдѣляется HBr и получаютъ продукты замѣщенія. При дѣйствіи азотной кислоты образуется динитропродуктъ $C^{12}H^6(NO_2)^2$.

1) Изъ описанныхъ нами углеродистыхъ водородовъ, бензинъ и нафталинъ также даютъ соединенія съ пикриновой кислотою.

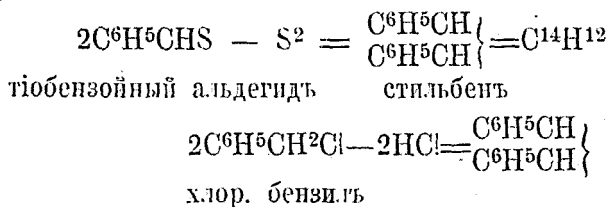
Если частица хризена дѣйствительно $C^{12}H^8$, то онъ представляетъ интересное отношеніе къ дифенилу. Можно было-бы разсчитывать получить если не хризень, то углеродистый водородъ такого же состава, изъ двубромодифенила— $C^{12}H^8Br^2$, чрезъ отнятіе галлонда, но, какъ уже замѣчено (стр. 83), натрій не дѣйствуетъ на $C^{12}H^8Br^2$. Далѣе, діамидодифенилъ можно разсматривать какъ двѣ частицы амміака, въ которыхъ два ая водорода замѣнены $C^{12}H^8$ —углеродистымъ водородомъ такого же состава какъ хризень:



діамидодифенилъ (бензидинъ).

Но до сихъ поръ не удалось выдѣлить такой углеродистый водородъ изъ діамидодифенила.

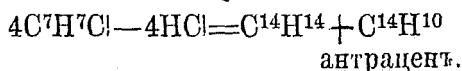
Стильбенъ, $C^{14}H^{12}$, образуется при перегонкѣ тіобензойнаго альдегида— C^7H^6S ; при пропусканіи чрезъ накалившую трубку съ известью хлористаго бензила:



Онъ получается также при дѣйствіи натрія на бензойный альдегидъ. Стильбенъ представляетъ безцвѣтныя блестящія иглы, плавящіяся при $119^{\circ},5$. Съ хлоромъ и бромомъ образуетъ соединенія $C^{14}H^{12}Cl^2$ и $C^{14}H^{12}Br^2$ (можетъ быть тождественный съ двубромодибензиломъ).

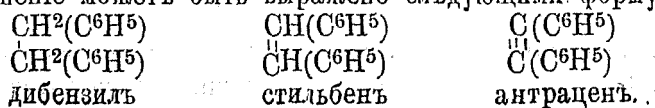
Въ ряду C^nH^{2n-18} извѣстны два углеродистыхъ водорода: *антраценъ* и *ретенъ*.

Антраценъ находится въ каменноугольномъ дегтѣ и образуется также при нагреваніи до 180° хлористаго бензила съ водой:



Антраценъ 1) кристаллизуется въ видѣ бѣлыхъ листочковъ, харак-

1) И интересно, что изъ хлористаго бензила образуются, какъ мы видимъ, три углеродистыхъ водорода: дибензилъ, стильбенъ и антраценъ. Ихъ соотношеніе можетъ быть выражено слѣдующими формулами:



теризующихся способностью флуоресцировать. Съ пикриновой кислотою онъ даетъ рубиновокрасные кристаллы, состава $C^{14}H^{10} + C^6H^3(NO^2)^3O$. Съ бромомъ даетъ соединеніе $C^{14}H^{10}Br_6$.

Ретенъ, $C^{18}H^{18}$, найденъ былъ первоначально въ архангельскомъ древесномъ дегтѣ, а за тѣмъ также въ нѣкоторыхъ ископаемыхъ смолахъ. Бѣлое кристаллическое вещество, плав. при 95° . Образуетъ желто-оранжевое соединеніе съ пикриновой кислотою. Ретенъ полимеренъ съ ацетиленомъ ($C^{18}H^{18} = 9C^2H^2$).

Къ слѣдующему ряду C^nH^{2n-2n} , можетъ быть, относится такъ наз. *хризогенъ*— $C^{15}H^{10}(?)$, находящійся въ каменноугольномъ дегтѣ, желто-краснаго цвѣта, и весьма легко окрашивающій другіе безцвѣтные углеродистые водороды.

Наконецъ, самымъ непредѣльнымъ углеродистымъ водородомъ является *динафтиль*— $C^{20}H^{14}$, слѣдовательно относящійся къ ряду C^nH^{2n-26} . Динафтиль получается при окисленіи нафталина перекисью марганца и сѣрной кислотою (см. стр. 82), а также при дѣйствіи натрія на моногаллондные продукты замѣщенія нафталина, въ видѣ безцвѣтныхъ иглъ, плав. при 154° .

При дѣйствіи брома и азотной кислоты получаются продукты замѣщенія $C^{20}H^{12}Br_2$, $C^{20}H^8Br_6$, $C^{20}H^{10}(NO^2)^4$ и т. д.

Непредѣльные углеродистые водороды, въ особенности начиная съ ряда C^nH^{2n-6} , не превращаются въ предѣльные при дѣйствіи водорода въ моментъ его отдѣленія; это и заставляетъ принимать въ нихъ болѣе тѣсное соединеніе паевъ угля. Правда, по Бертею, при нагрѣваніи въ запальной трубкѣ съ концентрированной іодистоводородной кислотою (уд. вѣса 1,9) при 275° , всѣ непредѣльные углеводороды превращаются въ предѣльные; но эти изслѣдованія, какъ и вообще замѣчательно многочисленныя и разнообразныя изслѣдованія этого знаменитаго ученаго, объ углеродистыхъ водородахъ, сообщены лишь въ бѣглыхъ замѣткахъ, и требуютъ еще подтвержденія.

СПИРТЫ.

Выше стр. 28 уже сдѣлано опредѣленіе спиртовъ и указано отношеніе ихъ къ углеводородамъ. Спирты, по количеству группъ (НО) въ нихъ находящихся, раздѣляются на *одно—двухъ—трехъ—четырехъ* и *шести-атомные* спирты. Представляя особую, совершенно характерную для органическихъ соединений функцію, спирты способны нейтрализовать кислоты, и, входя съ ними въ сочетанія, образовать такъ наз. сложные эфиры. Последніе до нѣкоторой степени можно уподобить солямъ, но при этомъ не слѣдуетъ упускать изъ виду, что между эфирами и солями существуетъ громадное различіе.

Эфиры образуются не тотчасъ же по приведеніи въ соприкосновеніе спирта и кислоты, а лишь по прошествіи довольно долгаго времени. При этомъ не происходитъ полнаго превращенія спирта въ эфиръ; достигнувъ извѣстнаго предѣла, реакція не идетъ далѣе. Слѣдовательно вещества, входящія въ систему: спиртъ, кислота, эфиръ и вода, приходятъ въ состояніе равновѣсія. Въ другой системѣ, состоящей изъ эфира и воды, реакція также останавливается на извѣстномъ предѣлѣ, и тогда въ ней количество спирта, кислоты, эфира и воды одинаково съ количествомъ этихъ четырехъ веществъ въ первой системѣ.

На этотъ предѣлъ реакціи кислоты со спиртомъ не имѣютъ вліяніе ни температура ни давленіе; при болѣе высокой температурѣ система только скорѣе достигаетъ предѣла. Природа спирта и кислоты оказываетъ существенное вліяніе только на скорость образованія эфира, предѣлъ же измѣняется весьма мало. На предѣлъ имѣетъ вліяніе только масса. Такъ, въ случаѣ, если на частицу спирта взята частица одноосновной кислоты, то въ эфиръ превращается около $\frac{2}{3}$ послѣдней.

Если же взято 2 частицы спирта на 1 частицу кислоты, то въ эфиръ превращается около $\frac{4}{5}$ ея и т. д.

Атомность спирта также не имѣетъ вліянія на предѣлъ. Но послѣдній измѣняется съ основностью кислоты: частица двухосновной кислоты дѣйствуетъ такъ же, какъ двѣ частицы одноосновной кислоты.

Существованіе извѣстнаго предѣла, далѣе котораго не идетъ реакція при образованіи эфира, ясно обуславливается тѣмъ, что получающаяся вода въ свою очередь реагируетъ съ эфиромъ. Это подтверждается тѣмъ, что удаляя какимъ-либо способомъ воду, образующуюся при реакціи, мы превратимъ въ эфиръ весь спиртъ 1). Смотря потому, сколько паевъ водорода удерживается тѣмъ паемъ угля, съ которымъ соединены остатоки (НО), спирты различаются на:

1. *Первичные* или *нормальные спирты*, способные при окисленіи образовывать и альдегиды и кислоты.

2. *Вторичные* спирты, могущіе образовывать при окисленіи только альдегиды (кетоны).

3. *Третичные спирты*, не образующіе при окисленіи ни кислотъ, ни альдегидовъ, но распадающіеся на соединенія съ меньшимъ содержаніемъ угля.

О спиртахъ двухъ послѣднихъ родовъ будетъ говорено при изомерныхъ съ ними спиртахъ перваго рода, которые изучены наиболѣе.

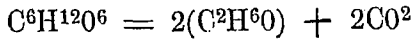
СПИРТЫ ОДНОАТОМНЫЕ.

Обыкновенный или **этиловый спиртъ** и спирты общей формулы $C^nH^{2n+2}O$.

Сокъ многихъ растений или плодовъ, содержащій въ растворѣ сахаристыя вещества, при стояніи на воздухѣ весьма скоро подвер-

1) Такъ, нагревая до 200° частицу цетиловаго спирта съ частицей стеариновой кислоты, въ трубкѣ запаянной съ одного конца и помѣщенной въ другую болѣе широкую съ обоихъ концовъ запаянную трубку, на днѣ которой положено нѣсколько безводнаго барита, можно всю кислоту превратить въ эфиръ.

гается особаго рода измѣненію, называемому *броженіемъ* (см. о сахаристыхъ веществахъ); при этомъ сокъ теритъ сладкій вкусъ и приобретаетъ особый спиртовой запахъ, вследствие распада сахара на спиртъ и угольную кислоту. Такъ же распадается и чистый растворъ какого-либо сахаристаго вещества подъ влияніемъ ферментовъ. Распаденіе это можно выразить слѣдующимъ уравненіемъ:



сахаръ спиртъ углекислота;

но кромѣ спирта и углекислоты при этомъ получаютъ и другіе продукты (см. о сахаристыхъ веществахъ).

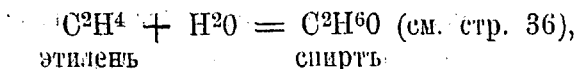
Такому броженію, наз. спиртовымъ броженіемъ, подвергаются и виноградный сокъ, и сусло (изъ ражи), и настой солода и т. д. Изъ перваго и получается вино, а изъ послѣдняго пиво. Жидкость же, получаемая при перегонкѣ перебродившаго сусла, носитъ названіе водки. Существенная составная часть всѣхъ этихъ напитковъ и есть спиртъ. Содержаніе его весьма различно:

Такъ, американская whiskey содержитъ 49% спирта (по объему); ромъ—48%; хересъ около 17%; бордо и рейнское Rudesheim около 17%; айс—около 9%; баварское пиво около 3%.

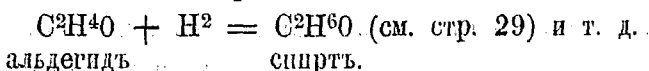
Отъ очищенной водки мы и можемъ отогнать спиртъ; но онъ все-таки будетъ еще содержать воду. Перегонкой и нельзя совершенно отдѣлить воду отъ спирта. Для этого надо прибѣгать къ веществамъ, способнымъ отнимать воду. Самое обыкновенное обезвоживающее вещество, хлористый кальцій, въ этомъ случаѣ не можетъ быть употребленъ, такъ какъ онъ образуетъ со спиртомъ кристаллическое соединеніе, не разлагающееся при температурѣ кипѣнія спирта. Отдѣленіе воды отъ отогнаннаго спирта производятъ прибавленіемъ прокаленнаго поташу. Поташъ не растворяется въ спиртѣ, и потому жидкость дѣлится на два слоя, изъ которыхъ нижній—водный растворъ поташа, а верхній—спиртъ. Послѣдній осторожно сливаютъ, подвергаютъ перегонкѣ и собираютъ первые $\frac{2}{3}$ дестилата 1), получаютъ безводный (абсолютный) спиртъ. Какъ средства для полученія безводнаго спирта могутъ служить еще: баритъ, извѣсть, обезвоженный мѣдный купоросъ и т. д. Составъ обыкновеннаго спирта C^2H^6O . Въ природѣ онъ нигдѣ не встрѣчается.

1) Первыхъ порцій собирать не слѣдуетъ, такъ какъ онѣ имѣютъ большій удѣльный вѣсъ.

Спиртъ кромѣ того, что образуется при броженіи различныхъ сахаристыхъ веществъ, образуется и во многихъ другихъ случаяхъ. Такъ получается онъ при разложеніи щелочами моногалидныхъ продуктовъ замѣщенія водородастаго этила C^2H^6 , отъ котораго онъ и отличается тѣмъ, что содержитъ группу HO вмѣсто H (см. стр. 27). Спиртъ получается и изъ этилена чрезъ присоединеніе къ нему элементовъ воды:



и изъ обыкновеннаго альдегида чрезъ присоединеніе къ нему водорода, при дѣйствіи амальгамы натрія и воды:



Чистый безводный спиртъ представляетъ весьма подвижную жидкость, безъ запаха и съ жгучимъ вкусомъ. Весьма легко загорается и горитъ не коптящимъ пламенемъ. При нормальномъ давленіи (760 мм.) кипитъ при 78° ,4. При самомъ сильномъ охлажденіи (около -100°) не затвердѣваетъ, но становится только гуще. Удѣльный вѣсъ его при $0^{\circ} = 0,80625$; при $15^{\circ} = 0,79367$. Весьма жадно соединяется съ водою, почему полученіе абсолютно-безводнаго спирта и сопряжено съ немалыми затрудненіями. Онъ такъ быстро притягиваетъ влагу изъ воздуха, что стоить перелить его изъ одного сосуда въ другой, чтобы онъ пересталъ быть абсолютнымъ, что видно изъ измѣненія его удѣльнаго вѣса 1). Съ водою смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ. При смѣшеніи спирта съ водою происходитъ возвышеніе температуры и сокращеніе объемовъ. Наибольшее сжатіе соотвѣтствуетъ отношенію $C^2H^6O + 3H^2O$ (Менделѣевъ 2). При этомъ величина сжатія на 100 об. происходящей смѣси при $0^{\circ} = 4,1461$ 3).

1) Простое средство для открытія присутствія воды въ спиртѣ—это синій цвѣтъ приобретаемый безводнымъ мѣднымъ купоросомъ.

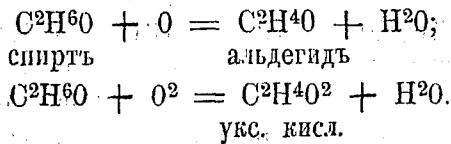
2) См. его замѣчательное разсужденіе *«О соединеніи спирта съ водою»*. Спб., 1865.

3) Продажный спиртъ содержитъ въ себѣ бѣольшую или меньшую примѣсь воды, а такъ какъ стоимость его зависитъ отъ количества находящагося въ немъ спирта, то важно имѣть средства для свораго опредѣленія его содержанія. Самое удобное—это опредѣленіе удѣльнаго вѣса. Но такъ какъ при смѣшеніи спирта съ водою происходитъ сокращеніе объемовъ, то напередъ и нельзя вычислить удѣльный вѣсъ

Весьма многія вещества растворимы въ спиртѣ. Такъ іодъ растворяется въ немъ въ большомъ количествѣ; также кали и натръ, большая часть неорганическихъ кислотъ, многіе хлористые металлы, нѣкоторыя азотнокислыя соли (азотнокислое кали нерастворимо). Изъ углекислыхъ солей растворяется только углекислый литій; всѣ сѣрно-кислыя соли нерастворимы въ спиртѣ.

Спиртъ растворяетъ огромное число органическихъ соединений.

При дѣйстви сильныхъ окисляющихъ средствъ спиртъ сгораетъ; такъ онъ воспламеняется въ прикосновеніи съ сухой хромовой кислотой. Менѣе же сильныя окисляющія средства превращаютъ его въ альдегидъ и въ уксусную кислоту:



Последнее превращеніе спирта имѣетъ также мѣсто при т. наз. *укусномъ броженіи* и обуславливается присутствіемъ высшаго организма мусодела асеи. При обыкновенной температурѣ кислородъ воздуха не дѣйствуетъ на спиртъ и не окисляетъ его. Окисленію его способствуютъ такія тѣла, которыя, какъ напр. рубчатая платина, окись

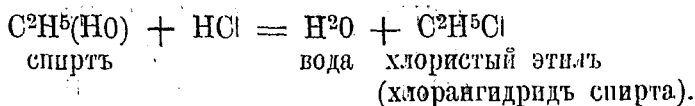
смѣси спирта и воды. Для этого изъ опыта и опредѣленъ удѣльный вѣсъ смѣсей, гдѣ на 99, 98, 97.... 3, 2, 1 объемъ абсолютнаго спирта прибавлено столько воды, чтобы смѣсь занимала 100 объемовъ. Всѣ эти опредѣленія сдѣланы при извѣстной температурѣ, и такимъ образомъ составлены таблицы (Тралеса и т. п.), по которымъ изъ найденнаго удѣльнаго вѣса можетъ быть опредѣлено содержаніе абсолютнаго спирта по объему. Удѣльный вѣсъ, понятно, долженъ быть опредѣляемъ при той температурѣ, для какой составлена таблица.

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса въ практикѣ обыкновенно производится при помощи ареометра, устраиваемаго такъ, что на немъ вмѣсто удѣльнаго вѣса прямо показаны проценты спирта по объему. Такія ареометры и наз. спиртомѣрами. Крѣпость спирта обыкновенно и выражается числомъ объемовъ находящагося въ немъ абсолютнаго спирта. 50% спиртъ значитъ такой, для приготовленія котораго къ 50 об. абсол. спирта нужно прибавить столько воды, чтобы получилось 100 объемовъ смѣси.

Существуютъ и такія таблицы, по которымъ изъ удѣльнаго вѣса смѣси можно опредѣлять и число вѣсовыхъ % находящагося въ ней спирта. Процентное содержаніе спирта по вѣсу обыкновенно также отмѣчается на спиртомѣрахъ.

хрома и др., обладают способностью сгущать газы на своей поверхности.

Азотная кислота, дѣйствуя на спиртъ, образуетъ азотистый эфиръ и цѣлый рядъ продуктовъ окисленія: глюкозаль, глюкозалевою, пивелевую и др. кислоты (см. также гремучую ртуть, нитроацетонитрилъ). Сѣрная кислота при дѣйствіи на спиртъ образуетъ также различные продукты (см. этиленъ, сѣрновинная кислота, эфиръ обыкновенный и т. д.). Дѣйствіе бѣлизной извести—см. хлороформъ. При дѣйствіи галогеноводородныхъ кислотъ и галогидныхъ соединений фосфора на спиртъ получаются моногалогидные продукты замѣщенія водородистаго этила или такъ наз. *галогидангидриды* спирта (см. стр. 25); такъ напр.:

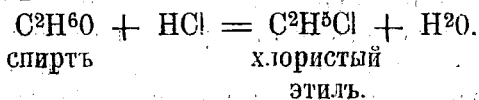


Интересно дѣйствіе трехлористаго фосфора на спиртъ; при этомъ выделяется HCl и получается соединеніе $\text{POCl}^2(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})$, которое съ водою разлагается на спиртъ и на фосфористую кислоту (Меншуткинъ).

При дѣйствіи хлора на спиртъ происходитъ весьма сложная реакція. Первоначально хлоръ дѣйствуетъ окисляющимъ образомъ; затѣмъ онъ замѣщаетъ водородъ въ продуктахъ окисленія—главнымъ образомъ получается хлораль, производное альдегида:



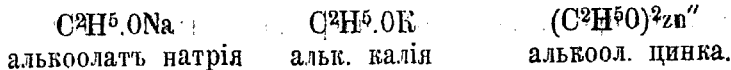
а образуясь при этомъ соляная кислота въ свою очередь тоже реагируетъ со спиртомъ:



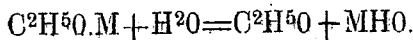
При пропусканіи паровъ спирта чрезъ накалившую трубку образуются многія продукты, въ томъ числѣ нафталинъ, бензинъ, этиленъ, болотный газъ и др. (см. стр. 34 и 80).

Металлическій калий и натрій растворяются въ спиртъ съ выдѣленіемъ водорода и образованіемъ кристаллическихъ соединеній наз. *алькоолатомъ калия* или *натрія*. Извѣстно также соединеніе, гдѣ водородъ спирта замѣщенъ цинкомъ 1):

1) Образованіе этого соединенія смотри ниже при цинкэтиль.

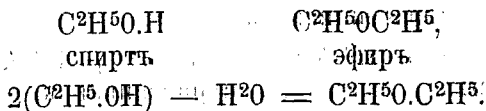


Всѣ эти алькоолаты при дѣйствіи воды разлагаются на спиртъ и на гидратъ металла:

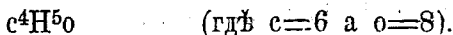


При замѣщеніи водорода воднаго остатка въ спиртѣ какими нибудь группами элементовъ и образуются эфиры (см. стр. 28).

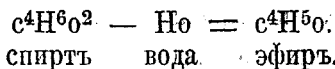
Прежде всего мы скажемъ о такъ наз. *простомъ* или *обыкновенномъ эфирѣ* $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$:



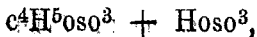
Обыкновенный эфиръ былъ уже извѣстенъ въ 16-омъ столѣтіи; его получали при дѣйствіи сѣрной кислоты на спиртъ и потому называли сѣрнымъ эфиромъ, пока въ 1800 году Вал. Розе не показалъ, что онъ вовсе не содержитъ сѣры. Такъ какъ прежде пай кислорода принимали равнымъ 8, а пай угля=6, и еще не былъ извѣстенъ законъ четности павъ водорода въ частицѣ органическихъ соединеній, то частицу эфира и выражали формулой вдвое меньшею:



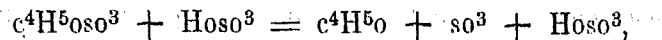
Сравнивая эту формулу съ формулой спирта, замѣтили, что эфиръ отличается отъ спирта только на элементы воды.



А такъ какъ сѣрная кислота принадлежитъ къ числу веществъ, способныхъ отнимать воду, то и естественно было объяснять образованіе эфира такимъ образомъ, что сѣрная кислота отнимаетъ воду отъ спирта. Такъ дѣйствительно и объясняли образованіе эфира пока не замѣтили, что при перегонкѣ смѣси спирта съ сѣрной кислотой въ приемникъ вмѣстѣ съ эфиромъ переходитъ и вода. Слѣдовательно надо было отказаться отъ объясненія дѣйствія сѣрной кислоты ея способностью отнимать воду. Тогда стали говорить, что сѣрная кислота дѣйствуетъ лишь своимъ присутствіемъ. Ясно, что эта такъ наз. каталитическая теорія уже нѣсколько не объясняла реакціи; поэтому Либихъ и далъ слѣдующую теорію образованія эфира: при дѣйствіи сѣрной кислоты на спиртъ образуется, онъ говоритъ, такъ наз. сѣрновинная кислота

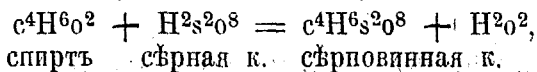


которая за тѣмъ при дальнѣйшемъ нагреваніи (126° — 140°) и разлагается:

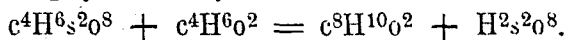


при чемъ и получается эфиръ. Но и эта теорія не выдержала критики, такъ какъ оказалось, что при нагреваніи одной сѣрновинной кислоты или при нагреваніи ее съ водою, эфира не получается.

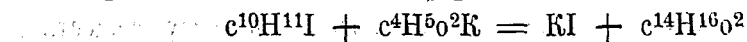
Истинное объясненіе образованія эфира было дано только въ 1850 году Вильямсономъ, который показалъ, что при этомъ происходятъ двѣ послѣдовательныя реакціи. Первоначально дѣйствительно, какъ полагалъ Либихъ, получается сѣрновинная кислота,



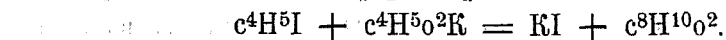
которая за тѣмъ реагируетъ съ новымъ количествомъ спирта и образуетъ эфиръ и сѣрную кислоту



Дѣйствительно, при нагреваніи сѣрновинной кислоты со спиртомъ получается эфиръ и сѣрная кислота. Если же вмѣсто обыкновеннаго спирта взять какой-либо другой, то при нагреваніи получается смѣшанный эфиръ, а не два простыхъ эфира. Точно также Вильямсонъ показалъ, что при дѣйствіи іодистаго этила на алкогольъ калия образуется эфиръ, а при дѣйствіи напр. іодистаго амила на алкогольъ калия получается смѣшанный эфиръ; а такъ какъ реакціи эти исполнѣ аналогичны, то и слѣдуетъ ихъ и выражать аналогичными уравненіями. И если образованіе смѣшаннаго эфира:



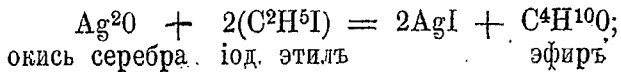
то образованіе простаго эфира выразится:



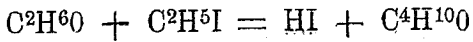
Исслѣдованія Вильямсона, давъ объясненіе реакціи образованія эфира, доказали, что частица эфира должна быть удвоена, и что эфиръ происходитъ изъ двухъ частицъ спирта чрезъ выдѣленіе (косвеннымъ путемъ) одной частицы воды. Слѣдовательно частица эфира $C^8H^{10}O^2$ или (при $C=12$ а $O=16$)— $C^4H^{10}O$. Эта же частичная формула эфира подтверждается и плотностью его пара. Плотность его пара 2,586. Въсѣ вычисленной изъ нея частицы (сравни стр. 6)— $74,4$, т. е. немного болѣе чѣмъ вдвое противъ того, который вычисляется изъ формулы $C^4H^5O=37$.

Кромѣ вышеупомянутыхъ случаевъ (дѣйствіе сѣрной кислоты на

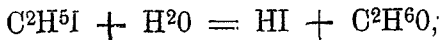
спиртъ, дѣйствіе іодистаго этила на алькоолатъ) эфиръ образуется и при многихъ другихъ реакціяхъ. Такъ: 1) при дѣйствіи окиси серебра на іодистый этиль:



2) при нагреваніи іодистаго этила а) со спиртомъ:



б) съ водой; при этомъ получается первоначально спиртъ



который и реагируетъ съ оставшимся іодистымъ этиломъ, какъ въ предыдущемъ случаѣ;

3) при нагреваніи спирта съ хлористоводородной, борной кислотой, хлористыми металлами, сѣрнокислыми солями и т. п.

Технической и лабораторный способъ приготовленія эфира заключается въ дѣйствіи сѣрной кислоты на спиртъ. Такъ какъ первоначально образующаяся при этомъ сѣрновинная кислота со спиртомъ снова разлагается на эфиръ и сѣрную кислоту, то по теоріи, если постоянно притекаетъ спиртъ, небольшое количество сѣрной кислоты должно быть въ состояніи превратить въ эфиръ неограниченное количество спирта. Въ дѣйствительности это не имѣеть мѣста, такъ какъ образуются еще и другія побочные продукты и между прочимъ часть сѣрной кислоты возстановляется въ сѣрнистую. Способъ такъ наз. непрерывнаго полученія эфира данъ Булэ. Для этого перегоняютъ смѣсь (10 ч.) концентрированной сѣрной кислоты (2) воды и (5) спирта. Смѣсь эта кипитъ при 144—145°, т. е. она нагревается до температуры наиболѣе благопріятной для образованія эфира; но по мѣръ того, какъ эфиръ перегоняется, температура кипѣнія жидкости повышается, жидкость бурѣеть, выдѣляется сѣрнистая кислота и другіе побочные продукты. Но если приборъ устроенъ такъ, что допускаетъ постоянный притокъ спирта, то температуру кипѣнія смѣси можно поддерживать постоянно въ предѣлахъ 140—145°. Такимъ способомъ обыкновенно получается до 50% взятаго спирта въ видѣ эфира (по теоріи слѣдовало бы около 71%).

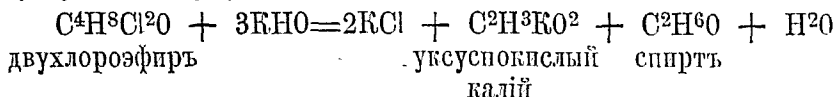
Чистый эфиръ представляетъ безцвѣтную, прозрачную, съ особеннымъ запахомъ жидкость, имѣющую уд. вѣсъ 0,736 при 0° и кипящую при 34,5°; при —31 кристаллизуется. Весьма горючъ и горитъ свѣтящимся пламенемъ; пары его съ воздухомъ образуютъ весьма взрыв-

чатую смѣсь. При вдыханіи онѣ дѣйствуетъ подобно хлороформу. Съ водою не смѣшивается, но частію въ ней растворяется. Вода растворяетъ около $\frac{1}{10}$ своего объема эфира. Въ свою очередь эфиръ также растворяетъ нѣкоторое количество воды ($\frac{1}{36}$ своего объема). Съ спиртомъ смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ. (Растворъ 1 ч. эфира въ 2 ч. крѣпкого спирта извѣстенъ подъ назв. гофманскихъ капель).

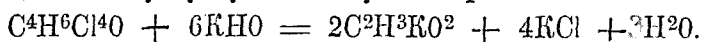
Эфиръ немного растворяетъ сѣру, фосфоръ. Растворяетъ бромъ, іодъ, а также CaCl_2 , Fe^2Cl^6 , HgCl_2 , AuCl_3 , PtCl_4 и огромное число органическихъ веществъ.

При дѣйствіи окисляющихъ веществъ на эфиръ получаются тѣже продукты какъ и изъ спирта. При перегонкѣ эфира, насыщеннаго соляной кислотою, получается хлористый этиль.

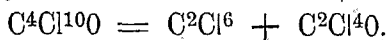
Хлоръ реагируетъ весьма сильно съ эфиромъ и образуетъ продукты замѣщенія; такъ напр. первоначально два водорода эфира замѣщаются хлоромъ и получается $\text{C}^4\text{H}^8\text{Cl}^2\text{O}$ —жидкость кипящая при 140° — 147° , разлагающаяся съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали на спиртъ, уксусную кислоту (соль ея) и хлористый калий.



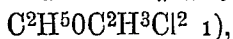
При дальнѣйшемъ дѣйствіи хлора на эфиръ получается тяжелая маслянистая жидкость состава $\text{C}^4\text{H}^6\text{Cl}^4\text{O}$, при дѣйствіи ѣдкаго кали распадающаяся на уксусную кислоту и хлористый калий:



Окончательный продуктъ замѣщенія водорода эфира хлоромъ $\text{C}^4\text{Cl}^{10}\text{O}$ представляетъ кристаллическое вещество, плавящееся при 69° и при дальнѣйшемъ нагреваніи разлагающееся на C^2Cl^6 и хлорангидридъ трихлороуксусной кислоты:

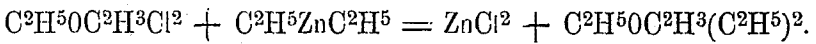


Эти продукты замѣщенія эфира представляютъ тотъ интересъ, что даютъ возможность синтетическаго полученія спиртовъ съ большимъ содержаніемъ углерода. Такъ напр. соединеніе $\text{C}^4\text{H}^8\text{Cl}^2\text{O}$, строеніе котораго можетъ быть выражено формулою:

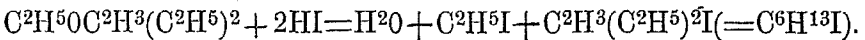


1) Эта формула показываетъ не симметрическое положеніе паевъ хлора относительно группъ этила;—что между прочимъ видно уже изъ образованія уксусной кислоты при дѣйствіи ѣдкаго кали на это соединеніе.

при дѣйствіи цинкэтила обмѣниваетъ одинъ или оба пая хлора на группу C^2H^5 такъ:

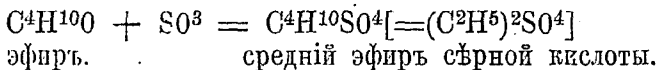


Соединеніе $C^2H^5OC^2H^3(C^2H^5)^2$ и есть эфиръ спирта (по всей вѣроятности третичнаго) такого же эмпирическаго состава какъ гексиловый спиртъ $C^6H^{14}O$ (см. стр. 108); при дѣйствіи іодистоводородной кислоты эфиръ этотъ разлагается:



Хлоръ, въ продуктахъ замѣщенія эфира можно обмѣнять не только на C^2H^5 , но также и на другія органическія группы.

При дѣйствіи сѣрной кислоты на эфиръ получается сѣрновинная кислота, а при дѣйствіи ангидрида сѣрной кислоты сѣрный этиль. Последняя реакція можетъ быть выражена такъ:



При дѣйствіи другихъ кислотъ эфиръ также образуетъ сложные эфиры.

При нагрѣваніи съ водою онъ не разлагается и не образуетъ спирта.

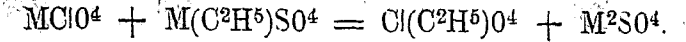
О смѣшанныхъ эфирахъ мы скажемъ при описаніи другихъ спиртовъ, а теперь перейдемъ къ сложнымъ эфирамъ обыкновеннаго спирта. При этомъ мы будемъ говорить только о нѣкоторыхъ эфирахъ неорганическихъ кислотъ, эфиры же органическихъ кислотъ будутъ описаны при кислотахъ. Это дѣленіе сложныхъ эфировъ между прочимъ можетъ быть оправдано неодинаковымъ отношеніемъ ихъ къ различнымъ дѣятелямъ. Напр. при дѣйствіи амміака на эфиры органическихъ кислотъ получается спиртъ и амміакъ, 1 водородъ котораго замѣщенъ группой кислоты, тогда какъ при дѣйствіи амміака же на эфиры неорганическихъ кислотъ получается кислота и этиламинъ (см. стр. 25).

Эфиры получаютъ преимущественно или при непосредственномъ дѣйствіи кислоты на спиртъ, или при дѣйствіи іодистаго этила на соль кислоты или при перегонкѣ сѣрновинной соли съ солю кислоты.

А. Эфиры одноосновныхъ кислотъ.

Хлорный эфиръ $Cl(C^2H^5)O^4$. Эфиръ хлорной кислоты не можетъ быть полученъ при непосредственномъ дѣйствіи кислоты на спиртъ. При этомъ даже при -20^0 происходитъ иногда довольно сильный

взрывъ. Для получения его въ масляной банѣ перегоняють смѣсь эквивалентныхъ количествъ хлорнокислаго и сѣрнивопнокислаго барія:



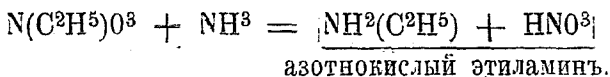
Эфиръ этотъ есть одно изъ наиболѣе взрывчатыхъ тѣлъ; въ сухомъ видѣ взрываетъ при малѣйшемъ колебаніи; влажный болѣе постояненъ и даже можетъ быть перегоняемъ подъ слоемъ воды. Кипитъ при 74.

Азотистый эфиръ. $N(C^2H^5)_2O^2$. При прямомъ дѣйствіи азотной кислоты получается преимущественно не азотный, а азотистый эфиръ. Для приготовления его лучше всего прибавлять мѣдныя стружки къ смѣси равныхъ объемовъ спирта и азотной кислоты. Реакція начинается уже безъ нагрѣванія; отдѣляющіеся газы пропускають чрезъ воду, нагрѣтую до 25^0 , и за тѣмъ собирають въ хорошо охлажденномъ приемникѣ. Азотистый эфиръ представляетъ жидкость весьма летучую, съ пріятнымъ запахомъ, кипящую при 18^0 , легче воды. При дѣйствіи амміака получается этиламинъ, а при дѣйствіи восстанавливающихъ средствъ—спиртъ и амміакъ.

Такъ наз. Spirit. nitri dulc. есть растворъ азотистаго эфира въ спиртѣ.

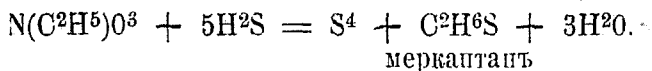
Азотный эфиръ. $N(C^2H^5)_3O^3$. Для приготовления его къ смѣси спирта и азотистой кислоты нужно прибавить какого-нибудь вещества, способнаго разрушать азотистую кислоту. Для этого обыкновенно употребляютъ мочевины. Лучшій способъ получения азотнаго эфира слѣдующій: 80 грам. (несодержащей соляной к.) азотной кислоты уд. вѣса 1,4 нагрѣвають съ небольшимъ количествомъ мочевины для удаленія окисловъ азота; по охлажденіи, прибавляютъ 60 грам. спирта (уд. вѣса 0,81) и 15 грам. азотнокислой мочевины и *тотчасъ же* перегоняють, до тѣхъ поръ пока въ ретортѣ не останется около $1/3$ жидкости. Дистилатъ промываютъ слабымъ растворомъ углекислаго натра, высушиваютъ на хлористомъ кальціѣ и перегоняють въ водяной банѣ.

Чистый эфиръ представляетъ жидкость тяжелѣе воды, съ пріятнымъ запахомъ, кипящую при 86^0 . Пары его нагрѣтые выше температуры кипѣнія взрываютъ. При дѣйствіи амміака (въ спиртовомъ растворѣ) получается этиламинъ.

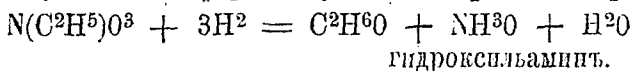


Это и есть одинъ изъ способовъ получения этиламина.

При дѣйствіи сѣрнистаго водорода получается амміакъ и меркаптанъ (см. ниже):



При дѣйстви (12 ч.) олова и (50 ч.) соляной кислоты (уд. вѣса 1,12) на (5 ч.) азотный эфиръ получается спиртъ и гидроксилъаминъ.

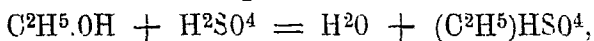


При этомъ, слѣдовательно, группа NO^2 азотной кислоты NO^2OH относится также какъ она относится въ настоящихъ нитросоединеніяхъ, т. е. переходитъ въ группу NH^2 и образуется $NH^2.OH$ —гидроксилъаминъ 1).

И такъ, одноосновныя кислоты даютъ одинъ эфиръ, многоосновныя же кислоты могутъ давать нѣсколько эфировъ.

В. Эфиры двусловныхъ кислотъ.

Эфиры сѣрной кислоты. Сѣрная кислота можетъ давать два эфира; изъ нихъ одинъ произшедшій чрезъ сочетаніе одной частицы кислоты съ одной частицей спирта



и есть такъ наз. *сѣрновинная кислота*, о которой мы уже упоминали. Эфиръ этотъ назыв. кислотою или кислотымъ эфиромъ потому, что въ немъ есть водородъ, способный замѣщаться металломъ.

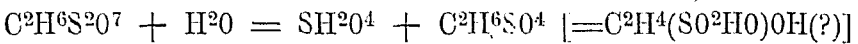
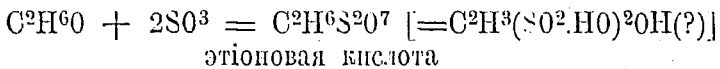
Сѣрновинная кислота получается при смѣшеніи спирта съ сѣрной кислотой, и тѣмъ въ большемъ количествѣ, чѣмъ крѣпче спиртъ и чѣмъ болѣе смѣсь нагревается сама собою. Для приготовленія ея 1 ч. спирта смѣшиваютъ съ 2 ч. сѣрной кислоты; по охлажденіи смѣсь разбавляютъ водой и насыщаютъ углекислымъ баріемъ. Растворимый сѣрновинный барій отцѣживаютъ отъ осадка сѣрнокислаго барита и оставляютъ кристаллизоваться. Сѣрновинный барій, какъ и всѣ соли сѣрновинной кислоты, хорошо кристаллизуется. Для полученія самой кислоты баритовую соль разлагаютъ сѣрной кислотой.

Сѣрновинная кислота представляется въ видѣ маслообразной жид-

1) Гидроксилъаминъ даетъ соединенія съ кислотами подобно амміаку и алколондамъ, напр. съ соляной кислотой — $NH^3O.HCl$, съ азотной кислотой NH^3ONO^3H и т. д. Последнее распадается на воду и окисъ азота, слѣдовательно аналогично тому, какъ распадается азотно-и азотистокислый амміакъ.

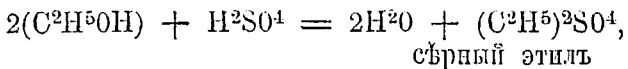
кости растворимой въ водѣ и въ спиртѣ; при кипяченіи съ водою или при долгомъ стояніи съ ней, она разлагается на сѣрную кислоту и спиртъ. (При раствореніи этилена въ сѣрной кислотѣ (см. стр. 36) получается также сѣрновинная кислота). Соли сѣрновинной кислоты при кипяченіи съ водою также разлагаются на сѣрнокислыя соли и спиртъ. Они легко вступаютъ въ двойныя разложенія, на чемъ и основано ихъ употребленіе при приготовленіи эфировъ, какъ было говорено выше.

Извѣстно также и соединеніе изомерное съ сѣрновинной кислотой; это такъ называемая изэтионовая кислота, образующаяся при распаденіи подъ вліяніемъ воды этионовой кислоты, продукта дѣйствія сѣрнаго ангидрида на спиртъ.



Изэтионовая кислота двуосновна (?); изъ производныхъ ея мы упомянемъ только объ аммиачной соли $\text{C}^2\text{H}^5(\text{NH}^4)\text{SO}^4$, которая кристаллизуется въ видѣ ромбическихъ таблечекъ, плавится при 130° и при нагрѣваніи до 210° — 220° выдѣляетъ одну частицу воды и превращается въ тауринъ $\text{C}^2\text{H}^7\text{NSO}^3$, вещество, находящееся въ животномъ организмѣ, напр. въ желчи, въ сочетаніи съ холевой кислотой въ видѣ таурохолевой кислоты.

Второй эфиръ сѣрной кислоты:



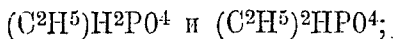
получается также при дѣйствіи сѣрной кислоты на спиртъ или же лучше при дѣйствіи ангидрида сѣрной кислоты на охлажденный эфиръ. Онъ представляетъ жидкость, не перегоняющуюся безъ разложенія; съ водою распадается на спиртъ и на сѣрновинную кислоту.

Соотвѣтственно двумъ эфирамъ сѣрной кислоты, извѣстны и два эфира сѣрнистой кислоты.

С. Эфиры трехосновныхъ кислотъ.

Эфиры фосфорной кислоты образуются или при непосредственномъ дѣйствіи фосфорной кислоты на спиртъ или при нагрѣваніи серебрянной соли фосфорной кислоты съ іодистымъ этиломъ. Въ пер-

вомъ случаѣ получаются два кислыхъ эфира—*этилъ фосфорная* и *диэтилъ фосфорная* кислоты:



а въ послѣднемъ случаѣ, средній эфиръ—*фосфорный этилъ*
 $(C^2H^5)^3PO^4$.

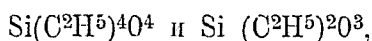
Подобно фосфорному этилу получить и пиро-фосфорный этил:
 $(C^2H^5)^4P^2O^7$. Известны и эфиры фосфористой кислоты.

Для *мышьяковистой* и *мышьяковой* кислотъ получены только сред-
 ние эфиры $(C^2H^5)^3AsO^3$ и $(C^2H^5)^3AsO^4$ путемъ аналогичнымъ полученію
 пирофосфорнаго эфира.

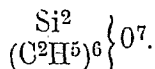
Для *борной кислоты* известенъ средній эфиръ $Bo(C^2H^5)^3O^3$, полу-
 чающійся при дѣйстви хлористаго бора на спиртъ и при перегонкѣ
 обезвоженной буры съ сѣрновиннымъ калиемъ. Онъ представляетъ жид-
 кость, быстро разлагающуюся при дѣйстви воды. Кромѣ того известны
 эфиры соответствующія ангидридамъ борной кислоты, именно ангидриду
 $BHO^2(=BH^3O^3-H^2O)$ и $B^3HO^5(=3BH^3O^3-4H^2O)$.

Д. Эфиры четырехъ основныхъ кислотъ.

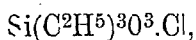
Изъ эфировъ *кремневой кислоты* известны эфиры:



соответствующіе нормальной кремневой кислотѣ SiH^4O^4 и первому ея
 ангидриду $SiH^2O^3(Si=2S)$. Эфиры эти получаютъ при дѣйстви хло-
 ристаго кремнія на спиртъ. Кромѣ того известны эфиры и другихъ
 ангидридовъ кремневой кислоты, напр.:



Кремневые эфиры представляютъ жидкости весьма легко разлагаю-
 щіяся. Нельзя не упомянуть при этомъ еще объ одномъ изъ эфировъ,
 именно:



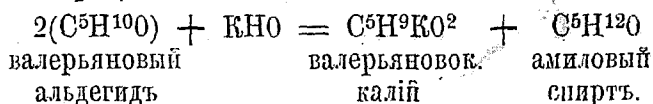
эфиръ, существованіе котораго служитъ однимъ изъ доказательствъ
 того, что пай кремнія 28 а не 14.

Кромѣ этиловаго или обыкновеннаго спирта известенъ еще цѣлый
 рядъ спиртовъ, выражающихся общею формулою $C^nH^{2n+2}O$, и представ-
 ляющихъ по своимъ химическимъ свойствамъ большую аналогію съ

обыкновеннымъ спиртомъ. Подобно тому какъ обыкновенный спиртъ есть водородистый этиль, въ которомъ Н замѣщенъ группой НО, также точно и другіе спирты $C^nH^{2n+2}O$ происходятъ изъ другихъ углеродистыхъ водородовъ чрезъ замѣщеніе Н группой НО. Въ слѣдующей таблицѣ мы приведемъ нѣкоторые изъ пзвѣстныхъ членовъ ряда спиртовъ $C^{2n+2}O$, ихъ температуры кипѣнія, а также и температуры плавленія высшихъ членовъ.

Метиловый или древесный спиртъ	CH^4O	кип. при 66°	разность $12,4^\circ$
Этиловый или обыкновенный	C^2H^6O	» »	$78,4^\circ$
Пропиловый	C^3H^8O	» »	96° » $17,6^\circ$
Бутиловый	$C^4H^{10}O$	» »	109° » 13°
Амиловый	$C^5H^{12}O$	» »	132 » 23°
Гексиловый или каприловый	$C^6H^{14}O$	» »	151 » 19°
			$193^\circ (=10.19,3)$
Эталь или цетиловый	$C^{16}H^{34}O$	» »	344 плавится при $49,5^\circ$
Цериловый	$C^{27}H^{56}O$		плавится при 79°
Мирициловый	$C^{30}H^{62}O$		» » 85°

Кромѣ вышеуказанныхъ случаевъ, спирты эти образуются и во многихъ другихъ. Они образуются напр. изъ альдегидовъ чрезъ фиксированіе водорода. Превращеніе альдегидовъ въ спирты можетъ быть произведено еще и другимъ образомъ, именно при дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго кали. Этотъ общій способъ полученія такъ наз ароматическихъ спиртовъ въ ряду спиртовъ $C^nH^{2n+2}O$ примѣнимъ какъ кажется только для амиловаго спирта. При этомъ однако, не такъ какъ при фиксированіи водорода, переходитъ не весь альдегидъ въ спиртъ, а только половина его. Такъ:



Нѣкоторые изъ спиртовъ этого ряда получаютъ при броженіи извѣстныхъ сахаристыхъ веществъ. Кромѣ того метиловый спиртъ напр. находится въ эфирномъ маслѣ *Gaultheria procumbens* въ сочетаніи съ салициловой кислотой; также въ сочетаніи съ особыми кислотами находятся и эталь въ спермацетѣ, цериловый спиртъ въ китайскомъ, а мирициловый спиртъ въ пчелиномъ воскѣ.—Перейдемъ къ изученію этихъ различныхъ спиртовъ.

Метиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ находится въ числѣ продуктовъ сухой перегонки дерева, въ такъ наз. древесномъ уксусѣ. Изъ него обыкновенно и получаютъ метиловый спиртъ, для чего предварительно приготавливаютъ его щавелевой эфиръ. Способность этого эфира кристаллизоваться и даетъ возможность отдѣлить метиловый спиртъ отъ примѣси другихъ веществъ. При этомъ поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Древесный уксусъ смѣшиваютъ съ равнымъ по вѣсу количествомъ сѣрной кислоты, прибавляютъ 2 части щавелевокислаго калия и по прошествіи нѣкотораго времени перегоняютъ. Для полученія же спирта изъ этого эфира, его стоитъ только прокипятить съ водой и за тѣмъ перегнать.

Спиртъ этотъ можетъ быть также полученъ при разложеніи ѣдкимъ кали гаультероваго масла и т. п.

Метиловый спиртъ—безцвѣтная жидкость, съ спиртовымъ запахомъ и съ жгучимъ вкусомъ. Удѣльный вѣсъ его $= 0,8142$ при 0° . Кипитъ онъ при $66,5^\circ$; кипѣніе его происходитъ неровно, съ толчками. По многимъ свойствамъ представляетъ большое сходство съ обыкновеннымъ спиртомъ.

При окисленіи его, первоначально, какъ кажется, получается альдегидъ (?) и за тѣмъ муравьиная кислота. При нагрѣваніи съ ѣдкимъ кали метиловый спиртъ превращается въ щавелевую кислоту, которая есть уже дальнѣйшій продуктъ окисленія муравьиной кислоты.

Металлическій калий и натрій растворяются въ немъ съ выдѣленіемъ водорода и съ образованіемъ метилата калия или метилата натрія.

Ко многимъ вообще дѣтелямъ метиловый спиртъ относится аналогично обыкновенному спирту.

Изъ производныхъ этого спирта мы замѣтимъ только объ его простомъ эфирѣ и объ одномъ смѣшанномъ эфирѣ.

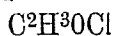
Простой эфиръ $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ можетъ быть полученъ такъ же какъ и простой эфиръ обыкновеннаго спирта, напр. при дѣйстви сѣрной кислоты. Для этого перегоняютъ метиловый спиртъ съ вчетверо большимъ количествомъ сѣрной кислоты. При обыкновенной температурѣ онъ газообразенъ; при -21° сгущается въ жидкость. На способности его растворяться въ сѣрной кислотѣ и за тѣмъ выдѣляться при нагрѣваніи основывается одинъ изъ способъ фабрикаціи льда, имѣющій, какъ увѣряютъ, преимущества предъ способомъ фабрикаціи льда помощію амміака.

нѣе оказалось, что соединеніе, получающееся при этомъ, только изомерно съ пропиловымъ спиртомъ сивушнаго масла и есть такъ наз. *изопропиловый спиртъ*. Онъ отличается отъ пропиловаго спирта не только тѣмъ, что кипитъ на 11° ниже (именно при 85°), но и въ особенности тѣмъ, что при окисленіи даетъ только альдегидъ такъ наз. ацетонъ и вовсе не даетъ кислоты. Слѣдовательно изопропиловый спиртъ есть вторичный спиртъ. Онъ можетъ быть также полученъ и чрезъ фиксированіе водорода къ его альдегиду—ацетону, изъ его іодангидрида C^3H^7I (см. стр. 31, іодистый изопропилъ, получающійся при дѣйствіи іодистоводородной кислоты на глицеринъ и пропиленовый гликоль) и при нагрѣваніи съ водою азотистокислаго пропиламина (изъ ацетонитрила) и т. п.

Бутиловый спиртъ C^4H^{10} растворимъ въ водѣ еще менѣе пропиловаго спирта (при $18^{\circ},5$ растворяется въ 10,5 объемахъ воды) и изъ раствора выдѣляется растворимыми солями. По своимъ физическимъ свойствамъ онъ аналогиченъ съ обыкновеннымъ спиртомъ. При окисленіи даетъ альдегидъ и кислоту (масляную).

Кромѣ нормальнаго бутиловаго спирта извѣстны и вторичный и третичный спирты. *Изобутиловый спиртъ* получается изъ своего іодангидрида (образующагося при дѣйствіи іодистоводородной кислоты на эригритъ). Онъ представляетъ жидкость кипящ. около 11° ниже нормальнаго бутиловаго спирта (кип. при $96—98^{\circ}$). Отношеніе его къ окисляющимъ средствамъ неизвѣстно.

Псеидобутиловый спиртъ представляетъ первый примѣръ третичнаго спирта. Онъ полученъ Бутлеровымъ при дѣйствіи цинкметила на хлористый ацетилъ и при обрабатываніи полученнаго продукта водою. Реакцію образованію этого спирта можно представить себѣ такъ, что въ



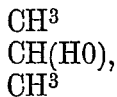
кислородъ замѣщается двумя группами CH^3 и Cl группой HO . Реакція образованія этого спирта указываетъ и на его строеніе. Именно, если строеніе хлористаго ацетила



то строеніе этого спирта будетъ



Такъ какъ въ спиртѣ этомъ въ соединеніи съ тѣмъ паемъ угля, которымъ удерживается группа (НО), нѣтъ незамѣщенного водорода, то при окисленіи онъ и не можетъ образовать ни альдегида ни кислоты. Дѣйствительно, при дѣйстви окисляющихъ средствъ онъ распадается на соединенія съ меньшимъ содержаніемъ угля. Точно такъ же какъ въ этомъ случаѣ строеніе указываетъ на отношеніе при окисленіи, такъ же оно указываетъ и въ случаѣ вышеописаннаго изопропиловаго спирта. Изопропиловый спиртъ



ясно не можетъ дать кислоты при окисленіи, а только одинъ альдегидъ (см. стр. 28). Псевдобутиловый спиртъ имѣетъ особый спиртовой и камфорный запахъ. Несодержащій воды затвердѣваетъ при $+ 20—25^{\circ}$. Кипитъ 82° .

Амиловый спиртъ $\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}$ представляетъ жидкость не смѣшивающуюся съ водой. Существуетъ два видоизмѣненія его, различающіяся по отношенію къ плоскости поляризаціи. Одно его видоизмѣненіе отклоняетъ влѣво, а другое не дѣйствуетъ на плоскость поляризаціи. Отклоняющая способность перваго сохраняется и въ его производныхъ. Для раздѣленія этихъ двухъ видоизмѣненій надо превратить ихъ въ сочетаніе съ сѣрной кислотой. Сѣрноамиловый барій недѣйствующаго видоизмѣненія въ три раза растворимѣе въ водѣ, нежели такая же соль дѣйствующаго видоизмѣненія. Въ остальныхъ свойствахъ оба видоизмѣненія совершенно сходны между собой 1).

По своимъ отношеніямъ къ различнымъ дѣятелямъ и по своимъ производнымъ онъ аналогиченъ съ обыкновеннымъ спиртомъ. Отношеніе его къ хлористому цинку см. выше.

Извѣстенъ и изомеръ амиловаго спирта, аналогичный съ изопропиловымъ и изобутиловымъ спиртомъ; изоамиловый спиртъ и былъ первымъ примѣромъ изомерныхъ спиртовъ, на существованіе которыхъ обратилъ вниманіе Wurtz.

Гексиловый спиртъ $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}$ также находится въ сивушномъ маслѣ вмѣстѣ съ энантиловымъ спиртомъ. Онъ можетъ быть также полученъ

1) Какъ кажется, только температура кипѣнія недѣйствующаго видоизмѣненія на два градуса ниже температуры кипѣнія дѣйствующаго.

изъ водородистаго гексила, по общему способу полученія спиртовъ этого ряда. Существуетъ и нѣсколько изомеровъ его. Такъ изомеръ гексиловаго спирта получается изъ іодистаго гексила, образующагося при дѣйствіи іодистоводородной кислоты на маннитъ. Наконецъ Бутлеровъ реакціей аналогичной образованію псейдобутиловаго спирта получилъ и два изомера гексиловаго спирта. Такъ одинъ изъ нихъ—при дѣйствіи цинкэтила на хлористый ацетиль 1). Спирты слѣдующіе за гексильнымъ изслѣдованы весьма мало; Послѣдніе же три члена этого ряда при обыкновенной температурѣ тверды.

Цетиловый спиртъ или эталь $C^{16}H^{34}O$ въ сочетаніи съ пальмитиновой кислотой находится въ спермацетѣ (твердая составная часть жира, выполняющаго особенныя полости головы кашалотовъ и т. п.). Для полученія этого спирта спермацетъ разлагаютъ щелочами, при чемъ образуется соль пальмитиновой кислоты и эталь. При окисленіи (такъ, при нагрѣваніи съ натристой известью) эталь превращается въ пальмитиновую кислоту.

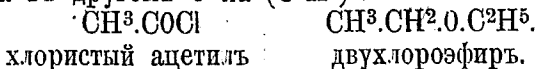
Подобно тому какъ получается эталь изъ спермацета, также получается и *цериловый спиртъ* изъ китайскаго воска (въ которомъ находится сочетаніе его съ цериловой кислотой) и *мирициловый спиртъ* изъ нерастворимой въ спиртѣ части пчелинаго воска (состоящей изъ сочетанія этого спирта съ пальмитиновой кислотой). Какъ тотъ такъ и другой спиртъ, при нагрѣваніи съ натристой известью, съ отдѣленіемъ водорода, переходить въ кислоты, первый въ цериловую, а послѣдній въ мирициловую.

Перейдемъ теперь къ спиртамъ непередѣльнымъ.

Спирты ряда $C^nH^{2n}O$.

Спирты эти по эмпирической формулѣ изомерны съ альдегидами спиртовъ $C^nH^{2n+2}O$; отъ послѣднихъ же отличаются только на H^2 . Представляя нѣкоторыя особенности, обуславливаемые ихъ непередѣль-

1) Этотъ спиртъ, быть можетъ, тождественъ съ тѣмъ, который получается при дѣйствіи цинкэтила на двухлорэфиръ, такъ какъ онъ образуется чрезъ замѣщеніе въ аналогичныхъ группахъ въ одномъ случаѣ Cl^2 , а въ другомъ O на $(C^2H^5)^2$:

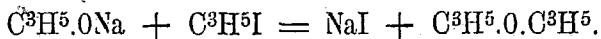


ностию, они тѣмъ не менѣе по своимъ отношеніямъ и по своимъ производнымъ представляютъ большую аналогію со спиртами $C^nH^{2n+2}O$. Представителемъ и почти единственнымъ членомъ этого ряда является амиловый спиртъ $C^5H^{12}O$.

Извѣстенъ еще спиртъ состава C^2H^4O ; онъ получается при фиксированіи элементовъ воды въ ацетилену чрезъ посредство сѣрной кислоты; слѣдовательно путемъ аналогичнымъ образованію обыкновеннаго спирта изъ этилена. Этотъ спиртъ наз. *ацетиленовымъ* спиртомъ, изслѣдованъ весьма мало. Онъ представляетъ жидкость, съ запахомъ нѣсколько напоминающимъ ацетонъ, кипитъ ниже 100° .

Амиловый спиртъ изслѣдованъ болѣе. Еще не удалось получить его изъ алилена подобно тому какъ предъидущій спиртъ получается изъ ацетилена. Матерьяломъ для его полученія служитъ іодистый алилъ (см. стр. 39). Предварительно іодистый алилъ нагрѣваніемъ съ щавелево-кислымъ серебромъ превращаютъ въ щавелевый алилъ, который за тѣмъ и разлагаютъ аммиакомъ; получается оксамидъ и алиловый спиртъ. Послѣдній можетъ быть отогнанъ отъ смѣси. Алиловый спиртъ также получается и изъ соответствующаго ему альдегида—акролена—чрезъ присоединеніе водорода.

Алиловый спиртъ представляетъ жидкость съ запахомъ, напоминающимъ одновременно и запахъ спирта и запахъ горчичнаго масла. Кип. при 103° ; съ водою, спиртомъ и эфиромъ смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ. По своимъ свойствамъ представляетъ сходство съ обыкновеннымъ спиртомъ. При окисленіи превращается въ альдегидъ—акролеинъ—и кислоту—акрилевою кислоту. Металлическій натрій растворяется въ немъ съ образованіемъ алилата и съ выдѣленіемъ водорода. При дѣйствіи іодистаго алила на алилатъ натрія образуется простой эфиръ алиловаго спирта:



Простой эфиръ алиловаго спирта представляетъ нерастворимую въ водѣ жидкость, кипящую при 82° .

При дѣйствіи галлоидныхъ соединеній фосфора, алиловый спиртъ превращается въ галлоидангидриды (галлоидные продукты замѣщенія пропилена).

При дѣйствіи безводной фосфорной кислоты на алиловый спиртъ получается какой-го газъ (вѣроятно алиленъ?).

Алиловый спиртъ, представляя аналогію съ обыкновеннымъ спир-

томъ, представляетъ однако, какъ уже выше замѣчено, и нѣкоторыя особенности. Такъ онъ соединяется съ водородомъ въ моментъ его отдѣленія и образуетъ прѣшловый (?) спиртъ; также прямо присоединяется къ нему и бромъ.

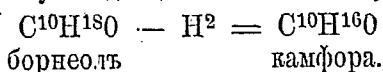
О луковичномъ и горчичномъ маслѣ см. ниже »прибавленіе къ спиртамъ«.

Къ спиртамъ этого ряда, именно къ спиртамъ не нормальнымъ, относится также *ментолъ*, кристаллическое вещество $C^{10}H^{20}O$, находящееся въ летучемъ маслѣ перечной мяты (*Mentha piperita*). Онъ представляетъ безцвѣтныя призмы, плавящіяся при 36° . Кипитъ при 210° . Отклоняетъ плоскость поляризаціи влѣво. Калій и натрій растворяются въ немъ съ выдѣленіемъ водорода. При нагреваніи съ кислотами получаются эфиры его.

Спирты ряда $C^nH^{2n-2}O$

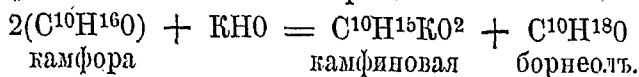
по характеру своему представляютъ большое сходство съ ментоломъ; именно они характеризуются легкостью, съ какой они распадаются на воду и углеродистый водородъ 1). Мы уже знаемъ, что къ этому ряду относятся тѣ соединенія, которыя получаютъ чрезъ фиксированіе частицы воды къ терпенамъ (см. стр. 51). Сюда же относятся и такъ наз. *борнейская* камфора или *борнеолъ* $C^{10}H^{18}O$, вещество, получаемое съ *Dryobalanops aromatica*, дерева, растущаго на островахъ Борнео и Суматра. Борнеолъ представляетъ небольшіе безцвѣтныя кристаллы, плавящіяся при 198° и перегоняющіяся при 212° . Отклоняетъ плоскость поляризаціи вправо. Онъ нерастворимъ въ водѣ и легко растворимъ въ спиртѣ и эфирѣ. При нагреваніи съ хлористоводородной кислотой онъ даетъ хлорангидридъ, изомерный съ хлоргидратомъ терпентиннаго масла (см. стр. 51). А при нагреваніи съ безводной фосфорной кислотой даетъ углеродистый водородъ $C^{10}H^{16}$, изомерный съ терпентиннымъ масломъ.

При нагреваніи съ азотной кислотой борнеолъ превращается въ соотвѣтствующій ему альдегидъ—обыкновенную камфору.



1) Тѣмъ же характеризуются и изоамиловый, изобутиловый и т. п. спирты.

Обратно, если обыкновенную камфору, нагревать в продолжении нѣсколькихъ часовъ около 200° съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали, то камфора распадается подобно валерьяновому альдегиду, именно на соль камфиновой кислоты и на борнеоль



Если вѣрна эта реакція распадаенія обыкновенной камфоры, показанная Berthelot, то борнеоль будетъ нормальнымъ спиртомъ изъ ряда $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}\text{O}$, т. е. спиртомъ, могущимъ давать при окисленіи и альдегидъ и кислоту.

Извѣстно нѣсколько видоизмѣненій борнеола, различающихся только по отношенію къ поляризованному лучу; такъ борнеоль, полученный изъ обыкновенной камфоры, отклоняетъ (вправо) нѣсколько болѣе нежели борнеоль изъ Dyovalanors; наконецъ борнеоль, получающійся изъ остатковъ отъ перегонки спирта изъ крапа, отклоняетъ влѣво плоскость поляризаціи.

Спиртовъ общей формулы $\text{C}^n\text{H}^{2n-4}\text{O}$ неизвѣстно.

Спирты общей формулы $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}\text{O}$.

Изъ спиртовъ такой общей формулы извѣстно два ряда; спирты одного ряда представляютъ большую аналогію съ нормальными спиртами $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}\text{O}$; спирты же другого ряда по всей вѣроятности принадлежатъ къ числу третичныхъ спиртовъ. Первоначально мы скажемъ объ рядѣ нормальныхъ спиртовъ.

Эти спирты къ углеродистымъ водородамъ $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$ относятся такъ же какъ спирты $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}\text{O}$ къ углеводородамъ $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$. Также точно и общій способъ полученія ихъ заключается въ дѣйствиіи спиртового раствора ѣдкаго кали на галлоидныя продукты замѣщенія углеводородовъ $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$. Такъ какъ изъ галлоидныхъ продуктовъ замѣщенія этихъ углеродистыхъ водородовъ обмѣниваютъ галлоидъ на группу HO только тѣ изъ нихъ, въ которыхъ галлоидъ замѣщаетъ водородъ не въ остаткѣ бензола, то понятно, что изъ бензола не можетъ быть получено такого спирта. Невозможность такого спирта, т. е. нормального спирта для бензола, видна впрочемъ и изъ его строенія (см. стр. 68).

Другой общій способъ образованія спиртовъ этого ряда заключается въ полученіи ихъ изъ соотвѣтствующихъ имъ альдегидовъ. Альдегиды этихъ спиртовъ характеризуются особенной легкостью распа-

денія подѣ впливіемъ спиртоваго раствора ѣдкаго кали на соль кислоты и на соотвѣтствующій спиртъ. Альдегиды эти могутъ быть превращены въ спирты при дѣйствіи водорода въ моментъ его отдѣленія.

Изъ *нормальныхъ спиртовъ* $C^nH^{2n-6}O$ наиболѣе изслѣдованъ *бензойный спиртъ* C^7H^8O . Онъ можетъ быть полученъ изъ хлористаго бензила (см. стр. 73), для чего послѣдній удобнѣе сначала превратить въ искусный эфиръ бензойнаго спирта нагрѣваніемъ съ спиртовымъ растворомъ уксуснокислаго кали и уже за тѣмъ разложить щелочью. При нагрѣваніи (до 100^0 въ запаянной трубкѣ впродолженіи двухъ часовъ) съ водой и окисью свинца хлористый бензилъ также превращается въ бензойный спиртъ. Бензойный спиртъ можетъ быть полученъ и изъ альдегида. Кромѣ того онъ находится въ видѣ коричневаго эфира въ перуанскомъ и толуанскомъ бальзамахъ (получаемыхъ изъ *Mugohyloperuiferum* и *M. toluiferum*), изъ котораго и можетъ быть полученъ при дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго кали.

Въ чистомъ состояніи онъ представляетъ безцвѣтную, сильнопреломляющую жидкость, кип. при 207^0 . При дѣйствіи окисляющихъ средствъ онъ переходитъ въ альдегидъ—масло горькихъ миндалей—и кислоту—бензойную.

$C^6H^5CH^2.NO$
бензойный
спиртъ

C^6H^5CHO
бензойный
альдегидъ

C^6H^5COHO
бензойная
кислота.

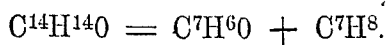
Сѣрная кислота и безводная фосфорная кислота превращаютъ его въ смолистыя вещества. При нагрѣваніи съ концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго кали разлагается на бензойную кислоту, толуоль и воду (см. стр. 70). При насыщеніи соляной кислотой бензойный спиртъ превращается въ хлорангидридъ—хлорбензилъ.

$C^6H^5CH^2.NO$
бензойный
спиртъ

$C^6H^5.CH^2.Cl.$
хлорбензилъ.

Въ своихъ производныхъ онъ представляетъ аналогію съ спиртами $C^nH^{2n+2}O$, но вмѣстѣ съ тѣмъ, тогда какъ для послѣднихъ неизвѣстны ни галлоидныя, ни нитропродукты замѣненія, таковыя могутъ быть получены изъ бензойнаго спирта. Такъ напр. дѣйствуя азотной кислотой на искусный эфиръ бензойнаго спирта, получаютъ нитропродуктъ замѣненія, который при разложеніи амміакомъ и даетъ нитробензойный спиртъ (Бейльштейнъ), представляющій безцвѣтное кристаллическое

вещество, плавящееся при 93° и окрашивающееся на воздухъ. Полученный такъ нитробензойный спиртъ называютъ паранитробензойнымъ спиртомъ, потому что при окисленіи онъ даетъ не нитробензойную кислоту, а изомеръ ея—нитродрациловую кислоту. Изъ другихъ производныхъ бензойнаго спирта мы упомянемъ еще объ его *простомъ эфире* $C^7H^7OC^7H^7$, который получается при нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ спирта съ безводной борной кислотой. Это безцвѣтная жидкость, кажущаяся синеватою при отраженномъ свѣтѣ. Кипитъ при $300—315^{\circ}$ и при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ, при болѣе высокой температурѣ, какъ кажется, распадается на бензойный альдегидъ и толуолъ:



Кромѣ бензойнаго спирта изъ этого ряда извѣстны еще и *толуиловый* и *куминовый* спирты. Первый, $C^8H^{10}O$, представляетъ кристаллическое вещество, плавящееся при 59° , а послѣдній— $C^{10}H^{14}O$ —безцвѣтную жидкость, кипящую при 243° .

Перейдемъ теперь къ псейдоспиртамъ $C^nH^{2n-6}O$, или къ такъ наз. феноламъ. Фенолы $C^nH^{2n-6}O$ характеризуются тѣмъ, что весьма легко обмѣниваютъ водородъ группы НО на металлы, даже при двойномъ разложеніи съ окислами. При замѣщеніи водорода НО группами спиртовъ или кислотъ образуются смѣшанные или сложные эфиры. Первые, подобно смѣшаннымъ эфирамъ настоящихъ спиртовъ, не разлагаются при дѣйствіи щелочей, но разлагаются при дѣйствіи іодистоводородной и т. п. кислотъ. Сложные эфиры фенола легко разлагаются щелочами. Первые не получаютъ при прямомъ дѣйствіи фенола на спиртъ, а путемъ аналогичнымъ тому, которымъ получаютъ и смѣшанные эфиры настоящихъ спиртовъ. Сложные эфиры фенола, напротивъ, получаютъ и при прямомъ дѣйствіи фенола на кислоты (напр. борный эфиръ), какъ и сложные эфиры настоящихъ спиртовъ. При дѣйствіи галлоидныхъ соединеній фосфора они даютъ галлоидангидриды (галлоидн. продукты замѣщенія углеводородовъ C^nH^{2n-6}). Фенолы при окисленіи не даютъ ни альдегидовъ, ни кислотъ. Далѣе, для нихъ весьма характерна легкость, съ которой они подвергаются замѣщенію галлоидами и группою NO^2 . Двѣ послѣднихъ особенности феноловъ и были причиною того, что изъ нихъ образовали особый классъ соединеній. Но едвали слѣдуетъ отдѣлять ихъ отъ спиртовъ теперь, когда сдѣланы извѣстны и галлоидные и нитропродукты замѣщенія настоящихъ

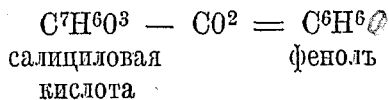
спиртовъ (см. стр. 113 »бензойный спиртъ«), и когда мы знаемъ также другіе спирты (исейдобутиловый и т. д.), которые при окисленіи не даютъ ни альдегидовъ ни кислотъ. Извѣстны слѣдующія фенолы общей формулы $C^nH^{2n-6}O$:

Обыкновенный фенолъ	плавится при 41°	кипитъ при 182°
Кресоловый	» или кресоль	» ?
Флороловый	» » флороль при— 18°	еще жидокъ »
Тимоловый	» » тимоль плавится при 44°	» » 230° .

Нѣкоторые изъ нихъ, какъ обыкновенный фенолъ и кресоль, получаютъ при перегонкѣ различныхъ органическихъ веществъ. Флороловый фенолъ получается при распаденіи особеннаго глюкозида—флоридзина, а тимоль находится въ нѣкоторыхъ эфирныхъ маслахъ. Нѣкоторые изъ нихъ получаютъ при выдѣленіи элементовъ угольной кислоты, при прокаливаніи со щелочами нѣкоторыхъ кислотъ. Весьма интересно, что обратно къ феноламъ можно фиксировать элементы угольной кислоты и получить фенолы. Наконецъ общіе способы получения феноловъ заключаются въ превращеніи углеводовъ C^nH^{2n-6} въ фенолы. Это можетъ быть достигнуто двумя путями: а) изъ амидо-соединеній при дѣйствіи азотистой кислоты въ водномъ растворѣ, или при дѣйствіи воды на діазосоединенія (см. стр. 65), и б) изъ сульфокислотъ ихъ, при сплавленіи съ ждымъ кали (см. стр. 67).

Строеніе феноловъ и изомерія ихъ съ нормальными спиртами $C^nH^{2n-6}O$ (см. стр. 74).

Обыкновенный фенолъ, C^6H^6O , находится въ бобровой струѣ, въ мочѣ челоука, лошади, въ каменноугольномъ дегтѣ. Образуется при пропусканіи паровъ спирта чрезъ накаленную трубку; при нагрѣваніи съ известью салициловой кислоты



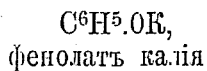
и во многихъ другихъ случаяхъ. Объ образованіи фенола изъ анлина, діазобензола и т. п. было говорено выше. Такъ наз. въ продажѣ креозоть есть почти чистый фенолъ. Фенолъ обыкновенно приготавливаютъ изъ каменноугольнаго дегтя. Для этого собираютъ ту часть его, которая переходитъ отъ 150 до 200° , обрабатываютъ насыщеннымъ растворомъ ждыкаго кали и отдѣляютъ плавающий сверху маслянистый слой. Въ щелочномъ растворѣ будетъ не только фенолъ и его гомологи, но и

довольно значительное количество нафталина, кромѣ того различными вещества, легко окисляющіяся и скоро бурѣющія. Щелочной растворъ разбавляютъ водою до тѣхъ поръ, пока продолжаетъ выдѣляться нафталинъ, за тѣмъ разлитую въ плоскихъ сосудахъ жидкость оставляютъ стоять нѣкоторое время, при чемъ она скоро бурѣетъ. Бурую жидкость отфильтровываютъ, и въ извѣстномъ количествѣ ея опредѣляютъ содержаніе фенола (и его гомологовъ), и такимъ образомъ узнаютъ количество кислоты, потребное для полного выдѣленія ихъ. За тѣмъ ко всей жидкости прибавляютъ $\frac{1}{6}$ потребнаго количества кислоты, при чемъ и выдѣляются первоначально смолистыя вещества, измѣнившіяся отъ дѣйствія воздуха, при дальнѣйшемъ прибавленіи кислоты выдѣляется кресоль, и наконецъ чистый феноль, который уже послѣ одной перегонки выкристаллизовывается. Для обезвоживанія лучше всего нагрѣть его до кипѣнія и пропустить струю сухаго воздуха.

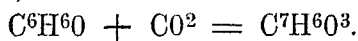
Для полученія фенола изъ сульфобензиновой кислоты, ее сплавляютъ съ 3 частями ѣдкаго кали.

Чистый феноль кристаллизуется въ безцвѣтныхъ иглахъ, плавящихся при 41° . Самая небольшая примѣсь воды значительно понижаетъ его температуру плавленія. На кожѣ онъ производитъ родъ обжоговъ, и принятый внутрь дѣйствуетъ ядовито. Въ практикѣ употребляется какъ средство для дезинфекаціи, для приготовленія красокъ и т. п.

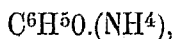
Феноль растворяется весьма легко въ спиртѣ и эфирѣ, также растворяется въ водѣ, съ которою образуетъ кристаллическій гидратъ $C^6H^6O + \frac{1}{2}H^2O$. Углекислыхъ солей онъ не разлагаетъ. Металлическіи производныя его образуются или при дѣйствіи металловъ, какъ калия, натрія или при дѣйствіи гидратовъ ихъ. Такъ напр. при нагрѣваніи фенола съ ѣдкимъ кали образуется



кристаллическое соединеніе, растворимое въ водѣ. При раствореніи натрія въ феноль, въ атмосферѣ угольной кислоты, образуется салициловая кислота (соль ея)

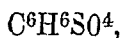


Амміакъ поглощается феноломъ съ отдѣленіемъ теплоты, при чемъ образуется соединеніе

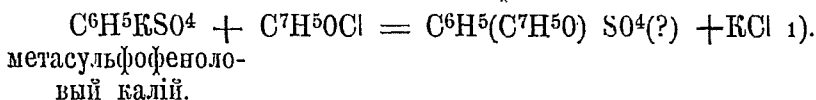
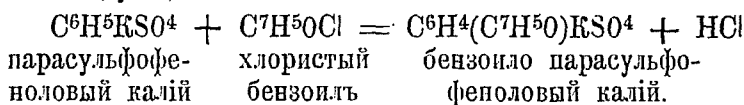


которое, при нагреваніи до 300° въ запальной трубкѣ, распадается на воду и анилинъ (см. стр. 62).

При дѣйствіи пятихлористаго фосфора на феноль, получается фосфорный эфиръ его и хлоробензолъ. Подобнымъ же образомъ получаются изъ него и бромо-и іодо-бензолъ. При пропусканія паровъ фенола чрезъ нагрѣтую цинковую пыль получается бензолъ. При дѣйствіи сѣрной кислоты на феноль образуются два изомерныхъ сочетанія, состава

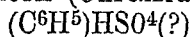


изъ которыхъ одно называется парасульфифеноловою, а другое метасульфифеноловою кислотами. Обѣ кислоты при сплавленіи съ ѣдкимъ кали превращаются въ два изомерныхъ соединенія $C^6H^6O^2$. Изъ паракислоты получается резорцинъ, а изъ мета-кислоты — пирокатехинъ. Интересно отношеніе калийныхъ солей этихъ кислотъ къ хлористому бензоилу, какъ показали А. Н. Энгельгардтъ. Именно, при этомъ происходитъ слѣдующее.

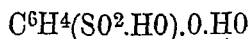


При дѣйствіи галлоидовъ на феноль получается цѣлый рядъ продуктовъ замѣщенія. Такъ напр. хлоръ замѣщаетъ до 5 аевъ Н въ фенолѣ. Эти продукты замѣщенія представляютъ сходство съ самимъ феноломъ, только присутствіе галлоида облегчаетъ замѣщеніе водорода группы НО металлами. Такъ напр. трихлорофеноль уже разлагаетъ углекислыя соли. При дѣйствіи водорода въ моментъ отдѣленія, галлоиды обратно замѣщаются водородомъ и получается феноль. Галлоидные продукты замѣщенія получаютъ или при непосредственномъ дѣйствіи галлоидовъ, за исключеніемъ іодопродуктовъ замѣщенія 2), или

1) На основаніи этого, можетъ быть, можно считать метасульфифеноловую кислоту кислымъ эфиромъ сѣрной кислоты, — аналогомъ сѣрновинной кислоты (Энгельгардтъ).



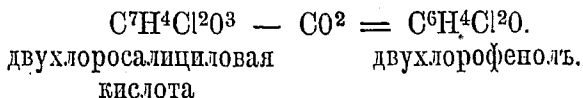
метасульфифеноловая к.



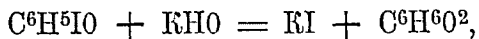
парасульфифеноловая к.

2) Иодопродукты замѣщенія получаютъ или при дѣйствіи хлористаго іода, или при дѣйствіи іода и іодной кислоты на щелочной растворъ фенола.

при разложеніи галлоидныхъ производныхъ тѣхъ веществъ, которыя сами при распаденіи даютъ феноль. Такъ напр. двухлорофеноль получается при прокалываніи съ известью двухлоросалициловой кислоты

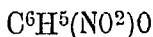


Мы не будемъ останавливаться на этихъ продуктахъ замѣщенія. Замѣтимъ только, что извѣстно три изомерныхъ іодофенола: орто-пара-и метаіодофеноль. Всѣ три изомера разлагаются при сплавленіи съ ѣдкимъ кали, по уравненію:



при чемъ изъ ортоіодофенола получается гидрохинопъ, изъ параіодофенола—резорцинъ, а изъ метаіодофенола—пирокатехинъ.

Подобно галлоиднымъ продуктамъ замѣщенія извѣстны и его нитро-продукты замѣщенія. Только тогда какъ Cl и Br замѣщаютъ до пяти атомовъ водорода въ фенолѣ, нитропродуктовъ замѣщенія неизвѣстно болѣе, какъ съ тремя группами NO² (какъ и іодопродуктовъ замѣщенія). Они легко образуются при непосредственномъ дѣйствіи азотной кислоты, или при разложеніи нитропроизводныхъ такихъ соединений, которыя сами при распаденіи даютъ феноль. *Нитрофеноль*



извѣстенъ въ двухъ изомерныхъ, одновременно получающихся видоизмѣненіяхъ: нитрофеноль и изонитрофеноль. Для приготовленія ихъ, въ охлажденную смѣсь (2 ч.) азотной кислоты (уд. в. 1,34) и (4 ч.) воды, мало-по-малу прибавляютъ (1 ч.) чистаго фенола, перемѣшиваютъ и, по прошествіи нѣкотораго времени, отдѣляютъ нижній маслянистый слой отъ воднаго раствора и перегоняютъ въ струѣ пара. При этомъ перегоняется нитрофеноль, а въ ретортѣ остается изонитрофеноль.

Нитрофеноль кристаллизуется въ видѣ свѣтложелтыхъ иглъ, плавящихся при 45°, и перегоняется при 214°.

Изонитрофеноль, кромѣ вышеописаннаго способа, можетъ быть полученъ и при сухой перегонкѣ нитросалициловой кислоты, плавится при 110°.

Оба изомерныхъ нитрофенола, C₆H₄(NO₂)OH, легко растворяются въ спиртѣ и эфирѣ (изонитрофеноль легко растворяется и въ водѣ), разлагаютъ углекислыя соли, и, при дѣйствіи восстанавливающихъ средствъ,

превращаются въ изомерныя амидосоединенія: $C^6H^4(NH^2)OH$.—амидо-феноль и изоамидофеноль.

Динитрофеноль получается или при непосредственномъ дѣйствиі азотной кислоты на феноль, или при раствореніи пикраминовой кислоты (см. далѣе) въ спиртѣ, насыщенномъ азотистой кислотой. Въ послѣднемъ случаѣ, послѣ прекращенія отдѣленія газовъ, спиртъ отгоняють и изъ оставшейся жидкости динитрофеноль выдѣляютъ прибавленіемъ воды.

Динитрофеноль, $C^6H^3(NO^2)_2OH$, представляетъ желтоватое кристаллическое вещество, плав. при 114^0 . При дѣйствиі сѣрнистаго аммонія получаются темнобурые иглы амидонитрофенола— $C^6H^3(NH^2)(NO^2)OH$.

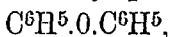
Динитрофеноль находится также въ числѣ побочныхъ продуентовъ при фабричномъ добываніи трипнтрофенола— $C^6H^2(NO^2)_3OH$.

Трипнтрофеноль, или такъ наз. *пикриновая* кислота, извѣстенъ уже весьма давно. Онъ получается при дѣйствиі азотной кислоты не только на феноль, но при дѣйствиі ея на салициловую кислоту, индиго, шелкъ и т. п. вещества. Для полученія пикриновой кислоты, вещества эти кипятятъ до тѣхъ поръ, пока азотная кислота не перестанетъ дѣйствовать на нихъ; жидкость выпаривають, выдѣлившіеся кристаллы растворяють въ амміакѣ или въ ѣдкомъ натрѣ, выкристаллизовываютъ и полученную соль разлагають азотной или сѣрной кислотой. Трипнтрофеноль кристаллизуется въ видѣ свѣтложелтыхъ, блестящихъ иглъ, плавится при 117^0 ; на вкусъ горекъ. Въ промышленности употребляется для окрашиванія въ желтый цвѣтъ.

Пикриновая кислота даетъ кристаллическія соли, большею частію желтаго цвѣта, взрывающія при нагрѣваніи. На стр. 85 уже упомянуто, что пикриновая кислота даетъ соединенія съ углеводородами. При дѣйствиі на нее бѣлильной пзвести и хлора, получается *хлораниль* (см. ниже) и уже извѣстное намъ соединеніе—хлорпикрианъ. При дѣйствиі сѣрнистаго аммонія на спиртовой растворъ ея получается *пикраминовая* кислота— $C^6H^2(NO^2)_2(NH^2).OH$; слѣдовательно при этомъ только одна группа NO^2 переходитъ въ группу NH^2 . При дѣйствиі же іодистоводородной кислоты, происходитъ полное возстановленіе пикриновой кислоты, и образуется іодистоводородное соединеніе *триамидофенола* $C^6H^2(NH^2)_3OH$. Триамидофеноль извѣстенъ только въ видѣ соединеній съ кислотами. При дѣйствиі цианистаго калия на пикриновую кислоту, образуется особое сложное вещество, составъ котораго отъ пикриновой кислоты отличается на— $O + C^2N^2H^2$. Вещество это назыв. *изопуртурной*.

кислотою. Цианистый калий, аналогично съ динитрофеноломъ, образуетъ такъ наз. *метатуртурную* кислоту (см. ниже).

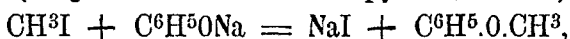
Отъ этихъ продуктовъ замѣщенія фенола переходимъ къ другимъ его производнымъ. Какъ *простой эфиръ* его



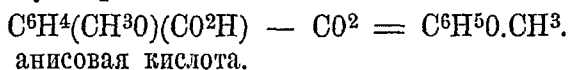
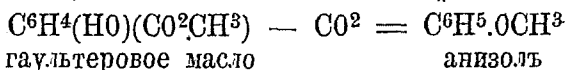
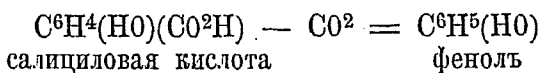
кажется, можно разсматривать то вещество, $\text{C}^{12}\text{H}^{100}$, которое получается какъ побочный продуктъ при перегонкѣ бензойнокислой мѣди, въ видѣ ароматической жидкости, кипящей при 260° . Сѣрная кислота разлагаетъ это вещество, получается особая сочетанная кислота и дифениль.

Смѣшанные эфиры фенола носятъ на себѣ особый имъ характерный отпечатокъ прочности и постоянства. Мы говорили уже объ нихъ выше, и теперь замѣтимъ еще только, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ они относятся совершенно аналогично углеводородамъ $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$.

Метилфениловый эфиръ, называемый анизоломъ, не только можетъ быть полученъ подобно тому, какъ получаютъ смѣшанные эфиры спиртовъ $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}\text{O}$, такъ напр. при дѣйствіи іодистаго метила на фенолатъ натрія (нагрѣвая въ запаянной трубкѣ до 120°):

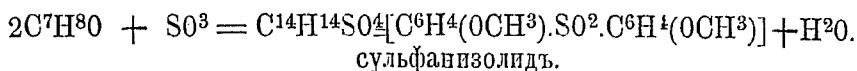
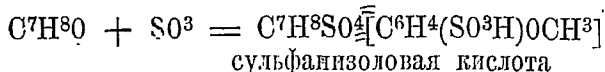
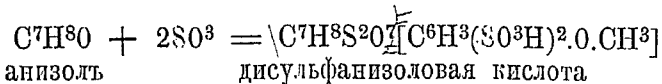


но можетъ быть также полученъ и аналогично самому фенолу, именно при нагрѣваніи съ баритомъ метиловаго эфира салициловой кислоты (гаультероваго масла) или изомера его—анисовой кислоты (метилпараоксibenзойной кислоты).



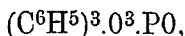
Чистый анизоль представляетъ безцвѣтную жидкость, съ ароматическимъ запахомъ, кипящую при 152° . Неразлагается при дѣйствіи щелочей; іодистоводородная кислота разлагаетъ его на феноль и іодистый металь. При дѣйствіи галлоидовъ и азотной кислоты получаются продукты замѣщенія. Нитроанизоль — $\text{C}^6\text{H}_4(\text{NO}^2)\text{OCH}_3$, представляетъ жидкость, которая при восстановленіи превращается въ амидосоединеніе $\text{C}^6\text{H}_4(\text{NH}^2)\text{OCH}_3$. Динитро- и тринитроанизоль представляютъ кристаллическія вещества. Послѣднія получаютъ при дѣйствіи смѣси сѣрной

и азотной кислоты на анисовую кислоту, а также при дѣйствіи іодистаго метила на пикриновокислое серебро. Сѣрная кислота на анисоль дѣйствуетъ подобно тому, какъ и на бензолъ: получается сульфанизоловая кислота, дисульфанизоловая кислота и сульфанизолідъ (сравни стр. 67):



Кромѣ метиловаго смѣшаннаго эфира, извѣстны и этиловый (фенетоль) и амиловый.

Изъ сложныхъ эфировъ фенола упомянемъ только объ одномъ *фосфорномъ эфирѣ*



который вмѣстѣ съ хлорбензоломъ получается при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на фенолъ. Онъ представляетъ кристаллическое вещество. При нагреваніи съ уксунокислымъ кали, превращается въ уксусный эфиръ фенола 1).

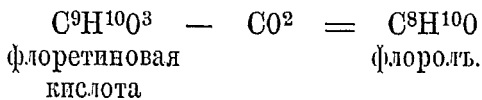
Замѣтимъ, наконецъ, еще, что при извѣстныхъ условіяхъ, напр. при дѣйствіи сѣрной и щавелевой кислоты на фенолъ, получается особое красящее вещество наз. *росоловой* кислотой, составъ которой еще точностью не опредѣленъ. Если вѣрно наблюденіе (которое приведено на стр. 76), что кислота эта получается при дѣйствіи азотистой кислоты на розанилинъ, то это покажетъ, что росоловая кислота находится въ томъ же отношеніи къ фенолу, какъ розанилинъ къ анилину.

Слѣдующій за обыкновеннымъ феноломъ членъ этого ряда спиртовъ *кресоль*, $C^6H^4(CH^3).HO$, также находится въ продуктахъ сухой перегонки различныхъ веществъ, такъ напр. въ каменноугольномъ маслѣ. Чистый кресоль представляетъ кристаллическое вещество. По своимъ химическимъ отношеніямъ сходенъ съ обыкновеннымъ и другими фенолами.

1) Интересно было-бы изслѣдовать дѣйствіе азотистокислаго и азотнокислаго кали на этотъ эфиръ; не удастся-ли такимъ образомъ получить азотистый и азотный эфиръ фенола и, слѣдовательно, показать еще большую аналогію фенола со спиртомъ.

Такъ напр. подобно тому: какъ послѣдній, фиксируя элементы угольной кислоты, превращается въ салициловую кислоту, такъ и кресоль, если растворять въ немъ натрій, въ атмосферѣ угольной кислоты, превращается въ кресотиновую кислоту.

Флороль, въ видѣ безцвѣтной жидкости, получается при перегонкѣ съ баритомъ флоретиновой кислоты (образующейся при распаденіи флоридзина):



Наконецъ, послѣдній членъ спиртовъ этого ряда *тимоль* находится въ эфирныхъ маслахъ *Thymus vulgaris*, *Monandra punctata* и *Ptychotis ajowan* вмѣстѣ съ углеводородами. Для полученія тимола эти эфирныя масла обрабатываютъ растворомъ ѣдкаго натра; щелочной растворъ, отдѣленный отъ маслянистаго слоя, разлагаютъ кислотой. Тимоль—кристаллическое вещество съ ароматнымъ запахомъ. Фиксируя элементы угольной кислоты, превращается въ *тимотиновую* кислоту.

Спирты ряда $\text{C}^n\text{H}^{2n-8}\text{O}$ и другіе еще болѣе непредѣльные спирты.

Къ спиртамъ нормальнымъ ряда $\text{C}^n\text{H}^{2n-8}\text{O}$ относится *коричный спиртъ* $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}$, находящійся въ *Styrax liquida*, въ видѣ эфира коричной кислоты; кромѣ того, что онъ можетъ быть полученъ при разложеніи щелочами этого эфира, онъ получается также и изъ соответствующаго ему альдегида, подобно тому какъ бензойный спиртъ—изъ бензойнаго альдегида. Коричный спиртъ представляетъ безцвѣтныя, блестящія иглы, плавящіяся при 33° и перегоняющіяся при 230° . При осторожномъ окисленіи, спиртъ этотъ переходитъ сначала въ альдегидъ, а потомъ и въ кислоту—коричную; при болѣе же сильномъ окисленіи этого спирта получаютъ уже продукты его разложенія—бензойный альдегидъ и бензойная кислота.

По формулѣ, къ спиртамъ этого же ряда надо отнести и бѣлое кристаллическое вещество, *холестеринъ*, находящійся въ желчи, мозгу и т. п. Холестеринъ, $\text{C}^{26}\text{H}^{44}\text{O}$, при дѣйствіи соляной кислоты даетъ хлорангидридъ, при дѣйствіи сѣрной кислоты—углеводородъ (см. стр. 80), а при нагреваніи съ кислотами—сложные эфиры. Продукты окисленія его неизвѣстны.

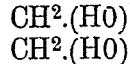
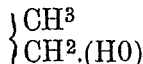
Изъ болѣе нередѣльныхъ спиртовъ замѣтимъ объ *нафтальномъ* спиртѣ или *нафтоль* $C^{10}H^8O$, представителѣ третичныхъ спиртовъ ряда $C^nH^{2n-12}O$. Спиртъ этотъ представляетъ большую аналогію съ феноломъ, не только по своимъ химическимъ отношеніямъ, но и по способу образованія. Такъ онъ образуется или изъ діазонафталина, или изъ сульфонафталиновой кислоты (см. стр. 82). Нафтоль еще мало изслѣдованъ; извѣстно только, что онъ представляетъ легко плавящіяся листочки съ запахомъ, напоминающимъ нечистый феноль.

Болѣе нередѣльный изъ извѣстныхъ одноатомныхъ спиртовъ—это такъ наз. *бензидроль*, $C^{13}H^{12}O$ —представитель вторичныхъ спиртовъ ряда $C^nH^{2n-14}O$; бензидроль получается чрезъ фиксированіе водорода къ соответствующему альдегиду—бензофенону.

СПИРТЫ ДВАТОМНЫЕ (ГЛИКОЛИ).

Этиленовый гликоль и гликоли общей формулы $C^nH^{2n+2}O^2$ (предѣльные).

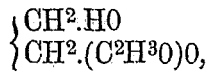
Этиленовый гликоль образуется изъ водородистаго этила чрезъ замѣщеніе по одному атому водорода въ обѣихъ группахъ CH^3 на HO , подобно тому какъ чрезъ замѣщеніе атома водорода въ одной группѣ CH^3 образуется обыкновенный или этиловый спиртъ (см. стр. 28).



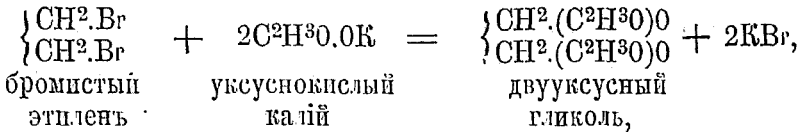
водородистый этиль этиловый спиртъ этиленовый гликоль.

Это замѣщеніе H на группу HO происходитъ чрезъ посредство галогидныхъ продуктовъ замѣщенія C^2H^6 . При этомъ послѣдніе, нагрѣваніемъ съ солью какой-либо кислоты, предварительно превращаютъ въ эфиръ гликоля, который затѣмъ и разлагаютъ щелочами. Весьма интересный случай образованія гликоля—разложеніе при нагрѣваніи концентрированнаго воднаго раствора нейрина. Для приготовленія гликоля поступаютъ слѣдующимъ образомъ: 1 частицу бромистаго этилена (см. стр. 37) нѣкоторое время нагрѣваютъ (въ колбѣ съ обратно-поставленнымъ холодильникомъ) съ спиртовымъ растворомъ двухъ частицъ уксуснокислаго калия; послѣ того жидкость сливаютъ съ выдѣлившимся бромистаго калия и при перегонкѣ собираютъ то, что кипитъ выше 140° ; дистилатъ этотъ главнымъ образомъ состоитъ изъ одноуксуснаго

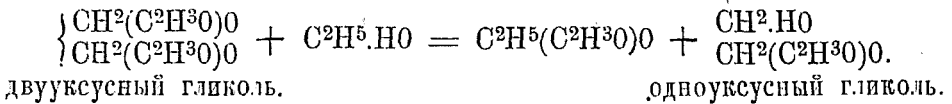
ГЛИКОЛЯ



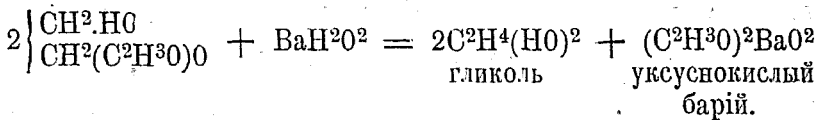
хотя по количеству взятыхъ для реакціи бромистаго этилена и уксусно-кислаго калия слѣдовало-бы ожидать, что реакція выразится слѣдующимъ уравненіемъ:



и слѣдовательно, что образуется двууксусный гликоль; но взятый для растворенія уксуснокислаго калия спиртъ реагируетъ съ двууксуснымъ гликолемъ, причемъ и получается одноуксусный гликоль:

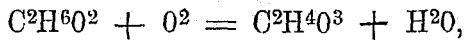


Дистиллатъ, состоящій изъ одноуксуснаго гликоля, разлагають кипящимъ растворомъ барита:



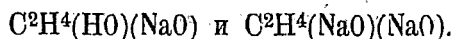
Избытокъ барита удаляютъ угольною кислотою, жидкость выпариваютъ и гликоль извлекають спиртомъ. Отогнавъ спиртъ, и получаютъ гликоль въ видѣ безцвѣтной жидкости съ сладковатымъ вкусомъ, перегоняющей при 197,5⁰ и смѣшивающейся съ водою и спиртомъ.

Гликоль на воздухѣ не измѣняется, но при окисленія губчатой платиною превращается въ гликолевую кислоту:

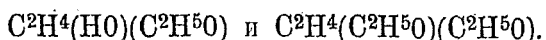


а при дѣйствіи болѣе сильныхъ окисляющихъ средствъ въ щавелевую кислоту $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}^2 + \text{O}^4 = \text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$. При медленномъ окисленіи гликоля азотной кислотою между другими продуктами получается глюксаль $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^2$, который можно разсматривать какъ 2-ой альдегидъ гликоля.

Гликоль, какъ соединеніе, заключающее двѣ группы HO, чрезъ замѣщеніе водорода этой группы или чрезъ обмѣнъ ея, даетъ вдвое большее число производныхъ, нежели обыкновенный спиртъ, заключающій только одну группу HO. Такъ, при дѣйствіи металлическаго калия или натрія, гликоль даетъ производныя, гдѣ одинъ или два водорода группъ HO замѣщены металломъ:

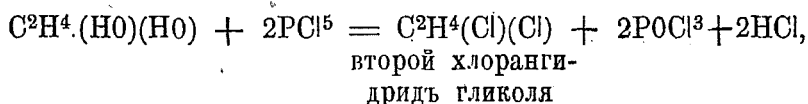


При дѣйстви же теперъ напр. іодистаго этила на эти металлическія производныя гликоля (гликолаты), получаютъ моноэтиловый и діэтиловый гликоль (смѣшанные эфиры):

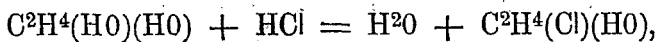


Тоже различіе въ отношеніи гликоля является и при образованіи сложныхъ эфировъ. Такъ, съ одноосновной кислотой гликоль даетъ два эфира. Примѣръ этого мы имѣемъ выше въ одноуксусномъ и двууксусномъ гликолѣ. Эфиры гликоля получаютъ или при дѣйстви соли кислоты на бромистое (или вообще галоидное) соединеніе этилена, или при непосредственномъ дѣйстви кислоты на гликоль.

Черезъ обмѣнъ группъ NO на Cl образуются два хлорангидрида гликоля, смотря по тому, обмѣнивается-ли одна или обѣ группы NO. Послѣдній случай имѣетъ мѣсто при дѣйстви пятихлористаго фосфора; получающійся второй хлорангидридъ:



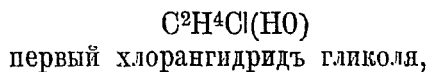
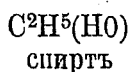
есть не что иное, какъ хлористый этиленъ. Слѣдовательно хлористый этиленъ, такъ же какъ и бромистый и іодистый 1) (см. стр. 36 и слѣд.), могутъ быть разсматриваемы какъ галоидангидриды гликоля. Первый хлорангидридъ гликоля, происходящій чрезъ обмѣнъ одной группы NO на Cl, образуется или при дѣйстви газообразной соляной кислоты на гликоль:



или при прямомъ присоединеніи хлорноватистой кислоты къ этилену

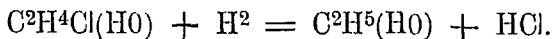
$$C^2H^4 + Cl(NO) = C^2H^4Cl(NO).$$

Первый хлорангидридъ гликоля по своимъ реакціямъ представляетъ одно изъ весьма интересныхъ соединеній. Онъ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 128°. По формулѣ своей онъ является какъ-бы хлоропродуктомъ замѣщенія спирта:

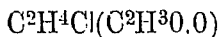


1) Они и получаютъ при дѣйстви соответствующихъ соединеній фосфора на гликоль.

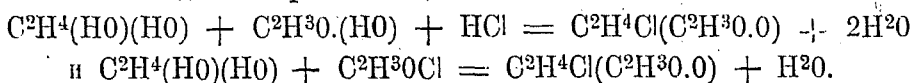
и при дѣйствіи водорода въ моментъ отдѣленія дѣйствительно превращается въ обыкновенный спиртъ:



Первый хлорангидридъ (хлоргидринъ) гликоля, какъ содержащій еще группу HO, можетъ давать сложные эфиры, чрезъ замѣщеніе водорода группы HO на группу кислоты; такъ извѣстно соединеніе

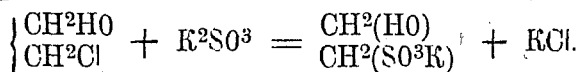


называемое ацетохлоргидриномъ. Оно получается или при одновременномъ дѣйствіи уксусной и соляной кислотъ на гликоль, или при дѣйствіи на послѣдній хлористаго ацетила:

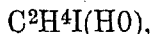


При нагрѣваніи въ запальной трубкѣ въ водяной банѣ перваго хлорангидрида гликоля съ триметиламиномъ (см. стр. 20), и за тѣмъ при дѣйствіи влажной окиси серебра на продуктъ реакціи, получается основаніе, состава $C^5H^{15}NO^2$, тождественное съ нейриномъ 1).

При дѣйствіи сѣрнистокислаго калия на хлоргидринъ гликоля, получается хлористый калий и изетионовокислый калий (см. стр. 102) 2):



При нагрѣваніи хлоргидрина гликоля съ мелкоизмельченнымъ іодистымъ калиемъ получается іодгидринъ

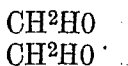


который интересенъ потому, что при дѣйствіи металлоорганическихъ соединеній цинка (цинкъ-метила, цинкъ-этила и т. п.), и за тѣмъ воды, даетъ возможность обмѣнять I на спиртовую группу и такимъ образомъ получить предѣльные одноатомные спирты съ большимъ содержаніемъ угля (синтезъ спиртовъ, показанный Бутлеровымъ и Осонинымъ). Такъ, при дѣйствіи на іодгидринъ гликоля цинкъ-метила и за тѣмъ воды, получается изопропиловый спиртъ (вторичный спиртъ).

1) Нейринъ—продуктъ распадѣнія, подъ вліяніемъ баритовой воды, особаго сложнаго вещества—протогона, находящагося въ мозгу и содержащаго кромѣ C, H, N, O еще и P. При этомъ вмѣстѣ съ нейриномъ получается еще фосфоглицеринная кислота (см. стр. 138) и различныя жирныя кислоты.

2) Дѣйствіе сѣрнистокислаго кали на палюидангидриды и представляетъ общій способъ полученія сульфокислотъ (Штрекеръ).

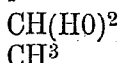
Слѣдуетъ однако замѣтить, что полученіе при этомъ вторичнаго спирта нельзя было предвидѣть а priori, принимая, что вѣроятное строеніе гликоля выражается формулой:



Хотя образованіе изопропиловаго спирта:

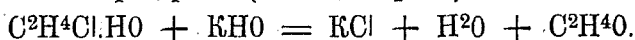


и было - бы понятно, еслибы строеніе гликоля выразить формулой



но тѣмъ не менѣ послѣдняя формула весьма мало вѣроятна (сравни стр. 28). Несравненно болѣе вѣроятно предположеніе А. М. Бутлерова что при реакціи образованія изопропиловаго спирта происходитъ перегруппировка атомовъ.

Такъ какъ гликоль заключаетъ въ себѣ двѣ группы HO, то и можно было-бы надѣяться, что изъ него и удастся прямо получить ангидридъ, чрезъ выдѣленіе частицы воды. Но при дѣйствіи напр. хлористаго цинка на гликоль, получается не ангидридъ его, а изомерный съ нимъ обыкновенный альдегидъ. Ангидридъ же гликоля образуется при выдѣленіи частицы воды косвеннымъ путемъ; именно при дѣйствіи ѣдкаго кали на хлоргидринъ (или іодгидринъ) гликоля:



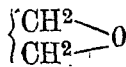
Окись этилена образуется также и при дѣйствіи ѣдкаго кали на ацетохлоргидринъ.

При прибавленіи концентрированнаго раствора ѣдкаго кали къ хлоргидрину гликоля, происходитъ весьма сильная реакція и ангидридъ гликоля, также наз. окисью этилена, какъ весьма летучая жидкость, выдѣляется въ видѣ паровъ, которые высушиваютъ, пропуская чрезъ хлористый кальцій, и собираютъ въ хорошо охлажденномъ приѣмникѣ.

Окись этилена представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 13,5°. Окись этилена или ангидридъ гликоля, какъ уже замѣчено выше, изомерна съ альдегидомъ. Изомерія ихъ можетъ быть выражена слѣдующими формулами:

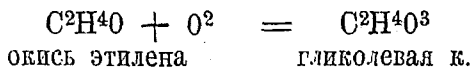


альдегидъ

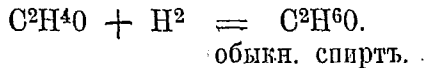


окись этилена

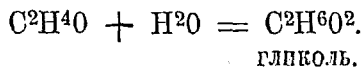
Реакціи окиси этилена весьма интересны. При дѣйствіи на HCl окисляющихъ средствъ, получается гликолевая кислота:



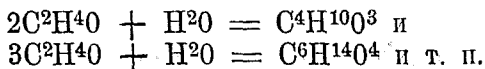
При дѣйствіи водорода въ моментъ отдѣленія, получается спиртъ (такъ же какъ изъ изомера окиси этилена—альдегида):



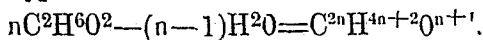
Съ хлористоводородною кислотою окись этилена быстро соединяется, превращаясь въ хлоргидринъ гликоля 1). Окись этилена такъ же быстро соединяется съ водою, при чемъ получается гликоль:



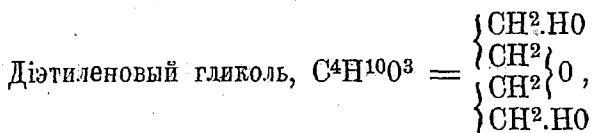
При этомъ съ частицей воды можетъ соединиться не только одна частица, но и нѣсколько частицъ окиси этилена. Такъ:



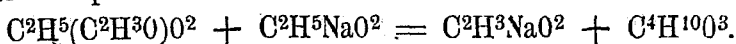
Образующіяся при этомъ, такъ же какъ и при дѣйствіи окиси этилена на гликоль, соединенія носятъ названія полиэтиленовыхъ гликолей, и могутъ быть разсматриваемы какъ особаго рода ангидриды гликоля, отношеніе которыхъ къ гликолю можетъ быть выражено слѣдующимъ общимъ уравненіемъ:



Изъ этихъ соединеній болѣе другихъ изслѣдованы діэтиленовый и триэтиленовый гликоля.



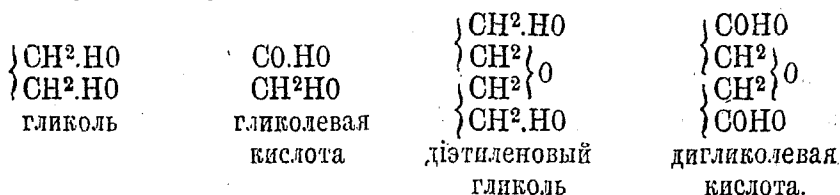
представляетъ жидкость, кипящую около 250° . Соединеніе это можетъ быть также получено при дѣйствіи моноуксуснаго гликоля на моногликолятъ натрія:



Діэтиленовый гликоль представляетъ, слѣдовательно, соединеніе, промежуточное между гликолемъ и окисью этилена. При осторожномъ

1) Въ газообразномъ видѣ соединеніе происходитъ почти столь же быстро, какъ соединеніе амміака съ хлористоводородной кислотою.

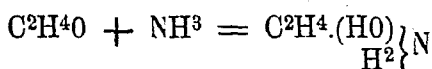
обисленіи, онъ относится аналогично гликолю и превращается въ дигликолевую кислоту.



Триэтиленовый гликоль представляетъ жидкость, кипящую при 285—289°. Кромѣ того извѣстны еще и четыре-пяти-шести этиленовыя гликоли, представляющіе маслянистыя жидкости, температура кипѣнія которыхъ возвышается по мѣрѣ увеличенія ихъ частицы.

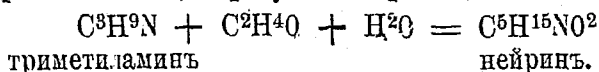
Окись этилена также соединяется съ бромомъ, образуя красное кристаллическое соединеніе, состава $2(\text{C}^2\text{H}^4\text{O}) + \text{Br}^2$. Соединеніе это, при дѣйствіи ртути, теряетъ бромъ и превращается въ жидкость: $2(\text{C}^2\text{H}^4\text{O})$, съ пріятнымъ запахомъ, кипящую при 102° и выкристаллизовывающуюся при $+ 9^\circ$. Жидкость эта носитъ названіе діоксиэтилена; по своей эмпирической формулѣ, она относится къ діэтиленовому гликолю такъ же, какъ окись этилена къ обыкновенному гликолю.

Окись этилена также прямо соединяется съ амміакомъ. При этомъ къ одной частицѣ амміака присоединяется 1, 2 и 3 частицы окиси этилена, и получаются такъ - называемыя оксиэтиленовыя основанія. Такъ напр. извѣстно соединеніе 1 частицы окиси этилена съ одной частицей амміака:



Свободное основаніе представляетъ сиропообразную жидкость 1), которая съ соляной кислотою и съ соляной кислотою и двухлористѣй платиною даетъ кристаллическія соединенія.

Окись этилена, при стояніи съ концентрированнымъ воднымъ растворомъ триметиламина, образуетъ нейринъ:



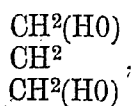
1) Замѣтимъ при этомъ, что изомерный окисл этилена альдегидъ съ амміакомъ даетъ кристаллическое соединеніе.

Кромѣ этиленоваго гликоля извѣстны еще и другіе предѣльные гликоли. Всѣ они, равно какъ и этиленовый гликоль, получены искусственно, и открыты и изслѣдованы преимущественно Вюрцемъ. Образуются они изъ углеродистыхъ водородовъ C^nH^{2n} , аналогично тому, какъ обыкновенный гликоль получается изъ этилена (черезъ посредство галогидныхъ соединений и продуктовъ дѣйствія хлорноватистой кислоты); нѣкоторые изъ нихъ получаютъ и при прямомъ присоединеніи перекиси водорода къ углеродистому водороду (амиленовый гликоль), а также получаютъ и изъ трехатомныхъ спиртовъ [такъ пропиленовый гликоль изъ глицерина (см. стр. 139)].

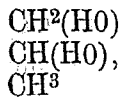
Предѣльные гликоли представляютъ жидкости, смѣшивающіяся съ водою и имѣющія нѣсколько сладковатый вкусъ. Лучше извѣстныя изъ нихъ приведены въ слѣдующей таблицѣ, такъ же какъ и температуры ихъ кипѣнія:

$C^2H^6O^2$ этиленовый гликоль	кип. при 197,5°
$C^3H^8O^2$ пропиленовый »	189°
$C^4H^{10}O^2$ бутиленовый »	183°
$C^5H^{12}O^2$ амиленовый »	177°
$C^6H^{14}O^2$ гексиленовый »	206°—207°
$C^8H^{18}O^2$ каприленовый »	235°—240°.

Разсмотрѣніе этой таблицы показываетъ намъ ту особенность гликолей, что температура кипѣнія ихъ, до амиленоваго гликоля, *понижается* по мѣрѣ увеличенія частицы, совершенно обратно тому, что мы видимъ въ другихъ гомологическихъ рядахъ (напр. въ ряду углеводородовъ C^nH^{2n+2} (см. стр. 22) и т. д.). Эта особенность гликолей быть можетъ объясняется отчасти тѣмъ, что строеніе ихъ не вполне аналогично. Такъ, тогда какъ этиленовый гликоль есть нормальный двуатомный спиртъ, есть основаніе предполагать, что не таковы остальные приведенные въ таблицѣ гликоли, и что они представляютъ, такъ сказать, *полунормальные* спирты. Нормальный пропиленовый гликоль напр. долженъ былъ-бы имѣть строеніе, выражаемое формулой:

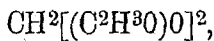


между тѣмъ какъ строеніе извѣстнаго пропиленоваго гликоля, по всей вѣроятности, выражается формулой:



такъ какъ пропиленовый гликоль можетъ быть превращенъ не въ нормальный пропиловый, но въ изопропиловый спиртъ. Далѣе, пропиленовый гликоль при окисленіи даетъ только одну кислоту (молочную), а не двѣ, какъ бы это слѣдовало, еслибы онъ былъ вполне нормальнымъ двуатомнымъ спиртомъ (сравни окисленіе этиленоваго гликоля).

Изъ вышеприведенной таблицы мы видимъ также, что неизвѣстно гликоли съ однимъ атомъ угля. Всѣ попытки получить такой гликоль остались безуспѣшными. Нѣкоторыя соображенія (см. стр. 30) приводятъ къ мысли о невозможности существованія такого гликоля. Правда, извѣстно соединеніе состава



которое можно было бы считать укуснымъ эфиромъ неизвѣстнаго метиленоваго гликоля $\text{СН}^2(\text{НО})^2$, но такъ какъ въ этомъ соединеніи двѣ атомности угля насыщены кислородомъ, то и вѣроятно, что оно есть производное альдегида (см. стр. 28). Какъ производное альдегида, пужно считать и то бѣлое кристаллическое вещество $\text{С}^2\text{Н}^4\text{О}^2$, плавящееся при 151^0 и наз. *диоксиметиленомъ*, которое получается при дѣйстви окиси серебра на соединеніе $\text{СН}^2(\text{С}^2\text{Н}^3\text{О})^2$. Диоксиметиленъ весьма интересенъ по своему отношенію къ щелочамъ; при дѣйстви на него послѣднихъ, образуется особаго рода сахаристое вещество (Бутлеровъ).

Чтоже касается до болѣе высшихъ гликолей, то различное по мѣрѣ усложненія отношеніе ихъ эфировъ къ щелочамъ, заставляетъ предвидѣть особыя трудности ихъ полученія. Такъ, тогда какъ укусный эфиръ этиленоваго гликоля при дѣйстви щелочей даетъ гликоль, укусный эфиръ діамиленоваго гликоля—даетъ ангидридъ гликоля, а укусный эфиръ тріамиленоваго — углеродистый водородъ (бензиль $\text{С}^{15}\text{Н}^{18}$, см. стр. 50).

Выше замѣчено, что за исключеніемъ этиленоваго гликоля, приведенные въ таблицѣ гликоли, по всей вѣроятности, представляютъ полунормальные двуатомные спирты. Извѣстны и такіе гликоли, которые можно считать вторичными двуатомными спиртами. Такъ, вѣроятно, сюда слѣдуетъ отнести т. наз. дигидратъ діамила и пинаконъ. Дигидратъ діамила, $\text{С}^6\text{Н}^{14}\text{О}^2$, получается при дѣйстви щелочей на соответствующій ему укусный эфиръ, образующійся при нагрѣваніи діодгид-

рата діаліла (см. стр. 49) съ солю уксусной кислоты. Пинаконъ получается въ извѣстныхъ случаяхъ изъ ацетона.

Дигидратъ діаліла отличается отъ изомернаго съ нимъ гексилевого гликоля, не только по своимъ физическимъ свойствамъ (удѣльный вѣсъ перваго при $0^{\circ}=0,9202$, а послѣдняго $0,9669$; температура кипѣнія перваго $206^{\circ}-207^{\circ}$, а послѣдняго $212^{\circ}-215^{\circ}$) по и по своимъ реакціямъ (при дѣйствіи іодистоводородной кислоты гексилевоый гликоль даетъ іодистый изогексилъ (см. стр. 32): $C^6H^{14}O^2 + 3HI = 2H^2O + C^6H^{13}I + I^2$; дигидратъ же діаліла при этихъ условіяхъ образуетъ діодгидратъ діаліла).

Гликоли непредѣльные.

Непредѣльные гликоли изучены весьма мало. Изъ ряда $C^nH^{2n}O^2$ извѣстенъ только конилевоый гликоль, полученный изъ бромистаго соединенія конилена (см. стр. 49). Быть можетъ сюда же слѣдуетъ отнести и териниль (см. стр. 55). За тѣмъ къ ряду $C^nH^{2n-4}O^2$ относится соединеніе, получающееся при дѣйствіи амальгамы натрія на фурфуроль (см. альдегвды).

Болѣе извѣстно гликолей общей формулы $C^nH^{2n-6}O^2$. Тутъ повторяется то же, что и при одноатомныхъ спиртахъ общей формулы $C^nH^{2n-6}O$: соединенія эти распадаются на два ряда изомерныхъ соединеній. Соединенія одного ряда представляютъ большую аналогію съ предѣльными гликолями; соединенія же другаго ряда представляютъ многія особенности и кромѣ того нѣкоторое сходство съ одноатомными фенолами; поэтому ихъ и называютъ двуатомными фенолами.

Изъ соединеній перваго ряда извѣстенъ *салициль* $C^7H^8O^2$, который есть продуктъ расваденія салицина—глюкозида, находящагося въ корѣ ивовыхъ растений 1).

1) Для полученія салицина, кору этихъ растений кипятятъ съ водою, за тѣмъ жидкость сгущаютъ и прибавляютъ свинцоваго глету до ея обезцвѣчиванія; при этомъ осаждается дубильная кислота и т. п. вещества. Окись свинца, находящуюся въ растворѣ въ соединеніи съ салициномъ, сначала осаждаютъ сѣрной кислотой и за тѣмъ сѣрнистымъ водородомъ; жидкость фильтруютъ и выпариваютъ; при этомъ и выкристаллизовывается салициль. Составъ салицина выражается формулою $C^{13}H^{18}O^7$. Онъ представляетъ бѣлое кристаллическое вещество, растворимое въ водѣ и въ спиртѣ, но не въ эфирѣ. Подъ вліяніемъ эмуль-

Салигенинъ кромѣ того можетъ быть полученъ и при фиксированіи водорода къ т. наз. салицилистой кислотѣ. Салигенинъ представляетъ бѣлое кристаллическое вещество, плавящееся при 82°. При окисленіи онъ даетъ альдегидъ—т. наз. салицилистую кислоту 1)—и кислоту салициловую. При дѣйствіи веществъ, способныхъ отнимать воду, а также и пятихлористаго фосфора, изъ салигенина получается соединеніе, наз. *салиретинномъ*, $C^7H^6O^2$, которое по своей формулѣ относится къ салигенину такъ, какъ окись этилена къ глицеролу. Салиретинъ получается также и прямо изъ салицина, при дѣйствіи сѣрной или соляной кислоты. Съ кислотами салигенинъ даетъ эфиры.

Такъ наз. анисовый спиртъ, получающійся изъ анисоваго альдегида такъ, какъ бензойный спиртъ изъ масла горькихъ миндалей, т. е. при дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго кали, представляетъ смѣшанный эфиръ метиловаго спирта и салигенина, или соединенія, съ нимъ изомернаго. Если строеніе салигенина выражается формулою:

$C^6H^4(NO)(CH^2NO)$, то строеніе анисоваго спирта: $C^6H^4(CH^2O)(CH^2NO)$.

Изъ приведенной формулы строенія салигенина видно, что онъ является на половину нормальнымъ спиртомъ и на половину феноломъ.

Между соединеніями, которыя можно разсматривать какъ двуатомные фенолы, также встрѣчаются весьма многіе случаи изомерія.

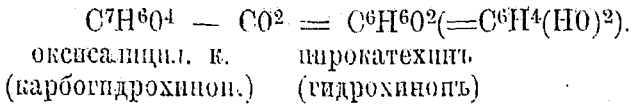
Такъ двуатомныхъ феноловъ формулы $C^6H^6O^2$ извѣстно три—*пирокатехинъ* или *оксифеноль*; *резорцинъ* и *гидрохинонъ*. Весьма интересны случаи образованія этихъ соединеній изъ различныхъ изомерныхъ производныхъ фенола (такъ изъ сульфо- и іодопроизводныхъ см. выше). Кромѣ того соединенія эти получаютъ и аналогично тому, какъ получается феноль изъ салициловой кислоты и ея изомеровъ.

сина (азотистаго вещества, находящагося въ миндалѣ) салицинъ фиксируетъ воду и распадается на глюкозу и салигенинъ: $C^{13}H^{18}O^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^7H^{8}O^2$.

Салицинъ является также продуктомъ распада глицозидна наз. *понулинномъ* и находящагося въ корѣ и листьяхъ осины. Глицозидъ этотъ распадается на бензойную кислоту и салицинъ.

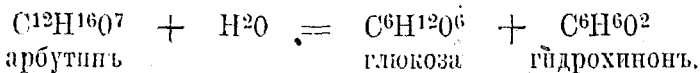
1) Салигенинъ такъ же подвергается этому превращенію оставаясь въ сочетаніи съ глюкозой. Такъ, при дѣйствіи азотной кислоты салицинъ, теряя H^2 , превращается въ *гелицинъ* $C^{13}H^{16}O^7$, который уже распадается на т. н. салицилистую кислоту и глюкозу. При дѣйствіи водорода, въ моментъ его отдѣленія, гелицинъ снова превращается въ салицинъ.

Такая пирокатехинъ получается при перегонкѣ окисалициловой кислоты и нѣкоторыхъ ея изомеровъ, такъ напр. катехиновой кислоты; гидрохинонь—при сухой перегонкѣ карбогидрохиноновой кислоты:



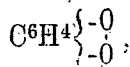
Пирокатехинъ представляетъ кристаллическое вещество, плавящееся при 111^0 и перегоняющееся при 240^0 . При дѣйствіи хлористаго ацетила получается двууксусный эфиръ пирокатехина. Извѣстны также и производныя пирокатехина чрезъ замѣненіе водорода группы HO металлами. По всей вѣроятности т. наз. *стифниновая кислота* есть тринитропирокатехинъ. Стифниновая кислота, представляющая нѣкоторое сходство съ пикриновой кислотой, получается при дѣйствіи азотной кислоты на такія вещества, которыя при сухой перегонкѣ даютъ пирокатехинъ.

Гидрохинонь, кромѣ вышеуказанныхъ случаевъ, образуется еще и при сухой перегонкѣ хинной кислоты и при распадѣн, подъ вліяніемъ эмульсива и сѣрной кислоты, арбутина—глюкозида, находящагося въ брусникѣ:



Гидрохинонь образуется также и при дѣйствіи восстанавливающихъ средствъ на хинонь. Гидрохинонь—кристаллическое вещество, плавящееся при $177,5^0$; растворимое въ водѣ и имѣющее сладковатый вкусъ. Что въ особенности отличаетъ гидрохинонь отъ его изомеровъ, это легкость, съ которою онъ теряетъ два атома водорода, и переходитъ въ хинонь. Такъ, при пропусканіи паровъ его чрезъ раскаленную трубку, онъ распадается на водородъ и хинонь. Хинонь образуется также при дѣйствіи окисляющихъ средствъ на гидрохинонь. Сравнивая формулу хинона, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, и гидрохинона, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, а также и взаимныя ихъ превращенія, можно принять хинонь за альдегидъ гидрохинона. Но уже не говоря о томъ, что строеніе гидрохинона дѣлаетъ мало вѣроятнымъ возможность образованія изъ него альдегида, весь характеръ хинона прямо противурѣчитъ этому. Скорѣе всего хинонь можно рассматривать какъ нѣкотораго рода перекись. Хинонь былъ полученъ первоначально А. А. Воскресенскимъ при перегонкѣ хинной кислоты съ перекисью марганца и сѣрной кислотою; онъ получается также

при перегонкѣ съ этой смѣсью и другихъ веществъ, дающихъ при извѣстныхъ обстоятельствахъ гидрохинонъ. Хинонъ представляетъ желтое кристаллическое вещество, плавящееся при 115° , съ весьма ѣдкимъ запахомъ. При дѣйствіи восстанавливающихъ средствъ онъ переходитъ сначала въ такъ наз. зеленый гидрохинонъ и наконецъ въ гидрохинонъ. Зеленый гидрохинонъ, по составу своему, представляетъ тѣло промежуточное между хинономъ и гидрохинономъ.— $C^{12}H^{10}O^4$. При дѣйствіи хлора, изъ хинона получается цѣлый рядъ продуктовъ замѣщенія; соединеніе, въ которомъ весь водородъ хинона замѣщенъ хлоромъ, тетра-хлорохинонъ $C^6Cl^4O^2$ наз. *хлоранилемъ*. Хлораниль образуется при дѣйствіи бертолетовой соли и соляной кислоты на весьма многія вещества какъ: анилинъ, салицилъ, пикриновую кислоту, Хлораниль, а такъ же и всѣ другіе хлоропродукты замѣщенія хинона, при дѣйствіи восстанавливающихъ средствъ, переходятъ въ соответствующіе продукты замѣщенія гидрохинона. Это представляетъ тотъ интересъ, что хлоросубституты не могутъ быть получены прямо изъ гидрохинона 1). Хлоросубституты гидрохинона даютъ и металлическія производныя и эфиры, для самого же гидрохинона таковыхъ не получено. Хлоросубституты хинона уже гораздо легче вымѣниваютъ свой галоидъ на группу (HO) , (NH^2) и т. д. нежели хлоросубституты бензола, фенола, гидрохинона и т. п. Это можетъ быть обуславливается особой группировкой атомовъ кислорода. Выше уже замѣчено, что хинонъ скорѣе слѣдуетъ считать за особаго рода перекись. Дѣйствительно, строеніе хинона можно выражать слѣдующей формулой:



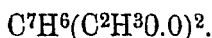
т. е. рассматривать его какъ бензолъ (см. стр. 68), въ которомъ вмѣсто двухъ атомовъ водорода находится группа двухъ атомовъ кислорода, взаимно обмѣнивающихъ по одной единицѣ атомности. Тогда строеніе хлораниля будетъ $C^6Cl^4 \left\{ \begin{array}{l} -O \\ -O \end{array} \right.$. Какъ одно изъ доказательствъ въ пользу этого взгляда, можетъ быть приведено дѣйствіе пятихлористаго фосфора на хлораниль; при этомъ получается шестихлоробензолъ C^6Cl^6 . Если бы всѣ атомности кислорода обмѣнивались съ атомностями углерода, то при этой реакціи слѣдовало-бы получить не C^6Cl^6 , а C^6Cl^8 .

1) Извѣстенъ также и динитрогидрохинонъ, получающійся при распаденіи динитроарбутина подѣ влияніемъ разведенной сѣрной кислоты.

Резорцинъ получается не только изъ параіодофенола, но и при сплавленіи съ ждкимъ кали нѣкоторыхъ смоль (гальбанумъ, асафетидъ и т. п.). Резорцинъ плавится при 99°, весьма легко растворимъ въ водѣ. При дѣйствіи хлорангидридовъ кислотъ онъ даетъ эфиры.

По эмпирической формулѣ въ такомъ же отношеніи къ резорцину, какъ хинонъ къ гидрохинону, находится вещество $C^6H^4O^2$, наз. *умбеллиферономъ*, получаемое при перегонкѣ смоль съ растеній изъ семейства Umbelliferae. При сплавленіи съ ждкимъ кали, оно переходитъ въ резорцинъ.

Изъ другихъ двуатомныхъ феноловъ упомянемъ еще объ *орсинѣ* $C^7H^8O^2$, который получается изъ различныхъ красильныхъ поростовъ (Roscella, Lecanora и т. д.) и при распаденіи орселиновой кислоты ($C^8H^8O^4 - CO^2 = C^7H^8O^2$). Последняя реакція вполне аналогична образованію феноловъ $C^6H^6O^2$ изъ кислотъ $C^7H^6O^4$. Орсинъ представляетъ кристаллическое вещество. При дѣйствіи галоидовъ, даетъ продукты замѣщенія. Извѣстны также эфиры орсина, т. напр. уксусный, составъ котораго:



При одновременномъ дѣйствіи воздуха и амміака, орсинъ превращается въ темное вещество $C^7H^7NO^3$, наз. *орсеиномъ*, растворъ котораго въ спиртѣ краснаго, а въ щелочахъ фіолетоваго цвѣта. На этомъ и основано употребленіе многихъ поростовъ для приготовленія превосходныхъ красныхъ красильныхъ веществъ. Подобнымъ же образомъ готовится и лакмусъ: поросты смѣшиваютъ въ тѣстообразную массу съ водой, амміакомъ и углекислымъ кали; подъ вліяніемъ воздуха масса сначала окрашивается въ красный и за тѣмъ въ синій цвѣтъ.

Изъ болѣе непредѣльныхъ двуатомныхъ спиртовъ упомянемъ объ *ейгенолѣ*, $C^{10}H^{12}O^2$ (наз. иногда ейгеновой кислотой), находящемся въ маслѣ гвоздикъ (Caryophyllus aromaticus), вмѣстѣ съ углеродистымъ водородомъ $C^{10}H^{16}$. Ейгенолъ представляетъ сходство съ фенолами, и подобно одноатомнымъ феноламъ, при одновременномъ дѣйствіи натрія и угольной кислоты, фиксируетъ элементы послѣдней и превращается въ особую кислоту наз. ейгетицовой.

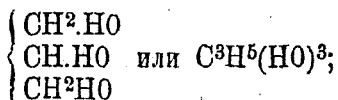
Объ нѣкоторыхъ другихъ двуатомныхъ спиртахъ будетъ сказано ниже въ главѣ объ альдегидахъ.

СПИРТЫ ТРЕХАТОМНЫЕ.

Пропиловый глицеринъ и трехатомные спирты общей формулы $C^nH^{2n+2}O^3$ (глицерины предѣльные).

Глицеринъ въ сочетаніи съ кислотами весьма часто встрѣчается въ природѣ. Жиры большею частію и суть сложные эфиры глицерина. Кромѣ того онъ является постояннымъ продуктомъ спиртоваго броженія сахаристыхъ веществъ. Глицеринъ получается въ весьма чистомъ видѣ, какъ побочный продуктъ при приготовленіи свинцоваго пластыря; при этомъ жиръ обрабатываютъ окисью свинца: свинцовая соль кислоты осаждается, а глицеринъ остается въ растворѣ въ водѣ; жидкость, послѣ осажденія сѣрнистымъ водородомъ слѣдовъ находящейся въ ней окиси свинца, выпариваютъ въ водяной банѣ и получаютъ чистый глицеринъ. Кромѣ того онъ получается довольно чистымъ на стеариновыхъ заводахъ, на которыхъ разіюженіе жира производится перегрѣтымъ паромъ. Въ послѣднее время весьма многіе стали заниматься приготовленіемъ глицерина, такъ какъ онъ сталъ примѣняться въ техникѣ въ весьма многихъ случаяхъ.

Чистый глицеринъ представляетъ безцвѣтную, сиропообразную жидкость, съ сладковатымъ вкусомъ. При значительномъ охлажденіи онъ кристаллизуется и тогда плавится отъ 7 до 8°. При быстромъ нагрѣваніи до 275—280° онъ большею частію перегоняется, частію же и разлагается; поэтому, для полученія совершенно чистаго глицерина, слѣдуетъ перегонку его производить въ разрѣженномъ пространствѣ. Эмпирической составъ глицерина выражается формулой $C^3H^8O^3$. Строеніе его по всей вѣроятности:

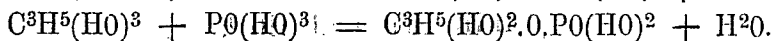
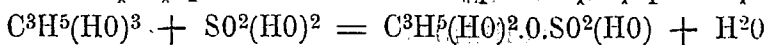


т. е. глицеринъ можно разсматривать какъ водородистый пропиль, съ каждымъ паемъ угля котораго находится въ связи группа HO. Приведенная формула строенія показываетъ также, что глицеринъ не есть вполне нормальный трехатомный спиртъ, но что онъ занимаетъ среднее мѣсто между нормальнымъ (неизвѣстнымъ) пропиленовымъ глицеринемъ и изопропиловымъ спиртомъ.

Черезъ замѣщенія водорода группъ НО металлами или органическими группами, могутъ быть получены многія производныя глицерина. Первые изслѣдованы весьма мало; гораздо лучше извѣстны послѣднія. Если водородъ группъ НО въ глицеринѣ замѣщается кислотной группой, то и образуются эфиры глицерина,—искусственные жиры; они были весьма подробно изучены Бертелло. Такъ какъ въ глицеринѣ находится три группы НО, то, конечно, что съ одноосновной кислотой могутъ быть получены три эфира; именно: $C^3H^5(A.O)(HO)^2$, $C^3H^5(A.O)^2HO$ и $C^3H^5(A.O)^3$,—если А. означаетъ группу одноосновной кислоты.

Всѣ эфиры глицерина могутъ быть получены при непосредственномъ дѣйствіи кислоты на глицеринъ, лучше всего при нагреваніи въ запаянной трубкѣ; о сложныхъ эфирахъ органическихъ кислотъ глицерина будетъ сказано при кислотахъ. Изъ эфировъ неорганическихъ кислотъ глицерина упомянемъ объ азотномъ его эфирѣ, неправильно наз. нитроглицериномъ. Эфиръ этотъ получается при прибавленіи, по каплямъ, возможно менѣе содержащаго воды глицерина въ охлажденную смѣсь сѣрной и дымящейся азотной кислоты; по разбавленіи смѣси водой и выдѣляются маслянистыя капли нитроглицерина. Составъ его выражается формулой $C^3H^5(NO^2.O)^3$. Нитроглицеринъ представляетъ маслянистую жидкость съ сладковатымъ и ароматическимъ запахомъ. На организмъ дѣйствуетъ ядовито. При нагреваніи и при ударѣ взрываетъ; на этомъ и основывается все большее и большее примѣненіе его вмѣсто пороха для взрывовъ въ камеломпяхъ и т. п. По своимъ реакціямъ нитроглицеринъ аналогиченъ съ азотнымъ эфиромъ обыкновеннаго спирта. При дѣйствіи ѣдкаго кали онъ разлагается на глицеринъ и азотнокислосое кали 1).

При дѣйствіи сѣрной кислоты на глицеринъ получается сѣрный, а при дѣйствіи фосфорной кислоты на глицеринъ—фосфорный эфиръ его:



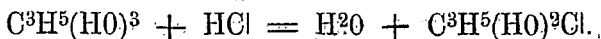
Какъ въ томъ, такъ и въ другомъ изъ этихъ эфировъ, замѣцеть не весь водородъ кислоты, поэтому они и представляютъ характеръ кислоты. Фосфорный эфиръ или т. наз. фосфоглицериновая кислота по-

1) По аналогіи съ эфирами неорганическихъ кислотъ обыкновеннаго спирта, слѣдуетъ ожидать, что при дѣйствіи амміака получится соединеніе, соответствующее этиламину.

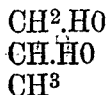
лучается при распаденіи протогона, находящагося въ мозгу, а такъ же содержится въ яичномъ желткѣ.

Черезъ обмѣлъ на галоидъ группъ HO глицерина образуются его галоидангидриды. Понятно, что для глицерина возможно существованіе трехъ галоидангидридовъ.

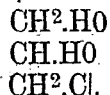
Нагрѣвая при 100° впродолженіи 38 часовъ, глицеринъ, насыщенный соляной кислотой, и за тѣмъ пейтрализуя углекислымъ натромъ, взбалтываютъ съ эфиромъ. Сливая эфирный растворъ и отгоняя эфиръ, въ остаткѣ получаютъ первый хлорангидридъ глицерина, $C^3H^5(HO)^2Cl$, въ видѣ жидкости, кипящей при 227° :



Первый хлорангидридъ глицерина или монохлоргидринъ его, подъ влияніемъ амальгамы натрія и воды, обмѣниваетъ галоидъ на водородъ и переходитъ въ пропиленовый гликоль. Это показываетъ, что если строеніе пропиленоваго гликоля:

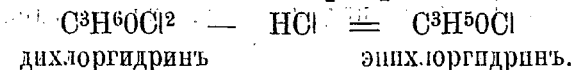


то строеніе монохлоргидрина глицерина будетъ:



Если же смѣшать глицеринъ съ 12 или 15 разъ большимъ объемомъ дымящейся соляной кислоты и нагрѣвать при 100° впродолженіи 8 часовъ, за тѣмъ пейтрализовать, обработать эфиромъ и т. д., то получается жидкость, кипящая при 178° , которая и есть второй хлорангидридъ или дихлоргидринъ глицерина. $C^3H^5(HO)Cl^2$ 1) ($=C^3H^5(HO)^3 + 2HCl - 2H_2O$).

При дѣйствіи концентрированнаго раствора бѣдкаго кали на дихлоргидринъ, выделяются элементы соляной кислоты и получается соединеніе состава C^3H^5OCl , наз. *этихлоргидриномъ*:

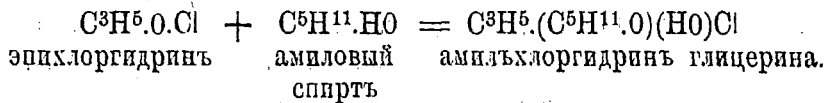


Этихлоргидринъ представляетъ жидкость, кипящую при $118-119^{\circ}$, съ запахомъ, напоминающимъ хлороформъ. При дѣйствіи амальгамы

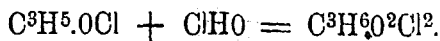
1) Соединеніе это при дѣйствіи амальгамы натрія и воды даетъ изопропиловый спиртъ.

натрія, эпихлоргидринъ, какъ кажется, превращается въ амиловый спиртъ (см. стр. 110), отъ котораго, по составу, онъ отличается только тѣмъ, что содержитъ одинъ атомъ Cl вмѣсто H.

Образованіе эпихлоргидрина вполне аналогично образованію окиси этилена изъ хлоргидрина гликоля. Эпихлоргидринъ раздѣляетъ также съ окисью этилена то свойство, что легко вступаетъ въ соединенія; такъ, при дѣйствіи концентрированнаго раствора соляной кислоты, эпихлоргидринъ превращается обратно въ дихлоргидринъ. При нагреваніи съ водой, онъ фиксируетъ ея элементы и превращается въ монохлоргидринъ: $C^3H^5ClO + H^2O = C^3H^7ClO^2$. При нагреваніи съ амиловымъ спиртомъ образуется амилхлоргидринъ глицерина:

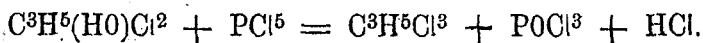


Эпихлоргидринъ глицерина соединяется также и съ хлорноватистой кислотой:



Продуктъ присоединенія хлорноватистой кислоты при дѣйствіи щелочей обмѣниваетъ галоидъ на группу HO и превращается въ т. наз. *пропилфицитъ*, $C^3H^8O^4$: твердое аморфное вещество, расплывающееся на воздухѣ, которое при окисленіи даетъ тоже аморфную, гигроскопичную кислоту состава $C^3H^6O^5$. Каріусъ, получившій пропилфицитъ, считаетъ его за четырехатомный спиртъ, съ чѣмъ едва ли можно согласиться. Если въ пропилфицитѣ и находится дѣйствительно четыре группы HO, то по крайней мѣрѣ двѣ изъ нихъ будутъ удерживаться однимъ и тѣмъ же атомомъ кислорода; а такой способъ соединенія паевъ угля и кислорода и характеризуетъ альдегиды (см. стр. 28). Гораздо вѣрнѣе, поэтому, разсматривать пропилфицитъ не какъ четырехатомный спиртъ, но какъ тѣло смѣшанной функціи.

Если дѣйствовать пятихлористымъ фосфоромъ на дихлоргидринъ, то получается третій хлорангидридъ или трихлоргидринъ глицерина, $C^3H^5Cl^3$.



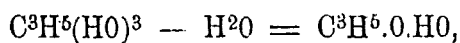
Трихлоргидринъ представляетъ жидкость, по запаху, сходную съ хлороформомъ, кипящую при 155°. Интересно, что трихлоргидринъ можетъ быть полученъ при дѣйствіи хлора на іодангидридъ изопропилового спирта. Превратить трихлоргидринъ въ глицеринъ до сихъ

портъ еще не удалось. Трихлоргидринъ, при осторожномъ нагреваніи съ ѣдкимъ кали, точно также выдѣляетъ элементы соляной кислоты и превращается въ соединеніе $C^3H^4Cl^2$. Соединеніе это способно фиксировать два атома хлора и превращаться въ $C^3H^4Cl^4$; послѣднее, при дѣйствіи натрія, даетъ аллиленъ.

Аналогично хлорангидридамъ глицерина, извѣстны и *бромангидриды*. Объ нихъ мы замѣтимъ только, что трибромгидринъ (жидкость кип. при $175-180^{\circ}$) изомеренъ съ трехбромистымъ алиломъ (кристаллическое соединеніе, плавящееся при 16° , получающееся при дѣйствіи брома на іодистый алилъ) и бромистымъ бромопропиленомъ (жидкость, кипящая при 195°). Два первые изомера при дѣйствіи уксуснокислаго серебра даютъ уксусный эфиръ глицерина. Еслибы іодистый алилъ могъ быть полученъ не только изъ глицерина, но и синтетически, то и глицеринъ могъ-бы быть полученъ изъ элементовъ; пока же синтезъ глицерина еще не вполне установленъ 1).

Такъ назыв. *іодгидринъ* представляетъ довольно сложный составъ, а именно: $C^6H^{11}I^3$. Іодгидринъ этотъ получается при нагреваніи при 100° впродолженіи 40 часовъ глицерина, насыщеннаго іодистоводородной кислотой: $2C^3H^8O^3 + HI = C^6H^{11}I^3 + 3H^2O$.

Перейдемъ къ ангидридамъ глицерина. Простѣйшій ангидридъ, т. наз. *глюцидъ*, который долженъ былъ-бы получаться чрезъ выдѣленія частицы воды:



извѣстенъ только въ видѣ производныхъ. Такъ разсмотрѣнный выше эпихлоргидринъ $C^3H^5.O.Cl$ и можетъ быть разсматриваемъ какъ хлорангидридъ глюцида. Происходящій изъ эпихлоргидрина амилхлоргидринъ $C^3H^5Cl(C^5H^{11})O.HO$, при дѣйствіи ѣдкаго кали такъ же выдѣляетъ элементы соляной кислоты и образуетъ амилглюцидъ, $C^3H^5.O.(C^5H^{11})O$. Подобнымъ же образомъ могутъ быть получены и другія соединенія, которыя можно разсматривать какъ эфиры глюцида. Далѣе, Ребуль, занимавшійся изслѣдованіемъ производныхъ глюцида, разсматриваетъ соединеніе $C^3H^4Cl^2$ (образующееся потерей HCl изъ трихлоргидрина),

1) Правда, іодистый алилъ можетъ быть вѣроятно полученъ рядомъ извѣстныхъ превращеній изъ акриловой кислоты, снятезъ которой показанъ.

какъ второй хлорангидридъ глюкоида,—что впрочемъ несправедливо, такъ какъ въ глюкоидѣ всего находится только одна группа HO 1).

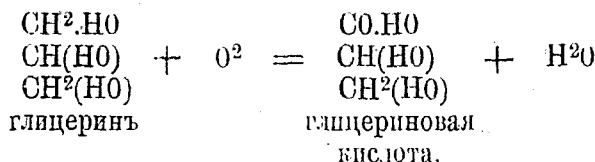
При известныхъ обстоятельствахъ, напр. при нагреваніи подѣ обыкновеннымъ давленіемъ выше 300° изъ глицерина, между другими продуктами, получается соединеніе C³H⁴O, отличающееся отъ глицерина на 2H²O; такъ какъ въ глицеринѣ находится только 3(HO), то понятно, что C³H⁴O уже не будетъ ангидридомъ глицерина; соединеніе это и есть акроленъ, альдегидъ алилового спирта.

Ангидридъ глицерпа, при образованіи котораго выдѣлился весь водородъ группъ HO—C³H⁵.O³.C³H⁵, получается при выдѣленіи элементовъ іодистоводородной кислоты изъ іодглицерина:



Наконецъ существуютъ еще многіе другіе ангидриды т. наз. *полиглицериновые* спирты, вполне аналогичные полиэтиленовымъ гликолямъ.

При окисленіи глицерина, именно при медленномъ дѣйствіи азотной кислоты при обыкновенной температурѣ, получается глицериновая кислота:



Въ этомъ случаѣ, образованіе глицериновой кислоты изъ глицерина совершенно аналогично образованію уксусной кислоты изъ обыкновеннаго спирта.

При дѣйствіи іодистоводородной кислоты на глицеринъ получается іодистый альяль, и при избыткѣ кислоты—іодистый изопропилъ. О томъ, что при дѣйствіи іодистаго фосфора на глицеринъ получается іодистый альяль и пропиленъ, было уже упомянуто выше. *на стр. 40.*

Оставленный на нѣсколько мѣсяцевъ съ живыми дрожжами, глицеринъ начинаетъ бродить, при чемъ образуется пропионовая кислота, отличающаяся отъ глицерина только на элементы воды. При известныхъ условіяхъ броженія, Бергелло получалъ изъ глицерина спиртъ и немного масляной кислоты. Употребляя же какъ ферментъ особую животную ткань, ему удалось получить изъ глицерина сахаристое вещество.

1) Соединеніе C³H⁴Cl² скорѣе можетъ быть производнымъ акролеина C³H⁴O.

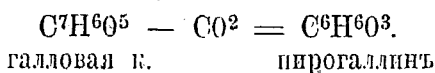
Глицеринъ и есть почти единственный представитель предѣльныхъ трехатомныхъ спиртовъ. Принимаютъ еще существованіе амилового глицерана, образующагося слѣдующимъ образомъ. При нагреваніи бромистаго бромоамилена съ уксуснокислымъ серебромъ, получается двухуксусный эфиръ бромоамиленоваго гликоля; эфиръ этотъ разлагаютъ ѣдкимъ кали; полученный бромоамиленовый гликоль, при нагреваніи въ водяной банѣ съ эфирнымъ растворомъ ѣдкаго кали, и даетъ соединеніе $C^5H^9(NO)^3$, которое считаютъ за амиловый глицеринъ. Изслѣдованъ онъ весьма мало.

Принимая вышесприведенное опредѣленіе спирта, мы видимъ, что трехатомный спиртъ не можетъ содержать менѣе трехъ атомовъ угля. Нѣкоторые однако считаютъ за производные метиловаго и этиловаго глицерина соединенія, которыя, кажется, вѣрнѣе разсматривать какъ производныя непостоянныхъ гидратовъ муравьиной и уксусной кислоты (сравни стр. 27 и 28).

Непредѣльные трехатомные спирты (глицерины).

Непредѣльные трехатомные спирты изслѣдованы весьма мало. Соединенія, которыя можно отнести сюда, представляютъ большую аналогію съ фенолами, нежели съ нормальными спиртами.

Такъ, трехатомнымъ спиртомъ общей формулы $C^6H^{2n-6}O^3$, является *пирогаллинъ*, $C^6H^3(NO)^3$, называемый такъ же пирогалловой кислотой. Вещество это образуется изъ галловой кислоты точно такъ же, какъ феноль изъ салициловой, т. е. чрезъ потерю элементовъ угольной кислоты:



Для приготовленія пирогаллина, галловую кислоту съ двойнымъ или тройнымъ количествомъ воды нагреваютъ около полчаса, въ герметически закрытомъ котлѣ при 200—210°. При этомъ галловая кислота распадается. При открываніи котла углекислота выдѣляется, и пирогаллинъ остается въ растворѣ; послѣдній выпариваютъ и остатокъ перегоняютъ въ разрѣженномъ пространствѣ. Пирогаллинъ представляетъ бѣлое кристаллическое вещество, плавящееся при 115°. Водный растворъ его на воздухѣ чернѣетъ. Въ присутствіи щелочей, пирогаллинъ весьма быстро поглощаетъ кислородъ воздуха; этимъ свойствомъ

его и пользуются при газометрическихъ анализахъ, для выдѣленія кислорода изъ смѣси какихъ-либо газовъ. При этомъ не слѣдуетъ однако упускать изъ виду того, что смѣсь щелочи съ пирогаллиномъ, поглощая кислородъ, въ тоже время выдѣляетъ нѣсколько окиси углерода. Извѣстны эфиры пирогаллина, а также нѣкоторые металлическія производныя его.

При нагрѣваніи съ цинковой пылью, пирогаллианъ, подобно фенолу, образуетъ бензолъ.*

Извѣстно вещество, по эмпирическому составу своему стоящее къ пирогаллину въ такомъ же отношеніи, какъ хинонъ къ гидрохинону, — это *оксикинонъ*, получаемый при сплавленіи съ ѣдкимъ кали руфигалловой кислоты 1).

Наконецъ съ пирогаллиномъ изомеренъ *флороглюцинъ* — кристаллическое соединеніе, съ сладковатымъ вкусомъ, плавящееся при 220° и возгорающееся безъ разложенія. Флороглюцинъ получается при разложеніи щелочами флоретинового его эфира (флоретина, являющагося вмѣстѣ съ глюкозой продуктомъ распада флоридзина 2), а такъ же и въ нѣкоторыхъ другихъ случаяхъ. При дѣйствіи хлористаго ацетилла или хлористаго бензоила получаютъ эфиры флороглюциана. При дѣйствіи амміака, получается основаніе $C^6H^7NC^2$, образующее кристаллическія соединенія съ кислотами.

По весьма вѣроятному мнѣнію Кекуле, быть можетъ въ тѣсной связи съ только-что описанными соединеніями находится вещество, наз. *фенозой* и имѣющее эмпирической составъ глюкозы $C^6H^{12}O^6$. Феноза получается при дѣйствіи ѣдкихъ или углекислыхъ щелочей на продуктъ присоединенія хлорноватистой кислоты къ бензолу 3) (см. стр. 59). Это аморфная, слегка желтоватаго цвѣта, расплывающаяся на воздухъ,

1) Кислота $C^7H^6O^4$ образуется изъ галловой, при дѣйствіи концентрированной сѣрной кислоты.

2) Флоридзинъ — глюкозидъ, находящійся въ корѣ (преимущественно корней) яблонь, грушъ, сливъ и т. п. Изъ отвара коры этихъ растений глюкозидъ этотъ и выкристаллизовывается. Подъ вліяніемъ разведенныхъ сѣрной и соляной кислотъ, онъ и распадается на глюкозу и флоретинъ:

$$C^{21}H^{24}O^{10} + H^2O = C^{15}H^{14}O^5 + C^6H^{12}O^6$$

флоретинъ глюкоза.

3) Соединеніе состава $C^6H^6(C^2H^3O^2)^2Cl^4$, получающееся при дѣйствіи уксуснокислаго серебра на шестихлористый бензинъ, $C^6H^6Cl^6$, есть вѣроятно одно изъ производныхъ фенозы.

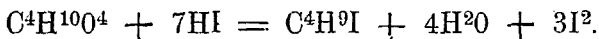
сладковатая на вкус масса. При дѣйствии на нее избытка крѣпкой іодисто-водородной кислоты получается іодистый взогексиль $C^6H^{13}I$, какъ кажется, тождественный съ тѣмъ, который получается при возстановленіи маннита. Феноза весьма легко окисляется; бродить неспособна. Если подтвердится предположеніе Кекуле, то феноза будетъ однимъ изъ изомеровъ пирогаллина, плюсть три частицы кристаллизаціонной воды:

$$C^6H^{12}O^6 = C^6H^3(NO)^3 + 3H^2O.$$

СПИРТЫ ЧЕТЫРЕХАТОМНЫЕ.

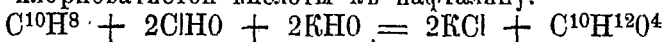
Изъ четырехатомныхъ спиртовъ мы приведемъ только одинъ предѣльный спиртъ—*эритритъ* 1), продуктъ распаденія *эритрина*, вещества, находящагося въ нѣкоторыхъ лишаяхъ какъ напр. *Rocella Montagnei*. Эритринъ есть ни что иное, какъ орселиновый эфиръ эритрита; поэтому для полученія послѣдняго эритринъ разлагають гашеной известью въ герметически закрытомъ сосудѣ при 150^0 .

Эритритъ представляетъ кристаллическое вещество, съ сладковатымъ вкусомъ, плавится при 120^0 . Составъ его выражается формулой $C^4H^{10}O^4 = C^4H^6(NO)^4$. Съ кислотами онъ вступаетъ въ сочетанія, образуя эфиры. Подъ вліяніемъ губчатой платины, онъ окисляется и, кажется, даетъ кислоту состава $C^4H^8O^5$. При дѣйствии іодистоводородной кислоты возстановляется, при чемъ получается іодангидридъ изобутилового спирта (см. 32):



Спиртовъ пяти-атомныхъ неизвѣстно.

1) Извѣстенъ еще четырехатомный спиртъ общей формулы $C^nH^{2n-8}O^4$ —*нафтенный*, получающійся при дѣйствии щелочей на продуктъ присоединенія хлорноватистой кислоты къ нафталину:



продуктъ присоединенія.

нафтенный спиртъ.

При окисленіи спиртъ этотъ превращается въ кислоту $C^{10}H^8O^6$.

СПИРТЫ ШЕСТИ-АТОМНЫЕ.

(Сахаристыя вещества).

Изъ спиртовъ шести-атомныхъ извѣстны представители рядовъ общей формулы $C^xH^{2n+2}O^y$ и $C^nH^{2n}O^6$ 1); въ этихъ рядахъ извѣстны соединенія только съ 6 паями углерода, но за то во многихъ изомерныхъ видоизмѣненіяхъ. Съ соединеніями второй общей формулы—глюкозами, въ тѣсной связи находятся вещества, называемыя (вмѣстѣ съ глюкозами) углеводами, такъ какъ они состоятъ изъ x атомовъ углерода + y частицъ воды.

Маннитъ $C^6H^{14}O^6$ и его изомеры.

Маннитъ имѣеть ясно опредѣленный характеръ шести-атомнаго спирта. Маннитъ извлекается водою изъ манны—вещества, вытекающаго изъ нѣкоторыхъ родовъ ясени (*Fraxinus ornus*, *F. rotundifolia*). Онъ находится также въ сокѣ плодовыхъ деревьевъ, въ грибахъ, водоросляхъ и т. п.

Маннитъ удалось получить и фиксированіемъ водорода къ глюкозѣ, которая отличается отъ него только на два пая водорода. Такъ Линнеманнъ получалъ маннитъ при дѣйствіи амальгамы натрія и воды на т. наз. превращенный сахаръ. Ниже мы увидимъ однако, что превращенный сахаръ есть смѣсь глюкозъ, поэтому и остается еще рѣшить, которая изъ глюкозъ принимаетъ участіе въ образованіи маннита. Тѣмъ не менѣе видно, что глюкоза стоитъ къ манниту въ такомъ же отношеніи, какъ алиловый спиртъ къ пропиловому.

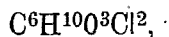
Маннитъ получается также при т. наз. *слизистомъ* броженіи сахаристыхъ веществъ (см. стр. 168).

Чистый маннитъ весьма хорошо кристаллизуется. Растворяется въ водѣ и спиртѣ, но не растворяется въ эфирѣ. При 160—165° онъ

1) Быть можетъ т. наз. *Фенаконовая* кислота $C^6H^6O^6$ (образующаяся при разложеніи щелочами трихлорофеномаловой кислоты—продукта дѣйствія хлорноватой кислоты на бензолъ) будетъ представлять шести-атомный спиртъ (феноль)— $C^6(HO)^6$ —ряда $C^nH^{2n-6}O^6$.

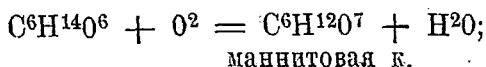
плавится; при большемъ же нагрѣваніи, теряя частицу воды, переходитъ въ ангидридъ—*маннитанъ*: $C^6H^{12}O^5 = C^6H^{14}O^6 - H^2O$. Послѣдній представляетъ густую сиропообразую жидкость, при фиксированіи воды снова превращающуюся въ маннитъ. Какъ кажется, существуетъ и другой ангидридъ маннита—*маннидъ*,—образующійся чрезъ выдѣленіе 2-хъ частицъ воды. Другихъ ангидридовъ маннита неизвѣстно.

Маннитъ можетъ быть разсматриваемъ, какъ предѣльный углеводородъ C^6H^{14} , 6-пачеъ водорода въ которомъ замѣщены 6 группами НО, слѣдовательно формула его будетъ: $C^6H^8(НО)^6$. Водородъ группъ НО и можетъ быть замѣщенъ металлами или какими-либо сложными группами. Металлическія производныя изслѣдованы весьма мало. Гораздо лучше извѣстны его эфиры. Такъ напр. *азотный эфиръ* его, $C^6H^8(NO^2)^6$, неправильно называемый нитроманнитомъ, получается при дѣйстви смѣси сѣрной и азотной кислотъ. Это вещество взрывчатое, представляющее, по своимъ реакціямъ, полнѣйшую аналогію съ азотнымъ эфиромъ обыкновеннаго спирта. Извѣстенъ также стеариновый эфиръ съ 6-тью группами стеариновой кислоты. При образованіи же другихъ эфировъ, маннитъ предварительно терлетъ элементы воды, такъ что получаются уже эфиры не маннита, а маннитана. Такъ напр., при дѣйстви соляной кислоты на маннитъ образуется соединеніе

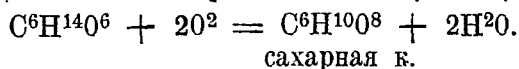


которое можно разсматривать, какъ маннитанъ, въ которомъ 2НО замѣщены Cl^2 .

При дѣйстви губчатой платины на растворъ маннита, получается маннитовая:



а при окисленіи азотной кислотой образуется сахарная кислота (также нѣкоторое количество виноградной кислоты):



При болѣе продолжительномъ дѣйстви азотной кислоты получается щавелевая кислота. Маннитовая и сахарная кислоты относятся къ манниту такъ же, какъ относятся гликолевая и щавелевая кислоты къ этиленовому гликолю.

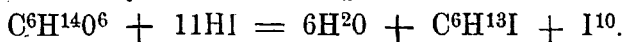
Одновременно съ маннитовой кислотой образуется также веще-

ство, состава глюкозы ($C^6H^{12}O^6$), способное бродить — *маннито́за*. Быть может маннито́за есть одинъ изъ альдегидовъ маннита.

Въ извѣстныхъ случаяхъ (оставленный въ смѣси съ сыромъ и мѣломъ), маннитъ можетъ бродить (вѣроятно превращаясь предварительно въ маннито́зу), при чемъ образуются: уксусная, масляная, молочная кислоты и спиртъ.

Маннитъ, смѣшанный съ растворомъ сѣрнокислой мѣди, препятствуетъ осажденію окиси мѣди щелочами, но не восстанавливаетъ ее, даже при кипяченіи.

Весьма интересно дѣйствіе іодистоводородной кислоты на маннитъ. При этомъ получается іодангидридъ изогексиловаго спирта 1):



Съ маннитомъ изомеренъ *мелампиритъ* или *дульцитъ*, получаемый или изъ растенія *Melampyrum nemorosum*, или изъ мадагаскарской манны неизвѣстнаго происхожденія. Онъ представляетъ кристаллическое вещество, плавящееся при 182^0 , подобно манниту восстанавливающееся іодистоводородной кислотой и при дѣйствіи смѣси сѣрной и азотной кислотъ образующее нитродульцитъ. Дульцитъ, при окисленіи азотной кислотой, даетъ слизевую (изомеръ сахарной) и виноградную кислоту и сахаристое вещество, способное бродить.

При долгомъ нагрѣваніи, дульцитъ теряетъ одну частицу воды и переходитъ въ дульцитанъ, — ангидридъ, аналогичной маннитаву. Получены такъ же и эфиры дульцитана.

Упомянемъ тутъ же и о двухъ изомерахъ маннитана и дульцитана, именно о *кверцитъ* и *пинитъ*. Первый находится въ желудяхъ, а послѣдній въ смолѣ калифорнійской сосны (*Pinus lambertiana*). Оба представляютъ кристаллическія вещества, съ сладковатымъ вкусомъ, отклоняютъ плоскость поляризаціи вправо (первый (α) = $+33,5$, а второй (α) = $+58,6$), даютъ щавелевую кислоту, и при дѣйствіи кислотъ образуютъ эфиры, аналогичные эфирамъ маннитана и дульцитана.

1) Замѣчательно, что при восстановленіи іодистоводородной кислотой многоатомныхъ спиртовъ (изъ которыхъ вполне нормальнымъ, быть можетъ, является только одинъ этиленовый гликоль), постоянно получаютъ іодангидриды изоспиртовъ, т. е. что іодъ замѣщаетъ водородъ въ группѣ CN^2 углеводорода.

Глюкозы (спирты формулы $C^6H^{12}O^6$).

Глюкозы образуютъ первую группу углеводовъ—веществъ, играющихъ весьма важную роль въ организмѣ растений и животныхъ. Дѣи другіе группы углеводовъ, составъ которыхъ выражается формулами $C^{12}H^{22}O^{11}$ (тростниковый, молочный сахаръ и т. д.) и $C^6H^{10}O^5$ (крахмалъ, клѣтчатки и т. д.) представляютъ родъ ангидридовъ глюкозъ; дѣйствительно подѣ влияніемъ различныхъ дѣятелей они переходятъ въ глюкозы; обратнаго же превращенія глюкозъ въ углеводы $C^{12}H^{22}O^{11}$ и $C^6H^{10}O^5$ до сихъ поръ еще не показано.

Главныхъ видовъ глюкозы, въ которые могутъ быть превращены почти всѣ другія сахаристыя и сходныя съ ними вещества, три: 1) *дестроза* или *виноградный сахаръ*, 2) *левулоза* или *плодовый сахаръ* и 3) *галактоза*.

Глюкозы находятся готовыми въ растеніяхъ и животныхъ, и могутъ быть получены не только изъ другихъ сахаристыхъ веществъ, но и при распаденіи глюкозидовъ и при разложеніи нѣкоторыхъ другихъ веществъ.

Большой интересъ имѣютъ случаи синтетическаго образованія глюкозъ, какъ напр. факты, показанные Лѣвигомъ и Бутлеровымъ: первый показалъ, что глюкоза—сахаристое вещество, способное бродить, получается вмѣстѣ съ дезоксиалевой кислотою, при дѣйствіи амальгамы натрія на щавелевый эфиръ; второй получилъ сахаристое вещество при дѣйствіи щелочей на т. наз. д.іоксиметилень (см. стр. 131). Какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ глюкоза не образуется вслѣдствіе чистой реакціи.

Болѣе чистую реакцію образованія глюкозы представляло-бы дѣйствіе щелочей на продуктъ присоединенія хлорноватистой кислоты къ бензолу, еслибы было доказано, что феноза принадлежитъ къ группѣ глюкозъ (ср. стр. 145).

Глюкозы характеризуются способностью подвергаться броженію; различныя глюкозы неодинаково скоро начинаютъ бродить; три же вещества имѣющія составъ глюкозы: ейкаинъ, сорбинъ и инозитъ, не бродятъ. Всѣ глюкозы (за исключеніемъ инозита) дѣйствуютъ на поля-

ризованный лучъ. Разведенныя кислоты не разлагаютъ ихъ даже при кипяченіи, но за то ихъ легко разлагаютъ щелочи. Глюкозы восстанавливаютъ металлическіе окислы, такъ напр. выдѣляютъ закись мѣди изъ щелочныхъ растворовъ окиси мѣди.

При дѣйствіи кислотъ на глюкозы получаютъ сложные эфиры; въ большинствѣ случаевъ, однако, при этомъ получаютъ производныя ангидрида глюкозы. Перейдемъ къ спеціальному описанію глюкозы.

Виноградный сахаръ (декстроза, правая глюкоза) весьма часто встрѣчается въ сокѣ растений, въ сладкихъ плодахъ и т. п.; въ послѣднихъ онъ большею частію сопровождается *плодовымъ сахаромъ* (левулозой). Декстроза находится и въ животныхъ жидкостяхъ; въ болѣзненномъ же состояніи Diabetes mellitus количество декстрозы въ мочѣ даже доходитъ до 100%. Декстроза находится также (вмѣстѣ съ левулозой) въ такъ наз. превращенномъ сахарѣ, получающемся при дѣйствіи разведенной сѣрной кислоты на тростниковый сахаръ; далѣе образуется при дѣйствіи сѣрной кислоты или діастаза (особеннаго азотистаго вещества, заключающагося въ прорастающихъ сѣменахъ злаковъ напр. въ солодѣ) на крахмалъ, клѣтчатку, а такъ же при распаденіи амигдалина, салицина и т. п. Въ промышленности виноградный сахаръ получаютъ изъ крахмала или изъ дерева 1). Для приготовленія его изъ меда — заключающаго превращенный сахаръ, — медъ обрабатываютъ небольшимъ количествомъ холоднаго спирта (который растворяетъ левулозу), остатокъ прожимаютъ въ бумагѣ, снова обрабатываютъ небольшимъ количествомъ спирта, прожимаютъ, растворяютъ въ теплой водѣ, обезцвѣчиваютъ животнымъ углемъ, фильтруютъ и оставляютъ кристаллизоваться.

Изъ воднаго раствора декстроза выдѣляется въ видѣ мелкихъ кристалловъ, состава $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, слѣдовательно содержащихъ одну частицу кристаллизаціонной воды. Изъ абсолютнаго спирта она выдѣляется въ видѣ безводныхъ игольчатыхъ кристалловъ. Декстроза въ водѣ растворима менѣе тростниковаго сахара, и потому растворъ ея менѣе сладокъ на вкусъ. Отклоняющая способность свѣжеприготовленнаго раствора декстрозы $(\alpha) = 104^\circ$; при стояніи, его отклоняющая спо-

1) Изъ послѣдняго при дѣйствіи соляной кислоты.

способность все уменьшается и уменьшается до $+56^{\circ}$, какую и остается постоянно. При нагревании до 170° декстроза теряет частицу воды и превращается въ *глюкозанъ*— $C^6H^{10}O^5$,—представляющій безцвѣтную, слабосладковатую массу, при кипяченіи съ кислотами снова превращающуюся въ декстрозу. При болѣе высокомъ нагреваніи глюкозанъ превращается въ карамель. Сѣрная кислота на холоду образуетъ сочетанную кислоту съ глюкозой; при нагреваніи же обугливаетъ ее, при чемъ отдѣляется сѣрнистая кислота.

При дѣйствіи азотной кислоты получается сначала сахарная, а затѣмъ щавелевая кислота.

При дѣйствіи другихъ кислотъ, изъ глюкозы выдѣляется одна частица воды и образуются эфиры глюкозана. Такъ напр. при нагреваніи съ масляной кислотой получается двумасляный глюкозанъ $C^6H^8(C^4H^7O)^2O^5$ въ видѣ маслянистой жидкости, и при нагреваніи съ стеариновой кислотой—двустеариновый глюкозанъ, въ видѣ воскообразной массы. Эти эфиры глюкозана, при кипяченіи съ разведенной сѣрной или соляной кислотой, распадаются на масляную или стеариновую кислоты и глюкозу. Эта реакція и сближаетъ съ эфирами глюкозы цѣлый классъ весьма распространенныхъ въ растеніяхъ веществъ, наз. *глюкозидами*. Глюкозиды—также производные глюкозы; такъ салцицинъ напр. есть смѣшанный эфиръ глюкозы съ двухатомнымъ спиртомъ салигениномъ и т. п.

Водородъ группъ HO въ декстрозѣ можетъ замѣщаться металлами, при дѣйствіи окисловъ; но неизвѣстно соединеній, гдѣ бы металломъ было замѣщено болѣе двухъ атомъ водорода. Извѣстны напр. кальціевыя, баріевыя и свинцовыя производныя. Кальціевое соединеніе $C^6H^{10}CaO^6, H^{20}$ получается въ видѣ бѣлаго порошка по прибавленіи спирта къ раствору извести въ водномъ растворѣ декстрозы. Соединенія эти болѣею частью непостоянны; декстроза даетъ также соединенія съ хлористымъ натріемъ. Щелочи, на холоду медленно, а при нагреваніи весьма скоро разлагаютъ декстрозу; жидкость сначала желтѣетъ и затѣмъ становится темнѣею. При продолжительномъ дѣйствіи щелочей образуются т. наз. ульминовыя вещества. Это окрашиваніе и можетъ служить реакціей для открытія присутствія глюкозы.

Глюкоза возстановляетъ соли серебра, золота и т. п., также весьма скоро возстановляетъ при кипяченіи растворъ углекислой

мѣди. Возстановленіе раствора сѣрнокислой или азотнокислой соли идетъ медленно, но ускоряется прибавленіемъ уксуснокислаго натра. Растворъ сѣрнокислой мѣди, къ которому прибавлена глюкоза, не осаждается ѣдкимъ кали; но прибавленіи щелочи получается жидкость голубаго цвѣта; при нагрѣваніи цвѣтъ ея переходитъ въ зеленый и выдѣляется желтая или оранжевожелтая закись мѣди (Троммеровская проба). Эта возстановляющая способность глюкозы болѣе всего выказывается въ щелочныхъ жидкостяхъ; поэтому для производства этой реакціи, имѣющей практическое примѣненіе при опредѣленіи количества глюкозы (такъ какъ количество образующейся закиси мѣди пропорціонально количеству взятой глюкозы), берутъ такъ наз. мѣдищелочные растворы напр. феллингву жидкость 1). Опредѣленіе содержанія декстрозы можетъ быть сдѣлано и помощію пробы броженіемъ (см. ^{стр. 162}ниже), а также найдено и изъ отклоняющей ея способности (см. кристаллическій сахаръ стр. 158).

Левулоза, какъ уже замѣчено, находится вмѣстѣ съ декстрозой въ превращенномъ сахарѣ, медѣ (иногда въ сопровожденіи тростяного сахара); также получается она при кипяченіи съ разведенной сѣрной кислотой *инулина* (см. стр. 162). Для полученія левулозы, превращенный сахаръ (10 ч.) смѣшиваютъ съ известью (6 ч.) и водой (100 ч.). Смѣсь взбалтываютъ и за тѣмъ жидкое известковое соединеніе декстрозы отжимаютъ отъ твердаго соединенія левулозы, которое за тѣмъ разлагаютъ щавелевой кислотой. Левулоза представляетъ без-

1) Нормальная щелочная жидкость готовится слѣдующимъ образомъ. Во 160 грам. воды растворяютъ 40 грам. кристаллическаго мѣднаго купороса, смѣшиваютъ съ растворомъ 160 грам. сенъетовой соли (виннокаменнокислаго калия и натрія) и съ 600—700 куб. цент. раствора ѣдкаго кали (удѣл. в. 1,12); полученную синюю жидкость разбавляютъ водой, пока она не будетъ занимать объемъ 1154,4 куб. цент. Одинъ литръ такого раствора содержитъ 34,65 грам. мѣднаго купороса, и для своего возстановленія требуетъ 5 грам. глюкозы. 10 куб. цент. такого раствора соотвѣтствуютъ, слѣдовательно, 0,05 грам. сухой глюкозы. Для опредѣленія въ какой-либо жидкости содержанія глюкозы, въ фарфоровой чашкѣ нагрѣваютъ до кипѣнія 10 куб. цент. нормальной жидкости, разбавленныхъ вчетверо большимъ количествомъ воды и прибавляютъ изъ бюретки испытуемую жидкость до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ голубой цвѣтъ жидкости. Ясно, что въ употребленномъ объемѣ раствора содержится 0,05 грам. глюкозы.

цѣтнѣйшій некристаллизующійся сиропъ. Въ водѣ и спиртѣ растворима болѣе, нежели декстроза. Вкусъ ея болѣе сладокъ, нежели послѣдней. Водный растворъ ея отклоняетъ плоскость поляризаціи влѣво. Отклоняющая способность его не измѣняется при стояніи, но измѣняется съ температурой: такъ при 14° $(\alpha) = -106^{\circ}$, а при 90° $(\alpha) = -53^{\circ}$.

Левулоза способна прямо бродить. Мѣднощелочные растворы она восстанавливаетъ какъ декстроза. Подобно послѣдней относится и при нагреваніи; теряя при этомъ воду, превращается въ *левулозанъ*—аморфную массу, растворимую въ водѣ. Левулозанъ образуется также при нагреваніи въ продолженіи нѣкотораго времени при 160° тростниковаго сахара. Въ этомъ случаѣ послѣдній, ничего не теряя, распадается на декстрозу и левулозанъ. Для отдѣленія послѣдняго, стоитъ массу растворить въ водѣ и прибавить дрождей; декстроза бродитъ, а левулозанъ остается безъ измѣненія. При кипяченіи съ водой или разведенными кислотами левулозанъ переходитъ въ левулозу.

Уже нѣсколько разъ было замѣчено, что превращенный сахаръ есть смѣсь равныхъ частей декстрозы и левулозы. Превращенный сахаръ находится въ сладкихъ плодахъ, въ меду, и образуется подъ вліяніемъ извѣстныхъ дѣятелей на кристаллическій сахаръ. Содержащійся въ плодахъ превращенный сахаръ, вѣроятно, тоже образуется изъ кристаллическаго сахара.

Превращенный сахаръ имѣетъ всѣ свойства смѣси глюкозы. При стояніи его выдѣляются кристаллы декстрозы, а въ жидкой части по преимуществу остается левулоза. При 15° превращенный сахаръ отклоняетъ плоскость поляризаціи влѣво именно $(\alpha) = -25^{\circ} \left(-\frac{106^{\circ}}{2} + \frac{56^{\circ}}{2} = -25^{\circ} \right)$; при 25° $(\alpha) = -12,5$, при 90° $(\alpha) = 0$, а при болѣе высокой температурѣ онъ уже отклоняетъ вправо. Превращенный сахаръ способенъ прямо бродить и такъ какъ декстроза скорѣе подвергается броженію, нежели левулоза, то броющая жидкость и становится все болѣе и болѣе богатою левулозой. Выше замѣчено, что при дѣйствіи амальгамы натрія и воды превращенный сахаръ переходитъ въ маннаны.

Третій видъ глюкозы—*галактоза*—получается при кипяченіи съ разведенною сѣрною кислотой молочнаго сахара. Изъ воднаго раствора галактоза выдѣляется въ видѣ мелкихъ кристалловъ. Прямо подвергается броженію; восстанавливаетъ феллингову жидкость; при окисленіи

азотной кислотою образуетъ слизевую кислоту. Дѣйствуетъ на поляризованный лучъ: при 15° (α) = +83,2.

Кромѣ этихъ сравнительно хорошо изслѣдованныхъ глюкозъ, извѣстны еще другіе изомеры ихъ; о нѣкоторыхъ мы уже упоминали, какъ напр.: маннитоza (оптически недѣйствующая) и т. д.

Наконецъ, какъ выше замѣчено, извѣстно еще три вещества, имѣющихъ составъ глюкозы, но неподвергающихся броженію, это:

1) *Сорбинъ*, находящійся въ сокѣ рябины, нѣсколько мѣсяцевъ простоявшемъ въ открытомъ сосудѣ.

2) *Инозитъ*, находящійся въ различныхъ жидкостяхъ животнаго организма, а также въ зеленыхъ бобахъ (*Phaseolus vulgaris*).

3) *Ейкалинъ*—одинъ изъ продуктовъ распада *мелитозы* (см. стр. 160).

Сорбинъ и инозитъ представляютъ кристаллическія, а ейкалинъ сиропообразное вещества. При окисленіи азотной кислотою сорбинъ даетъ виноградную и щавелевую, а инозитъ только щавелевую кислоту. При дѣйствіи концентрированной азотной кислоты на инозитъ получается азотный эфиръ его— $C^6H^6(NO^2)^6O^6$. Подъ вліяніемъ сыра и мѣлу сорбинъ и инозитъ бродятъ, получаютъ молочная и масляная кислоты. При такомъ броженіи инозита также получается нѣсколько спирта.

Углеводы формулы $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Представителемъ этихъ углеводовъ,—этихъ ангидридовъ глюкозъ, является тростниковый сахаръ или *сахароза*.

Эти сахара не способны прямо подвергаться броженію; предварительно они должны быть превращены въ глюкозы фиксированіемъ элементовъ воды. Щелочи на нихъ дѣйствуютъ слабо. Фелингову жидкость они почти не возстановляютъ. Всѣ дѣйствуютъ на поляризованный лучъ.

Тростниковый сахаръ весьма распространенъ въ растеніяхъ; онъ находится въ стеблѣ сахарнаго тростника, сорго, въ сокѣ березы, клѣна, многихъ родовъ пальмы, въ корняхъ свеклы, моркови, въ дыняхъ и во многихъ плодахъ и ягодахъ.

Тростниковый сахаръ главнымъ образомъ добываютъ или изъ сахарнаго тростника, или изъ свекловицы. Подробное разсмотрѣніе добыванія сахара изъ этихъ растеній относится къ сахарному произ-

водству. Сущность его заключается въ слѣдующемъ: сокъ, добытый прессованьемъ, турбинированіемъ, или т. наз. диффузіей 1), подвергаютъ послѣдовательной обработкѣ (дефекація, сатурація, фильтрованіе чрезъ уголь), имѣющей цѣлю или удалить постороннія примѣси, или же по крайней мѣрѣ измѣнить ихъ въ такія, которыя возможно - менѣе препятствуютъ кристаллизаціи сахара. Очищенный сокъ увариваютъ до начала кристаллизаціи сахара, и, по охлажденіи полученной массы (утфели), маточный растворъ, содержащій вмѣстѣ съ сахаромъ большую часть примѣсей (патоку), спускаютъ съ кристалловъ сахара. Такимъ образомъ получаютъ такъ наз. сырецъ или сахарный песокъ. Это еще нечистый сахаръ. Для очищенія (рафинированія), его перекристаллизовываютъ 2) и за тѣмъ пробѣляютъ (промывая чистымъ концентрированнымъ сахарнымъ растворомъ, для отдѣленія патоки). Всѣ эти операціи стараются производить такъ, чтобы по возможности были устранены условія, при которыхъ сахаръ подвергается разложенію.

При медленномъ выпариваніи раствора, тростниковый сахаръ кристаллизуется въ видѣ большихъ моноклиннометрическихъ призмъ съ геміэдрическими площадками (леденецъ или кандійскій сахаръ) 3). Кристаллы эти весьма крѣпки и при ломаніи въ темнотѣ свѣтятся. Удѣльный вѣсъ его 1,606. Онъ весьма значительно растворяется въ холодной водѣ (1 ч. послѣдней растворяетъ 3 части сахара) и еще болѣе въ горячей. Растворъ, содержащій 69% сахара, кипитъ при 105°. Водный растворъ сахара отклоняетъ плоскость поляризаціи вправо: $(\alpha) = +73^{\circ},8$.

Въ эфирѣ и въ холодномъ абсолютномъ спиртѣ - нерастворимъ.

1) Изъ всѣхъ способовъ полученія сока, съ теоретической точки зрѣнія, особый интересъ представляетъ т. наз. диффузионный способъ, при которомъ сокъ диффундируетъ чрезъ стѣнки глыбочекъ. Уже при самомъ полученіи сока тутъ происходитъ извѣстное очищеніе. Такъ напр. бѣлковыя и т. п. вещества почти не переходятъ въ сокъ. Наконецъ, если диффузія производится въ извѣстныхъ предѣлахъ температуры, то и пектозъ (см. стр. 165) остается неизмѣненнымъ, и въ сокъ не переходятъ пектиновыя вещества.

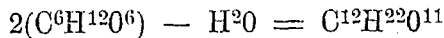
2) Большею частію предварительно подвергаютъ еще новой дефекаціи.

3) При быстрой же кристаллизаціи, или получаютъ мелкіе кристаллы (песокъ), или же растворъ застываетъ въ сплошную массу (головчатый сахаръ, рафинадъ).

Въ послѣднемъ, при нагрѣваніи, нѣсколько растворимъ, болѣе раство-
римъ въ слабомъ спиртѣ.

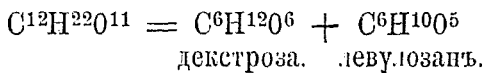
При нагрѣваніи, сахаръ плавится при 160° , и при охлажденіи
затвердѣваетъ въ прозрачную аморфную массу (лячменнѣй сахаръ),
которая мало-по-малу принимаетъ кристаллическое сложеніе.

По составу своему, который, какъ мы уже знаемъ, выражается
формулою $C^{12}H^{22}O^{11}$, тростниковый сахаръ является ангидридомъ глюкозы:



Ниже мы увидимъ реакціи распада, подтверждающія это, хотя
отъ глюкозы до сихъ поръ не удалось еще перейти къ тростниковому
сахару.

При нагрѣваніи сахара въ продолженіи нѣкотораго времени, при
 $160-161^{\circ}$, слѣдовательно немного выше температуры его плавленія,
отъ превращается (какъ уже выше замѣчено) въ смѣсь декстрозы и
левулозана:



При дальнѣйшемъ нагрѣваніи, выдѣляется вода и получается такъ
наз. карамель, представляющій бурюю, аморфную, горькую, растворимую
въ водѣ массу.

Наконецъ при болѣе сильномъ нагрѣваніи выдѣляются: окись
углерода, угольная кислота, болотный газъ, ацетонъ и мног.
другія вещества, а въ остаткѣ получается уголь.

Тростниковый сахаръ прямо не бродитъ, но подъ влияніемъ дрож-
дей и особаго вещества, находящагося въ плодахъ, сахаръ переходитъ
въ смѣсь глюкозы (превращенный сахаръ). Тоже превращеніе произ-
водятъ и другіе ферменты, а при нагрѣваніи и разведенныя кислоты.
Это распаденіе 1) сахара происходитъ даже и при продолжительномъ
кипяченіи воднаго его раствора.

1) Распаденіе это происходитъ тѣмъ значительнѣе, чѣмъ выше темпе-
ратура кипѣнія раствора, а слѣдовательно, чѣмъ болѣе онъ концентри-
рованъ, и чѣмъ болѣе давленіе на кипящую жидкость. Поэтому на
практикѣ, при увариваніи сахарныхъ растворовъ, употребляютъ аппараты
съ разрѣженнымъ пространствомъ и стараются какъ можно скорѣе
вести операцію. Щелочи (въ особенности известь) предохраняютъ
сахаръ отъ этого распаденія.

Тростниковый сахаръ къ щелочамъ и кислотамъ относится противоположно глюкозамъ. Такъ, онъ разлагается кислотами медленно на холоду и быстро при нагрѣваніи, при чемъ образуется превращенный сахаръ. Концентрированная сѣрная кислота обугливаетъ сахаръ: смѣсь же сахара съ бертолетовой солью воспламеняется при прибавленіи капли сѣрной кислоты. Азотная кислота окисляетъ сахаръ, образуя сахарную и шавелевую кислоты. При дѣйствіи же очень концентрированной азотной кислоты или, лучше, ея смѣси съ сѣрной кислотою, получается такъ наз. *нитросахароза* $C^{12}H^{18}(NO^2)^4$, аморфная масса, взрывающаяся при ударѣ. При перегонкѣ сахара съ смѣсью дихромовокислаго кали или перекиси марганца и сѣрной кислоты, получается муравьиная кислота.

Какъ кажется, не только кислоты, но и нѣкоторые соли превращаютъ сахаръ. Такъ, при нагрѣваніи при 100° въ запаянной трубкѣ съ хлористымъ баріемъ или хлористымъ кальціемъ, сахаръ переходитъ въ превращенный сахаръ.

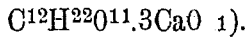
Сахаръ, сравнительно такъ легко разлагаемый кислотами, оказывается болѣе постояннымъ при дѣйствіи щелочей. Если же плавить его съ ѣдкимъ кали, то онъ разлагается: получаютъ уксусная и пропионовая кислоты и отдѣляется водородъ. При перегонкѣ съ известью получается ацетонъ.

Тростниковый сахаръ, при нагрѣваніи, возстановляетъ серебряныя и ртутныя соли. Мѣднощелочныхъ растворовъ не возстановляетъ, даже при кипяченіи.

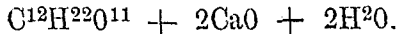
Съ основаніями тростниковый сахаръ даетъ соединенія, называемыя *сахаратами*. Такъ, при смѣшиваніи кипящаго насыщеннаго раствора барита съ воднымъ растворомъ сахара, получается кристаллическій баритовый сахаратъ $C^{12}H^{22}O^{11}.BaO$. Онъ можетъ быть перекристаллизованъ изъ кипящей воды. Въ спиртѣ онъ не растворимъ.

Съ известью извѣстно нѣсколько соединеній.

Въ сахарномъ растворѣ известь болѣе растворима, нежели въ чистой водѣ; такой растворъ горекъ на вкусъ и представляетъ сильно щелочную реакцію. При нагрѣваніи растворъ мутится, и снова становится прозрачнымъ при охлажденіи. Соединеніе, нерастворимое въ кипящемъ сахарномъ растворѣ, имѣетъ составъ:



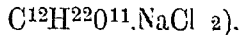
По прибавленіи къ щелочной жидкости спирта, выдѣляются бѣлыя хлопья, имѣющіе составъ:



Всѣ эти известковые сахараты разлагаются угольной кислотою и выдѣляютъ сахаръ невзмѣненнымъ.

Интересенъ еще свинцовый сахаратъ: $C^{12}H^{18}Pb^{20}O^{11}$, такъ какъ въ немъ свинецъ замѣщаетъ водородъ тростниковаго сахара. Онъ получается при осажденіи уксуснокислымъ свинцомъ раствора известковаго сахарата.

Извѣстны также соединенія сахара съ солями. Такъ изъ раствора сахара, смѣшаннаго съ растворомъ поваренной соли, при выпариваніи выдѣляются мелкіе, расплывающіеся на воздухѣ кристаллы:



1) Соединеніе это также нерастворимо въ водѣ. Въ видѣ этого соединенія, сахаръ можетъ быть вполне осажденъ изъ раствора, если къ насыщенному известью сахарному раствору прибавить какой-либо растворимой соли кальція (напр. хлористаго кальція), и за тѣмъ раствора ѣдкаго натра.

2) Содержаніе тростниковаго сахара удобнѣе всего можетъ быть найдено изъ его отклоняющей способности. Величина угла, на который сахарный растворъ отклоняетъ плоскость поляризаціи, зависитъ отъ длины столба раствора, чрезъ который проходитъ поляризованный лучъ, и отъ содержанія въ немъ сахара; при одной и той же длинѣ столба она, слѣдовательно, прямо пропорціональна содержанію сахара въ извѣстномъ объемѣ. Въ предыдущемъ мы постоянно приводили удѣльную отклоняющую способность $[\alpha]$, которая равна $\frac{a}{l.n}$, гдѣ a наблюдаемое отклоненіе (для переходнаго цвѣта); l —длина столба жидкости, отнесенная къ 100 миллиметрамъ, принятымъ за единицу; n —количество вещества, въ граммахъ, въ 1 куб. цент. раствора. Изъ этой формулы $[\alpha] = \frac{a}{l.n}$, зная, что для тростниковаго сахара $[\alpha] = +73^{\circ},8$ имѣемъ:

$$n = \frac{a}{73,8.l} \text{ или, при } l=2, n = \frac{a}{73,8.2}.$$

Слѣдовательно, для опредѣленія содержанія сахара въ растворѣ, стоитъ только опредѣлить величину угла, на который отклоняетъ столбъ раствора, длиною въ 200 миллим.

Мы не будемъ говорить о приборахъ, употребляемыхъ на практикѣ для этихъ опредѣленій, и замѣтимъ только, что наиболѣе распространенъ приборъ Dubosq - Soleil'я, который устроенъ такъ, что 100 дѣленій его шкалы соотвѣтствуютъ отклоненію, производимому кварцевой пластинкою въ 1 миллиметръ толщиною. То же отклоненіе произ-

Къ углеводамъ формулы $C^{12}H^{22}O^{11}$ относятся еще:

1) *Лактоза* или *молочный сахаръ*, находящийся въ молокѣ млекопитающихъ животныхъ. Для приготовления этого сахара можетъ быть взята сыворотка, остающаяся при полученіи сыра. Онъ представляетъ ясно кристаллическое вещество. Водный растворъ его отклоняетъ плос-

водится столбомъ сахарнаго раствора, въ 2 децим. длины, содержащаго 16,35 грам. сахара во 100 куб. цент.

Поэтому, если мы имѣемъ для анализа сахаръ (песодержащій другихъ сахаристыхъ веществъ, дѣйствующихъ на поляризованный лучъ), то стоитъ отвѣсить 16,35 грам. его, приготовить 100 куб. цент. раствора, палить въ трубку прибора и опредѣлить отклоненіе. Градусы шкалы, показывающіе отклоненіе, прямо покажутъ и процентное содержаніе сахара.

Опредѣленіе это нѣсколько усложняется присутствіемъ въ сахарѣ глюкозъ. Положимъ, что сахаръ содержитъ декстрозу. Тутъ наблюдаемое отклоненіе a' будетъ сумма отклоненій тростниковаго сахара (x) и декстрозы (y). Слѣдовательно:

$$a' = x + y. \quad (1)$$

Тогда растворъ нагревають минутъ 10, до $60-70^{\circ}$, съ $\frac{1}{10}$ по объему соляной кислоты. При этомъ тростниковый сахаръ переходитъ въ превращенный сахаръ. Снова опредѣляютъ отклоненіе, производимое растворомъ. Найденное отклоненіе a'' будетъ показывать разность между отклоненіемъ вправо, производимымъ декстрозою (y), и отклоненіемъ влѣво, производимымъ превращеннымъ сахаромъ. Последнее $= gx$, гдѣ g коэффициентъ инверсіи, опредѣляемый изъ опыта съ чистымъ сахарнымъ растворомъ.

Далѣе, такъ какъ растворъ сдѣлался болѣе разведеннымъ, вслѣдствіе прибавленія соляной кислоты, то дѣйствительное отклоненіе будетъ не a'' , а $\frac{11}{10} a''$. А слѣдовательно будемъ имѣть:

$$y - gx = \frac{11}{10} a''. \quad (2)$$

Изъ уравненій (1) и (2) можетъ быть найдено отклоненіе, производимое тростниковымъ сахаромъ (x).

Если мы, вмѣстѣ съ тростниковымъ сахаромъ будемъ имѣть левулозу, вмѣсто декстрозы, то первое отклоненіе (a') будетъ показывать разность между отклоненіемъ вправо, производимымъ тростниковымъ сахаромъ (x), и отклоненіемъ влѣво, производимымъ левулозою (z). Наблюдаемое же послѣ обработки соляной кислотою отклоненіе (a'') будетъ показывать разность отклоненій влѣво, производимыхъ левулозою (z) и превращеннымъ сахаромъ (gx). Слѣдовательно, для опредѣленія x мы имѣемъ слѣдующія два уравненія:

$$\begin{aligned} x - z &= a' \\ z + gx &= \frac{11}{10} a'' \end{aligned}$$

кость поляризаціи вправо. При кипяченіи съ разведенной сѣрной кислотою онъ превращается въ галактозу. Слѣдовательно, если сахара является смѣшаннымъ ангидридомъ декстрозы и левулозы, то лактоза представляетъ простой ангидридъ галактозы¹⁾). Лактоза бродитъ только подъ вліяніемъ большого количества дрождей. Подъ вліяніемъ особаго фермента, она подвергается молочному броженію (см. стр. 167). Лактоза возстановляетъ феллингову жидкость, но возстановляющая ея способность = $\frac{7}{10}$ возстановляющей способности декстрозы.

При окисленіи азотной кислотою, лактоза образуетъ сахарную, слизевую, виннокаменную и наконецъ щавелевую кислоты.

2) *Мелитоза*, находящаяся въ маннѣ различныхъ видовъ растенія *Eucalyptus*, растущаго на Вандименовой землѣ. Она представляетъ игольчатые кристаллы; при кипяченіи съ разведенной сѣрной кислотою или подъ вліяніемъ дрождей, мелитоза распадается на глюкозу и ей-калинъ.

3) *Мелицитоза*, содержащаяся въ маннѣ изъ *Pinus Larix*.

4) *Трегалоза* или *микоза*, находящаяся въ такъ наз. головняхъ ржи, и въ восточной маннѣ *Trehalo*.

Три послѣднихъ сахаристыхъ вещества не возстановляютъ феллинговой жидкости и отклоняютъ плоскость поляризаціи вправо. Мелицитоза и трегалоза, при дѣйствіи разведенныхъ кислотъ и ферментовъ, превращаются въ декстрозу.

Углеводы формулы $C_6H_{10}O_5$.

Углеводы такого состава также характеризуются тѣмъ, что прямо не бродятъ, а подъ вліяніемъ ферментовъ и разведенныхъ кислотъ переходятъ въ глюкозы. Нѣкоторые изъ нихъ дѣйствуютъ на поляризованный лучъ. Щелочи на нихъ дѣйствуютъ сравнительно слабо. Представителями этой группы углеводовъ являются крахмалъ и клѣтчатка.

При этомъ не слѣдуетъ упускать изъ виду, что отклоняющая способность левулозы измѣняется съ температурой.

Содержаніе тростниковаго сахара можетъ быть также опредѣлено и титрирнымъ способомъ. Понятно, что предварительно сахаръ долженъ быть превращенъ, нагрѣваніемъ съ кислотою, въ смѣсь глюкозы.

1) Впрочемъ, какъ показываютъ новѣйшія изслѣдованія, и при распаденіи молочнаго сахара получается не одна, но двѣ различныхъ глюкозы.

Крахмалъ весьма распространёнъ въ растеніяхъ. Для полученія его картофель или сѣмена злаковъ растираютъ и за тѣмъ на ситѣ промываютъ водой; послѣдняя уносятъ крахмалъ, который, при стояніи молочной жидкости, осаждается на днѣ сосуда. Осадокъ промываютъ водой и высушиваютъ на воздухѣ.

Крахмалъ представляетъ на видѣ бѣлый порошокъ, который подъ микроскопомъ оказывается состоящимъ изъ сферическихкихъ или яйцевидныхъ зеренъ, образующихся изъ наложенныхъ одинъ на другой слоевъ; величина ихъ у различныхъ растеній различна. Крахмалъ нерастворимъ ни въ водѣ, ни въ спиртѣ, ни въ эфирѣ. При нагреваніи съ водой до 60° , зерна крахмала разбухаютъ и образуется т. наз. клейстеръ. Какъ извѣстно, для крахмала характерно синее окрашиваніе его іодомъ; окрашиваніе это при нагреваніи исчезаетъ, и снова появляется по охлажденіи. При продолжительномъ нагреваніи крахмала при 100° , или при долгомъ кипяченіи крахмального клейстера, образуется такъ наз. *растворимый крахмалъ*. При болѣе же сильномъ нагреваніи крахмала (160° — 200°), онъ превращается въ декстринъ (см. стр. 162). Растворимый крахмалъ также даетъ синее окрашиваніе съ іодомъ; водный растворъ его осаждается спиртомъ; отклоняетъ плоскость поляризаціи вправо.

Известковая, и баритовая вода даютъ осадокъ съ крахмальнымъ клейстеромъ. При окисленіи разведенной азотной кислотой получается преимущественно щавелевая кислота. Въ концентрированной азотной кислотѣ крахмалъ растворяется и вода выдѣляется изъ раствора т. наз. нитрокрахмалъ—вещество, взрывающее при ударѣ. При нагреваніи съ ангидридомъ уксусной кислоты, крахмалъ (какъ и многіе другіе углеводы) образуетъ уксусное производное, которое при разложеніи щелочами распадается на декстринъ и уксуснокислую соль. При нагреваніи этого уксуснаго производнаго крахмала съ амміакомъ получается вещество, содержащее азотъ 1). Подъ вліяніемъ дрождей крахмалъ переходитъ въ декстринъ и декстрозу. На этомъ превращеніи крахмала и основано употребленіе при винокуреніи картофеля и хлѣбныхъ зеренъ.

1) Которое къ сожалѣнію не изслѣдовано. Образование азотосодержащихъ веществъ изъ углеводовъ интересно въ томъ отношеніи, что быть можетъ оно сколько-нибудь послужитъ къ выясненію химической природы бѣлковыхъ веществъ.

Какъ мы видѣли, крахмалъ переходитъ въ извѣстныхъ случаяхъ въ *декстрины*. Это вещество имѣетъ тотъ же эмпирическій составъ, какъ и крахмалъ, представляетъ аморфную массу, похожую на камедь, и растворяется въ водѣ и слабomъ спиртѣ. Водный растворъ его не осаждается ни среднимъ, ни основнымъ уксуснокислымъ свинцомъ (отличіе отъ камеди). При дѣйствіи разведенной азотной кислоты, декстрины, такъ же какъ и крахмалъ, окисляется въ щавелевую кислоту (слизевой кислоты при этомъ не получается). Въ концентрированной же азотной кислотѣ декстрины растворяется; изъ этого раствора сѣрпая кислота выдѣляетъ соединеніе $C^6H^8(NO^2)^2O^5$ —т. наз. динитродекстрина.

Подъ вліяніемъ діастаза, дрождей и разведенныхъ кислотъ, декстрины переходятъ въ декстрозу.

Съ крахмаломъ сходны еще:

1) *Парамилонъ*—углеводъ, открытый въ инфузориі *Englema viridis*. Іодомъ онъ не окрашивается, и подъ вліяніемъ діастаза не переходитъ въ декстрозу. Глюкоза образуется изъ парамилона, при кипяченіи его съ соляной кислотою.

2) *Инулинъ*—вещество довольно распространенное въ растеніяхъ; такъ напр. въ корнѣ девясила (*Opula helenum*), цикорія (*Cynoglossum intybus*) и т. д., и въ особенности въ клубняхъ георгинъ. Онъ отклоняетъ плоскость поляризаціи влѣво. Въ холодной водѣ инулинъ разбухаетъ, а въ горячей растворяется. Съ іодомъ даетъ желтое окрашиваніе. При кипяченіи съ водою и разведенными кислотами переходитъ въ левулозу. При окисленіи его получается щавелевая кислота.

3) *Лихенинъ*, находящійся во многихъ мхахъ и поростахъ, въ особенности въ исландскомъ мхѣ. Съ іодомъ даетъ бурое окрашиваніе; подъ вліяніемъ разведенныхъ кислотъ переходитъ въ глюкозу.

4) *Гликогенъ* или животный крахмалъ. Находится въ организмѣ животныхъ; первоначально онъ найденъ бѣль въ печени. Съ іодомъ даетъ фіолетовое или красноебурое окрашиваніе; при дѣйствіи разведенныхъ кислотъ, діастаза и другихъ ферментовъ, переходитъ въ декстрозу.

Клѣтчатка или *целюлоза* есть наиболѣе распространенное въ растеніяхъ вещество. Очищенная вата или хорошая бумага представляютъ почти чистую клѣтчатку. Для большаго же еще очищенія, ихъ послѣдовательно обрабатываютъ разведеннымъ растворомъ ѣдкаго кали, соляной кислоты, хлорною водою, за тѣмъ спиртомъ, эфиромъ и водою.

Этот способ очищенія клѣтчатки основывается на томъ, что она не растворяется ни въ одномъ изъ вышеназванныхъ веществъ. Клѣтчатка растворяется единственно въ такъ наз. реактивѣ Швейцера (аммиачный растворъ свѣжеосажденной окиси мѣди). Изъ этого раствора, по прибавленіи воды, солей и кислотъ, клѣтчатка выдѣляется неизмѣнною (лишнюю только своего организованнаго строенія). Промытая спиртомъ и осторожно высушенная, она получается въ видѣ мелкаго бѣлаго порошка. Съ іодомъ клѣтчатка даетъ бурое или фіолетовое окрашиваніе. Послѣ непродолжительнаго дѣйствія сѣрной и азотной кислотъ или ѣдкаго кали, клѣтчатка окрашивается іодомъ въ синій цвѣтъ. При нагрѣваніи клѣтчатки съ сѣрной кислотой образуются: первоначально вещество, сходное съ крахмаломъ (дающее синее окрашиваніе съ іодомъ); за тѣмъ вещество, сходное съ декстриномъ (отклоняющее плоскость поляризаціи тоже вправо, но на меньшій уголъ), и наконецъ декстроза. Такъ, что при продолжительномъ кипяченіи клѣтчатки съ разведенной сѣрной кислотой и получается декстроза. При продолжительномъ дѣйствіи концентрированной сѣрной кислоты на клѣтчатку образуется особая сочетанная кислота. Если же клѣтчатку, напр. бумагу, опустить въ концентрированную сѣрную кислоту на нѣсколько минутъ, и за тѣмъ промыть аммиакомъ и водою, то бумага, нисколько неизмѣняя своего состава, принимаетъ видъ пергамента, который съ большимъ успѣхомъ употребляется при діализѣ 1).

При дѣйствіи разведенной азотной кислоты на клѣтчатку получается щавелевая кислота.

При дѣйствіи же концентрированной азотной кислоты, или же, лучше, смѣси сѣрной кислоты съ азотной кислотой или селитрой, клѣтчатка, неизмѣняя своего наружнаго вида, переходитъ въ азотную клѣтчатку (*пироксиллинъ* или хлопчатобумажный порохъ). Составъ и свойство азотной клѣтчатки различны, смотря по способу ея приготовленія; такъ, въ однихъ случаяхъ азотная клѣтчатка растворяется въ смѣси спирта и эфира, а въ другихъ не растворяется. Поэтому и способъ приготовленія азотной клѣтчатки измѣняется, сообразно съ тѣмъ, хотятъ ли получить взрывчатый пироксиллинъ, или же растворимый въ смѣси спирта и эфира. Послѣдній растворъ — *коллодіумъ* — имѣеть

1) Для примѣра, укажемъ на недавно предложенное Dubrunfaut примѣненіе пергаментной бумаги при діализѣ патоки, съ цѣлію полученія изъ ея сахара.

большое практическое применение. Азотная клетчатка относится аналогично настоящим азотным эфирам; при действии на нее различных реактивов (как напр. щелочей) снова образуется клетчатка. Состав анализированных пироксилинов может быть выражены формулами: $C^{12}H^{17}(NO_2)^3O^{10}$, $C^{12}H^{16}(NO_2)^4O^{10}$, $C^{12}H^{15}(NO)^5O^{10}$ и $C^{12}H^{14}(NO_2)^6O^{10}$.

Существование пироксилинов $C^{12}H^{17}(NO_2)^3O^{10}$ и $C^{12}H^{15}(NO_2)^5O^{10}$, если подтвердится, будет указывать на то, что частица клетчатки не $C^6H^{10}O^5$, а $C^{12}H^{20}O^{10}$. Вообще, о величинѣ частицы всѣхъ этихъ углеводовъ, эмпирической формулы $C^6H^{10}O^5$, можно дѣлать только различныя предположенія, такъ какъ они не даютъ ясноопредѣленныхъ производныхъ. Если при этомъ припомнимъ еще ту легкость, съ которою эти углеводы переходятъ въ другіе, то намъ и будетъ понятно, почему углеводы, — эти вещества, имѣющія столь важное фізіологическое значеніе, — представляютъ сравнительно еще малый интересъ съ химической точки зрѣнія.

Въ растеніяхъ весьма распространены также вещества, называемыя слизями или камедями, и дающія, при раствореніи (камеди) или разбуханіи (слизи) въ водѣ слизистую жидкость. Какъ тѣ, такъ и другія, при окисленіи азотной кислотою, образуютъ щавелевую и слизевую кислоты. Изъ *камедей* наиболѣе изслѣдована т. наз. аравійская камедь (*Gummi arabicum*), вытекающая изъ нѣкоторыхъ видовъ акаціи. Камедь эта главнымъ образомъ состоитъ изъ кальціевыхъ и калиевыхъ солей такъ наз. арабиновой кислоты, эмпирической составъ которой: $C^6H^{10}O^5$. Аравійская камедь растворяется въ водѣ. Арабиновая кислота выдѣляется по прибавленіи къ концентрированному раствору камеди соляной кислоты и за тѣмъ спирта. Арабиновая кислота вытѣсняетъ углекислоту изъ ея солей и, въ водномъ растворѣ, отклоняетъ плоскость поляризаціи влево. При нагреваніи до $120-150^0$, арабиновая кислота превращается въ нерастворимое видоизмѣненіе. Соли нерастворимаго видоизмѣненія получаютъ при нагреваніи растворимыхъ солей, и снова въ нихъ превращаются при кипяченіи съ водою. Камедь вишневыхъ и сливовыхъ деревьевъ состоитъ изъ солей растворимаго и нерастворимаго видоизмѣненій арабиновой кислоты. Камедь, при окисленіи азотной кислотою, кромѣ слизевой и щавелевой кислоты, даетъ еще сахарную и виннокаменную кислоты. При продолжительномъ стояніи, растворъ камеди плеснѣетъ и тогда въ жидкости находится глюкоза, отклоняю-

шая способность которой вдвое меньше отклоняющей способности декстрозы.

Какъ примѣръ растительной *слизи*, мы укажемъ то вещество, которое находится въ сѣменахъ льна. Льняныя сѣмена съ теплой водою даютъ густую слизь, состоящую изъ камедистаго вещества, растворимаго въ водѣ, и изъ собственно растительной слизи. Составъ послѣдней одинаковъ съ составомъ камеди. При дѣйствіи разведенной сѣрной кислоты, слизь, какъ кажется, даетъ камедь и глюкозу.

Въ видѣ прибавленія, замѣтимъ еще, что въ растеніяхъ въ особенности въ мясистыхъ плодахъ (напр. грушахъ) и корняхъ (напр. свекловицѣ), вмѣстѣ съ вышеописанными веществами, находится безазотистое нерастворимое въ водѣ вещество, наз. *пектозомъ*, составъ котораго съ достовѣрностью неизвѣстенъ. При созрѣваніи плодовъ и при кипяченіи съ разведенными кислотами, пектозъ переходитъ въ *пектинъ*, растворимый въ водѣ и осаждаемый спиртомъ въ видѣ студенистой массы. Подъ вліяніемъ щелочей и *пектаза* (особаго фермента, находящагося въ свекловицѣ), пектинъ переходитъ въ студенистыя пектозиновую и пектиновую кислоты. Пектиновая кислота, при продолжительномъ кипяченіи съ водою, переходитъ въ метапектиновую кислоту, весьма растворимую въ водѣ и неосаждаемую спиртомъ. Пектиновые кислоты 1) съ известью образуютъ нерастворимыя соединенія.

Всѣ эти пектиновые вещества, при окисленіи азотной кислотою, образуютъ слизевую кислоту.

Упомянемъ тутъ же и объ *ульминовыхъ* веществахъ, образующихся при медленномъ разложеніи органическихъ веществъ, при дѣйствіи кислотъ и щелочей на углеводы, и во многихъ другихъ случаяхъ. Сюда относятся: ульминъ, ульминовая, креновая и т. п. кислоты. Это—бурые или черныя вещества. Одни изъ нихъ растворимы въ водѣ и щелочахъ, а другія нерастворимы. Составъ ихъ не опредѣляемъ съ точностью. Быть можетъ нѣкоторыя изъ нихъ образуются чрезъ отнятіе воды отъ углеводовъ.

Къ числу интереснѣйшихъ метаморфозъ углеводовъ относятся ихъ метаморфозы при *броженіи*. Явленіе броженія обуславливается разви-

1) Какъ кажется, за исключеніемъ метапектиновой кислоты.

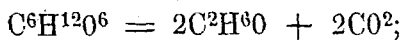
тѣмъ низшихъ организмовъ (служащихъ ферментами). Броженіе бываетъ различнаго рода; для каждаго рода его существуетъ особаго рода ферментъ.

Для того, чтобы растворъ 1) какого-либо вещества, способнаго подвергаться броженію, началъ бродить, необходимо присутствіе фермента; послѣдній поэтому и долженъ быть прибавленъ въ жидкости подвергаемой броженію. Однако, если въ жидкости находятся благоприятныя для жизни фермента условія [извѣстная температура 2), необходимыя для питанія фермента вещества 3) и т. п.], то онъ можетъ развиваться въ жидкости и непосредственно изъ зародышей, находящихся въ воздухѣ.

Уже выше замѣчено, что изъ углеводовъ прямо способны подвергаться броженію только глюкозы; другіе же углеводы для этого должны быть предварительно превращены въ глюкозы.

Различныя роды броженія обозначаются по тѣмъ продуктамъ, которые ихъ характеризуютъ. Такъ при:

Спиртовомъ броженіи, главными продуктами распадаенія глюкозы, являются спиртъ и углекислота. Этотъ родъ броженія обусловливается присутствіемъ пивныхъ дрождей—которыя суть низшіе растительные организмы: *Saccharococcus cerevisiae* или *torula cerevisiae*. Реакцію распадаенія при этомъ глюкозы прежде выражали уравненіемъ:



въ дѣйствительности же по этому уравненію распадается только около 94% глюкозы, остальные же около 6% идутъ на образованіе глицерина и янтарной кислоты,—нормальныхъ продуктовъ спиртоваго броженія,—и на развитіе клѣточекъ дрождей. Такъ, изъ 100 грам. глюкозы, кромѣ спирта и углекислоты, получается отъ 0,6 до 0,7 грамм. янтарной кислоты и отъ 3,2 до 3,6 грамм. глицерина. Образованіе

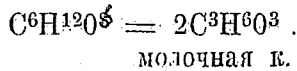
1) Необходимое условіе для броженія—вещество въ растворѣ, и чтобы послѣдній не былъ очень концентрированъ.

2) Именно температура въ предѣлахъ отъ 0° до 50°. Ниже 0° броженіе прекращается; но чрезъ это охлажденіе ферментъ не лишается способности дѣйствовать, и потому, при повышеніи температуры, броженіе снова начинается. Температура же выше 70° убиваетъ ферментъ.

3) Такъ присутствіе, кромѣ сахара, бѣлковыхъ веществъ, или же амміачныхъ и фосфорнокислыхъ солей.

этихъ продуктовъ также сопровождается отдѣленіемъ углекислоты, и въ совокупности ея отдѣляется нѣсколько болѣе, чѣмъ сколько должно было-бы отдѣлиться при распаденіи глюкозы только на спиртъ и углекислоту 1). Температура, наиболѣе благопріятная для спиртового броженія,—отъ 25 до 30°.

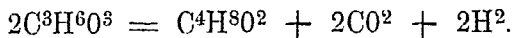
Молочное броженіе заключается въ распаденіи глюкозы на молочную кислоту.



Ферментъ, обуславливающий это распаденіе—тоже низшій растительный организмъ. Молочное броженіе идетъ только въ средней жидкости, и тотчасъ же прекращается, какъ только жидкость дѣлается кислою. Поэтому къ раствору глюкозы прибавляютъ мѣлу, для постепеннаго насыщенія образующейся кислоты 2); къ раствору прибавляютъ также сыру, дабы доставить пищу ферменту. Температура, наиболѣе благопріятная для этого броженія,—отъ 30° до 35°.

Нѣкоторое количество масляной кислоты и спирта, являющихся при молочномъ броженіи, вѣроятно образуются подѣ влияніемъ другихъ ферментовъ. Кроме того при молочномъ броженіи замѣчается нѣсколько маннита.

Молочнокислая известь, подѣ влияніемъ особаго фермента—инфузоріи изъ рода *Vibrio*—превращается въ масляно-кислую известь:



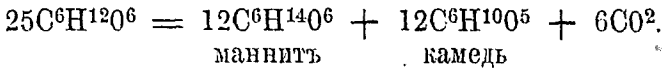
Этотъ ферментъ *маслянаго* броженія особенно замѣчателенъ тѣмъ, что онъ развивается въ средѣ, лишенной кислорода; даже болѣе—

1) Изъ количества выдѣляющейся при броженіи угольной кислоты *приблизительно* можетъ быть сдѣлано заключеніе о содержаніи глюкозы въ бродящей жидкости. Для этого въ приборѣ, подобномъ тому который обыкновенно употребляется для опредѣленія угольной кислоты, берутъ около 30—40 куб. цент. испытуемой жидкости, прибавляютъ дрождей и взвѣшиваютъ приборъ. За тѣмъ, оставивъ его постоять отъ 24 до 48 часовъ въ тепломъ мѣстѣ, снова взвѣшиваютъ. Убыль въ вѣсѣ прибора и покажетъ количество выдѣлившейся углекислоты; тогда изъ уравненія $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6 = 2\text{C}^2\text{H}^6\text{O} + 2\text{CO}^2$ и можно найти, какому количеству глюкозы соотвѣтствуетъ найденное количество углекислоты.

2) Быть можетъ роль мѣла при молочномъ броженіи не ограничивается только тѣмъ, что онъ нейтрализуетъ образующуюся кислоту. По *Bechamp* въ немъ находятся въ изобиліи живые организмы (*Microzyma cretiae*).

кислородъ воздуха убиваетъ его. Такъ какъ при превращеніи молочной кислоты въ масляную отдѣляется водородъ, то быть можетъ фиксированіемъ его къ глюкозѣ и можно объяснить присутствіе маннита при молочномъ броженіи.

Особый низшій растительный организмъ обуславливаетъ *слизевое* броженіе глюкозы. Въ особенности легко происходитъ это броженіе въ сахарномъ растворѣ, къ которому прибавленъ яичный бѣлокъ. При этомъ продуктами броженія являются: маннитъ, углекислота и особое камедистое вещество, не дающее слизи кислоты при окисленіи азотной кислотою. Это распаденіе глюкозы выражается уравненіемъ:



Наконецъ о такъ наз. *уксусномъ броженіи*, при которомъ спиртъ переходитъ въ уксусную кислоту, также подъ вліяніемъ низшаго растительнаго организма (*Mycoderma aceti*), было уже упомянуто выше.

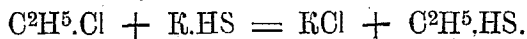
Вышеописанныя метаморфозы углеводовъ, происходящія иенначе, какъ въ присутствіи низшихъ организмовъ (ферментовъ), и суть собственно явленія броженія; съ ними не слѣдуетъ смѣшивать совѣтъ другаго рода явленія, какъ напр. превращеніе углеводовъ $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ и $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$ въ глюкозы, подъ вліяніемъ особыхъ азотистыхъ веществъ, какъ напр. растворимаго вещества дрождей, діастаза и т. п. веществъ, которымъ иногда тоже придаютъ названіе *ферментовъ*.

ПРИБАВЛЕНІЕ КЪ СПИРТАМЪ.

Подобно тому, какъ изъ углеводовъ, чрезъ замѣщенія водорода группою HO, образуются спирты, такъ же точно, чрезъ замѣщеніе H группою HS — остаткомъ сѣрнистаго водорода, — образуются *тіоспирты* или *меркаптаны*; являясь аналогами спиртовъ, они вмѣстѣ съ тѣмъ представляютъ и многія особенности, обуславливаемые характеромъ группы HS. Аналогія ихъ со спиртами еще недостаточно послѣдовательно проведена. Кромѣ одноатомныхъ тіоспиртовъ извѣстны дву- и трехатомные. Извѣстны, палеонецъ, и соединенія, промежуточные между спиртами и тіоспиртами, т. е. происходящія изъ углеродистыхъ водородовъ чрезъ замѣщеніе водорода, частію группою HO, частію же группою HS.

Мы ограничимся только бѣглымъ знакомствомъ съ тіоспиртами, соотвѣтствующими обыкновенному и алловому спирту.

Этиловый меркаптанъ получается изъ хлористаго этила, вполне аналогично полученію обыкновеннаго спирта изъ хлористаго этила, именно при дѣйствіи послѣдняго на сульфидратъ калия:



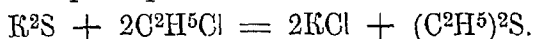
Этиловый меркаптанъ получается также при перегонкѣ сѣрновиннаго калия съ сульфидратомъ калия. Онъ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 36° , и подобно всѣмъ другимъ тіоспиртамъ (и вообще летучимъ сѣрнистымъ органическимъ соединеніямъ) обладаетъ весьма неприятнымъ запахомъ. Водородъ группы HS меркаптана замѣщается не только при дѣйствіи металлическихъ калия и натрія, но и при дѣйствіи окисловъ. Такъ, при дѣйствіи окиси ртути, при значительномъ отдѣленіи тепла, образуется $(C^2H^5)^2Hg''S^2$, кристаллическое соединеніе, которое сѣрнистый водородъ разлагаетъ на меркаптанъ

и сѣрнистую ртуть. Это соединеніе—ртутной *меркаптидъ*—обыкновенно и готовятъ, когда хотятъ очистить меркаптанъ.

При окисленіи, меркаптанъ фиксируетъ O^3 и превращается въ кислоту $C^2H^6SO^3$ 1). Хлорангидридъ этой кислоты,— $C^2H^6SO^2Cl$, при дѣйствіи водорода въ моментъ отдѣленія, снова превращается въ меркаптанъ.

Какъ къ обыкновенному спирту относится простой эфиръ, такъ къ меркаптану относится такъ наз. *сѣрнистый этиль*: $C^2H^5.S.C^2H^5$.

Сѣрнистый этиль получается при пропусканіи хлористаго этила въ спиртовой растворъ сѣрнистаго калия:



Это—бесцвѣтная жидкость, кипящая при 91^0 , также обладающая весьма неприятнымъ запахомъ. При дѣйствіи іодистаго этила на сѣрнистый этиль получается соединеніе $(C^2H^5)^3IS$, а при окисленіи азотной кислотой—соединеніе $(C^2H^5)^2OS$ и т. п. Эти соединенія удобнѣе всего могутъ быть разсматриваемы вмѣстѣ съ металлоорганическими соединеніями, съ которыми они представляютъ много сходства.

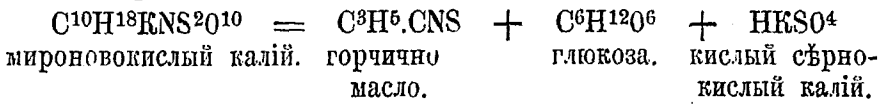
Хлористый этиль разлагается также и съ двусѣристымъ калиемъ K^2S^2 , при чемъ образуется соединеніе $(C^2H^5)^2S^2$, превращающееся въ меркаптанъ при дѣйствіи водорода въ моментъ отдѣленія.

Подобно этиловому меркаптану, получается и *алиловый меркаптанъ*, именно при дѣйствіи іодистаго алила на сульфгидратъ калия. Онъ представляетъ жидкость, кипящую при 90^0 .

При дѣйствіи же іодистаго алила на сѣрнистый калий получается *сѣрнистый алиль*, $C^3H^5.S.C^3H^5$. Вещество это составляетъ существенную составную часть эфирнаго масла чеснока (*Allium sativum*). Оно встрѣчается также и въ другихъ эфирныхъ маслахъ въ сопровожденіи горчичнаго масла. Сѣрнистый алиль представляетъ жидкость, кипящую при 140^0 . При нагрѣваніи съ сѣристокислородистымъ калиемъ, онъ переходитъ въ *сѣристокислородистый алиль*, $C^3H^5.CNS$, назыв. горчичнымъ масломъ. Последнее получается кромѣ того при дѣйствіи іодистаго алила на сѣристокислородистый калий; а также изъ сѣмянъ

1) При этомъ меркаптанъ относится уже не аналогично спирту. Дѣйствительно, при окисленіи спирта, группа HO остается неизмѣнною; при окисленіи же меркаптана группа HS переходитъ въ группу (HSO^3) .

черной горчицы. Въ послѣднихъ сѣрнистосинеродистый алилъ не находится уже готовымъ, но является какъ продуктъ распадѣнія содержащагося въ сѣменахъ мироновокислаго калия, распадѣнія, обусловливаемого присутствіемъ особеннаго азотистаго вещества—мирозина. При этомъ мироновокислый калий распадается на глюкозу, горчичное масло и кислый сѣрноокислый калий:



Горчичное масло представляетъ жидкость, кипящую при 148°. При нагрѣваніи съ сѣрнистымъ калиемъ, оно разлагается на сѣристоксинеродистый калий и сѣрнистый алилъ (чесночное масло).

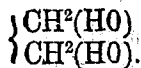
ДИГИДРАТЫ.

Дигидратами называются такія соединенія , которыя образуются чрезъ замѣщеніе 2 атомъ водорода, въ группахъ CH^3 или CH^2 углеводородовъ, 2 водяными остатками (НО) (сравни стр. 27), или же чрезъ замѣщеніе, соединеннаго съ углеродомъ, Н, остаткомъ НО въ группахъ CH^2HO или CHHO , характеризующихъ нормальные и вторичные спирты.

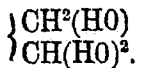
Отсюда видно, что дигидраты могутъ быть двухъ родовъ : одни изъ нихъ будутъ характеризоваться содержаніемъ группы $\text{CH}(\text{HO})^2$, другіе же—группы $\text{C}(\text{HO})^2$. По своей эмпирической формулѣ дигидраты будутъ являться изомерами двуатомныхъ спиртовъ. Такъ напр. дигидратъ водородистаго этила,



изомеренъ съ гликолемъ,

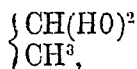


Смотря по числу группъ $\text{CH}(\text{HO})^2$ или $\text{C}(\text{HO})^2$, дигидраты можно назвать одно-дву- и многоатомными. При этомъ возможно существованіе и промежуточныхъ соединеній между дигидратами и моногидратами (спиртами), подобныхъ напр.



Дигидраты изслѣдованы весьма мало, что можно объяснить ихъ большимъ непостоянствомъ. Извѣстенъ цѣлый рядъ производныхъ, происходящихъ или чрезъ замѣщеніе водорода, ихъ водныхъ остатковъ, органическими группами или чрезъ выдѣленіе изъ нихъ частицы воды. Последніе и суть не что иное какъ *альдеиды* (сравни стр. 28).

Прежде всего замѣтимъ объ одномъ галлоидномъ продуктѣ замѣщенія дигидрата

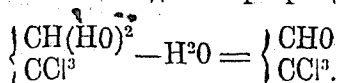


именно объ соединеніи



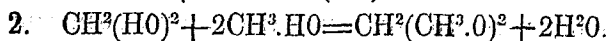
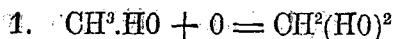
наз. гидратомъ хлорала. Соединеніе это получается или при непосредственномъ дѣйствіи хлора на спиртъ или при выпариваніи въ безвоздушномъ пространствѣ, надъ сѣрной кислотой, воднаго раствора хлорала (см. далѣе).

Онъ представляетъ кристаллическое вещество, возгоняющееся при обыкновенной температурѣ и кипящее при 120° . При дѣйствіи сѣрной кислоты онъ теряетъ элементы воды и превращается въ хлораль:



Гидратъ хлорала представляетъ тотъ интересъ, что это единственный болѣе постоянный дигидратъ, такъ какъ другія дигидраты въ моментъ своего образованія тотчасъ же распадаются съ выдѣленіемъ воды. Если же водородъ водныхъ остатковъ замѣщается органическими группами, то получаютъ болѣе прочныя соединенія.

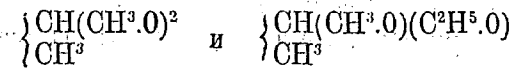
Такъ изъ производныхъ дигидрата $\text{CH}^2(\text{HO})^2$ извѣстно соединеніе $\text{CH}^2(\text{CH}^3\text{O})^2$ назыв. *метилаломъ*; оно представляетъ жидкость кип. при 42° . Оно получается при окисленіи древеснаго спирта перекисью марганца и сѣрной кислотой. Реакція образованія его можетъ быть выражена слѣдующими двумя уравненіями:



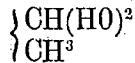
При дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго кали на метилаль получается муравьиная кислота, какъ продуктъ окисленія дигидрата. Вѣроятно при этомъ получается еще метиловый спиртъ.

Производные гомолога метилового дигидрата, т. е. дигидрата соответствующаго водородистому этилу, известны весьма многя.

При окисленіи смѣси древеснаго и обыкновеннаго спиртовъ между прочимъ получаютъ два соединенія:

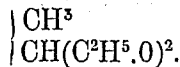


которые можно разсматривать какъ дигидратъ



въ которомъ Н водяныхъ остатковъ замѣнены или группами CH^3 или же 1 группой CH^3 и другой группой C^2H^5 . Образование этихъ соединеній можно объяснять аналогично образованію метилала. Оба эти соединенія представляютъ жидкости, кипящія первая при $63-65^\circ$, а послѣдняя при 85° .

При окисленіи же обыкновеннаго спирта (платиновой чернью, смѣсью перекиси марганца или двуххромистокислаго калия съ сѣрной кислотой) получается дигидратъ $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{HO})^2$, въ которомъ водородъ водяныхъ остатковъ замѣщенъ 2 группами C^2H^5 :



Соединеніе это назыв. *ацеталемъ*. Для приготовленія его можетъ быть взятъ тотъ продуктъ дѣйствія окисляющихъ веществъ на спиртъ, который получается побочно при приготовленіи альдегида и кипитъ выше 50° (см. ниже приготовленіе альдегида). Продуктъ этотъ содержитъ довольно значительное количество уксуснаго ээира, и потому его нагревають въ запаянныхъ сосудахъ съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали, перегоняють и смѣшиваютъ съ концентрированнымъ растворомъ хлористаго кальція. Всплывшій на поверхности жидкости ацеталь снимають и перегоняють на хлористомъ кальціѣ.

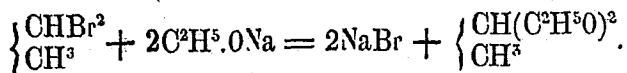
Интересно образованіе ацетала при дѣйствіи алькоолата натрія на двубромоводородистый этиль ¹⁾ (см. ниже):



изомерный съ бромистымъ этиленомъ и называемый бромистымъ эти-

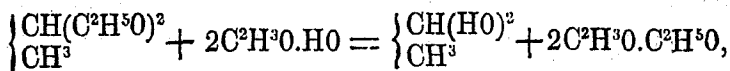
¹⁾ Тойдественный съ бромистымъ бромэтиломъ.

лиденомъ. Въ послѣднемъ случаѣ реакція можетъ быть выражена уравненіемъ:



Ацеталь представляетъ безцвѣтную жидкость съ пріятнымъ эфирнымъ запахомъ, кипящую при 104°. Легче воды. Растворяется въ 18 ч. воды при 25°. Смѣшивается со спиртомъ и эфиромъ.

При нагрѣваніи ацетала въ запальной трубкѣ съ уксусной кислотой до 200° получается уксусный эфиръ и альдегидъ. По всей вѣроятности первоначально образуется дигидратъ, по уравненію:



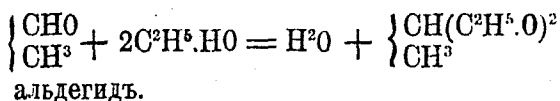
который за тѣмъ и распадается на альдегидъ и воду.

И такъ, при разложеніи ацетала получается альдегидъ. Въ свою очередь ацеталь можетъ быть полученъ изъ альдегида, и притомъ нѣсколькими путями:

1) бромистый этилиденъ, какъ мы увидимъ ниже, получается изъ альдегида;

2) при дѣйствіи воды на продуктъ реакціи цинкъ этила съ альдегидомъ;

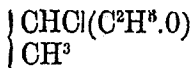
3) при нагрѣваніи спирта съ альдегидомъ, въ запальной трубкѣ при 200° выдѣляется вода и получается ацеталь:



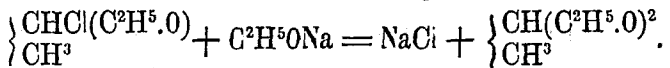
4) При пропусканіи соляной кислоты въ смѣсь спирта и альдегида или при присоединеніи хлористаго этила къ альдегиду, получается жидкость, кипящая при 95—100° состава $\text{C}^2\text{H}^5\text{ClO}$. Соединеніе это можно разсматривать какъ хлористый этилиденъ,



въ которомъ одинъ пай хлора замѣщенъ остаткомъ спирта $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}$;



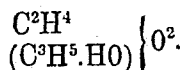
или же какъ ацеталь, въ которомъ остатокъ $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}$ замѣщенъ хлоромъ. Соединеніе это при дѣйствіи алькоолата натрія образуетъ ацеталь:



При дѣйствіи хлора на крѣпкій спиртъ получается трихлороацеталь, который можно разсматривать такъ же какъ производное выше упомянутого гидрата хлорами.

Далѣе извѣстны еще и другія производныя дигидрата $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{HO})^2$. Такъ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}.\text{O})^2 \\ \text{CH}^3 \end{array} \right\}$ — получающееся при дѣйствіи ангидрида уксусной кислоты на альдегидъ, $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}.\text{O})\text{Cl} \\ \text{CH}^3 \end{array} \right\}$ — при дѣйствіи хлористаго ацетила на альдегидъ, и наконецъ — $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2^{\text{O}} \\ \text{CH}^3 \end{array} \right\} > \text{C}^2\text{H}^4$ — при дѣйствіи гликоля на альдегидъ. Последнее соединеніе представляетъ такое производное дигидрата, въ которомъ оба пая водорода водяныхъ остатковъ замѣщены двуатомной группой C^2H^4 ¹⁾.

Къ такимъ же производнымъ относятся и такъ назыв. глицерали (Меньшуткина и Гарницкаго), полученные при нагрѣваніи глицерина съ различными альдегидами. При этомъ выдѣляется вода. Соединенія эти можно разсматривать какъ дигидраты, въ которыхъ водородъ замѣщенъ двуатомной группой: $(\text{C}^2\text{H}^5.\text{HO})$. Такъ ацетоглицераль:

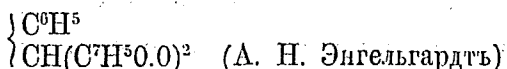


Интересно, что здѣсь, какъ и при образованіи ээировъ, реакція не идетъ до конца. Образовавшаяся вода разлагаетъ глицерали.

Объ другихъ дигидратахъ мы упомянемъ ниже; теперь же замѣтимъ только, что для дигидратовъ соответствующихъ углеводородамъ общей формулы $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$ извѣстны также производныя аналогичныя ацеталу, въ ко-

¹⁾ Это обстоятельство, что производныя дигидратовъ чрезъ замѣщеніе органическими группами гораздо болѣе постоянны нежели самыя дигидраты, по всей вѣроятности обуславливается тѣмъ, что химическая энергія соединенія $\text{HO} + \text{H}$ гораздо болѣе чѣмъ — соединенія $\text{C}^2\text{H}^5.\text{O} + \text{C}^2\text{H}^5$, $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}.\text{O} + \text{C}^2\text{H}^3\text{O}$ и т. д. Не вѣроятно, что существованіе дигидрата $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}(\text{HO})^2 \end{array} \right\}$ (равно какъ и многихъ другихъ) можетъ быть доказано въ растворѣ въ водѣ, если прослѣдить измѣненія удѣльнаго вѣса или же транспирацію различныхъ водныхъ растворовъ альдегида. Замѣтимъ, что максимумъ транспираціи растворовъ (Грэмъ) уксусной, масляной и валерьяновой кислотъ именно соответствуетъ ихъ гидратамъ (тригидратамъ).

торыхъ водородъ водяныхъ остатковъ замѣщенъ какими-либо органическими группами. Такъ напр. извѣстно соединеніе:



которое получается при дѣйствіи бензойнокислаго серебра на $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}\text{CHCl}_2$ — соединеніе называемое *хлоробензоломъ*, и которое есть одианъ изъ изомеровъ двухлоротолуола (сравни стр. 71, а также и ниже о бензойномъ альдегидѣ). Соединеніе это, представляющее кристаллическое вещество плавящееся при 50° , при дѣйствіи жѣдкаго кали разлагается на бензойнокислую соль и на бензойный альдегидъ ¹⁾.

Въ предъидущемъ мы говорили только о дигидратахъ, характеризующихся содержаніемъ группы $\text{CH}(\text{HO})^2$ и которые можно назвать *нормальными дигидратами*. Что касается до дигидратовъ содержащихъ группу $\text{C}(\text{HO})^2$ — *вторичныхъ дигидратовъ*, то изъ ихъ производныхъ преимущественно извѣстны только такія, которыя образуются чрезъ выдѣленіе частицы воды. Тоже относится и до многоатомныхъ дигидратовъ.

Объ одномъ изъ соединеній промежуточныхъ между дигидратами и спиртами уже было упомянуто выше (стр. 140, пропифидитъ).

Производныя дигидратовъ чрезъ выдѣленіе частицы воды суть *альдеиды*. Тѣ изъ нихъ, которые образуются изъ нормальныхъ дигидратовъ, можно назвать *нормальными альдеидами*; тѣ же, которые образуются изъ вторичныхъ дигидратовъ — *вторичными*. Послѣдніе весьма часто обозначаются особымъ названіемъ *кетонозъ*. Первые изъ нихъ характеризуются содержаніемъ группы CHO ($=\text{CH}(\text{HO})^2 - \text{H}_2\text{O}$), а послѣдніе группы CO [$=\text{C}(\text{HO})^2 - \text{H}_2\text{O}$]. Первые при окисленіи способны образовать кислоты; послѣдніе же не образуютъ кислотъ при окисленіи.

¹⁾ Извѣстно и уксусное производное дигидрата $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}\text{CH}(\text{HO})^2$, именно соединеніе $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}\text{CH}(\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}\text{O.O})^2$, которое получается или при дѣйствіи уксуснокислаго серебра на $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}\text{CHCl}_2$ или при нагреваніи (при 150°) масла горькихъ миндалей съ избыткомъ уксуснаго ангидрида. Это красное, кристаллическое вещество, плавящееся при $44-45^\circ$. Извѣстенъ и глицераль соотвѣтствующій дигидрату $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}(\text{HO})^2$.

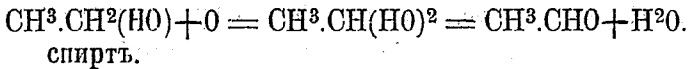
А Л Ъ Д Е Г И Д Ы.

А л ь д е г и д ы о д н о а т о м н ы е.

Альдегиды общей формулы $C^nH^{2n}O$.

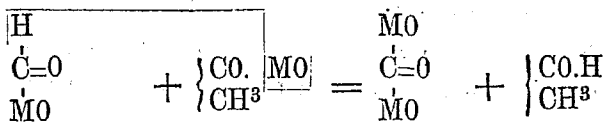
Изъ альдегидовъ этой общей формулы прежде всего мы опишемъ нормальные альдегиды и притомъ начнемъ съ обыкновеннаго или уксуснаго альдегида, такъ какъ онъ изученъ наиболѣе и такъ какъ другіе нормальные альдегиды въ своихъ отношеніяхъ представляютъ съ нимъ большую аналогію.

Обыкновенный альдегидъ получается при окисленіи спирта, причемъ вѣроятно первоначально образуется дигидратъ, который тотчасъ же и распадается на альдегидъ и воду.



О нѣкоторыхъ случаяхъ его образованія замѣчено выше при ацеталѣ. Онъ получается также при дѣйствии хлористаго цинка на глицоль (сравни стр. 127)); при нагреваніи бромистаго этилена (стр. 37) съ водою до 150—160°; при нагреваніи бромэтилена съ уксуснокислой окисью ртути; при электролизѣ и сухой перегонкѣ молочнокислыхъ солей и при окисленіи молочной кислоты, молочнаго сахара и бѣлковыхъ веществъ.

Далѣе альдегидъ получается при сухой перегонкѣ смѣси уксуснокислой и муравьинокислой извести. Реакція эта можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ:



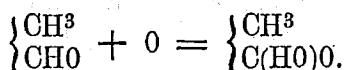
муравьинокислая уксуснокислая углекислая альдегидъ.
соль. соль. соль.

Для приготовленія альдегида лучше всего дѣйствовать окисляющими средствами на спиртъ. Для этого въ реторту, соединенную съ двугорлымъ приѣмникомъ и чрезъ посредство послѣдняго съ обратнопоставленнымъ холодильникомъ, помѣщаютъ 3 части крупнотолченнаго двухромистокислаго калия и за тѣмъ понемногу приливаютъ охлажденную до -10° (льдомъ съ солью) смѣсь 3 частей спирта съ 4 ч. сѣрной ки-

слоты и 12 ч. воды. Въ случаѣ нужды реторту также охлаждають, окружая льдомъ и солью. Температура же пріемника и холодильника, помощію горячей воды поддерживается около 50°. Свободный (верхній) конецъ холодильника соединяють съ двумя хорошо охлажденными вульфовыми склянками, изъ которыхъ въ первой находится ээиръ, а во второй ээиръ насыщенный амміакомъ. Стоитъ только вынуть реторту изъ охлаждающей смѣси, какъ реакція начинается сама собою и выдѣляются обильные пары альдегида, ацетала, уксуснаго ээира, воды и спирта. Продукты эти (за исключеніемъ альдегида) сгущаются въ пріемникѣ, или же стекають въ него изъ холодильника. Альдегидъ же проходитъ въ вульфовы склянки; большею частію онъ остается въ первой и только слѣды его переходять во вторую, гдѣ и соединяются съ амміакомъ. Къ концу операціи реторту нѣсколько подогрѣвають. Послѣ того содержимое обоихъ вульфовыхъ склянокъ смѣшиваютъ и получаютъ соединеніе альдегида съ амміакомъ—*альдегидъ-амміакъ*, который отфильтровываютъ и за тѣмъ отжимають въ бумагѣ. Послѣ того, когда хотять выдѣлить альдегидъ, его разлагають разведенной сѣрной кислотой (на 1 ч. альдегидамміака 1½ ч. сѣрной кислоты и 3 ч. воды) и перегоняють; пары альдегида пропускають чрезъ трубку, наполненную хлористымъ кальціемъ, и собирають въ хорошо охлажденномъ пріемникѣ. Такъ получаютъ около 30% спирта въ видѣ альдегида.

Альдегидъ представляетъ безцвѣтную, весьма подвижную жидкость, съ острымъ запахомъ. Кипитъ при 20°,8. Смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ съ водою, спиртомъ и ээиромъ. Совершенно чистый онъ сохраняется въ запаянныхъ трубкахъ довольно долгое время.

Альдегидъ, при дѣйстви окисляющихъ средствъ, каковы азотная и хромистая кислоты, азотнокислое серебро и т. п. весьма легко переходитъ въ уксусную кислоту:



Поэтому при нагрѣваніи съ слабымъ амміачнымъ растворомъ азотпокислаго серебра альдегидъ тотчасъ же выдѣляетъ металлическое серебро, покрывающее стѣнки сосуда въ видѣ зеркала.

Кромѣ этого отношенія къ азотпокислому серебру, для альдегида характерно его отношеніе къ ѣдкому кали. При нагрѣваніи альдегида съ воднымъ растворомъ ѣдкаго кали, жидкость окрашивается въ желтый

цѣтъ и за тѣмъ на поверхности выдѣляется смолистая масса, назыв. *альдегидной смолой*.

Выше было замѣчено, что чистый альдегидъ сохраняется весьма долго; если же онъ содержитъ слѣды кислоты, то легко переходить въ полимерныя видоизмѣненія.

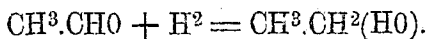
При сохраненіи альдегида, въ особенности во время зимнихъ холодовъ, выдѣляются кристаллы *метальдегида*, которые возгоняются при 120° и при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ до 200° снова превращаются въ альдегидъ. Величина частицы метальдегида неизвѣстна.

Кромѣ метальдегида при этомъ получаютъ еще игольчатые кристаллы, плавящіеся при $+2^{\circ}$ въ жидкость кипящую при 94° . Ёдкое кали не дѣйствуетъ на нее, и съ амміакомъ она не соединяется. Это *эмальдегидъ*.

Если къ водному раствору альдегида прибавить каплю сѣрной кислоты и за тѣмъ охладить его до 0° , то вмѣстѣ съ метальдегидомъ получается ароматическая жидкость, малорастворимая въ водѣ, затвердѣвающая при $+12^{\circ}$ и кипящая при 125° . Это *паральдегидъ*. Частица, какъ эмальдегида такъ и паральдегида, втрое болѣе частицы альдегида — $C^6H^{12}O^3$.

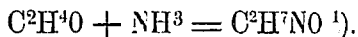
Наконецъ четвертый полимеръ альдегида, *акральдегидъ*, получается при дѣйствіи хлористаго цинка на альдегидъ¹⁾, а такъ же при дѣйствіи щавелевокислаго серебра на бромистый этилиденъ (сравни ниже муравьиный альдегидъ). Акральдегидъ представляетъ жидкость, кипящую при 110° , вѣсъ частицы которой, выведенный изъ плотности пара, выражается формулой $C^4H^8O^2$.

Альдегидъ, какъ соединеніе происшедшее изъ дигидрата чрезъ выдѣленіе частицы воды, въ весьма многихъ случаяхъ выказываетъ способность къ присоединенію двухъ эквивалентовъ водорода ($H^2O = H' + (HO)'; 2H'$). Нѣкоторые изъ этихъ случаевъ присоединенія уже приведены выше. Такъ напр. при дѣйствіи водорода въ моментъ его выдѣленія (амальгамы натрія и воды), альдегидъ превращается въ спиртъ:



¹⁾ При этомъ, по Бауеру, кромѣ того, образуются еще различные продукты, которые можно разсматривать какъ продукты конденсаціи альдегида съ выдѣленіемъ элементовъ воды.

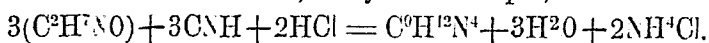
Альдегидъ прямо соединяется также съ амміакомъ, причемъ и получается вышеупомянутый кристаллическій *альдегидъ-амміакъ*



При сохраненіи альдегидъ-амміакъ бурбеть и превращается въ аморфную, полупрозрачную массу, которая однако при нагрѣваніи съ сѣрной кислотой даетъ обыкновенный альдегидъ. Альдегидъ-амміакъ изомеренъ съ сложнымъ амміакомъ, получающимся при соединеніи окиси этилена съ амміакомъ (см. стр. 129). Альдегидъ - амміакъ прямо соединяется съ ангидридомъ сѣрпистой кислоты, образуя кристаллическое соединеніе, изомерное съ тауриномъ (см. стр. 102).

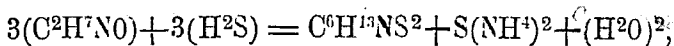
При одновременномъ дѣйствіи соляной и синильной кислоты на альдегидъ-амміакъ получается *аланинъ* (одно изъ производныхъ молочной кислоты).

Кромѣ того изъ альдегидъ-амміака можетъ быть полученъ цѣлый рядъ сложныхъ соединеній, которыя проще всего разсматривать (Baeyer) какъ производные неизвѣстнаго $[(\text{CH}^3.\text{CH}'')^3\text{N}^2 = (\text{C}^2\text{H}^4)^3\text{N}^2$ (сравни гидробензамидъ, ниже при бензойномъ альдегидѣ) соединенія, которое должно быть изомерно съ триэтилендіаминомъ (см. стр. 38). Такъ, оставивъ стоять смѣсь альдегидъ-амміака и синильной кислоты съ небольшимъ количествомъ соляной кислоты, получаютъ *гидроцианальдинъ* $\text{C}^5\text{H}^{12}\text{N}^4$:

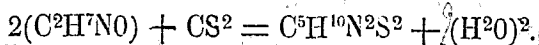


альдегидъ-амміакъ.

При дѣйствіи сѣрнистаго водорода на альдегидъ-амміакъ получается *тіальдинъ*: $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{NS}^2$:

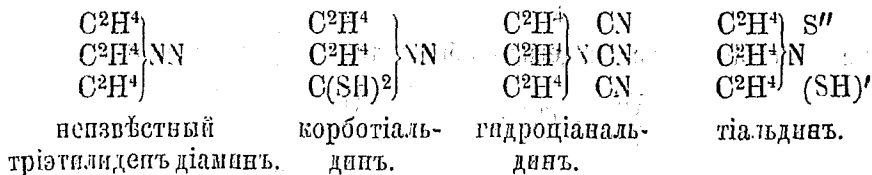


а при дѣйствіи сѣрнистаго углерода *карботіальдинъ* $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{N}^2\text{S}^2$:



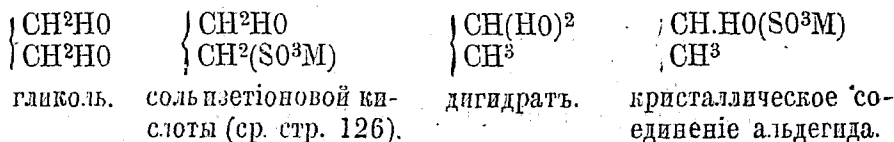
Гидроцианальдинъ можно разсматривать какъ производное $(\text{C}^2\text{H}^4)^3\text{N}^2$ чрезъ замѣщеніе $\text{N} - 3(\text{NC})'$; тіальдинъ — какъ производное чрезъ замѣщеніе $\text{N} - \text{S}''$ и $(\text{SH})'$, а карботіальдинъ — чрезъ замѣщеніе группы C^2H^4 группой $\text{C}(\text{SH})^2$. Именно:

¹⁾ Строеніе альдегидъ-амміака можетъ быть выражено или $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}(\text{HO})(\text{NH}^2) \\ \text{CH}^3 \end{array} \right.$ или $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}(\text{H}^4.\text{N})\text{O} \\ \text{CH}^3 \end{array} \right.$. Еслибы строеніе его выражалось первой формулой, то это былъ-бы дигидратъ водородистаго этила, въ которомъ одна группа HO замѣщена группой NH².



Способность альдегида присоединять къ себѣ различныя группы вы-
казывается такъ же и при дѣйствіи на него кислотъ сѣрнистокислыхъ
щелочей. При этомъ къ одной частицѣ альдегида присоединяется одна
частица кислой сѣрнистокислой щелочи и образуется кристаллическое
соединеніе $\text{C}^2\text{H}^5\text{NaSO}^4$. Образованіе кристаллическаго соединенія съ
кислыми сѣрнистокислыми щелочами вообще характерно для альдеги-
довъ. И этимъ весьма часто пользуются при очищеніи альдегидовъ.
Дѣйствительно, стоятъ взболтать альдегидъ съ концентрированнымъ
растворомъ кислой сѣрнистокислой щелочи, чтобы получить кристалличе-
ское соединеніе, изъ котораго не трудно получить альдегидъ или при
дѣйствіи щелочи или кислоты.

Соединеніе $\text{C}^2\text{H}^5\text{NaSO}^4$ по всей вѣроятности относится къ дигид-
рату $\text{CH}^3\text{CH}(\text{HO})^2$ такъ же, какъ изетионовокислыя соли относятся къ
гликолю.



При дѣйствіи пятибромистаго или пятихлористаго фосфора на альде-
гидъ, кислородъ послѣдняго обмѣнивается на эквивалентное количество
брома или хлора; причемъ и образуется бромистый или хлористый аль-
дегиденъ



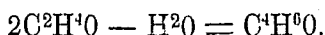
изомерныя съ бромистымъ и хлористымъ этиленомъ:



Бромистый альдегиденъ подъ вліяніемъ высокой температуры и высо-
каго давленія переходитъ въ бромистый этиленъ. Это, равно какъ и
вышеуказанные случаи образованія альдегида изъ гликолевыхъ соеди-
неній, представляютъ интересныя примѣры перегруппировки и показы-
ваютъ какъ слѣдуетъ быть осторожнымъ при заключеніи о строеніи
различныхъ соединеній (сравни также стр. 127).

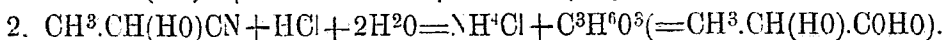
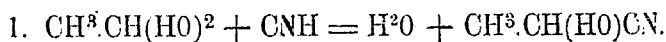
Хлорацетенъ представляетъ жидкость, кипящую при 45° и затвердѣвающую ниже 0° ; съ водой онъ разлагается на альдегидъ и соляную кислоту. Хлорацетенъ изомеренъ съ хлорэтиленомъ.

При нагреваніи альдегида при 100° съ концентрированными растворами нѣкоторыхъ среднихъ солей, напр. муравьинокислаго или уксуснокислаго натра, изъ двухъ частицъ альдегида выдѣляется одна частица воды и получается жидкость состава C^4H^6O :

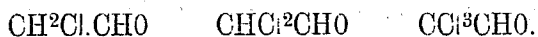


Жидкость эта подобно самому альдегиду возстановляетъ серебряныя соли.

Наконецъ замѣтимъ еще, что при дѣйствіи соляной кислоты на смѣсь альдегида и снпильной кислоты получается молочная кислота. При этомъ первоначально по всей вѣроятности образуется соединеніе $CN^3.C(HO)HCN^1$), которое за тѣмъ при дѣйствіи соляной кислоты и распадается на молочную кислоту и нашатырь:



Выше было уже замѣчено, что при дѣйствіи хлора на альдегидъ получается хлористый ацетиль. При дальнѣйшемъ дѣйствіи получаютъ уже продукты замѣщенія хлористаго ацетила. Поэтому при дѣйствіи хлора на альдегидъ не получаютъ продукты замѣщенія собственно самого альдегида, а именно:



Соединенія эти однако извѣстны, хотя и не получаютъ непосредственно изъ альдегида. Первое получается при дѣйствіи хлорноватистой

¹⁾ Слѣдовательно, въ этомъ, какъ и во многихъ другихъ случаяхъ, реакція альдегида понятна, если предположить въ растворѣ существованіе нестойкаго гидрата ($C^2H^4O + H^2O$), или если предположить въ альдегидѣ способность присоединять къ себѣ два эквивалента водорода. Соединеніе $CN^3.CN(HO)CN$ получается при непосредственномъ присоединеніи снпильной кислоты къ альдегиду и представляетъ жидкость, которую щелочи разлагаютъ на ціанистый металлъ и альдегидную смолу; соляная же кислота разлагаетъ съ образованіемъ молочной кислоты,

кислоты на хлороэтиленъ $C^2H^3Cl + ClHO = C^2H^3ClO + HCl$. Хлоральдегидъ представляет маслянистую жидкость, при окисленіи превращается въ хлоруксусную кислоту.

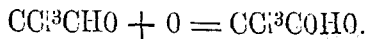
Второе получается при разложеніи сѣрной кислотой двухлороацетали. Это болѣе тяжелая чѣмъ вода жидкость, кипитъ при $88-90^\circ$, растворяется въ водѣ, спиртѣ, въ эфирѣ. Известно видоизмѣненіе ея, соотвѣтствующее нерастворимому хлоралу.

Послѣднее есть хлораль, объ которомъ уже упомянуто выше (стр. 174) и который получается при дѣйствіи сѣрной кислоты на гидратъ хлорала.

Для приготовленія хлорала пропускаютъ тщательно высушенный хлоръ въ абсолютный спиртъ, находящійся въ ретортѣ, которую сначала операціи охлаждають и за тѣмъ при концѣ операціи слегка подогреваютъ. Операція эта длится очень долго. При этомъ отдѣляется большое количество соляной кислоты, жидкость сначала дѣлится на два слоя и за тѣмъ снова дѣлается однообразной. По прошествіи нѣкотораго времени все затвердѣваетъ въ кристаллическую массу гидрата хлорала. Его смѣшиваютъ съ избыткомъ сѣрной кислоты и перегоняють.

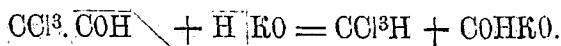
Хлораль представляет безцвѣтную, легкоподвижную, съ ѣдкимъ запахомъ жидкость, кипящую при 99° . Тяжелѣе воды. Хлораль смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ съ водою и спиртомъ.

По своимъ реакціямъ онъ представляет сходство съ альдегидомъ. Такъ при дѣйствіи азотной кислоты онъ окисляется и превращается въ трихлоруксусную кислоту ¹⁾.



Хлораль даетъ кристаллическое соединеніе съ кислотами, сѣрнистыми кислотами щелочами; подобно альдегиду возстановляетъ амміачный растворъ азотнокислаго серебра.

Ѣдкіе щелочи разлагають хлораль, причемъ получается хлороформъ и соль муравьиной кислоты:



При долгомъ сохраненіи хлораль превращается въ бѣлое нерастворимое въ водѣ вещество — *нерастворимый хлораль*. Это превращеніе хлорала происходитъ скорѣе, если хлораль оставить нѣкоторое время

¹⁾ При этомъ получается такъ же и *хлортикринъ* (стр. 17), вслѣдствіе уже разложенія хлорала.

стоять съ крѣпкой сѣрной кислотой. При нагреваніи до 180°—200° нерастворимый хлораль снова переходитъ въ обыкновенный хлораль¹⁾. Поэтому иногда при приготовленіи хлорала, нечистый хлораль превращаютъ въ нерастворимый хлораль, промываютъ, высушиваютъ и затѣмъ перегоняютъ.

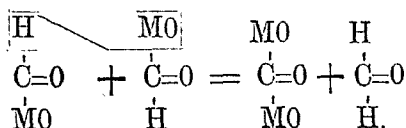
Какъ уже выше замѣчено, другіе нормальные альдегиды CⁿH²ⁿO представляютъ большую аналогію съ только-что описаннымъ искуснымъ или обыкновеннымъ альдегидомъ; поэтому мы и ограничимся только нѣсколькими краткими замѣчаніями объ нихъ.

Альдегидъ съ однимъ атомъ углерода или муравьиный альдегидъ полученъ лишь въ самое послѣднее время, именно при пропусканіи струи воздуха съ парами древеснаго спирта на раскаленную платиновую спираль²⁾. Получается жидкость, которую можно разсматривать какъ растворъ муравьиного альдегида въ древесномъ спиртѣ. Растворъ этотъ восстанавливаетъ амміачный растворъ азотнокислаго серебра, при дѣйствіи фѣдкаго кали бурѣетъ и выдѣляетъ маслянистыя капли, напоминающія запахъ альдегидной смолы. При пропусканіи сѣрнистаго водорода получается кристаллическое вещество, плавящееся при 218°, эмпирическій составъ котораго CⁿH²ⁿS. Метиловый альдегидъ получается такъ же съ выдѣленіемъ окиси углерода и воды изъ глицоловой кислоты.

Нужно замѣтить, что перастворимое въ водѣ и спиртѣ твердое вещество, диоксиметилепъ, частица котораго прежде принималась вдвое больше частицы муравьиного альдегида (сравни стр. 131), какъ оказы-

1) Нерастворимый хлораль по всей вѣроятности представляетъ одинъ изъ полимеровъ хлорала (сравни выше полимеры альдегида).

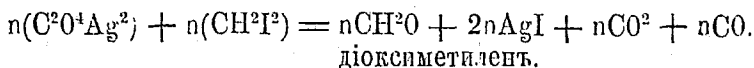
2) Образование метилового альдегида можетъ быть показано такъ же, если подвергать сухой перегонкѣ муравьинокислую известь и продукты собрать въ водный растворъ азотнокислаго серебра, къ которому прибавлено нѣсколько амміака. Если затѣмъ къ серебряному раствору прибавить нѣсколько воды и слегка нагрѣть, то серебро и отлагается въ видѣ зеркальнаго слоя. Въ этомъ случаѣ образование альдегида можетъ быть выражено уравненіемъ:



вается, въ газообразномъ состояннн выражается формулой CH^2O , какъ и муравьиный альдегидъ.

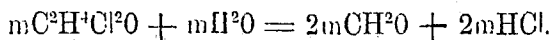
Какова же частица твердаго метиловаго альдегида (діоксиметилена), то можно полагать, что она втрое болѣе частицы газообразнаго альдегида; мы будемъ однако означать ее чрезъ $n\text{CH}^2\text{O}$.

Діоксиметилень получается при дѣйствиі щавелевокислаго серебра на іодистый метилень CH^2I^2 :

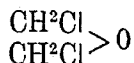


Въ этомъ случаѣ можно принять, что первоначально образуется щавелевое производное дигидрата $\text{CH}^2(\text{HO})^2$, которое за тѣмъ и распадается.

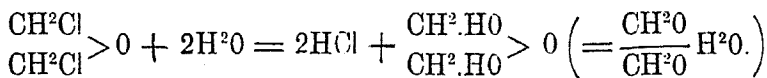
Діоксиметилень получается также и при кипяченн сь водою продукта замѣщенія хлоромъ простаго эфира древеснаго спирта, именно $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2\text{O}$:



Такъ какъ строеніе $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2\text{O}$ мы можемъ выразить формулой



то и понятно, что изъ него образуется одинъ изъ полимеровъ метиловаго альдегида



Быть можетъ, какъ производное твердаго метиловаго альдегида (діоксиметилена) можно разсматривать кристаллическое вещество состава CH^2S , получающееся или при дѣйствиі водорода на сѣрнистый углеродъ или при дѣйствиі сѣрнистаго натрія на іодистый метилень. Вещество это даетъ характерныя соединенія сь азотнокислымъ серебромъ и сь четырехлористой платиною, составъ которыхъ указываетъ, что частица сѣрнистаго соединенія вѣроятно выражается формулой $\text{C}^2\text{H}^6\text{S}^2$.

Твердый метиловый альдегидъ при дѣйствиі амміака образуетъ такъ назыв. гексаметленаминъ $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{N}^4$, кристаллическое вещество, растворимое въ водѣ, мало въ спиртѣ, нерастворимое въ эфирѣ и соединяющееся сь HCl и сь PHO^4 .

(Строеніе аналогичное діоксиметилену по всей вѣроятности имѣеть

акральдегидъ (сравни выше). Поэтому и не безынтересно было бы прослѣдить не получится-ли и онъ изъ соединенія $\begin{matrix} \text{CH}^3\text{CHCl} \\ \text{CH}^3\text{CHCl} \end{matrix} >$, какъ діоксиметиленъ получается изъ соединенія $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{Cl} \\ \text{CH}^2\text{Cl} \end{matrix} > 0$.

Другіе нормальные альдегиды $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}$ такъ же получаютъ или при окисленіи соответствующихъ спиртовъ или при восстановленіи кислотъ. Средствомъ для произведенія послѣдней реакціи является перегонка солей кислотъ съ муравьинокислой солью. Кромѣ того альдегиды съ C^3 , C^4 и C^5 вмѣстѣ съ обыкновеннымъ альдегидомъ получены при окисленіи бѣловыхъ веществъ смѣсью перекиси марганца или двухромистокислаго калия и сѣрной кислоты (кромѣ этихъ альдегидовъ при этомъ образуется еще альдегидъ $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}$). Нѣкоторые изъ альдегидовъ этого ряда могутъ быть получены при дѣйствіи амальгамы натрія на ангидриды или при дѣйствіи амальгамы натрія и щавелевой кислоты на хлорангидриды кислотъ ряда $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2$.

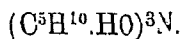
Общая реакція полученія альдегидовъ заключающаяся въ перегонкѣ соли кислоты съ муравьинокислой солью; въ высшихъ гомологахъ не идетъ совершенно гладко, и кромѣ того альдегида, который слѣдовало-бы получить, получаютъ и альдегиды съ меньшимъ содержаніемъ углерода, такъ же какъ и вторичные альдегиды (кетоны).

Изъ альдегидовъ съ большимъ содержаніемъ углерода, которые всѣ съ обыкновеннымъ альдегидомъ раздѣляютъ способность легко окисляться переходя въ кислоты, соединяться съ амміакомъ и съ кислыми сѣрнистокислыми щелочами, наиболѣе изслѣдованъ альдегидъ съ C^5 , такъ назыв. *валерьяновый альдегидъ* $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}$.

Альдегидъ этотъ удобнѣе всего готовится при окисленіи амилового спирта. Для этого въ тубулатной ретортѣ, соединенной съ форштосомъ и хорошо охлажденнымъ приѣмникомъ, помѣщаютъ растворъ 12 частей двухромистокислаго калия и за тѣмъ мало по малу прибавляютъ смѣсь 11 частей амилового спирта съ 16 ч. сѣрной кислоты и 16 ч. воды. Масса сильно нагревается и альдегидъ переходитъ въ приѣмникъ. При концѣ операціи реторту нѣсколько подогрѣваютъ. Въ приѣмникѣ получаютъ два слоя, и маслянистый слой взбалтываютъ съ концентрированнымъ растворомъ кислаго сѣрнистокислаго натрія.

По прошествіи 24 часовъ образовавшіеся кристаллы прожимають въ бумагѣ и разлагають, перегоняя съ растворомъ ѣдкаго натра.

Валерьяновый альдегидъ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 98° , запахъ которой напоминаетъ запахъ яблокъ. Онъ соединяется съ амміакомъ. Валерьяновый альдегидъ-амміакъ представляетъ характеръ слабого основанія. При нагреваніи валерьяноваго альдегида съ амміакомъ до 130° получается соединеніе $C^{15}H^{23}NO^3$, строеніе котораго быть можетъ аналогично строенію соединенія 3 ч. окиси этилена съ 1 ч. амміака, а именно:



Въ валерьяновомъ альдегидѣ, подобно тому какъ и въ обыкновенномъ, металлическій натрій растворяется съ выдѣленіемъ водорода. Продукты получающіеся при этомъ изъ обыкновеннаго альдегида еще мало изслѣдованы. Что же касается до продукта получаемаго изъ валерьяноваго альдегида, то съ достовѣрностью можно сказать только, что при этомъ не происходитъ простаго замѣщенія водорода натріемъ, но реакція болѣе сложная. Продуктъ реакціи разлагается водою, причемъ получаютъ, ѣдкій натръ, валерьяновокислый натрій, амиловый спиртъ и два новыхъ тѣла $C^{10}H^{22}O$ и $C^{10}H^{18}O$. Послѣднее такъ же получается при дѣйствіи цяпкъ-этила на валерьяновый альдегидъ.

Валерьяновый альдегидъ патристой известью разлагается на амиловый спиртъ и валерьяновую кислоту. При этомъ образуется такъ же и соединеніе $C^{10}H^{18}O$.

Упомянемъ еще объ эйпантовомъ альдегидѣ $C^7H^{14}O$. Онъ получается при перегонкѣ кастороваго масла и представляетъ въ особенности тотъ интересъ, что прямо соединяется съ сѣрнистой кислотой, образуя *эйпантоль-сѣрнистую* кислоту — $C^7H^{14}OSO^2$. Эта же кислота можетъ быть также получена и при разложеніи соединеній альдегида съ кислыми сѣрнистокислыми щелочами ¹⁾.

Наконецъ, наиболѣе богатый углеродомъ альдегидъ этого ряда, пальмитиновый альдегидъ $C^{16}H^{32}O$, который какъ кажется получается при дѣйствіи двухромистокислаго калия и разведенной сѣрной кислоты на этиль. Онъ представляетъ кристаллическое вещество, плавящееся при 52° , растворяющееся въ спиртѣ и эфирѣ. Съ амміакомъ онъ не соединяется.

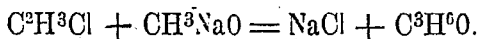
¹⁾ Быть можетъ, что составъ кислоты этой (которая сама не анализирована) $C^7H^{14}(HO)(SO^3H)$, слѣдовательно $C^7H^{14}OSO^2 + H^2O$. (Сравни что сказано выше при альдегидѣ).

Перейдемъ теперь къ вторичнымъ альдегидамъ или кетонамъ общей формулы $C^nH^{2n}O^2$. При этомъ мы точно такъ же прежде всего познакомимся съ наилучше извѣстнымъ вторичнымъ альдегидомъ, именно съ альдегидомъ C^3H^6O , называемымъ *ацетономъ*.

Ацетонъ получается при окисленіи соответствующаго ему спирта, именно изопропилового спирта. Далѣе, онъ получается при дѣйствіи уксуснокислой окиси ртути на хлоро-и бромпропиленъ, а также и при разбавленіи водой продукта дѣйствія сѣрной кислоты на хлоропропиленъ.

Кромѣ того ацетонъ получается при сухой перегонкѣ различныхъ веществъ, такъ напр. дерева, лимонной кислоты, сахара смѣшаннаго съ известью и т. п.

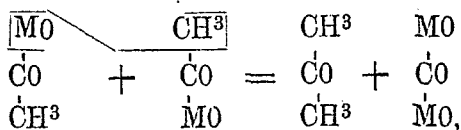
Извѣстно и нѣсколько случаевъ синтетическаго полученія ацетона. Такъ напр. онъ получается при дѣйствіи хлористаго ацетена на метилатъ натрія:



Также онъ получается при сухой перегонкѣ уксуснокислыхъ солей. Чтобы сдѣлать понятнымъ послѣдній способъ образованія ацетона, который представляетъ одинъ изъ общихъ способовъ полученія вторичныхъ альдегидовъ (кетонв), и которымъ обыкновенно пользуются при приготовленіи ацетона, замѣтимъ, что строеніе ацетона можетъ быть выражено формулой:

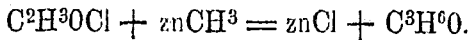


Реакція его образованія при сухой перегонкѣ уксуснокислыхъ солей можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ:



которое показываетъ, что реакція эта до нѣкоторой степени аналогична реакціи образованія альдегида изъ муравьинокислой и уксуснокислой соли.

Изъ уксусной кислоты ацетонъ можетъ быть полученъ еще и другимъ путемъ, именно чрезъ посредство хлорангидрида ея—хлористаго ацетила. Дѣйствительно, послѣдній съ цинкъ-метиломъ разлагается на хлористый цинкъ и на ацетонъ.



Припомнимъ, что при извѣстныхъ условіяхъ при дѣйствіи цинкъ-метила на хлористый ацетилъ образуется особенное соединеніе, которое при разложеніи водою даетъ третичный бутиловый спиртъ (см. стр. 107).

Ацетонъ готовятъ или изъ продуктовъ сухой перегонки дерева, или же перегоняютъ сухую углекислую известь, и дѣйствовать собираютъ въ хорошо охлажденномъ приемникѣ.

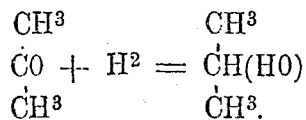
Ацетонъ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 56° . Онъ легче воды. Съ водою, спиртомъ и эфиромъ смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ.

Ацетонъ, какъ кажется, подобно альдегиду, способенъ переходить въ полимеры. Послѣ продолжительнаго нагреванія ацетона, насыщеннаго NH^3 , выдѣляются большіе прозрачныя кристаллы, имѣющіе такой же составъ какъ и ацетонъ. Они растворяются въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ.

При пропусканія паровъ ацетона чрезъ накаленную трубку съ натристой известью, онъ разлагается, и получается смѣсь углекислой и муравьинокислой извести.

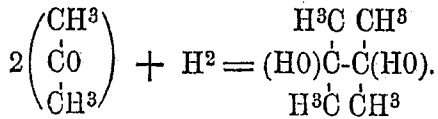
Ацетонъ распадается также и при дѣйствіи окисляющихъ средствъ, что и понятно, такъ какъ онъ подобно другимъ вторичнымъ альдегидамъ не можетъ давать при окисленіи кислоты. Этимъ вторичные альдегиды, какъ уже сказано, существенно и отличаются отъ нормальныхъ альдегидовъ. Такъ, смѣсь двухромистокислаго калия и сѣрной кислоты превращаетъ ацетонъ въ углекислую и угольную кислоты. При дѣйствіи кипящей азотной кислоты получается щавелевая кислота.

При дѣйствіи водорода въ моментъ отдѣленія, ацетонъ фиксируетъ два атома его и превращается въ изопропиловый спиртъ:



При этомъ, слѣдовательно, ацетонъ относится совершенно аналогично альдегиду.

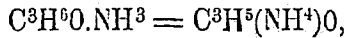
Кромѣ изопропиловаго спирта при этомъ получается еще кристаллическое вещество, называемое *пиннакономъ* $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^2 + \text{aq}$. Реакція его образованія можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ:



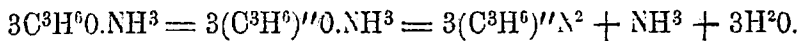
Пирикопъ, какъ видно изъ его формулы, есть двуатомный спиртъ, изомерный съ гексисленовымъ гликолемъ (см. стр. 131). Онъ образуется такъ же и при дѣйстви металлическаго натрiя на ацетонъ.

Ацетонъ прямо фиксируетъ такъ же два атома брома.

Если эфирный растворъ ацетона насытитъ аммиакомъ и выпарить, то въ остаткѣ получается сиропообразная жидкость, запахъ которой напоминаетъ альдегидъ-аммиакъ. Эта сиропообразная жидкость, которая по всей вѣроятности есть соединенiе ацетона съ аммиакомъ,



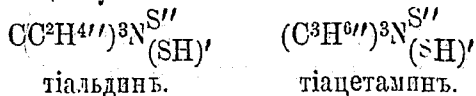
растворима, въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ и восстанавливаетъ серебряные растворы. Этотъ ацетонъ-аммиакъ при сбереженiи или при нагреванiи въ запаянной трубкѣ до 100°, разлагается; при этомъ выдѣляется аммиакъ и образуется особенное основанiе $\text{C}^3\text{H}^{16}\text{N}^2$, *ацетаминъ*:



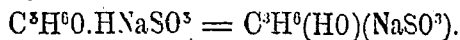
Ацетаминъ въ ряду производныхъ ацетона соотвѣтствуетъ неизвѣстному соединенiю $(\text{C}^3\text{H}^4)^3\text{N}^2$ въ ряду альдегида обыкновеннаго, соединенiю, къ которому, какъ выше замѣчено, относится въ весьма простомъ отношенiи *тиальдинъ*, *карботиальдинъ* и т. п.

Ацетаминъ представляетъ безцвѣтную маслянистую жидкость, растворимую въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Съ кислотами онъ образуетъ соли.

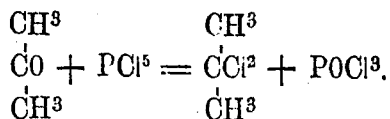
При одновременномъ дѣйстви сѣрнистаго водорода и аммиака на ацетонъ, между другими продуктами получается кристаллическое основанiе $\text{C}^3\text{H}^{10}\text{NS}$ *тиацетаминъ*, которое въ ряду производныхъ альдегида соотвѣтствуетъ тиальдину



Ацетонъ подобно альдегиду соединяется такъ же съ кислотами, сѣрнистокислыми щелочами; такъ напр. съ кислотымъ сѣрнистокислымъ натрiемъ онъ образуетъ соединенiе



При дѣйстви пятихлористаго фосфора ацетонъ обмѣниваетъ свой кислородъ на эквивалентное количество хлора и даетъ $\text{C}^3\text{H}^6\text{Cl}^2$:



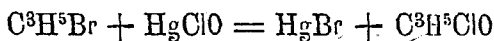
Соединение $\text{C}^3\text{H}^6\text{Cl}^2$ представляет одинъ изъ изомеровъ двухлоропропилена. Оно кипитъ при 70° . Извѣстно и соответствующее бромистое соединение $\text{C}^3\text{H}^6\text{Br}^2$. При нагреваніи съ бензойнокислымъ серебромъ оно даетъ кристаллическое соединение $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^2$ тождественное съ тѣмъ, которое получается изъ $\text{C}^3\text{H}^5\text{Br}^2$.

Вмѣстѣ съ соединеніемъ $\text{C}^3\text{H}^6\text{Cl}^2$ получается однако и другое, состава $\text{C}^3\text{H}^5\text{Cl}$. Последнее соединеніе образуется также и изъ соединенія $\text{C}^3\text{H}^6\text{Cl}^2$, при выдѣленіи изъ него частицы соляной кислоты подъ вліяніемъ спиртоваго раствора фл \blacksquare го калн.

Соединеніе $\text{C}^3\text{H}^5\text{Cl}$, кипящее при 30° , какъ уже было упомянуто, при выдѣленіи частицы соляной кислоты превращается въ алиленъ ¹⁾ (сравни стр. 48). Въ ряду производныхъ альдегида оно соответствуетъ *хлорацетону*.

При дѣйствіи хлора на ацетонъ получаются продукты замѣщенія его. Такъ получается *двухлороацетонъ* $\text{C}^3\text{H}^4\text{Cl}^2\text{O}$, представляющій безцвѣтную жидкость, тяжелѣе воды, кипящую при $121,5^\circ$, нерастворимую въ водѣ. Двухлороацетонъ обладаетъ ѣдкимъ запахомъ, раздражаетъ глаза, на кожѣ производитъ воспаленіе и глубокую рану.

Хлорацетонъ, представляющій жидкость кипящую при $118-120^\circ$, получается при дѣйствіи окиси ртути и хлорноватистой кислоты на бромпропиленъ:



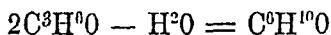
Извѣстенъ также и цѣлый рядъ продуктовъ замѣщенія водорода ацетона бромомъ.

Быть можетъ существуетъ и нитропродуктъ замѣщенія. По крайней мѣрѣ, если въ охлажденную азотную кислоту прибавлять по каплямъ ацетонъ, то происходитъ сильная реакція, и за тѣмъ по прибавленіи воды выдѣляется желтая, легко разлагающаяся, маслянистая жидкость, взрывающаяся при нагреваніи ²⁾.

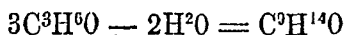
¹⁾ Замѣтимъ, что по составу своему алиленъ = $\text{C}^3\text{H}^6\text{O} - \text{H}^2\text{O}$.

²⁾ При восстановленіи продукта дѣйствія азотной кислоты получается бурое вещество, которое съ водой образуетъ красный растворъ.

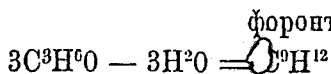
Мы видѣли выше (стр. 185), что альдегидъ при извѣстныхъ условіяхъ способенъ изъ двухъ частицъ выдѣлять одну частицу воды и образовать соединеніе C^4H^6O . Эта способность образовать болѣе сложныя соединенія съ выдѣленіемъ воды является въ высшей степени развитой въ ацетонѣ. Поэтому, при дѣйствіи различныхъ обезвоживающихъ веществъ, изъ него получается цѣлый рядъ въ высшей степени интересныхъ продуктовъ. Образование этихъ соединеній можетъ быть выражено слѣдующими уравненіями:



окись мезитила.



форонъ.



мезитилень.



ксилитолъ.

Мезитилень образуется при перегонкѣ ацетона съ сѣрной кислотой. Объ немъ мы уже говорили выше. Окись мезитила и форонъ ¹⁾ получаются при дѣйствіи извести на ацетонъ. Эти же два соединенія получаются и при дѣйствіи соляной кислоты на ацетонъ. Дѣйствительно, если ацетонъ насыщенный соляной кислотой оставить простоять недѣлю или двѣ, то по прибавленіи воды выдѣляется тяжелая буроватая маслянистая жидкость, которая по преимуществу состоитъ изъ хлористоводороднаго соединенія окиси мезитила и такого же соединенія форона. Эту маслянистую жидкость разлагаютъ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали, и тогда по прибавленіи воды уже выдѣляется легкая маслянистая жидкость, которую и подвергаютъ перегонкѣ. Дистилатъ переходящій до 140° содержитъ преимущественно окись мезитила; тотъ же, что переходитъ выше, до 205° , главнымъ образомъ содержитъ форонъ.

Окись мезитила представляетъ безцвѣтную, пахучую жидкость, кипящую при 130° , легче воды.

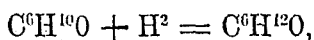
При дѣйствіи пятихлористаго фосфора на окись мезитила, кислотъ замѣняется хлоромъ, и образуется соединеніе $C^6H^{10}Cl^2$, которое

¹⁾ Форонъ получается также и при перегонкѣ камфарнокислой извести, и при дѣйствіи цинкъ-этила на ацетонъ.

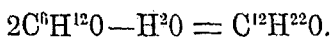
при дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго кали выдѣляетъ частицу соляной кислоты и превращается въ C^6H^9Cl .

При дѣйствіи амальгамы натрія на окись мезитила образуется маслянистая жидкость, съ камфорнымъ запахомъ, которая не перегоняется безъ разложенія, но выдѣляя воду превращается въ безцвѣтную жидкость съ сильнымъ камфорнымъ запахомъ, кипящую при 206° и назыв. *мезитовымъ эфиромъ*, составъ которой $C^{12}H^{22}O$.

Байеръ, которому мы обязаны изученіемъ окиси мезитила, полагаетъ, что при дѣйствіи амальгамы натрія на окись мезитила образуется соединеніе $C^6H^{12}O$, *мезитовый спиртъ*



который за тѣмъ разлагается, изъ двухъ частицъ его выдѣляется частица воды и получается мезитовый эфиръ.

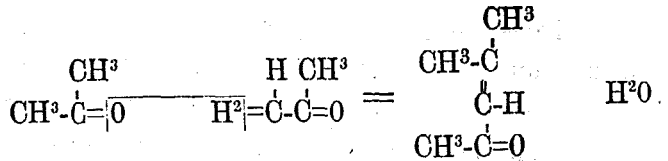


При дѣйствіи хлористаго цинка на окись мезитила получаютъ различные углеродистые водороды; изъ нихъ объ одномъ, именно который переходитъ при $170-180^\circ$, и который какъ кажется имѣетъ составъ $C^{12}H^{20}$, мы уже упомянули (стр. 59).

Форонъ кристаллизуется въ видѣ большихъ, толстыхъ призмъ, плавящихся при 28° . Запахомъ своимъ онъ напоминаетъ гераній.

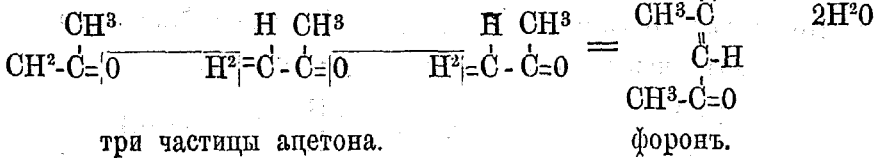
По своимъ реакціямъ онъ представляетъ большую аналогію съ ацетономъ. Байеръ изъ него не могъ получить кумола при дѣйствіи хлористаго цинка (сравни стр. 71).

Если мы обратимъ вниманіе на то, что разсмотрѣнные нами продукты конденсаціи ацетона, содержащіе кислородъ, при дѣйствіи пятихлористаго фосфора даютъ продукты съ тѣмъ же содержаніемъ углерода, то изъ этого мы необходимо должны вывести такое заключеніе, что причиною усложненія этихъ соединеній является углеродъ; дѣйствительно, мы должны приять, что въ этихъ соединеніяхъ остатки нѣсколькихъ частицъ ацетона удерживаются углеродомъ; если мы теперь, вмѣстѣ съ Кекуле, примемъ, что вода выдѣляющаяся при образованіи этихъ соединеній постоянно происходитъ на счетъ кислорода одной частицы и двухъ аевъ водорода другой, то строеніе выше упомянутыхъ соединеній быть можетъ выразитъя слѣдующими формулами:



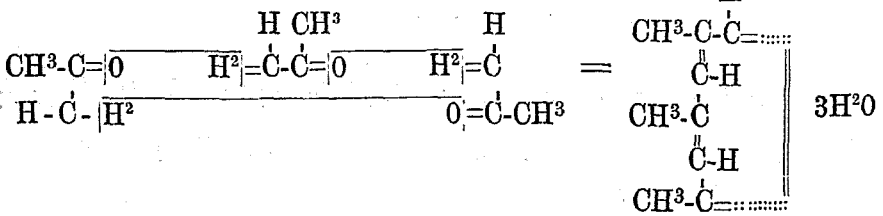
двѣ частицы ацетона.

окись мезитила.



три частицы ацетона.

форонъ.



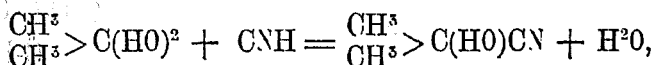
три частицы ацетона.

мезитилень.

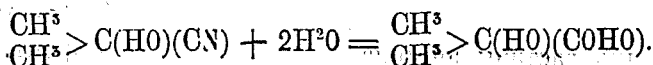
Формулы эти приведены мною не только потому, что онѣ весьма наглядно выказываютъ способъ происхожденія продуктовъ конденсаціи ацетона, но также и потому, что онѣ позволяютъ прослѣдить переходъ отъ того способа соединенія паевъ угля, который характеризуетъ соединенія такъ-называемаго жирнаго ряда, къ тому способу соединенія паевъ угля, который характеризуетъ ароматическія соединенія. Представителемъ первыхъ здѣсь является ацетонъ, а представителемъ послѣднихъ мезитилень. Вышеприведенныя формулы также позволяютъ намъ объяснить себѣ тотъ фактъ, что окись мезитила и форонъ представляютъ большую аналогію съ самимъ ацетономъ. Въ дѣйствительности они и суть не что иное, какъ вторичныя альдегиды (кетоны). Какъ въ томъ такъ и въ другомъ изъ нихъ находится группа CO, характеризующая вторичныя альдегиды ¹⁾).

¹⁾ Быть можетъ, что и альдегидъ способенъ подобно ацетону образовать продукты конденсаціи. Нельзя не согласиться съ Байеромъ, что соединеніе C⁴H⁶O, получающееся изъ альдегида, принадлежитъ весьма вѣроятно къ числу такихъ продуктовъ, т. е. что оно до нѣкоторой сте-

Чтобы докончить химическую историю ацетона замѣтимъ, что подобно тому какъ альдегидъ при дѣйствіи соляной и синильной кислоты переходитъ въ молочную кислоту, точно такъ же ацетонъ переходитъ въ ацетоновую кислоту. Мы можемъ принять, что при этомъ первоначально реагируетъ съ синильной кислотой гидратъ-ацетона



и что за тѣмъ образовавшееся соединеніе подъ вліяніемъ соляной кислоты и воды переходитъ въ ацетоновую кислоту,



Другіе вторичные альдегиды общей формулы $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O} = \text{CO} \begin{array}{c} \text{C}^m\text{H}^{2m+1} \\ | \\ \text{C}^{m'}\text{H}^{2m'+1} \end{array}$ (гдѣ $m + m' = n$) изслѣдованы весьма мало. Получаются они или при дѣйствіи металлоганическихъ соединеній на хлорангидриды кислотъ, или же при перегонкѣ известковыхъ солей. Нѣкоторые изъ нихъ образуются и при иныхъ реакціяхъ, такъ напр. альдегидъ состава $\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \\ | \\ \text{C}^2\text{H}^5 > \text{CO} \end{array}$ получается при дѣйствіи окиси углерода на натріумъ-этиль ($\text{C}^2\text{H}^5\text{Na}$). Нѣкоторые изъ вторичныхъ альдегидовъ находятся въ эфирныхъ маслахъ; такъ, въ рутовомъ маслѣ находится альдегидъ съ 20 аяами углерода. По своимъ химическимъ отношеніямъ они представляютъ сходство съ ацетономъ. Такъ, они большею частію даютъ кристаллическія соединенія съ кислотами сѣрнистокислыми щелочами; есть однако и такія, которыя не даютъ подобныхъ соединеній. При окисленіи они распадаются и даютъ кислоты съ меньшимъ содержаніемъ углерода. Такъ кетонъ $\text{CO} \begin{array}{c} \text{C}^m\text{H}^{2m+1} \\ | \\ \text{C}^{m'}\text{H}^{2m'+1} \end{array}$ при окисленіи даетъ кислоту $\text{COC}^m\text{H}^{2m+1}\text{HO}$ и кислоту $\text{C}^{m'-1}\text{H}^{2m'-1}\text{CO.HO} = \text{C}^{m''}\text{H}^{2m''+1}\text{COHO}$

пени аналогично окиси мезитила. Далѣе, мы видѣли также, что при дѣйствіи соляной кислоты на альдегидъ, получается сложное соединеніе, которое пятихлористый фосфоръ превращаетъ въ $\text{C}^n\text{H}^{10}\text{Cl}^4$, изъ чего и можно заключить, что составъ соответствующаго кислороднаго вещества $\text{C}^n\text{H}^{10}\text{O}^2$, т. е. равенъ 3 частицамъ альдегида минусъ 1 частица воды.

(при $m' = 1 = m$). При этомъ мы видимъ, что одна углеводородная группа переходитъ изъ кетона въ кислоту, а другая окисляется. Изъ извѣстныхъ доселѣ фактовъ можно сдѣлать то заключеніе, что окисленію подвергается та углеводородная группа, которая содержитъ болѣе павѣ угля, такъ напр. группа $C^mH^{2m'+1}$, если $m' > m$ (Бутлеровъ).

Альдегиды общей формулы $C^nH^{2n-2}O$.

Изъ этихъ альдегидовъ мы прежде всего опишемъ нормальный альдегидъ съ C^3 , именно C^3H^4O — называемый *акролеиномъ*.

Альдегидъ этотъ получается при окисленіи соответствующаго ему алиловаго спирта. Также при нагрѣваніи діоацетона ¹⁾ съ ціанистымъ серебромъ. Обыкновенно же его готовятъ изъ глицерина.

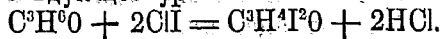
Выше (стр. 142) уже замѣчено, что глицеринъ при нагрѣваніи съ обезвоживающими веществами превращается въ акролеинъ.

Для приготовления акролеина перегоняють 1 часть (60 грам.) глицерина съ 2 частями мелкоизмельченнаго кислаго сѣрнистаго кальция и 3 частями песку (для предотвращенія вспѣниванія). Продукты перегонки собирають въ хорошо охлажденномъ приѣмникѣ, въ которомъ находится хлористый кальцій и нѣкоторое количество окиси свинца (для поглощенія могущей образоваться сѣрнистой кислоты); дистиллатъ за тѣмъ перегоняють въ водяной банѣ, и оставивъ стоять въ продолженіе сутокъ съ новымъ количествомъ хлористаго кальция и окиси свинца, еще разъ перегоняють.

Акролеинъ получается въ видѣ жидкости болѣе легкой нежели вода, съ весьма острымъ запахомъ. Пары его въ высшей степени сильно раздражаютъ глаза до слезъ. Въ водѣ мало растворимъ, легко растворяется въ спиртѣ и эфирѣ. При сохраненіи онъ мало-по-малу переходитъ въ вязковатую массу, *дизакрилъ*, или же въ смолистую массу, *дизакрилеву ю смолу*.

Извѣстенъ и полимеръ акролеина — *метакролеинъ*, случай образованія котораго будетъ приведенъ ниже. Метакролеинъ представляетъ

¹⁾ Который получается при дѣйствіи хлористаго іода на ацетонъ, какъ показываетъ слѣдующее уравненіе:



кристаллическое вещество, почти нерастворимое въ водѣ, легко растворимое въ спиртѣ и эфирѣ. При нагреваніи съ концентрированными кислотами и даже при повторенной перегонкѣ онъ снова переходитъ въ акролеинъ. При дѣйствіи пятихлористаго фосфора и безводной уксусной кислоты, онъ даетъ тѣ же продукты какъ и акролеинъ.

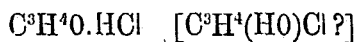
На воздухѣ, а также при обработкѣ азотной кислотой и окисью серебра, акролеинъ фиксируетъ кислородъ и превращается въ акрилевую кислоту.

Щелочи разлагаютъ акролеинъ съ образованіемъ различныхъ смолистыхъ веществъ.

При дѣйствіи водорода акролеинъ первоначально фиксируетъ H^2 и переходитъ въ алиловый спиртъ ¹⁾.

Изъ эфирнаго раствора акролеина, по прибавленіи амміака, выдѣляется бѣлый аморфный порошокъ.

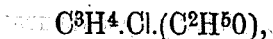
Если въ акролеинъ пропускать сухой хлористоводородный газъ, то при сильномъ отдѣленіи тепла, послѣдній поглощается, и получается кристаллическое вещество



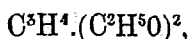
плавящееся при 32° , нерастворимое въ водѣ, но растворимое въ спиртѣ и эфирѣ. Разлагается при перегонкѣ. Кислоты разлагаютъ его на акролеинъ и на хлористоводородную кислоту. При перегонкѣ съ ѣдкимъ кали выдѣляется водородъ, образуется хлористый калий и метакролеинъ. Послѣдній съ хлористоводородною кислотою образуетъ такое же соединеніе какъ и акролеинъ. Съ кислымъ сѣрнистокислымъ аммоніемъ акролеинъ образуетъ желтое аморфное соединеніе, изъ котораго, какъ кажется, не можетъ быть выдѣленъ акролеинъ.

При дѣйствіи галлоидныхъ соединеній фосфора на акролеинъ получаютъ такія производныя, гдѣ кислородъ замѣщенъ галлоидомъ. Такъ напр. извѣстно соединеніе $C^3H^4Cl^2$, представляющее жидкость кипящую при 102° и тождественную съ той жидкостью такого же состава, которая получается чрезъ выдѣленіе частицы HCl изъ трихлоргидрина глицерина (см. стр. 141). Соединеніе $C^3H^4Cl^2$ при дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго кали образуетъ жидкость состава

¹⁾ При этомъ получается еще и изопропиловый спиртъ (стр. 107) и такъ назыв. *акропинаконъ* $C^6H^{10}O^2$. Послѣдній къ акролеину относится какъ пинаконъ (стр. 192) къ ацетону.

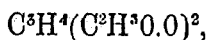


которая при дѣйстви алькоолате лишается и послѣдняго пая галлоида и превращается въ соединеніе



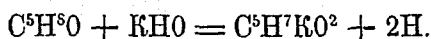
которое представляетъ жидкость, кипящую при 140—150°.

Замѣтимъ еще, что акролеинъ при нагрѣваніи съ безводной уксусной кислотой образуетъ жидкость



кипящую при 180°.

Кромѣ акролеина изъ ряда $C^nH^{2n-2}O$ извѣстенъ еще ангеликовый альдегидъ C^5H^8O , находящійся въ эфирномъ маслѣ цвѣтовъ *Anthemis nobilis*. Онъ не даетъ соединеній съ кислыми сѣрнистокислыми щелочами. Щелочи въ растворѣ не дѣйствуютъ на него; при силавленіи же съ ѣдкимъ кали, онъ образуетъ ангеликовую кислоту съ выдѣленіемъ водорода



Спиртовый растворъ ѣдкаго кали разлагаетъ ангеликовый альдегидъ безъ отдѣленія водорода, причемъ получается ангеликовая кислота и по всей вѣроятности ангеликовый спиртъ $C^5H^{10}O$.

Альдегиды общей формулы $C^nH^{2n-4}O$.

Изъ альдегидовъ этой общей формулы извѣстенъ только одинъ, — это такъ-пазываемая обыкновенная камфора $C^{10}H^{16}O$, вещество находящееся въ растеніи *Laugus sampraha*, растущемъ въ Китаѣ, Японіи и на Зондскихъ островахъ. Для полученія камфоры, части этого растенія перегоняютъ съ водой въ желѣзныхъ перегонныхъ снарядахъ. Полученная такъ сырая камфора въ Европѣ очищается возгонкою въ стеклянныхъ сосудахъ.

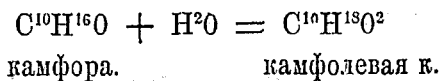
Камфора кромѣ того можетъ быть получена при окисленіи азотной кислотой борнейской камфоры, которая, какъ мы знаемъ, представляетъ характеръ спирта. Существуютъ также указанія, что камфора получается при окисленіи платиновой чернью или хромовой кислоты кристаллическаго камфена, углеродистаго водорода, изомернаго съ терпентиннымъ масломъ ¹⁾.

¹⁾ Подобнымъ образомъ при окисленіи углеродистыхъ водородовъ

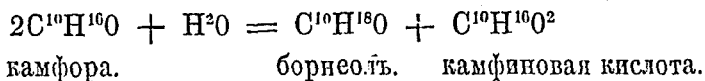
Камфора представляет бѣлую, просвѣчивающую, кристаллическую массу, съ особеннымъ ароматическимъ и жгучимъ вкусомъ. Плавится при 175° и перегоняется безъ разложенія при 204°. Возгоняется даже при обыкновенной температурѣ. Рѣжется ножомъ, трудно измельчается въ порошокъ; легче—если она смочена спиртомъ. Въ водѣ не растворяется. Мелкія кусочки ея на поверхности воды приходятъ въ вращательное движеніе.

Камфора растворяется въ спиртѣ; растворъ этотъ отклоняетъ плоскость поляризаціи вправо. Камфора растворяется также въ эфирѣ, эфирныхъ маслахъ и концентрированныхъ кислотахъ.

При пропусканіи паровъ камфоры чрезъ накалившую трубку съ натристой известью, вслѣдствіе фиксированія элементовъ воды образуется камфоловая кислота

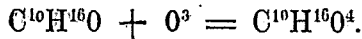


Камфора при продолжительномъ нагрѣваніи около 180—200°, съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали, распадается на борнеоль (сравни (стр. 112) и на камфиновую кислоту



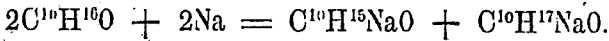
Распаденіе это вполне аналогично съ тѣмъ распаденіемъ, которому подвергается напр. валерьяновый альдегидъ на амиловый спиртъ и валерьяновую кислоту. Аналогія валерьяноваго альдегида и камфоры бромъ этого видна еще изъ того, что какъ замѣчено выше, камфора получается при окисленіи борнеола, подобно тому какъ валерьяновый альдегидъ получается при окисленіи амиловаго спирта. Далѣе мы увидимъ, что подобно тому какъ валерьяновый альдегидъ переходитъ въ амиловый спиртъ, камфора переходитъ въ борнеоль. Но, тогда какъ валерьяновый альдегидъ при окисленіи переходитъ въ валерьяновую кислоту, до сихъ поръ изъ камфоры еще не получено камфиновой кислоты. При дѣйствіи окисляющихъ средствъ, каковы азотная кислота, марганцовокислый калий, камфора подвергается болѣе сильному окисленію и переходитъ въ камфарную кислоту

хромовой кислотой могутъ получаться и другіе альдегиды; такъ изъ этилена получается обыкновенный альдегидъ, изъ пропилена—ацетонъ и т. д.



При этомъ получается еще смолообразная кислота $C^{10}H^{14}O^7$.

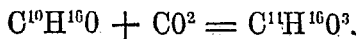
Если на растворъ камфоры въ толуолѣ дѣйствовать натріемъ, то при 90° происходитъ довольно сильная реакція и получаютъ металлическія производныя камфоры и борнеола



При дѣйствіи калия и при нагрѣваніи, какъ кажется, реакція идетъ въ другомъ направленіи и получается борнеолъ и камфоловая кислота.

Металлическое производное камфоры можетъ служить исходнымъ пунктомъ для приготовленія многихъ производныхъ ея. Такъ при дѣйствіи іодистаго метила, іодистаго этила и т. п., получаютъ соединенія, которыя можно разсматривать какъ камфору, въ которой одинъ водородъ замѣщенъ метиломъ, этиломъ и т. п.

При дѣйствіи угольной кислоты на натріевое производное камфоры образуется *камфугольная кислота* $C^{11}H^{16}O^3$.



Кислота эта на холоду довольно постоянна. При нагрѣваніи плавится около $118-119^\circ$ частію разлагаясь, а при большемъ нагрѣваніи распадается вполнѣ на угольную кислоту и камфору.

Камфора прямо соединяется съ бромомъ, образуя красивые красные кристаллы $C^{10}H^{16}OBr^2$.

Камфора поглощаетъ сѣрнистую, соляную и азотноватую кислоты, причемъ получаютъ безцвѣтныя или слабожелтоватыя еще не изслѣдованныя жидкости.

При дѣйствіи пятихлористаго фосфора камфора относится подобно вообще всѣмъ альдегидамъ. Кислородъ ея обмѣнивается на эквивалентное количество хлора и получается кристаллическое соединеніе $C^{10}H^{16}Cl^2$ и $C^{10}H^{15}Cl$; послѣднее соединеніе образуется также изъ перваго чрезъ потерю элементовъ соляной кислоты; само же оно, теряя элементы соляной кислоты, превращается въ цимоль.

Извѣстны и галлоидные продукты замѣщенія камфоры; изъ нихъ мы упомянемъ только объ бромокамфорѣ $C^{10}H^{15}BrO$ (которая образуется чрезъ выдѣленіе элементовъ бромистоводородной кислоты изъ вышеупомянутаго соединенія $C^{10}H^{16}OBr^2$) и о хлорокамфорѣ $C^{10}H^{15}ClO$. Послѣдняя получается при дѣйствіи на камфору хлорноватистой кислоты; она пред-

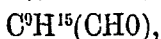
ставляетъ кристаллическое вещество, плавящееся при 95° и при дальнѣйшемъ нагрѣваніи разлагающееся съ выдѣленіемъ соляной кислоты. При нагрѣваніи хлорокамфоры съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали, получается оксикамфора $C^{10}H^{10}O^2$, изомерная съ камфиновой кислотой. Это кристаллическое вещество, плавящееся при 135° , возгоняющееся безъ разложенія, по запаху и по вкусу вполне сходно съ камфорой. Оксикамфора по всей вѣроятности является соединеніемъ смѣшанной функціи—это альдегидоспиртъ.

При дѣйствии на камфору обезвоживающихъ веществъ, какъ напр. хлористаго цинка, безводной фосфорной кислоты и т. п., получается димоль $C^{10}H^{14}$. Кромѣ того при дѣйствии хлористаго цинка, получается цѣлый рядъ углеродистыхъ водородовъ C^nH^{2n-6} , начиная съ бензола. При этомъ происходятъ слѣдовательно нѣчто подобное тому, что имѣетъ мѣсто при дѣйствии хлористаго цинка на амиловый спиртъ (сравни стр. 41).

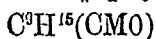
Кромѣ описанной нами камфоры, отклоняющей плоскость поляризаціи вправо—правой камфоры, извѣстны также еще: лѣвая и недѣйствующая камфора. Лѣвая заключается въ эфирномъ маслѣ *Matricaria Parthenium*; она образуется также при окисленіи лѣваго борнеола (сравни стр. 112). Недѣйствующая камфора находится въ эфирномъ маслѣ *Lavandula angustifolia*. Различіе между правой, лѣвой и недѣйствующей камфорой заключается единственно въ ихъ дѣйствии на плоскость поляризаціи.

Стеароптены многихъ эфирныхъ маселъ (см. стр. 50) имѣютъ составъ камфоры.

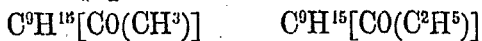
По своимъ отношеніямъ, камфора, какъ мы видимъ, является нормальнымъ альдегидомъ изъ ряда $C^nH^{2n-4}O$; вторичныхъ же альдегидовъ въ этомъ ряду неизвѣстно. Быть можетъ таковыми можно разсматривать вышеупомянутые этиль- и метиль-камфору. Дѣйствительно, если строеніе камфоры какъ альдегида можно выразить формулой



а металлическаго производнаго ея формулой



то этиль и метиль-камфора



будутъ содержать группу CO , которая и характеризуетъ вторичные альдегиды (кетоны).

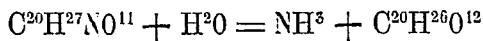
Альдегидовъ общей формулы $C^nH^{2n-4}O$ неизвѣстно.

Альдегиды общей формулы $C^nH^{2n-8}O$.

Изъ нормальныхъ альдегидовъ этого ряда наиболѣе изученъ бензойный альдегидъ или масло горькихъ миндалей C^7H^6O , и потому мы прежде всего опишемъ его.

Бензойный альдегидъ получается или при окисленіи бензойнаго спирта, или при возстаповленіи бензойной кислоты: а) при дѣйствіи амальгамы натрія и воды на бензойную кислоту (при этомъ получаются и другіе продукты, объ- которыхъ будетъ сказано ниже) и б) при перегонкѣ бензойнокислой извести съ муравьинокислой известью. Альдегидъ этотъ образуется также изъ хлористаго бензоила при дѣйствіи амальгамы натрія и сухаго хлористаго водорода или водородистой мѣди, или изъ ціанистаго бензоила при дѣйствіи смѣси цинка и сѣрной кислоты. Далѣе, онъ образуется изъ хлорбензила (одного изъ изомерныхъ хлоротолуоловъ, сравни стр. 73), при нагрѣваніи съ азотнокислымъ свинцомъ. Изъ двухлоротолуола (наз. хлорбензоломъ см. ниже) также получается масло горькихъ миндалей или при дѣйствіи окиси ртути, или окиси свинца, или даже при нагрѣваніи съ водой. Далѣе, масло горькихъ миндалей получается при распаденіи амигдалина ¹⁾, при оки-

¹⁾ Амигдалинъ—это глюкозидъ, находящійся въ горькихъ миндаляхъ, въ листьяхъ и ягодахъ *Prunus laurocerasus*, въ корѣ и плодовыхъ косточкахъ *Prunus radus*, въ корѣ и листьяхъ *Sorbus aucuparia*, въ плодовыхъ косточкахъ вишень, персиковъ и абрикосовъ. Для извлеченія амигдалина горькіе миндали растираютъ, отжимаютъ отъ масла и обрабатываютъ спиртомъ, который извлекаетъ амигдалинъ. Отъ спиртоваго раствора спиртъ частию отгоняютъ, и тогда, при стояніи, изъ него выдѣляется амигдалинъ въ видѣ кристалловъ. Составъ амигдалина $C^{20}H^{27}NO^{11}$. Если амигдалинъ нагрѣвать съ ѣдкимъ кали, то онъ фиксируетъ одну частицу воды и распадается на амміакъ и на амигдалиновую кислоту



амигдалиновая кислота.

При дѣйствіи концентрированной соляной кислоты, амигдалинъ фиксируетъ четыре частицы воды и распадается на амміакъ, глюкозу и миндальную кислоту:



миндальная кисл.

Наконецъ, подъ вліяніемъ разведенныхъ кислотъ и эмульсива (особеннаго азотистаго вещества, находящагося въ горькихъ миндаляхъ) амигдалинъ распадается на глюкозу, синильную кислоту и масло горькихъ миндалей:



сленіи нѣкоторыхъ веществъ, какъ напр. коричной кислоты, и, вмѣстѣ съ альдегидами общей формулы $C^nH^{2n}O$, при окисленіи бѣловыхъ веществъ (см. стр. 189).

Обыкновенно бензойный альдегидъ готовятъ изъ горькихъ миндалей, для чего отжавъ ихъ отъ масла, смѣшиваютъ съ теплой водой; амигдалинъ, приходя въ прикосновеніе съ эмульсиномъ, и распадается на синильную кислоту, глюкозу и масло горькихъ миндалей. Послѣ того смѣсь перегоняютъ съ водой; въ остаткѣ получается глюкоза, а въ дистилатѣ масло горькихъ миндалей, содержащее синильную кислоту. Въ такомъ нечистомъ видѣ масло горькихъ миндалей и находится въ продажѣ.

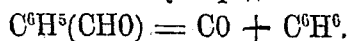
Для очищенія продажнаго масла горькихъ миндалей нужно только выдѣлать изъ него синильную кислоту. При этомъ нужно замѣтить, что фдкое кали не можетъ быть употреблено потому, что образующійся въ такомъ случаѣ цианистый калий превращаетъ масло горькихъ миндалей въ полимерное видоизмѣненіе—*бензоинъ* $C^{14}H^{12}O^2$. Поэтому нечистое масло горькихъ миндалей лучше всего смѣшивать съ растворомъ желѣзнаго купороса и известковымъ молокомъ: закись желѣза частію окисляясь въ окись съ синильною кислотой, образуетъ берлинскую лазурь, отъ которой масло горькихъ миндалей не трудно отдѣлать перегонкою съ парами воды. Высушивъ дистилатъ на хлористомъ кальціи и перегнавъ, получаютъ чистый бензойный альдегидъ.

Для очищенія масла горькихъ миндалей можно также воспользоваться и его способностью образовывать, подобно другимъ альдегидамъ, кристаллическое соединеніе съ кислыми сѣрнисто-кислыми щелочами, соединеніе, которое при дѣйствіи щелочей разлагается.

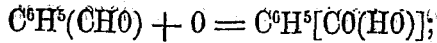
Бензойный альдегидъ можетъ быть также весьма удобно приготовленъ изъ галлоидныхъ продуктовъ замѣщенія толуола, какъ уже упомянуто выше.

Чистый альдегидъ представляетъ совершенно безцвѣтную, сильно преломляющую жидкость, кипящую при $179^{\circ},5$, и обладающую весьма приятнымъ запахомъ. Онъ тяжелѣе воды.

При пропусканіи паровъ его чрезъ накаленную трубку съ кусками пемзы, онъ распадается на окись углерода и бензолъ:

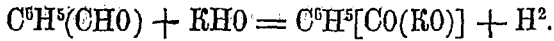


Чистый бензойный альдегидъ на свѣтѣ весьма скоро превращается въ бензойную кислоту, фиксируя кислородъ

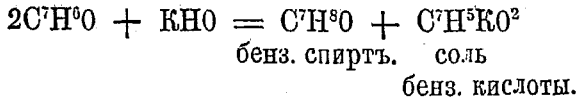


превращение это происходит еще быстрее при дѣйстви окисляющихъ средствъ.

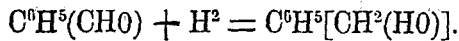
Масло горькихъ миндалей переходитъ также въ бензойную кислоту, съ выдѣленіемъ водорода, при сплавленіи съ ѣдкимъ кали.



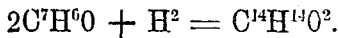
При дѣйстви же спиртоваго раствора ѣдкаго кали, оно распадается на бензойную кислоту и бензойный спиртъ.



Бензойный альдегидъ вполне превращается въ бензойный спиртъ, подобно тому, какъ обыкновенный альдегидъ превращается въ спиртъ обыкновенный, именно при дѣйстви амальгамы натрія и воды.

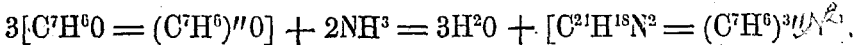


При дѣйстви же водорода въ моментъ его отдѣленія въ кислой жидкости (цинкъ и соляная кислота), масло горькихъ миндалей относится аналогично ацетону, когда послѣдній переходитъ въ пинаконъ; именно при этомъ къ двумъ частицамъ альдегида, присоединяется два атома водорода и образуется гидробензоинъ



Объ гидробензоинѣ, равно какъ и объ бензоинѣ, полимерѣ масла горькихъ миндалей будетъ сказано ниже.

Масло горькихъ миндалей не даетъ кристаллическаго соединенія съ амміакомъ, какъ обыкновенный альдегидъ. Если масло горькихъ миндалей смѣшать съ воднымъ амміакомъ, и оставить стоять часто взбалтывая, то оно мало-по-малу превращается въ кристаллическое вещество состава $C^{21}H^{18}N^2$, назыв. *гидробензамидомъ*. Реакція обрабoванія гидробензамида можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ :



Сравни производные альдегидъ - амміака и соединеніе ацетона съ амміакомъ (стр. 182 и 193).

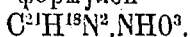
Гидробензамидъ кристаллизуется въ ромбическихъ октаэдрахъ, плавится при 110° . Не имѣетъ ни вкуса, ни запаха. Въ водѣ нерастворимъ; растворимъ въ спиртѣ и кипящемъ эфирѣ. При кипяченіи съ

водою и спиртомъ, онъ разлагается на аммиакъ и масло горькихъ миндалей. При кипяченіи же съ ѣдкимъ кали, равно какъ и при трехъ или четырехчасовомъ нагрѣваніи его около 120—130°, гидробензамидъ переходитъ въ изомерное видоизмѣненіе, назыв. *амариномъ*, который представляетъ характеръ алкалоида ¹⁾).

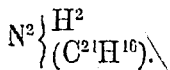
¹⁾ Амаринъ $C^{21}H^{18}N^2$ кристаллизуется въ видѣ шестистороннихъ призмъ, плавящихся при 100° и при болѣе сильномъ нагрѣваніи разлагающихся; при этомъ, въ числѣ другихъ продуктовъ, получается алкалоидъ, назыв. *лоффиномъ*, который по составу своему отличается отъ амарина только на два ая водорода, именно составъ его $C^{21}H^{16}N^2$.

Амаринъ нерастворимъ въ водѣ, растворимъ въ спиртѣ и эфирѣ. Спиртовой растворъ его имѣетъ сильнощелочную реакцію. При дѣйствіи окисляющихъ средствъ, амаринъ образуетъ бензойную кислоту.

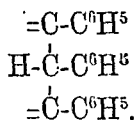
Интересно, что амаринъ лдовить, тогда какъ изомеръ его гидробензамидъ не лдовить. Амаринъ съ кислотами образуетъ соли; азотно-кислая соль его выражается формулой



Такъ какъ дѣйствіе іодистаго этила на амаринъ указываетъ на то, что въ амаринѣ находится водородъ, способный замѣщаться этиломъ, то изомерию амарина и гидробензамида приходится разсматривать нѣсколько аналогично изомерию бензидина и гидроазобензида. Именно принимаютъ, что тогда какъ въ гидробензамидѣ три альдегидныхъ группы C^2H^0 удерживаются азотомъ, въ амаринѣ эти группы удерживаются чрезъ непосредственное соединеніе паявъ угля. Такъ какъ извѣстенъ только діэтиламаринъ, то приходится принимать, что въ непосредственномъ соединеніи съ азотомъ, находится только два ая водорода и слѣдовательно амаринъ разсматривать какъ 2 частицы аммиака, въ которыхъ 4 ая водорода замѣщены четырехатомной группой C^2H^{16}



Что же касается до строенія самой группы C^2H^{16} , то четырехатомность ея можетъ быть объясняема слѣдующимъ строеніемъ ея:

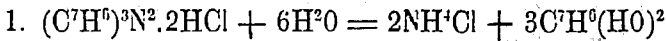


Лоффинъ, получающійся при перегонкѣ амарина, точно также представляетъ кристаллическое вещество; плавится онъ при 270°, въ водѣ нерастворимъ. Растворимъ въ спиртѣ и менѣе растворимъ въ эфирѣ. Съ кислотами онъ даетъ соли, такъ напр. съ соляной кислотой

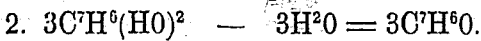


При нагрѣваніи съ азотной кислотой онъ образуетъ *тринитролоффинъ*. При кипяченіи съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали остается безъ измѣненія.

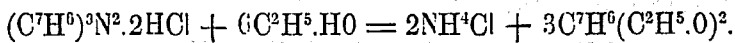
Хотя самъ гидробензамидъ и не представляетъ характера алко-лоида, но также способенъ образовать непостоянное соединеніе съ со-ляной кислотой; такъ, гидробензамидъ поглощаетъ сухой хлористо-водородный газъ, съ отдѣленіемъ тепла. Образующееся соединеніе $C^{21}H^{18}N^2 \cdot 2HCl$ съ водою тотчасъ же разлагается на нашатырь и на масло горькихъ миндалей. Реакцію этого распадаенія можно выразить слѣдующими двумя уравненіями:



дигидратъ толуола.



Это объясненіе распадаенія вполнѣ подтверждается тѣми продук-тами, которые получаются при разложеніи хлористоводороднаго соеди-ненія абсолютнымъ спиртомъ. При этомъ дѣйствительно образуется нашатырь и этиловое производное дигидрата толуола:



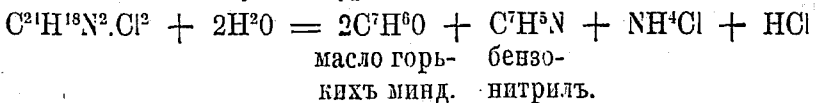
Если гидробензамидъ нагрѣвать въ масляной банѣ и въ то же время пропускать сухой хлористоводородный газъ, то получаютъ весьма многіе продукты, какъ бензонитрилъ, амаринъ, лофинъ и т. д.

При одновременномъ дѣйствіи соляной и снильной кислоты обра-зуется гидробензамидъ:



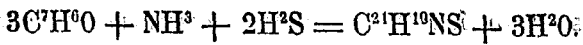
Образованіе гидробензамидъ аналогично образованію гидроціаналь-дина изъ обыкновеннаго альдегида.

Гидробензамидъ поглощаетъ также и хлоръ съ отдѣленіемъ тепла. Образуется желтая жидкость $C^{21}H^{18}N^2 \cdot Cl^2$, которая съ водою разлагается какъ показываетъ слѣдующее уравненіе



Иодистый этиль при дѣйствіи на гидробензамидъ къ нему прямо присоединяется; при этомъ не происходитъ замѣщенія водорода гидро-бензамидъ этиломъ и слѣдовательно гидробензамидъ относится какъ и вообще всѣ тѣ амміачныя производныя, которыя не заключаютъ въ себѣ водорода, непосредственно соединеннаго съ азотомъ.

Эфирный растворъ масла горькихъ миндалей, смѣшанный съ сѣрни-стымъ аммоніемъ, при продолжительномъ столніи выдѣляетъ кристаллы *тиобензамидина* $C^{21}H^{19}NS^2$, образующагося по уравненію:



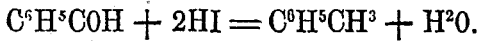
Тиобензальдинъ аналогъ тiальдина. Его можно разсматривать какъ производное гидробензамида (сравни тiальдинъ);



Масло горькихъ миндалей соединяется съ кислыми сѣрнистокислыми щелочами и образуетъ соединенiя, аналогичныя съ соответствующими соединенiями обыкновеннаго альдегида.

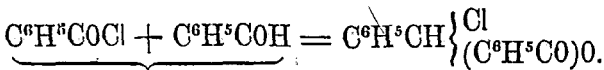
При дѣйстви пятихлористаго фосфора на масло горькихъ миндалей, получается такъ-называемый хлорбензолъ $C^6H^5CHCl^2$, т. е. одинъ изъ изомерныхъ двухлоротолуоловъ. Соединенiе это снова превращается въ масло горькихъ миндалей при дѣйстви воды, окиси ртути и т. д.

При дѣйстви iодистоводородной кислоты на масло горькихъ миндалей, получается толуоль:



При дѣйстви сѣрнистаго аммонiа образуется тиоальдегидъ C^6H^5CHS — кристаллическое вещество, которое при нагрѣванiи даетъ между прочимъ стильбенъ (ср. стр. 86).

Хлоръ и бромъ реагируютъ съ масломъ горькихъ миндалей также точно какъ съ обыкновеннымъ альдегидомъ. Такъ напр. съ хлоромъ, кромѣ соляной кислоты, получается хлористый бензоиль C^6H^5COCl . Вмѣстѣ съ этимъ образуется также и кристаллическое соединенiе масла горькихъ миндалей съ хлористымъ бензоиломъ



Изъ этого видно, что галлоидныя продукты замѣщенiя не могутъ быть получены при прямомъ дѣйстви галлоидовъ. Единственный продуктъ замѣщенiя, получающiйся прямо изъ масла горькихъ миндалей, это *нитробензойный альдегидъ* $C^6H^4(NO^2)CHO$, образующiйся при прибавленiи масла горькихъ миндалей къ охлажденной дымящейся азотной кислотѣ; это кристаллическое вещество, не окисляющееся на воздухѣ, при дѣйстви же окисляющихъ средствъ переходящее въ нитробензойную кислоту. По другимъ своимъ реакциямъ оно аналогично съ самимъ масломъ горькихъ миндалей.

Какъ кажется, при дѣйстви хлора на масло горькихъ миндалей *въ присутствiи iода*, образуется также вмѣстѣ съ хлористымъ

бензоиломъ и хлоробензойный альдегидъ, именно парохлоробензойный альдегидъ.

Если продукты замѣщенія масла горькихъ миндалей не легко получаются прямо, то они легко могутъ быть получены изъ продуктовъ замѣщенія $C^6H^4CN^2$; такъ, изъ $C^6H^4ClCH^2Cl$, при кипяченіи съ растворомъ азотновислаго свинца, или изъ $C^6H^4ClCHCl^2$, при кипяченіи съ водою въ запаянной трубкѣ, получается парохлоробензойный альдегидъ — C^6H^4ClCHO , представляющій жидкость, перегоняющуюся безъ разложенія, которая на воздухѣ весьма быстро переходитъ въ парохлоробензойную кислоту. Подобнымъ же образомъ могутъ быть получены и другіе продукты замѣщенія масла горькихъ миндалей (Бейльштейнъ).

При одновременномъ дѣйствіи синильной и соляной кислотъ на масло горькихъ миндалей, образуется миндальная кислота $C^6H^3O^3$, совершенно аналогично тому, какъ изъ обыкновеннаго альдегида получается молочная кислота. При этомъ надо замѣтить еще, что при дѣйствіи соляной кислоты на содержащее синильную кислоту масло горькихъ миндалей получается соединеніе $C^{15}H^{13}NO^2$, которое съ водою разлагается на масло горькихъ миндалей и на амидъ миндальной кислоты $C^6H^5NO^2$.

Другіе альдегиды этого ряда получаютъ изъ кислотъ ряда $C^6H^{2n-2}O^2$, такъ же какъ масло горькихъ миндалей получается изъ бензойной кислоты. Такъ, при перегонкѣ известковыхъ солей кислотъ $C^6H^8O^2$ и $C^{10}H^{12}O^2$ съ известковой солью муравьиной кислоты, получаютъ альдегиды C^6H^8O — толуиловый и $C^{10}H^{12}O$ — куминовый.

Такъ какъ извѣстно двѣ кислоты состава $C^6H^8O^2$, то извѣстно и два изомерныхъ альдегида C^6H^8O . Изъ α толуиловой кислоты получается альдегидъ C^6H^8O , не перегоняющійся безъ разложенія и при окисленіи дающій бензойную кислоту, а изъ β толуиловой кислоты получается альдегидъ, перегоняющійся безъ разложенія при 204° и при окисленіи дающій толуиловую кислоту. β толуиловый альдегидъ при обработкѣ спиртовымъ растворомъ, подобно маслу горькихъ миндалей распадается на спиртъ — β толуиловый и кислоту — β толуиловую. Этотъ же альдегидъ получается при нагрѣваніи съ азотновислымъ свинцомъ монохлорксилола (кипящаго отъ 190 до 195°).

Куминовый альдегидъ, кромѣ того что получается изъ куминовой

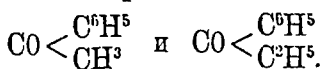
кислоты, находится еще вмѣстѣ съ цимоломъ въ эфирныхъ маслахъ *Cuminum Cuminum* и *Cicuta virosa*. Изъ этихъ эфирныхъ маселъ альдегидъ можетъ быть выдѣленъ чрезъ посредство кислыхъ сѣрпистокислыхъ щелочей, съ которыми онъ образуетъ кристаллическія соединенія.

Куминовый альдегидъ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 327° , не растворимую въ водѣ, но растворимую въ спиртѣ и эфирѣ.

При дѣйствіи окисляющихъ средствъ онъ переходитъ въ куминовую кислоту; къ спиртовому раствору ѣдкаго кали, водороду въ моментъ его отдѣленія и аммиаку, куминовый альдегидъ относится также какъ и бензойный. При дѣйствіи же хлористаго цинка, куминовый альдегидъ образуетъ углеродистый водородъ цимоль $C^{10}H^{14}$ (стр. 71).

При дѣйствіи хлора получается соединеніе $C^{10}H^{11}ClO$, которое считаютъ только изомернымъ, а не тождественнымъ съ хлорангидридомъ куминовой кислоты. Но этотъ фактъ требуетъ подтвержденія, такъ какъ другіе альдегиды при дѣйствіи хлора образуютъ хлорангидриды соответствующихъ кислотъ.

Вторичные альдегиды этого ряда изслѣдованы мало. Извѣстны



Прибавленіе къ альдегидамъ ряда $C^nH^{2n-8}O$.

Выше (стр. 206) уже было замѣчено, что въ извѣстныхъ случаяхъ масло горькихъ миндалей превращается въ полимерное видоизмѣненіе — *бензоинъ*. Изъ бензоина можетъ быть полученъ цѣлый рядъ соединеній, которія удобнѣе всего рассмотреть отдѣльно.

Бензоинъ былъ открытъ еще въ 1832 г.; изученъ первоначально Вѣлеромъ, Либихомъ и Лораномъ и за тѣмъ наиболѣе подробно Н. Н. Зиннинымъ.

Если содержащее синильную кислоту масло горькихъ миндалей обрабатывать спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали, или же чистое масло горькихъ миндалей обрабатывать спиртовымъ растворомъ ціанистаго калия, то получается бензоинъ въ видѣ безцвѣтныхъ призмъ, не имѣющихъ запаха, плавящихся при 120° . Составъ бензоина выражается формулой $C^{14}H^{12}O^2$.

При дѣйствіи окисляющихъ средствъ, какъ напр. азотной кислоты или хлора, бензоинъ теряетъ два атома водорода и превращается въ бен-

зиль, который отличается от него тѣмъ, что содержитъ два пая водорода менѣе; именно составъ бензила— $C^{14}H^{10}O^2$.

Бензоинъ при дѣйствіи спиртового раствора ѣдкаго кали превращается съ выдѣленіемъ водорода въ бензиловую кислоту $C^{14}H^{12}O^3$ ¹⁾. При сплавленіи же съ ѣдкимъ кали бензоинъ разлагается съ образованіемъ бензойной кислоты.

Интересно отношеніе бензоина къ восстанавливающимъ средствамъ, такъ напр. къ цинку и соляной кислотѣ; при этомъ именно не присоединяется водородъ, какъ слѣдовало-бы ожидать, но отнимается кислородъ и образуется соединеніе $C^{14}H^{12}O$, которое можно назвать восстановленнымъ или раскисленнымъ бензоиномъ или дезоксибензоиномъ.

Въ сѣрной кислотѣ бензоинъ растворяется, окрашивая ее въ синій цвѣтъ.

При нагреваніи въ запаянной трубкѣ съ крѣпкой соляной кислотой онъ разлагается; причемъ, между другими продуктами, получается кристаллическое соединеніе, плавящееся при 175^0 , составъ котораго выражается формулой $C^{28}H^{20}O$. Соединеніе это, называемое *лепиденомъ*, при дѣйствіи азотной кислоты окисляется и переходитъ въ *оксилепиденъ* $C^{28}H^{20}O^2$, тоже кристаллическое вещество, плавящееся при 220^0 ²⁾.

При дѣйствіи хлорангидридовъ кислотъ одинъ водородъ бензоина можетъ быть замѣщенъ кислотной группой; такъ при дѣйствіи хлористаго ацетила или хлористаго бензоила могутъ быть получены соединенія— $C^{14}H^{11}(C^2H^3O)O^2$ и $C^{14}H^{11}(C^7H^5O)O^2$.

При дѣйствіи амміака на бензоинъ получается нѣсколько соединеній. Изъ нихъ мы упомянемъ объ соединеніи $C^{42}H^{34}N^4$. Оно образуется изъ 3-хъ частицъ бензоина и 4-хъ частицъ амміака съ выдѣленіемъ 6-ти частицъ воды.

Получающійся при окисленіи бензоина *бензилъ*, представляетъ желтоватое кристаллическое вещество, плавящееся при $90-92^0$ ³⁾.

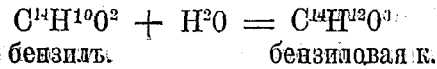
1) Если реакція происходитъ въ запаянной трубкѣ не содержащей воздуха, то при этомъ получается еще и гидробензоинъ.

2) Оксилепиденъ получается также при дѣйствіи бертоллетовой соли и соляной кислоты на тионесаль, — продуктъ разложенія при сухой перегонкѣ C^7H^8S (стр. 210), который какъ кажется есть сѣрнистое производное лепидена; составъ тионессаля $C^{28}H^{20}S$.

3) Интересно, что кристаллы бензила обладаютъ способностью круговой поляризаціи. До сихъ поръ было наблюдаемо только отклоненіе.

При дѣйствіи водорода въ моментъ его отдѣленія (железа и уксусной кислоты) бензиль обратнo переходитъ въ бензоинъ.

При нагрѣваніи бензила съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали замѣчается характерное фіолетовое окрашиваніе, и фиксируя воду, бензиль переходитъ въ бензиловую кислоту¹⁾:

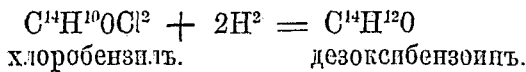


При дѣйствіи пятихлористаго фосфора на бензиль, первоначально получается соединеніе $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{OCl}^2$; назыв. *хлоробензиломъ*, представляющее весьма красивое, безцвѣтное кристаллическое вещество, плавящееся при 71° .

Хлоробензиль при дѣйствіи PCl^5 обмѣниваетъ и остальной пай кислорода на хлоръ и превращается въ соединеніе $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{Cl}^4$.

Хлоробензиль при дѣйствіи воды разлагается, снова образуя бензиль; при нагрѣваніи съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали съ выдѣленіемъ хлористаго кали, онъ разлагается на бензойную кислоту и масло горькихъ миндалей.

При дѣйствіи цинка и соляной кислоты хлоробензиль обмѣниваетъ свой хлоръ на водородъ и превращается въ дезоксибензоинъ



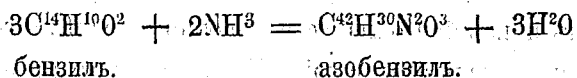
Получающееся при дѣйствіи PCl^5 на хлоробензиль соединеніе $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{Cl}^4$ подъ вліяніемъ амальгамы натрія, въ спиртовомъ растворѣ теряетъ хлоръ и превращается въ углеродистый водородъ толанъ $\text{C}^{14}\text{H}^{10}$ — изомерный съ антраценомъ (см. стр. 86).

Хлорангидриды кислотъ на бензиль не дѣйствуютъ. При дѣйствіи амміака на спиртовой растворъ бензила получаютъ различные продукты и между прочимъ такъ-назв. азобензиль (гидробензиламидь),

ніе вправо. Геміэдрическихъ площадокъ на кристаллахъ бензила не замѣчено.

¹⁾ Бензиловая кислота представляетъ блестящія иглы, плавящіяся при 120° ; при болѣе высокой температурѣ выдѣляются краснофіолетовые пары, и образуется бурое, перегоняющееся безъ разложенія масло. Бензиловая кислота образуетъ соли состава $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{MO}^2$. При дѣйствіи пятихлористаго фосфора она превращается въ $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^2\text{Cl}$ — безцвѣтную жидкость, которая во влажномъ воздухѣ разлагается на бензиловую и соляную кислоту.

реакція образованія котораго можетъ бытьъ выражена слѣдующимъ уравненіемъ



Образующійся при возстановленіи бензоина, т. е. при дѣйствии Zn и HCl —дезоксibenзоинъ, представляетъ бѣлое кристаллическое вещество, плавящееся при 45° ¹⁾. Дезоксibenзоинъ (при дѣйствии азотной кислоты разлагается на нитродрациловую кислоту и на вещество, имѣющее составъ нитробензила $\text{C}^{14}\text{H}^9(\text{NO}^2)\text{O}^2$. Последнее вещество, получающееся также при дѣйствии азотной кислоты на бензоинъ, представляетъ тотъ интересъ, что подъ вліяніемъ спиртоваго раствора ѣдкаго кали, оно разлагается на оксibenзойную и азодрациловую кислоты:



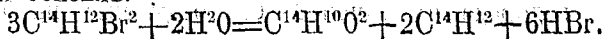
Дезоксibenзоинъ при дѣйствии пятихлористаго фосфора превращается въ соединеніе $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{Cl}$, которое подъ вліяніемъ амальгамы натрія и воды, переходитъ въ углеродистый водородъ $\text{C}^{14}\text{H}^{12}$ —стильбенъ (см. стр. 36). При перегонкѣ же съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали, соединеніе $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{Cl}$ даетъ углеродистый водородъ толанъ— $\text{C}^{14}\text{H}^{10}$.

Какъ въ только-что упомянутомъ случаѣ дезоксibenзоинъ образуетъ стильбенъ, такъ обратно этотъ углеродистый водородъ можетъ быть превращенъ въ дезоксibenзоинъ. Именно, продуктъ присоединенія Br къ стильбену— $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{Br}^2$ ²⁾, при дѣйствии спиртоваго раствора ѣдкаго кали, даетъ $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{Br}$, а это послѣднее при нагреваніи съ водой образуетъ дезоксibenзоинъ.

Выше замѣчено, что при дѣйствии цинка и соляной кислоты на бензоинъ не замѣчается присоединенія водорода къ бензоину, но отпачи кислорода. Между тѣмъ извѣстно соединеніе, которое къ бензоину находится въ такомъ же отношеніи въ какомъ самъ бензоинъ находится къ бензилу—это такъ назыв. гидробензоинъ $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{O}^2$.

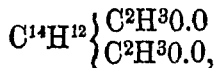
1) Дезоксibenзоинъ по всей вѣроятности тождественъ съ такъ назыв. гидробензиломъ, полученнымъ при дѣйствии сѣрнистаго аммонія на бензиль.

2) Бромистый стильбенъ при нагреваніи съ водой вмѣстѣ съ стильбеномъ даетъ бензиль:



Гидробензоинъ, какъ мы видѣли, получается при дѣйстви цинка и соляной кислоты на масло горькихъ миндалей ¹⁾). Онъ можетъ быть также полученъ и изъ бензоина, если порошокъ послѣдняго облить спиртомъ и прибавить амальгамы натрія. Гидробензоинъ представляетъ кристаллическое вещество, плавящееся при 130°. При осторожномъ нагрѣваніи съ азотной кислотой онъ терлетъ два пая водорода и превращается въ бензоинъ. Съ сѣрной кислотой онъ даетъ фіолетовое окрашиваніе.

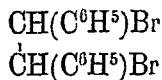
Гидробензоинъ кромѣ того, что получается изъ масла горькихъ миндалей, можетъ быть полученъ и изъ стильбена. Этотъ случай его образованія весьма интересенъ въ теоретическомъ отношеніи. Бромистый стильбенъ при нагрѣваніи съ уксуснокислымъ серебромъ образуетъ соединеніе



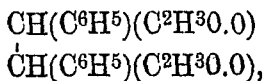
которое съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали и разлагается, образуя гидробензоинъ.

Только - что рассмотрѣнные нами производныя масла горькихъ миндалей представляютъ рядъ весьма интересныхъ соединеній. Къ сожалѣнію они еще не настолько хорошо изслѣдованы, чтобы можно было-бы надлежащимъ образомъ уяснить себѣ строеніе ихъ. Тѣмъ не менѣе уже изъ того, что теперь извѣстно, нѣсколько выясняются функціи этихъ соединеній.

Способъ образованія гидробензоина изъ бромистаго стильбена и отношеніе его при окисленіи указываютъ на спиртовой характеръ его. Если формулу бромистаго стильбена мы примемъ (сравни стр. 86):

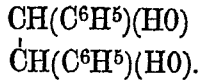


то формула уксуснаго эфира гидробензоина будетъ:



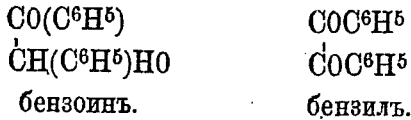
¹⁾ Съ гидробензоиномъ тождественно или только изомерно то кристаллическое вещество $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{O}^2$, которое получается при дѣйстви амальгамы натрія на эфирный растворъ масла горькихъ миндалей и при дѣйстви водорода въ моментъ его отдѣленія на бензойную кислоту.

а самого гидробензоина

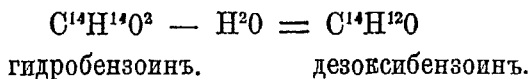


Если же строение гидробензоина выражается вышеприведенной формулой, то тогда образование его из масла горьких миндалей также понятно как и образование пинакона из ацетона (сравни стр. 193).

Далѣе, образующійся при окисленіи гидробензоина—бензоинъ (полимеръ масла горькихъ миндалей) и бензиль, являются альдегидами (вторичными) гидробензоина. Послѣдній содержитъ двѣ группы СН(НО), потому и понятна возможность образования двухъ альдегидовъ при окисленіи гидробензоина:



Альдегидный характеръ этихъ послѣднихъ соединеній довольно очевиденъ. Бензиль и бензоинъ подобно вообще альдегидамъ фиксируютъ водородъ и переходятъ въ спиртъ; далѣе, бензоинъ и бензиль съ амміакомъ образуютъ соединенія совершенно аналогичныя тѣмъ, какія даютъ и многіе другіе альдегиды (сравни стр. 193 и 207). Дезоксибензоинъ можно разсматривать какъ соединеніе аналогичное окиси этилена, т. е. какъ ангидридъ гидробензоина



Это отчасти подтверждается тѣмъ, что при извѣстныхъ условіяхъ при разложеніи укуснаго эфира гидробензоина спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали вмѣсто гидробензоина получается дезоксибензоинъ. Если дезоксибензоинъ есть ангидридъ гидробензоина, то до нѣкоторой степени можно объяснить ненормальное, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, отношеніе бензоина при дѣйствиіи водорода въ моментъ его отдѣленія. Можно именно принять, что при этомъ, какъ и слѣдовало-бы, сначала образуется гидробензоинъ, который за тѣмъ, теряя воду, превращается въ дезоксибензоинъ. Нужно замѣтить между прочимъ, что основываясь на образованіи дезоксибензоина изъ бромостильбена, можно и иначе разсматривать его строеніе, именно разсматривать его какъ одноатомный спиртъ.

Бензилъ, который какъ мы выше замѣтили, представляетъ характеръ альдегида, Лимприхтъ разсматриваетъ какъ ангидридъ бензиловой кислоты. Но мнѣ кажется болѣе вѣроятнымъ разсматривать его какъ альдегидъ. Бензиловая же кислота хотя и образуется изъ бензоина вмѣстѣ съ гидробензоиномъ, подобно тому какъ бензойная кислота вмѣстѣ съ бензойнымъ спиртомъ образуется изъ масла горькихъ миндалей, едвали однако можетъ быть разсматриваема какъ настоящая кислота, относящаяся къ гидробензоину какъ бензойная къ бензойному спирту.

Гидробензоинъ есть вторичный двуатомный спиртъ (гликоль) (см. стр. 131) и потому не можетъ давать кислоты при окисленіи ¹⁾. Что касается до строенія леиндепа и окселеиндепа, то объ этомъ нельзя сказать ничего болѣе или менѣе опредѣленнаго.

Изъ сказаннаго выше ясно, что будущимъ изслѣдованіямъ предстоитъ еще много разъяснить въ этой группѣ соединеній.

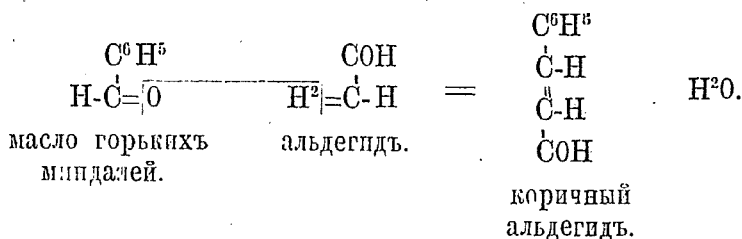
Въ ряду производныхъ куминоваго альдегида извѣстно соединеніе, которое по составу относится къ нему какъ гидробензоинъ къ маслу горькихъ миндалей. Такое соединеніе получается при дѣйствіи амальгамы натрія на эфирный растворъ куминоваго альдегида.

Альдегиды общей формулы $C^nH^{2n-10}O$.

Изъ альдегидовъ этого ряда извѣстенъ только одинъ коричный альдегидъ, который получается или при окисленіи коричнаго спирта (см. стр. 122), или при перегонкѣ известковой соли коричной кислоты съ такою же солью муравьиной кислоты, и находится готовымъ въ эфирномъ маслѣ корицы или коры *Cinnamomum Zeylonicum* и *C. verum*. Изъ эфирнаго масла альдегидъ можетъ быть выдѣленъ по общему способу при посредствѣ кислыхъ сѣрнистокислыхъ щелочей. Этотъ же

1) Еслибы строеніе гидробензоина выражалось — $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{HO} \\ | \\ \text{C}(\text{C}^6\text{H}_5)^2\text{HO} \end{array}$, тогда было-бы возможно существованіе кислоты $\begin{array}{c} \text{SOHO} \\ | \\ \text{C}(\text{C}^6\text{H}_5)^2\text{HO} \end{array}$ состава бензиловой кислоты.

альдегидъ можетъ быть приготовленъ синтетически при насыщениі соляной кислотой смѣси масла горькихъ миндалей и обыкновеннаго альдегида. Въ этомъ случаѣ реакція образования альдегида можетъ быть выражена:



Не трудно замѣтить, что реакція эта вполне аналогична образованию окиси мезитила изъ ацетона (см. стр. 197).

Коричный альдегидъ представляетъ безцвѣтную жидкость, тяжелѣе воды, которая на воздухѣ легко окисляется и переходитъ въ коричную кислоту. При дѣйствіи азотной, хромовой кислотъ и т. п. коричный альдегидъ переходитъ въ масло горькихъ миндалей или бензойную и уксусную кислоту.

По своимъ отношеніямъ онъ представляетъ большую аналогію съ масломъ горькихъ миндалей, хотя аналогія эта еще не вполне прослѣжена. Какъ особенность этого альдегида, замѣтимъ, что съ крѣпкой азотной кислотой онъ образуетъ кристаллическое вещество $\text{C}^6\text{H}^5\text{O.NHO}^3$, не измѣняющееся въ сухомъ воздухѣ. Вода разлагаетъ это соединеніе на азотную кислоту и коричный альдегидъ.

Съ коричневымъ альдегидомъ долженъ быть изомеренъ тотъ альдегидъ, который получится изъ изомера коричной кислоты—атроповой кислоты.

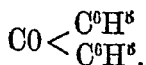
Альдегидовъ нормальныхъ болѣе непредѣльныхъ чѣмъ коричный альдегидъ неизвѣстно. Извѣстно однако нѣсколько вторичныхъ альдегидовъ (кетоновъ). Такъ, въ ряду $\text{C}^6\text{H}^{2n-16}\text{O}$ извѣстенъ альдегидъ состава $\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{O}$ —бензофенонъ, образующійся при сухой перегонкѣ известковой соли бензойной кислоты съ $\frac{1}{10}$ по вѣсу негашенной извести. При этомъ собираютъ то, что переходитъ между 290 и 320°¹⁾. Двѣ

¹⁾ Какъ побочные продукты при этомъ получаютъ бензолъ, дифениль и т. д.

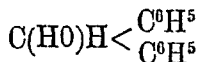
Стилатъ въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ нагрѣваютъ, пропуская струю воздуха, и затѣмъ снова перегоняютъ. Полученный твердый продуктъ очищаютъ перекристаллизованіемъ изъ спирта.

Бензофенонъ получается въ видѣ большихъ ромбическихъ призмъ. Плавится онъ при $48,5^{\circ}$ и кипитъ при 295° .

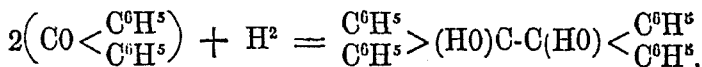
Бензофенонъ къ маслу горькихъ миндалей относится такъ же какъ ацетонъ къ обыкновенному альдегиду. Строеніе его можетъ быть выражено формулой



Къ водороду, въ моментъ его отдѣленія, онъ относится подобно ацетону. Такъ, при дѣйствіи амальгами натрія и воды, онъ фиксируетъ два пая водорода и превращается въ бензгидроль (стр. 123)

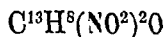


при дѣйствіи же цинка и сѣрной кислоты двѣ частицы его фиксируютъ два пая водорода и образуется бензпинаконъ (сравни стр. 193)



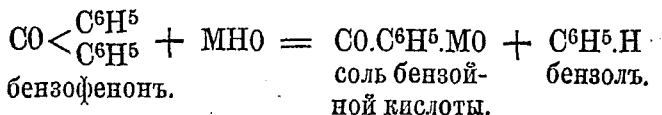
Бензпинаконъ представляетъ кристаллическое вещество, плавящееся при $170-180^{\circ}$ и при этомъ превращающееся въ жидкое, изомерное видоизмѣненіе. Бензпинаконъ при дѣйствіи хромовой кислоты превращается въ бензофенонъ, а при дѣйствіи амальгамы натрія и воды въ бензгидроль.

При дѣйствіи азотной кислоты на бензофенонъ получается



динитробензофенонъ, который подъ вліяніемъ сѣрнистаго аммонія переходитъ въ двуамидобензофенонъ $\text{C}^{13}\text{H}^5(\text{NH}^2)^2\text{O}$ —называемый *флавиномъ*.

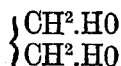
При перегонкѣ съ натристой известью, бензофенонъ распадается на бензойную кислоту и на бензолъ



Альдегиды двуатомные.

Двуатомные альдегиды распадаются на два отдѣла: на *альдегидо-спирты* и на *собственно двуатомные альдегиды*. Первые образуются изъ двуатомныхъ спиртовъ чрезъ измѣненіе одной только спиртовой группы, а послѣдніе чрезъ измѣненіе обѣихъ спиртовыхъ группъ.

Такъ, при измѣненіи одной только спиртовой группы въ двуатомномъ спиртѣ



долженъ былъ-бы получиться неизвѣстный альдегидо-спиртъ состава:



При измѣненіи же обѣихъ группъ получится двуатомный альдегидъ



Послѣднее соединеніе извѣстно—это глюкозаль, о которомъ будетъ сказано ниже.

I. Альдегидо-спирты.

Альдегидо-спиртовъ извѣстно вообще не много. Къ альдегидамъ ряда $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}\text{O}^2$ можно отнести такъ назыв. *фурфуроль*, безцвѣтное, пахучее, кипящее при 126° масло, которое получается при перегонкѣ, съ разведенной сѣрной кислотой, отрубей, камеди и т. д., а также при сухой перегонкѣ сахара и дерева. Составъ его $\text{C}^5\text{H}^4\text{O}^2$.

Фурфуроль по своимъ отношеніямъ представляетъ аналогію съ масломъ горькихъ миндалей.

При дѣйствіи умѣренныхъ окисляющихъ средствъ, такъ напр. влажной окиси серебра, онъ переходитъ въ кислоту пироксизевую $\text{C}^5\text{H}^4\text{O}^3$. Эту же кислоту онъ образуетъ и при дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго кали (при этомъ вѣроятно получается и соотвѣтствующій спиртъ $\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^2$).

При дѣйствіи же болѣе сильныхъ окисляющихъ средствъ, какъ напр. азотной кислоты, фурфуроль образуетъ щавелевую кислоту.

При дѣйствіи водорода въ моментъ его отдѣленія (амальгамы на-

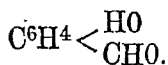
трія и воды) фурфуроль превращается въ соответствующій спиртъ $C^6H^6O^2$.

Фурфуроль соединяется съ кислотами сърннстоислыми щелочами и съ амміакомъ, даетъ соединеніе подобное гидробензамиду—фурфурамидъ. Послѣдній при нагрѣваніи его отъ 110 до 120° превращается въ изомерное основаніе, фурфуринъ¹⁾.

Изъ альдегидо-спиртовъ бѣльшій интересъ представляетъ салициловый альдегидъ или салицилистая кислота $C^6H^6O^2$, принадлежащій слѣдовательно къ ряду $C^6H^{2n-2}O^2$. Мы остановимся нѣсколько долѣе на изученіи этого альдегида, такъ какъ отношенія его весьма хорошо выказываютъ характеръ альдегидо-спиртовъ.

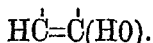
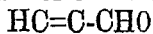
Салициловый альдегидъ находится готовымъ въ эфирномъ маслѣ *Spirea Ulmaria*, а также получается при дѣйствіи окисляющихъ средствъ на салигенинъ, салицинъ, популитъ (стр. 132) и при сухой перегонкѣ хинной кислоты.

Альдегидъ этотъ представляетъ безцвѣтную жидкость, обладающую пріятнымъ запахомъ. Кипитъ при 196°,5. Тяжелѣе воды. Въ водѣ нѣсколько растворимъ, растворъ этотъ съ двутрехлористымъ желѣзомъ даетъ характерное, фіолетовое окрашиваніе. При дѣйствіи окисляющихъ средствъ онъ переходитъ въ салициловую кислоту²⁾, а при дѣйствіи амальгамы натрія и воды въ соответствующій спиртъ—салигенинъ (см. стр. 132). Строеніе салициловаго альдегида можетъ быть выражено слѣдующей формулой:



Формула эта показываетъ, что салициловый альдегидъ долженъ, до нѣкоторой степени, одновременно представлять характеръ и фенола

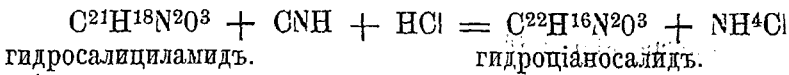
1) Строеніе фурфурола быть можетъ выражается формулой



2) При дѣйствіи сильныхъ окисляющихъ средствъ, салициловый альдегидъ разлагается; такъ, при кипяченіи съ азотной кислотой, онъ разлагается на угольную и на пикриновую кислоты (стр. 119). При нагрѣваніи же съ бертолетовой солью и соляной кислотой, онъ разлагается на угольную кислоту и на хлоранилъ (стр. 135).

и масла горьких миндалей. Дѣйствительно, такую двойственность мы и замѣчаемъ при разсмотрѣніи превращеній салициловаго альдегида.

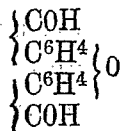
Кромѣ реакціи окисленія и возстановленія, въ которыхъ онъ представляетъ аналогію съ масломъ горькихъ миндалей, салициловый альдегидъ подобно послѣдному относится и къ аммиаку. При этомъ именно образуется такъ-назыв. *гидросалициламидъ*, который при нагрѣваніи съ соляной и синильной кислотой, превращается въ соединеніе аналогичное гидроціанальдину (стр. 182) именно въ *гидроціаносамидъ*, по уравненію:



Салициловый альдегидъ соединяется съ кислотами сѣрнистой кислоты щелочами.

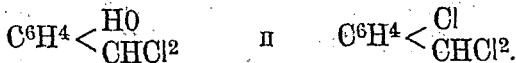
Салициловый альдегидъ представляетъ также и нѣкоторую аналогію съ феноломъ. Именно, подобно тому какъ въ послѣднемъ такъ и въ салициловомъ альдегидѣ водородъ группы НО можетъ замѣщаться метиломъ. Это замѣщеніе происходитъ въ салициловомъ альдегидѣ еще легче чѣмъ въ фенолѣ, такъ какъ первый разлагаетъ даже углекислыя соли и вообще представляетъ характеръ слабой кислоты.

Такъ какъ въ салициловомъ альдегидѣ находится группа НО, то и можетъ быть полученъ ангидридъ его. Таковымъ и является такъ-называемый водородистый дисалицилъ



получающійся при дѣйствіи хлорангидридовъ кислотъ (уксусной, бензойной и т. д.) на салициловый альдегидъ и представляющій кристаллическое вещество, не дающее соединеній съ кислотами сѣрнистой кислоты щелочами.

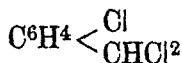
При дѣйствіи пятихлористаго фосфора на салициловый альдегидъ, получаются два соединенія



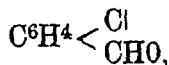
Первое образуется чрезъ замѣщеніе кислорода въ группѣ СНО эквивалентнымъ количествомъ хлора и представляетъ кристаллическое вещество, плавящееся при 92°.

При образованіи втораго соединенія, представляющаго жидкость кипящую при 227—230°, не только кислородъ группы СНО замѣщается хлоромъ, но на хлоръ обмѣнивается и группа НО.

Соединеніе



при нагрѣваніи съ водою въ запаянныхъ трубкахъ разлагается: при этомъ образуется



жидкость, кипящая при 210°.

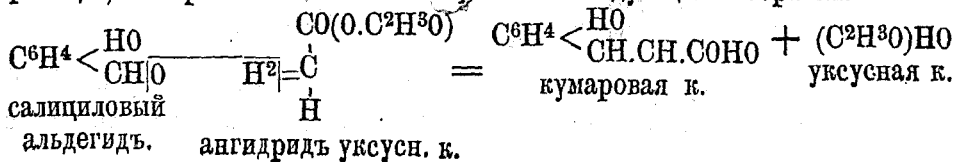
При непосредственномъ дѣйствіи хлора на салициловый альдегидъ получается хлоросалициловый альдегидъ, представляющій твердое кристаллическое вещество, соединяющееся съ кислыми сѣрнистыми кислотами и съ амміакомъ образующее хлоргидросалициламидъ.

Извѣстны и бромо- и нитропродукты замѣщенія салициловаго альдегида. Между прочимъ бромосалициловый альдегидъ получается при дѣйствіи пятибромистаго фосфора на салициловый альдегидъ.

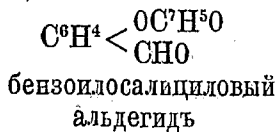
Весьма интересно дѣйствіе ангидрида уксусной кислоты на натріевое производное салициловаго альдегида; при этомъ именно получается особенное вещество, называемое кумариномъ (С⁹Н⁶О² ¹⁾), о которомъ будетъ сказано ниже.

Металлическіе производные салициловаго альдегида, о которыхъ упомянуто выше, служатъ исходнымъ пунктомъ для полученія цѣлаго ряда производныхъ салициловаго альдегида. Такъ при дѣйствіи галлоидоангидридовъ кислотъ, получаютъ такіа соединенія, которыя представ-

¹⁾ Фиттихъ, рассматривая кумаринъ какъ ангидридъ кумаровой кислоты, полагаетъ, что при этой реакціи первоначально получается кумаровая кислота, которая теряя воду, превращается въ кумаринъ. Онъ полагаетъ именно, что при этомъ происходитъ реакція аналогичная той, которая происходитъ при образованіи коричнаго альдегида, реакція, которая можетъ быть выражена слѣдующимъ образомъ:



ляютъ салициловый альдегидъ, водородъ, въ группѣ НО, котораго замѣ-
щенъ кислотнымъ радикаломъ. Такъ извѣстно напр. соединеніе:

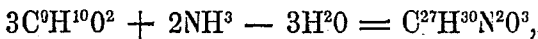


представляющее характеръ альдегида.

Подобнымъ же образомъ водородъ въ группѣ НО салициловаго
альдегида можетъ быть замѣщенъ и спиртовыми группами. Извѣстны
соединенія:

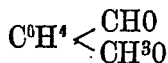


Послѣднее относится къ аммиаку, аналогично маслу горькихъ мин-
далей, именно образуетъ соединеніе соотвѣствующее гидробензамиду,



которое при нагрѣваніи превращается въ изомерный съ нимъ алколоидъ.

Съ метиль-салициловымъ альдегидомъ

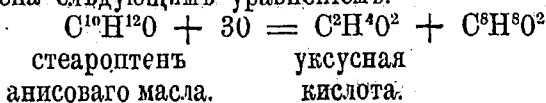


изомеренъ *анисовый* альдегидъ, который можетъ быть рассматриваемъ
какъ метиловое производное неизвѣстнаго до сихъ поръ изомера сали-
циловаго альдегида—параксибензойнаго альдегида (см. далѣ анисовую
кислоту).

Анисовый альдегидъ $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^2$ получается при окисленіи анисоваго
масла и при перегонкѣ известковой соли соотвѣтствующей ему—ани-
совой кислоты съ известковой солью муравьиной кислоты.

Для полученія альдегида изъ анисоваго масла, послѣднее (1 ч.)
осторожно прибавляютъ къ находящейся въ колбѣ, совершенно охла-
дившейся смѣси (2 ч.) двухромистокислаго калия (3 ч.) концентриро-
ванной сѣрной кислоты и (8 ч.) воды. По окончаніи реакціи, содер-
жимое въ колбѣ разбавляютъ водой и перегоняютъ ¹⁾.

¹⁾ Реакція образованія анисоваго альдегида при этомъ можетъ
быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ:

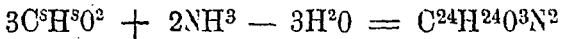


Полученный альдегидъ очищаютъ, переводя его въ соединеніе съ кислымъ сѣрнисто-кислымъ натромъ и за тѣмъ разлагая углекислымъ натромъ.

Анисовый альдегидъ представляетъ слабо-желтоватаго цвѣта жидкость; тяжелѣе воды. Кипитъ при 247—248° подъ давленіемъ 733,5^{mm}. На воздухѣ быстро притягиваетъ кислородъ и превращается въ анисовую кислоту. Концентрированная сѣрная кислота окрашиваетъ его въ красный цвѣтъ, переходящій въ фіолетовый при нагрѣваніи.

По своимъ отношеніямъ анисовый альдегидъ представляетъ большую аналогію съ масломъ горькихъ миндалей и съ салциловымъ альдегидомъ. Такъ онъ относится подобно маслу горькихъ миндалей, при сплавленіи съ ѣдкимъ кали, при дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго кали, при дѣйствіи амміака, водорода въ моментъ отдѣленія, ціанистаго кали и т. д.

Образующійся при дѣйствіи амміака анисгидрамидъ



при нагрѣваніи переходить въ изомерный съ нимъ альколоидъ *анизинъ*

Изъ анисоваго альдегида получены соединенія, соотвѣтствующія бензоину, гидробензоину и дезоксибензоину.

2. Альдегиды собственно двуатомные.

Число извѣстныхъ двуатомныхъ альдегидовъ весьма незначительно. Такъ изъ нормальныхъ альдегидовъ извѣстно два—*глюксаль* и *фталевый альдегидъ*.

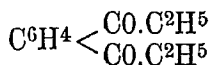
Глюксаль $C^2H^2O^2 = \begin{matrix} CHO \\ CHO, \end{matrix}$ представляющій характеръ альдегида въ томъ, что онъ даетъ соединенія съ амміакомъ, съ кислыми сѣрнисто-кислыми щелочами, восстанавливаетъ серебряныя соли и при окисленіи образуетъ гликолевую и щавелевую кислоты, до сихъ поръ не полученъ еще ни при окисленіи гликоля, ни при восстановленіи соотвѣтствующихъ ему кислотъ.

Глюксаль находится въ числѣ продуктовъ окисленія азотной кислотой обыкновеннаго спирта и представляетъ аморфную расплывчатую массу, растворимую въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Онъ образуетъ соединеніе съ синильной кислотой, которое при дѣйствіи ѣдкаго кали даетъ изомеръ виннокаменной кислоты.

Фталевый альдегидъ $C^8H^6O^2 = C^6H^4 \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{CHO} \end{matrix}$, получается при дѣйствіи цинка и соляной кислоты или магнія и уксусной кислоты на хлорангидридъ фталевой кислоты; а также при дѣйствіи амальгамы натрія на фтолевую кислоту ¹⁾).

Фталевый альдегидъ представляетъ кристаллическое вещество, плавящееся при 65° , растворяющееся въ спиртѣ, эфирѣ и кипящей водѣ. Онъ даетъ соединенія съ кислыми сѣрнистокислыми щелочами и при окисленіи хромовой кислотой переходитъ въ фталевую кислоту.

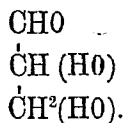
Къ вторичнымъ двуатомнымъ альдегидамъ (кетонамъ) по всей вѣроятности принадлежатъ вышеописанные (стр. 212 и слѣд.) бензоинъ и бензиль. Наконецъ извѣстенъ еще альдегидъ состава



назыв. фенилендѣтилацетономъ. Альдегидъ этотъ получается при дѣйствіи цинкъ-этила на хлорангидридъ фталевой кислоты $C^6H^4 \begin{matrix} \text{COCl} \\ \text{COCl} \end{matrix}$.

Онъ представляетъ кристаллическое вещество съ ароматическимъ запахомъ; плавится при 52° и не соединяется съ кислыми сѣрнистокислыми щелочами.

Какъ кажется, извѣстенъ и трехатомный альдегидъ состава $C^3H^6O^3$, строеніе котораго вѣроятно выражается формулой:



Объ этомъ альдегидѣ, равно какъ и о нѣкоторыхъ другихъ альдегидахъ (какъ напр. суберонѣ, сукцинонѣ, дибензоилѣ и т. д.) будетъ сказано ниже при кислотахъ.

¹⁾ При этой реакціи кромѣ фталеваго альдегида образуется еще другое соединеніе, которое быть можетъ есть фталевый спиртъ.

Т Р И Г И Д Р А Т Ы.

Тригидраты представляют такія соединения, которыя содержатъ группу $[\text{C}(\text{HO})^3]$, или другими словами такія, которыя образуются чрезъ замѣщеніе 3 атомовъ водорода, въ группѣ CH^3 углеводовъ, 3 водяными остатками.

Если гидраты возможны трехъ родовъ, именно содержація группы $\text{C}\text{H}^2(\text{HO})$ или $\text{C}\text{H}(\text{HO})$, или наконецъ $\text{C}(\text{HO})$, а дигидраты—двухъ родовъ, т. е. содержація группу $\text{C}\text{H}(\text{HO})^2$ или $\text{C}(\text{HO})^2$, то не трудно видѣть, что тригидраты возможны только одного рода.

Выше было сказано, что дигидраты изслѣдованы мало. Тригидраты же изслѣдованы и еще менѣе, и потому мы прямо перейдемъ къ разсмотрѣнію соединений, образующихся изъ тригидратовъ чрезъ выдѣленіе частицы воды, соединеній, которыя слѣдовательно характеризуются содержаніемъ группы $\text{C}\text{O}\text{H}\text{O}[\text{C}(\text{HO})^3-\text{H}^2\text{O}]$ и наз. *кислотами*. Объ самихъ тригидратахъ нами будетъ сказано при соотвѣствующихъ имъ вислотахъ.

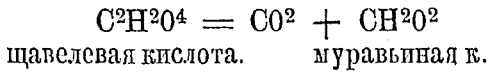
К И С Л О Т Ы.

К и с л о т ы о д н о а т о м н ы я.

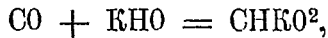
Кислоты общей формулы $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2$.

Простѣйшей кислотой этого ряда является *муравьиная* кислота, $\text{C}\text{H}^2\text{O}^2$, нѣсколько случаевъ образованія которой мы видѣли выше.

Такъ мы знаемъ, что она образуется изъ древеснаго спирта (стр. 105), изъ хлороформа или хлороидоформа (стр. 27), изъ хлораля (стр. 186). Кроме того кислота эта получается при окисленіи многихъ сложныхъ веществъ, каковы сахаристыя вещества, бѣлковыя вещества и т. д., при нагрѣваніи щавелевой кислоты,



при нагрѣваніи окиси углерода съ влажнымъ ѣдкимъ кали (Бертело):



при восстановленіи влажной угольной кислоты металлическимъ калиемъ (Кольбе), и при электролизѣ слабого раствора двууглекислаго натрія (Бекетовъ)



Образованіе муравьиной кислоты изъ окиси углерода (реакція Бертело) и изъ угольной кислоты (реакція Кольбе и Бекетова) представляетъ весьма большой интересъ.

Муравьиная кислота кроме того вмѣстѣ съ альдегидомъ получается при продолжительномъ нагрѣваніи при 130° обыкновенной молочной кислоты съ разведенной сѣрной кислотой.

Муравьиная кислота находится также готовой въ организмѣ животныхъ (такъ напр. муравьевъ—откуда и происходитъ ея названіе) и въ растеніяхъ (такъ въ крапивѣ, въ иглахъ Pinus Abies и т. д.).

Прежде муравьиную кислоту приготовляли окисленіемъ смѣсью перекиси марганца и сѣрной кислоты, сахаристыхъ и т. п. веществъ, напр. крахмала. Способъ этотъ почти совершенно оставленъ съ тѣхъ поръ какъ Бертело показалъ, что щавелевая кислота, при нагрѣваніи съ глицериномъ, гладко распадается на окись углерода и муравьиную кислоту. Способъ Бертело нѣсколько измѣненный въ послѣднее время даетъ возможность легко приготовить муравьиную кислоту.

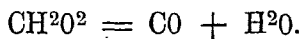
Для приготовленія муравьиной кислоты, нагрѣваютъ обезвоженную щавелевую кислоту съ обезвоженнымъ глицериномъ. При этомъ реакція уже начинается при 50°, и если не давать температурѣ очень возвышаться, то выдѣляется угольная кислота и перегоняется муравьиная кислота, содержащая однако около 24% воды. Для полученія же безводной кислоты ее переводятъ въ свинцовую или мѣдную соль, которую за тѣмъ разлагаютъ сухимъ сѣрнистымъ водородомъ.

При слабомъ подогрѣваніи сосуда, въ которомъ находится муравьиная соль, выдѣляющаяся, при дѣйствіи сѣрнистаго водорода, кислота перегоняется. Для удаленія сѣрнистаго водорода изъ дистилата, въ него пропускаютъ струю сухой угольной кислоты или же снова перегоняютъ съ нѣкоторымъ количествомъ муравьинокислаго свинца.

Для приготовленія безводной муравьиной кислоты предложено также поступать слѣдующимъ образомъ: растворить при нагрѣваніи въ водной муравьиной кислотѣ (содержащей 24% воды) безводную щавелевую кислоту и сливъ по охлажденіи находящуюся надъ щавелевой кислотой жидкость, перегнать ее. Получающійся при этомъ дистилатъ по охлажденіи выкристаллизовывается.

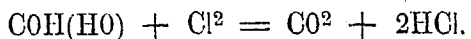
Муравьиная кислота при обыкновенной температурѣ представляетъ безцвѣтную жидкость, которая при -1° выкристаллизовывается въ видѣ блестящихъ листочковъ. Кипитъ при $105^{\circ},3$ подъ давленіемъ $760^{\text{мм}}$. Пары ея горючи. Капля ея понавѣ на кожу, производитъ ощущение пестерничмой боли. Она нѣсколько тяжелѣе воды. Съ водою и спиртомъ смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ. Смѣсь ея съ водою, содержащая 77,5% кислоты при $760^{\text{мм}}$, имѣетъ постоянную точку кипѣнія $107^{\circ},1$, а подъ давленіемъ въ $1830^{\text{мм}}$ перегоняется безъ разложенія при $134^{\circ},6$ смѣсь содержащая 83,2% кислоты. Подъ давленіемъ же $1350^{\text{мм}}$ при $124^{\circ},1$ кипитъ смѣсь содержащая 80% кислоты.

При дѣйствіи концентрированной сѣрной кислоты муравьиная кислота разлагается на воду и на окись углерода:

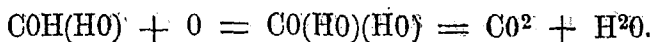


На окись углерода и воду или на угольную кислоту и водородъ муравьиная кислота разлагается и подъ вліяніемъ теплоты. При этомъ нужно замѣтить, что при разложеніи муравьиной кислоты замѣчается отдѣленіе тепла, слѣдовательно происходитъ поглощеніе при ея образованіи, тогда какъ въ большинствѣ случаевъ при образованіи соединеній вообще замѣчается отдѣленіе тепла.

При дѣйствіи хлора муравьиная кислота разлагается съ образованіемъ хлористоводородной и угольной кислоты

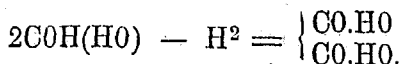


Въ угольную кислоту муравьиная кислота превращается также и при дѣйствіи различныхъ окисляющихъ средствъ

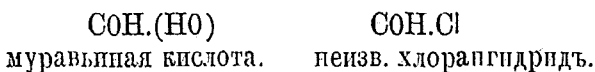


Поэтому - то она и дѣйствуетъ какъ возстановляющее средство. Такъ она возстановляетъ окись серебра, переводитъ сулему въ каломель, хромистую кислоту въ окись хрома и т. д.

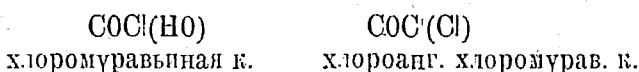
При сплавленіи же съ избыткомъ ѣдкаго кали муравьиная кислота превращается въ щавелевую кислоту



Такъ какъ хлоръ разлагаетъ муравьиную кислоту, то и понятно, что такимъ путемъ не могутъ быть получены галлондныя продукты замѣщенія ея. Неизвѣстно также и галлондныхъ ангидридовъ ея, т. е. соединеній образовавшихся изъ муравьиной кислоты чрезъ замѣщеніе группы (HO) — галлондомъ:



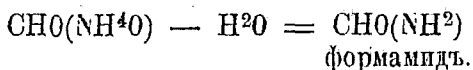
Существуетъ однако соединеніе, такъ - назыв. хлорокись углерода COCl^2 , которое можно разсматривать какъ хлорагидридъ хлоромуравьиной кислоты:



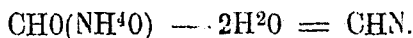
объ немъ будетъ сказано ниже, при угольной кислотѣ.

Муравьиная кислота разлагаетъ углекислыя соли и вытѣсняетъ изъ ихъ соединеній кислоты ряда $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2$ съ большимъ содержаніемъ углерода. Соли ея хорошо кристаллизуются и всѣ растворимы въ водѣ.

Муравьинокислый аммоній $\text{CHO}(\text{NH}^4\text{O})$ получается при прямомъ насыщеніи кислоты амміакомъ. Соль эта при осторожномъ нагреваніи (лучше всего съ мочевиной) до 160° теряетъ частицу воды и превращается въ *формамидъ*



При быстромъ же нагреваніи до 200° , муравьинокислый аммоній теряетъ двѣ частицы воды и переходитъ въ *формонитрилъ*, обыкновенно называемый *синильной кислотой*

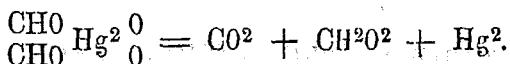


Изъ другихъ солей муравьиной кислоты замѣтимъ еще, что

Муравьинокислый барій при сухой перегонкѣ, кромѣ угольной кислоты, окиси углерода и водорода, даетъ еще болотный газъ, этиленъ, пропиленъ (и какъ кажется и другія углеводороды ряда C_nH_{2n}).

Муравьинокислая мѣдь и *муравьинокислый свинецъ*, какъ мы видѣли, употребляются для приготовления безводной кислоты. Послѣдній при сухой перегонкѣ разлагается на водородъ, свинецъ и угольную кислоту.

Муравьиная ртутистая соль $(CHO) \cdot Hg_2O^2$ получается при нагрѣваніи окиси ртути съ разведенной муравьиной кислотой. Она кристаллизуется въ видѣ слоюобразныхъ листочковъ. На воздухѣ чернѣетъ. При нагрѣваніи въ водномъ растворѣ разлагается на металлическую ртуть, угольную и муравьиную кислоты:



Муравьинокислое серебро $CHO(AgO)$ получается при насыщениіи муравьиной кислоты углекислымъ серебромъ. При нагрѣваніи воднаго раствора соль эта разлагается подобно ртутистой соли.

Эфиры муравьиной кислоты приготавливаются по общему способу полученія эфировъ (сравни стр. 99). Такъ напр. метиловый эфиръ образуется при перегонкѣ муравьинокислаго натрія съ сѣрнометиловой кислотой. Эфиры муравьиной кислоты также образуются при дѣйствіи глицерина на смѣсь щавелевой кислоты и спирта. Слѣдовательно, въ этомъ случаѣ, образующаяся при распаденіи щавелевой кислоты, муравьиная кислота съ взятымъ спиртомъ и образуетъ эфиръ.

Муравьиный метилъ $CHO(CH_3O)$ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при $33,4^\circ$. При дѣйствіи хлора на солнечномъ свѣтѣ, весь водородъ этого эфира замѣщается хлоромъ и получается соединеніе $CClO(CCl_3O) = C^2Cl_4O^2$, которое при нагрѣваніи до 350° распадается, образуя хлорокись углерода:



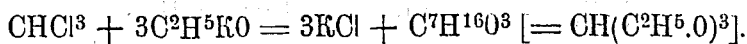
При дѣйствіи іодистоводородной кислоты, муравьиный метилъ разлагается на окись углерода, воду и болотный газъ.

Этиловый эфиръ $CHO(C^2H_5O)$ представляетъ жидкость, кипящую при 55° . При нагрѣваніи съ сѣрной кислотой онъ разлагается на окись углерода и сѣрновинную кислоту. При дѣйствіи хлора получаютъ про-

дугты его замѣщенія. Соединеніе, въ которомъ весь водородъ замѣщенъ хлоромъ $C^3Cl^6O^2$, тождественно съ тѣмъ соединеніемъ, которое представляетъ окончательный продуктъ замѣщенія хлоромъ водорода въ искусномъ эфирѣ метиловаго спирта (см. ниже); при пропусканіи паровъ его чрезъ накаленную трубку, оно разлагается на хлорокись углерода и хлористый трихлороацетиль.

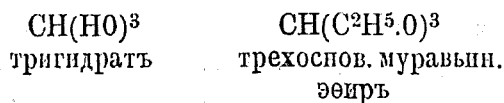
Эфиръ этотъ будучи насыщенъ амміакомъ при продолжительномъ нагреваніи при 100° разлагается, причемъ образуется спиртъ и формамидъ.

При этомъ умѣстно упомянуть еще объ такъ-назыв. *трехосновномъ муравьиномъ эфирѣ*, получающемся при дѣйствіи альколата натрія на хлороформъ (стр. 27) или при прибавленіи натрія къ смѣси хлороформа съ спиртомъ. Реакція эта можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ:



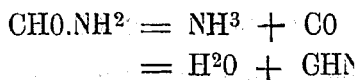
Это безцвѣтная жидкость съ сильнымъ ароматическимъ запахомъ. Кипитъ при 145° . При дѣйствіи альколата или сѣрной кислоты соединеніе это разлагается съ образованіемъ муравьиной кислоты. При дѣйствіи брома оно разлагается: получается бромцѣстый этиль, угольный и муравьиный эфиръ.

Этотъ трехосновной эфиръ муравьиной кислоты и есть производное неизвѣстнаго тригидрата болотнаго газа



тригидрата, изъ котораго чрезъ выдѣленіе частицы воды и образуется муравьиная кислота.

Выше упомянуто уже два случая образованія *формамида*. Это безцвѣтная жидкость, кипящая при $192-195^{\circ}$. При этомъ формамидъ частью разлагается на амміакъ и окись углерода, а частью на воду и синильную кислоту



Разложеніе, выражаемое послѣднимъ уравненіемъ, имѣетъ также мѣсто при перегонкѣ формида съ безводной фосфорной кислотой. Формонитрилъ представляетъ весьма важное и весьма интересное соединеніе, и потому мы нѣсколько долѣе остановимся на немъ;

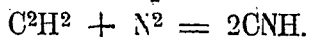
Формонитрилъ или синильная кислота.

Ціанисто-или сиперодистоводородная кислота.

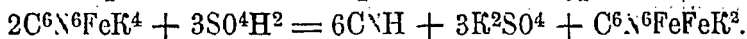
Формонитрилъ представляетъ характеръ кислоты, почему и назыв. синильной кислотой. Онъ образуетъ рядъ солей, изъ которыхъ и можетъ быть выдѣленъ при дѣйствіи какой-либо неорганической кислоты, напр. сѣрной или соляной. Обыкновенно такъ и готовятъ синильную кислоту.

Синильная кислота получается также при перегонкѣ пѣкоторыхъ частей растений, содержащихъ амигдалинъ такъ напр. косточекъ персика, абрикоса, вишни и т. д.

Синильная кислота образуется также при окисленіи метиламина. Весьма интересно, что кислота эта образуется изъ азота и ацетилена подѣ влияніемъ электрическихъ искръ



Для приготовления синильной кислоты или нагреваютъ ціанистую ртуть (см. ниже) съ крѣпкой соляной кислотой, и что лучше и притомъ дешевле, такъ-называемую жесткую синильную соль (см. ниже) нагреваютъ съ сѣрной кислотой. Желтая синильная соль или желѣзистосинеродистый калий имѣетъ составъ выражаемый формулой $C^6N^6FeK^4$; при дѣйствіи разведенной сѣрной кислоты онъ разлагается по уравненію:



Для приготовления синильной кислоты берутъ смѣсь 10 ч. желтой синильной соли, 7 ч. концентрированной сѣрной кислоты или же 8 ч. соли, 9 сѣрной кислоты и 12 воды. Смѣсь эту и подвергаютъ перегонкѣ (въ колбѣ), и если хотять приготовить безводную кислоту, то отдѣляющіеся пары проводятъ черезъ одну или двѣ трубки въ видѣ *u*, наполненныя хлористымъ кальціемъ и находящіяся въ водѣ, нагрѣтой до 30° , и за тѣмъ собираютъ въ хорошо охлажденномъ (льдомъ) приемникѣ. Слѣдуетъ избѣгать производства этой операціи лѣтомъ; во всякомъ случаѣ—приборъ долженъ быть установленъ подѣ хорошей тягой.

Если же хотять приготовить разведенную синильную кислоту, то отдѣляющіеся пары проводятъ въ холодильникъ, трубку котораго прямо опускаютъ въ сосудъ съ холодной водой; этимъ предотвращаютъ распространеніе паровъ синильной кислоты въ лабораторію.

Для медицинскихъ цѣлей, синильная кислота готовится при дѣйствіи виннокаменной кислоты на растворъ ціанистаго калия.

Чистая синильная кислота представляет безвѣтную жидкость съ горькоминдальнымъ запахомъ; легче воды (при 7° у. в. ея 0,70583), кипитъ при $26,5^{\circ}$ и затвердѣваетъ при -15° . Она горюча. Съ водой, спиртомъ и эфиромъ смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ. При смѣшеніи синильной кислоты съ водою, происходитъ сокращеніе объемовъ и пониженіе температуры ¹⁾. Наибольшее сжатіе и наибольшее пониженіе температуры соотвѣтствуетъ составу смѣси, выражаемому формулой $2\text{CNH} + 3\text{H}^2\text{O}$. Интересно отношеніе различныхъ солей къ водному раствору синильной кислоты. Сулема, азотнокислый аммоній, азотнокислый магній (также виннокаменная кислота), оказываютъ вліяніе на возвышеніе температуры кипѣнія смѣси или что все равно уменьшаютъ упругость ея пара ²⁾. Хлористый же кальцій, хлористый натрій, хлористый магній, сѣрноокислый марганецъ (также сахаръ), выдѣляютъ синильную кислоту изъ раствора такъ, что получается два слоя, изъ которыхъ верхній состоитъ изъ болѣе или менѣе концентрированной кислоты.

Синильная кислота есть самый сильный ядъ. При вдыханіи паровъ ея и при введеніи самыхъ малыхъ количествъ ея въ кровь, она мгновенно убиваетъ. Въ послѣднемъ случаѣ смерть наступаетъ печувствительно ³⁾. Хлорная вода и амміакъ, указываемыя какъ противоядія, едва ли могутъ быть названы таковыми, такъ какъ и ціанистый аммоній и хлористый ціанъ (если и предположить, что они образуются въ организмѣ) такъ же ядовиты ⁴⁾.

1) Термическій эффектъ растворенія жидкостей обуславливается двумя явленіями: 1) сокращеніемъ объемовъ (вслѣдствіе чего отдѣляется теплота) и 2) диффузіей жидкости (сопровождаемой поглощеніемъ тепла). Поэтому при раствореніи замѣчается или отдѣленіе или поглощеніе тепла, смотря по тому, которое изъ этихъ явленій преобладаетъ. При раствореніи синильной кислоты въ водѣ, вслѣдствіе диффузіи ея, поглощается болѣе тепла, нежели сколько его отдѣляется вслѣдствіе сокращенія объемовъ, и потому замѣчается пониженіе температуры. Обратное происходитъ при смѣшеніи спирта съ водою (см. стр. 92), и потому замѣчается повышеніе температуры.

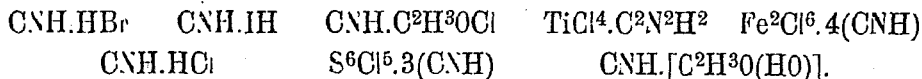
2) Смѣсь синильной кислоты и воды даже разлагаетъ каломель, причемъ образуется сулема и выдѣляется ртуть.

3) Весьма удивительно, что Шееле, открывшему синильную кислоту, осталась неизвѣстною ея ядовитость.

4) Присутствіе синильной кислоты удобнѣе и вѣрнѣе всего можетъ быть открыто слѣдующимъ образомъ. Къ жидкости, въ которой подо-

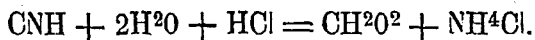
Чистая синильная кислота довольно скоро разлагается, выделяя бурое аморфное вещество и аммиакъ. Лучше сохраняется синильная кислота, если содержитъ небольшую примѣсь какой-либо неорганической (а также муравьиной) кислоты.

Синильная кислота соединяется съ іодистоводородной, бромистоводородной и хлористоводородной кислотой, хлористымъ ацетиломъ и нѣкоторыми хлористыми металлами, а также и съ уксусной кислотой. Составъ этихъ соединеній выражается слѣдующими формулами:



Соединеніе CNH.IN, при нагреваніи съ водой, разлагается, образуя іодистоводородную кислоту, аммиакъ и муравьиную кислоту.

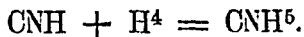
При дѣйствіи же концентрированной сѣрной или соляной кислоты, синильная кислота разлагается на муравьиную кислоту и на аммиачную соль. Такъ:



Реакція эта слѣдовательно обратна реакціи образованія синильной кислоты изъ муравьинокислаго аммонія.

Подобное же распаденіе синильной кислоты имѣетъ мѣсто и при дѣйствіи щелочей.

При дѣйствіи водорода, въ моментъ его отдѣленія, синильная кислота превращается въ метиламинъ:



При дѣйствіи хлора или брома, синильная кислота обмѣниваетъ свой водородъ и образуетъ соединенія



называемыя хлористымъ и бромистымъ синеродомъ.

Черезъ обмѣнъ водорода на металлъ, синильная кислота образуетъ хорошо опредѣленные соли. Соли синильной кислоты весьма важны и

зрѣваютъ синильную кислоту, прибавляютъ сѣрнистаго аммонія (желтаго), выпариваютъ досуха, растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды и прибавляютъ нѣсколько капель хлористаго желѣза (Fe^2Cl^6). Въ случаѣ присутствія синильной кислоты, при выпариваніи съ сѣрнистымъ аммоніемъ, образуется роданистый аммоній, который и даетъ кроваво-красное окрашиваніе съ хлористымъ желѣзомъ.

потому мы опишем их нѣсколько подробнѣе; предварительно же мы скажемъ нѣсколько словъ о вышеупомянутыхъ галлоидныхъ продуктахъ замѣщенія синильной кислоты.

Хлористый синеродъ, какъ мы видѣли, получается при дѣйствіи хлора на синильную кислоту; онъ можетъ быть также приготовленъ и при дѣйствіи хлора на растворъ цианистой ртути. Если концентрированный растворъ цианистой ртути, содержащій еще избытокъ этой соли, пресытитъ хлоромъ, оставить стоять въ теплотѣ, часто взбалтывая, пока не исчезнетъ цвѣтъ хлора, и за тѣмъ слегка нагрѣть, то выдѣляется хлористый синеродъ. Газъ этотъ, для просушиванія, пропускаютъ чрезъ хлористый кальцій и собираютъ.

Хлористый синеродъ $CNCl$ при обыкновенной температурѣ газообразенъ, при -18° онъ превращается въ кристаллическія иглы, плавящіяся при -15° въ жидкость кипящую при -12° . Обладаетъ неприятнымъ запахомъ, дѣйствуетъ на глаза и весьма ядовитъ. Въ большомъ количествѣ поглощается водой ¹⁾ и въ еще большемъ спиртомъ. При сохраненіи въ запаянныхъ трубкахъ, переходитъ въ твердое видоизмѣненіе, частица котораго втрое болѣе ($C^3N^3C^3$). Щелочи разлагаютъ его, причемъ получается хлористый металлъ и соль циановой кислоты:



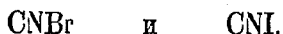
При пропусканіи хлора въ синильную кислоту, охлажденную до 0° , образуется болѣе легкая жидкость, которая есть мало постоянное соединеніе синильной кислоты и хлористаго синерода. Жидкость эта при дѣйствіи окиси ртути образуетъ воду, цианистую ртуть и хлористый синеродъ. Получающійся въ этомъ случаѣ хлористый синеродъ, хотя и имѣетъ составъ выражаемый формулой $CNCl$ (прежде полагали, что составъ его $C^2N^2Cl^2$), однако только изомеренъ, а не тождественъ съ вышеописаннымъ хлористымъ синеродомъ. Отъ послѣдняго онъ отличается тѣмъ, что при обыкновенной температурѣ представляетъ жидкость, кипящую при $+15^\circ$, затвердѣвающую при $-5-6^\circ$, тяжелѣе воды и мало въ ней растворимую. При сохраненіи жидкій хлористый синеродъ не измѣняется.

Твердый хлористый синеродъ $C^3N^3C^3$, образующійся при сохране-

¹⁾ Водный растворъ хлористаго синерода не образуетъ осадка съ азотнокислымъ серебромъ. Слѣдовательно, хлоръ хлористаго синерода относится такъ же какъ и въ другихъ продуктахъ замѣщенія.

ни газообразнаго, получается также при дѣйствіи хлора на безводную синильную кислоту (или лучше на эвирный растворъ ея), на солнечномъ свѣтѣ и при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на циануровую кислоту. Онъ представляетъ желтыя блестящія иглы, плавящіяся при 145° и кипящія при 190° . Весьма ядовитъ. При кипяченіи съ водою онъ разлагается на соляную и на циануровую кислоты.

Извѣстны также бромистый и іодистый синеродъ:



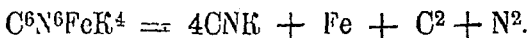
Послѣдній возгоняется въ видѣ красныхъ кристалловъ, при слабомъ нагреваніи смѣси 1 частицы цианистой ртути съ двумя частицами іода.

Перейдемъ теперь къ солямъ синильной кислоты.

Цианистый аммоній $\text{CN}(\text{NH}_4)$ образуется при дѣйствіи амміака на синильную кислоту, при пропусканіи смѣси амміака и окиси углерода чрезъ накаленную трубку и при пропусканіи амміака чрезъ раскаленный уголь. Приготавливается же при нагреваніи цианистаго калия или желтой синильной соли съ нашатыремъ. Онъ представляетъ кристаллическое вещество, легко растворимое въ водѣ и въ спиртѣ, и при сохраненіи довольно скоро превращающееся въ бурую массу.

Цианистый калий $\text{CN}(\text{K})$ образуется: 1) при сгораніи калия въ атмосферѣ синерода, 2) съ выдѣленіемъ водорода при нагреваніи калия въ парахъ синильной кислоты и 3) вмѣстѣ съ циановокислымъ калиемъ и угольной кислотой при пропусканіи синерода чрезъ наваленный углекислый калий ($2\text{CN} + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{CNK} + \text{CNKO} + \text{CO}_2$).

Для его приготовленія пропускаютъ пары безводной синильной кислоты въ спиртовый растворъ ѣдкаго кали. Образующійся при этомъ цианистый калий и осаждается, такъ какъ онъ не растворимъ въ крепкомъ спиртѣ. Или, что удобнѣе, въ желѣзномъ тиглѣ, безъ доступа воздуха, докрасна прокаливаютъ предварительно высушенную желтую синильную соль. Послѣдняя при этомъ распадается, какъ показываетъ уравненіе:



По охлажденіи, черную, сплавленную массу разбиваютъ на куски и обрабатываютъ кипящимъ спиртомъ, который растворяетъ цианистый калий (большую частію выдѣляющійся по охлажденіи) и оставляетъ смѣсь угля и желѣза.

Болѣе экономическій способъ приготовленія ціанистаго калия изъ желтой синильной соли, заключается въ прокаливаніи ея (8 ч.) съ (3 ч.) чистымъ углекислымъ калиемъ, но за то при этомъ кромѣ ціанистаго калия образуется и ціановокислый калий ¹⁾, и слѣдовательно получается менѣе чистый препаратъ.

Ціанистый калий расплывается на воздухѣ, легко растворимъ въ водѣ и въ слабомъ спиртѣ. При пропусканіи угольной кислоты въ растворъ ціанистаго калия, выдѣляется синильная кислота. Водный растворъ ціанистаго калия скоро разлагается, въ особенности же при нагреваніи, причѣмъ образуется муравьиная кислота и амміакъ. Водный растворъ ціанистаго калия, въ прикосновеніи съ металлическимъ или сѣрнистымъ желѣзомъ, а также и при прибавленіи раствора желѣзнаго купороса, образуетъ желтую синильную соль. Сухой, въ твердомъ видѣ онъ сохраняется безъ разложенія. При нагреваніи плавится, и въ расплавленномъ состояніи, приходя въ прикосновеніе съ воздухомъ или металлическими окислами, переходитъ въ ціановокислый калий (CNKO). При сплавленіи съ сѣрой или сѣрнистыми металлами образуетъ роданистый калий (CNKS) ²⁾.

Водный растворъ ціанистаго калия растворяетъ ціанистое серебро, ціанистый цинкъ и хлористое серебро.

Ціанистый калий ядовитъ почти такъ же какъ синильная кислота.

Ціанистое серебро CN(Ag) получается въ видѣ бѣлаго творожистаго осадка (похожаго на хлористое серебро), при дѣйствіи азотнокислаго серебра на синильную кислоту или какую-либо растворимую соль ея. Ціанистое серебро растворимо въ амміакѣ и въ ціанистомъ калиѣ и нерастворимо въ разведенной азотной кислотѣ. Солиная кислота выдѣляетъ синильную кислоту. При нагреваніи ціанистое серебро разлагается, выдѣляется сперодъ и вмѣстѣ съ тѣмъ образуется твердый бурый параціанъ и металлическое серебро.

Ціанистое серебро, растворяясь въ ціанистомъ калиѣ, образуетъ двойную соль C^2N^2KAg , которая можетъ быть получена въ видѣ правильныхъ октаэдровъ при выпариваніи этого раствора. Растворимостью ціанистаго серебра въ ціанистомъ калиѣ пользуются при количествен-

1) Реакція можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ:



2) Поэтому - то онъ и употребляется при возстановленіи сухимъ путемъ металлическихъ окисловъ и сѣрнистыхъ соединеній.

номъ опредѣленіи содержанія синильной кислоты. Для этого къ жидкости прибавляютъ избытокъ ѣдкаго кали и такимъ образомъ синильную кислоту превращаютъ въ ціанистый калий. За тѣмъ изъ градуированной бюретки приливаютъ раствора азотнокислаго серебра известной крѣпости. По прибавленіи серебрянаго раствора, сначала осадка не получается, такъ какъ образующееся ціанистое серебро растворяется въ ціанистомъ калиѣ до тѣхъ поръ, пока половина его не превратится къ ціанистое серебро. Послѣ же этого прибавленіе каждой капли серебрянаго раствора производитъ появленіе не исчезающаго осадка. Тогда изъ количества прибавленнаго серебрянаго раствора не трудно высчитать количество синильной кислоты, находившейся въ испытуемой жидкости. (Если напр. взять растворъ въ 1000 куб. цент. содержащій 63 грам. чистаго азотнокислаго серебра, то каждый прибавленный куб. сантиметръ этого раствора соотвѣтствуетъ 0,002 грам. синильной кислоты).

Ціанистая ртуть $(\text{CN})^2\text{Hg}$ получается при насыщеніи окисью ртути разведенной синильной кислоты и при выпариваніи раствора. При этомъ нужно стараться избѣгать избытка окиси ртути, такъ какъ послѣдняя образуетъ соединеніе съ ціанистой ртутью.

Ціанистая ртуть можетъ быть также приготовлена двойнымъ разложеніемъ желтой синильной соли и сѣрноокислой ртутной соли.

Ціанистая ртуть образуетъ двойныя соли съ хлористыми, бромистыми и іодистыми металлами, съ азотнокислыми солями и т. д.

При нагреваніи ціанистая ртуть разлагается на металлическую ртуть и синеродъ.

Ціанистое желѣзо $(\text{CN})^2\text{Fe}$ неизвѣстно. При двойномъ разложеніи ціанистаго калия съ какой-либо желѣзистой солью, образуется осадокъ весьма сходный съ гидратомъ окиси желѣза; осадокъ этотъ при нагреваніи растворяется въ ціанистомъ калиѣ, образуя желтую синильную соль. Бурый осадокъ этотъ прежде и разсматривали какъ имѣющій составъ $(\text{CN})^2\text{Fe}$. Оказывается однако, что составъ его выражается болѣе сложной формулой: $\text{Fe}^2(\text{CN})^5\text{K}$.

Желтая синильная соль (желѣзистосинеродистый калий) $\text{C}^6\text{N}^6\text{FeK}^4$, представляетъ весьма важное соединеніе, такъ какъ она служитъ матеріаломъ для приготовленія почти всѣхъ ціанистыхъ соединеній. Она является также представителемъ особаго, весьма интереснаго класса двойныхъ солей. Въ промышленности она готовится въ довольно

большихъ размѣрахъ. Для этого въ желѣзныхъ сосудахъ безъ доступа воздуха прокалываютъ животныя вещества, содержащія азотъ (каковы: кровь, рога, волосы, шерсть и т. д.) съ поташомъ и желѣзомъ. По охлажденіи, сплавленную массу извлекаютъ водой и растворъ выпариваютъ до кристаллизаціи.

Нужно замѣтить, что сплавленная масса не заключаетъ въ себѣ готовой желтой синильной соли. Последняя образуется только при дѣйствии воды на сплавленную массу. Это видно изъ того, что изъ сплавленной массы весь синеродъ можетъ быть выдѣленъ въ видѣ ціанистаго калия помощью разведеннаго спирта, далѣе изъ того, что продуктъ плавленія съ спиртомъ и уксусной кислотой выдѣляетъ синильную кислоту, тогда какъ изъ желтой синильной соли синильная кислота при этомъ не выдѣляется.

Желтая синильная соль кристаллизуется въ видѣ желтыхъ, хорошо образованныхъ кристалловъ, содержащихъ 3 частицы кристаллизаціонной воды ($C^6\lambda^6FeK^4 + 3H^2O$). Они теряютъ кристаллизаціонную воду при 100° и распадаются въ бѣлый порошокъ. Кристаллы желтой синильной соли растворяются въ двухъ частяхъ кипящей и въ 4 частяхъ холодной воды. Въ спиртѣ не растворяются¹⁾.

Отношеніе желтой синильной соли при прокалываніи ее самой по себѣ или съ поташомъ, намъ уже извѣстно.

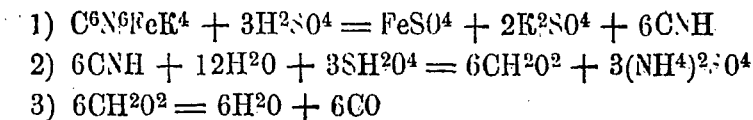
При прокалываніи желѣзистосинеродистаго калия съ веществами легко уступающими свой кислородъ, образуется ціановокислый калий, а при прокалываніи съ сѣрой родаписный калий.

Слабыя кислоты при дѣйствии на желтую синильную соль не выдѣляютъ синильную кислоту. Не очень крѣпкая сѣрная кислота, какъ мы видѣли выше (стр. 235), при нагреваніи выдѣляетъ половину синерода въ видѣ синильной кислоты.

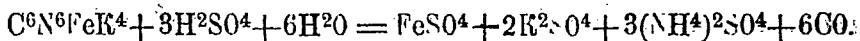
При нагреваніи съ концентрированной сѣрной кислотой (10 ч.) желтая соль (1 ч.) разлагается вполне и при этомъ выдѣляется почти чистая последней. На этомъ и основанъ одинъ изъ способовъ полученія окиси углерода. Если при разложеніи концентрированной сѣрной кислотой получается окись углерода, то это происходитъ вслѣдствіе того, что выдѣляющаяся первоначально синильная кислота, подъ вліяніемъ

¹⁾ Поэтому безводная соль можетъ быть весьма удобно примѣняема для обезвоженія спирта. Безводная соль легко превращается въ водную.

сѣрной кислоты, распадается на воду и муравьиную кислоту (сравни стр. 237), послѣдняя же въ свою очередь распадается на воду и окись углерода (стр. 231). Реакціи эти поэтому и могутъ быть выражены слѣдующими тремя уравненіями:



или вообще



При дѣйствіи же неорганическихъ кислотъ, какъ напр. крѣпкой соляной кислоты, и при обыкновенной температурѣ, калий желтой синильной соли обмѣнивается на водородъ, и получается соединеніе $\text{C}^6\text{N}^6\text{FeH}^4$ назыв. желѣзистосиннеродистоводородной кислотой.

Для приготовленія этого соединенія можно поступать слѣдующимъ образомъ.

Концентрированный растворъ желтой соли смѣшиваютъ съ эфиромъ; за тѣмъ по прибавленіи соляной кислоты и выдѣляется бѣлый осадокъ желѣзистосиннеродистоводородной кислоты. Осадокъ этотъ, синѣющій на воздухѣ, растворимъ въ водѣ и въ спиртѣ. Водный и спиртовый растворъ этой кислоты представляетъ кислую реакцію. Кислота эта вытѣсняетъ угольную, уксусную, виннокаменную и щавелевую кислоты.

Черезъ замѣщеніе водорода ея металломъ, образуется рядъ солей этой кислоты, солей, большею частію нерастворимыхъ въ водѣ и вполне аналогичныхъ желтой синильной соли. Соли этой кислоты могутъ быть также получены и при двойномъ разложеніи желтой соли съ различными другими солями.

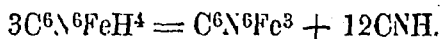
Изъ этихъ солей желѣзистосиннеродистоводородной кислоты мы упомянемъ:

$\text{C}^6\text{N}^6\text{FeK}^2\text{Ba} + 3\text{H}^2\text{O}$, получающуюся при прибавленіи раствора хлористаго барія къ раствору желтой соли. Въ водѣ трудно растворима (реакція на соли барія).

$\text{C}^6\text{N}^6\text{FeCu}^2 + 7\text{H}^2\text{O}$, образующуюся по прибавленіи раствора желтой соли къ раствору мѣдной соли. Краснобурый осадокъ нерастворимый въ слабыхъ кислотахъ, но растворимый въ амміакѣ (реакція для узнаванія солей мѣди).

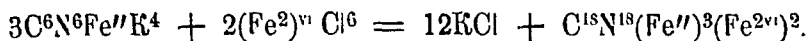
$C^6N^6FeFeK^2$, образующуюся при приготовленіи синильной кислоты изъ желтой соли (см. стр. 235). Она представляетъ бѣлое или зелено-ватобѣлое, снѣжное на воздухѣ вещество.

$C^6N^6FeFeFe$, получается въ видѣ бѣлаго осадка при кипяченіи съ водой желѣзистосинеродистоводородной кислоты. Происходящая при этомъ реакція можетъ быть выражена:



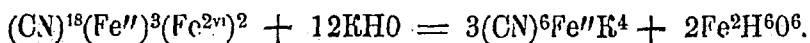
Наиболѣе же изъ нихъ интересна, такъ-называемая *берлинская лазурь*, получающаяся въ видѣ снѣжнаго осадка по прибавленіи желѣзной соли къ желтой синильной соли; при нагрѣваніи на воздухѣ или въ атмосферѣ кислорода желѣзистосинеродистоводородной кислоты, а также при окисленіи осадка, получающагося при дѣйствіи желѣзистой соли на желтую синильную соль ¹⁾.

Реакція образованія берлинской лазури изъ желтой синильной соли и напр. хлористаго желѣза (Fe^2Cl^6) можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ:

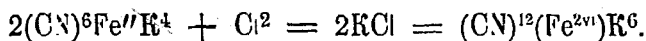


Берлинская лазурь нерастворима въ водѣ и въ разведенныхъ кислотахъ. Она растворяется съ синимъ цвѣтомъ въ щавелевой кислотѣ (синія чернила) и съ фіолетовымъ цвѣтомъ въ виннокислому аммонію. При нагрѣваніи берлинской лазури въ трубкѣ, отдѣляется синильная кислота и получается окись желѣза, при нагрѣваніи же при доступѣ воздуха, берлинская лазурь тлѣетъ подобно труту.

Щелочи разлагаютъ берлинскую лазурь. Такъ, при дѣйствіи ѣдкаго кали получается гидратъ окиси желѣза и желтая синильная соль, какъ показываетъ уравненіе:

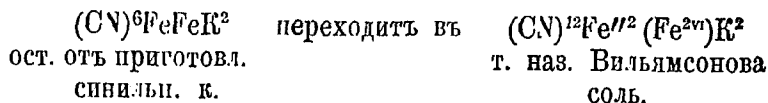


При дѣйствіи окисляющихъ средствъ, какъ хромистой кислоты, марганцовой кислоты, хлора и т. п. желтая синильная соль въ растворѣ переходитъ въ красную синильную соль или желѣзосинеродистый калий. Такъ напр:

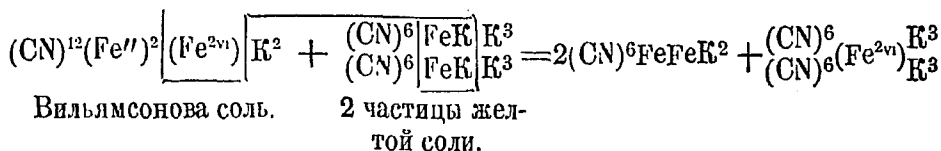


1) Составъ послѣдняго $C^{24}N^{24}Fe''^9K^6$. Это бѣлый, быстро снѣжущій на воздухѣ осадокъ.

При окисленіи на воздухѣ, остатокъ отъ приготовления синильной кислоты $(\text{CN})^6\text{FeFeK}^2$, подвергается аналогичному измѣненію, какому подвергается желтая соль при переходѣ въ красную, именно:



Последнее соединеніе интересно еще потому, что можетъ служить для приготовления красной соли, такъ какъ при выпяченіи съ растворомъ желтой соли оно превращается въ красную соль и въ соединеніе $(\text{CN})^6\text{FeFeK}^2$, которое на воздухѣ снова окисляется и слѣдовательно можетъ быть вновь употреблено для реакціи. При этомъ превращеніи желтой соли въ красную можетъ быть выражено слѣдующимъ уравненіемъ:



Красная синильная соль или желѣзосинеродистый калий $(\text{CN})^{12}(\text{Fe}^{2VI})\text{K}^6$ является въ видѣ красивыхъ темнокрасныхъ кристалловъ. Для ея приготовления въ растворъ желтой синильной соли пропускаютъ хлоръ до тѣхъ поръ, пока желѣзные соли (напр. Fe^2Cl^6) не перестанутъ давать синяго осадка съ растворомъ. При сгущеніи полученнаго раствора красная соль выкристаллизовывается, а въ маточномъ растворѣ остается хлористый калий. Для очищенія, приготовленную такимъ образомъ соль, перекристаллизовываютъ.

Красная синильная соль въ спиртѣ и эфирѣ нерастворима, но довольно растворима въ водѣ. При дѣйствіи восстанавливающихъ средствъ въ особенности въ щелочной жидкости, красная соль переходитъ въ желтую синильную соль. Поэтому щелочной растворъ красной соли и дѣйствуетъ какъ окисляющее средство.

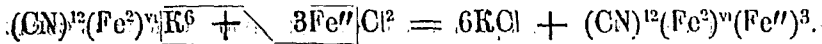
Извѣстно и водородистое соединеніе $(\text{CN})^{12}(\text{Fe}^{2VI})\text{H}^6$ аналогичное желѣзистосинеродистоводородной кислотѣ. Эта желѣзосинеродистоводородная кислота удобнѣе всего можетъ быть приготовлена при дѣйствіи сѣрной кислоты на свинцовую соль, образующуюся при двойномъ разложеніи растворимыхъ свинцовыхъ солей съ желѣзосинеродистымъ калиемъ.

Желѣзосинеродистоводородная кислота легко растворима въ водѣ

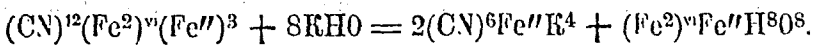
и въ спиртѣ, нерастворима въ эфирѣ. Изъ воднаго раствора ея, она выдѣляется въ видѣ бурныхъ пѣнъ, снѣжающихъ на воздухѣ.

При двойномъ разложеніи красной соли, съ какими-либо другими солями, калий обмѣнивается на другіе металлы, и получаются различныя соли, изъ которыхъ мы приведемъ ¹⁾.

$(\text{CN})^{12}(\text{Fe}^2)^6(\text{Fe}''^3)^3$ —такъ-называемая турнбулева снѣжь. Это тотъ снѣжій осадокъ, похожій на берлинскую лазурь, который получается по прибавленіи желѣзистой соли къ красной синильной соли:



Турнбулева снѣжь при дѣйствіи ѣдкаго кали разлагается на гидратъ окиси-закиси желѣза и на желтую синильную соль



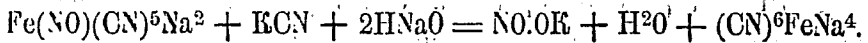
При дѣйствіи азотной кислоты на соединенія, соответствующія красной или желтой синильной соли, а также при дѣйствіи окиси азота на желѣзо-и желѣзистосинероднороднородныя кислоты, получены весьма интересные соединенія, называемыя пирропрусидными соединеніями. Эти соединенія характеризуются тѣмъ, что съ растворомъ сѣристыхъ щелочей даютъ фіолетовое, быстро исчезающее, въ особенности при нагреваніи, окрашиваніе. Составъ ихъ выражается формулой $\text{C}^6\sqrt[6]{\text{Fe}(\text{NO})\text{M}^2}$, данной для нихъ Жераромъ и въ послѣднее время снова подтвержденной Штедлеромъ.

Для приготовленія пирропрусиднаго натрія напр. поступаютъ слѣдующимъ образомъ: 1 часть взмелоченной желтой соли, обрабатываютъ $1\frac{1}{2}$ частями продажной азотной кислоты, разведенной равнымъ объемомъ воды. По раствореніи соли, растворъ выливаютъ въ колбу и нагреваютъ въ водной банѣ пока жидкость не перестанетъ давать снѣжій осадокъ по прибавленіи раствора желѣзнаго купороса. По охлажденіи выкристаллизовывается селитра. Сильно окрашенный маточный растворъ сливаютъ, насыщаютъ углекислымъ натромъ, выпариваютъ до тѣхъ поръ, пока на поверхности не появятся бѣлыя кристаллы, смѣшиваютъ съ 4-нымъ или 5-нымъ объемомъ 80% спирта, кипятятъ и за

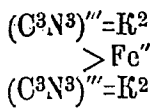
¹⁾ Вильямсонова соль можетъ быть также разсматриваема какъ красная синильная соль, въ которой K^4 замѣщены $(\text{Fe}''^3)^2$.

тѣмъ отфильтровываютъ отъ селитры. По охлажденіи и начинается выкристаллизовываться чистый нитропруссидный натрій. Онь получается въ видѣ красивыхъ рубиновокрасныхъ кристаллоевъ.

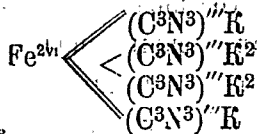
Изъ реакціи нитропруссиднаго натрія мы упомянемъ только, что при нагреваніи съ цианистымъ калиемъ и вѣдкимъ натромъ онь разлагается на желѣзистосинеродистый натрій и на азотистокислый калий:



Постоянство желѣзо- и желѣзистосинеродистыхъ соединений, ихъ способность подвергаться реакціямъ двойнаго разложенія, весьма ясно отличаетъ ихъ отъ другихъ двойныхъ цианистыхъ соединений, каковы напр. $\text{Ag}_2\text{CN} + \text{KCN}$ и т. п. Это отношеніе ихъ можно до нѣкоторой степени уяснить себѣ принимая во вниманіе съ одной стороны многоатомность желѣза, съ другой же то, что въ ряду цианистыхъ соединений довольно нерѣдко встрѣчается сложная группа $(\text{C}^3\text{N}^3)'''$. Такая группа встрѣчается напр. въ соединеніи съ Cl^3 въ твердомъ хлористомъ синеродѣ, въ соединеніи съ $(\text{HO})^3$ въ циануровой кислотѣ и т. д. Принимая это во вниманіе, мы можемъ слѣдующимъ образомъ представить строеніе нѣкоторыхъ изъ разсмотрѣнныхъ нами соединений

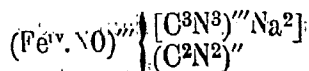


желѣзистосинеродистый калий.



желѣзосинеродистый калий.

Строеніе нитропруссидныхъ соединений намъ менѣе ясно, и въ этомъ нѣтъ ничего удивительнаго, такъ какъ еще недавно можно было считать нерѣшеннымъ вопросъ объ эмпирическомъ составѣ ихъ. Если вмѣстѣ съ Штедлеромъ приять, что въ этихъ соединеніяхъ желѣзо является четырехатомнымъ, то строеніе нитропруссиднаго натрія можно будетъ выразить формулой:



И для другихъ металловъ, какъ напр. кобальта, хрома, марганца, рутенія, родія и осмія, извѣстны соединенія вполнѣ аналогичныя двойнымъ синеродистымъ соединеніямъ желѣза.

Подобныя же соединенія известны наконецъ и для платины и золота. Составъ двойныхъ соединеній платины выражается общей формулой $(\text{CN})^4\text{P}''\text{M}^2 + aq$. Платиносинеродистыя соединенія чрезвычайно красивы и представляютъ интересныя оптическія свойства; такъ:

$(\text{CN})^4\text{Pt}''\text{K}^2 + 3\text{H}_2\text{O}$ представляетъ кристаллы желтаго цвѣта при проходящемъ свѣтѣ и синяго при отраженномъ.

$(\text{CN})^4\text{Pt}''\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ хорошо кристаллизуется и представляетъ явленія трихрoизма, т. е. является, смотря по направленіямъ — желтымъ, зеленымъ и синефіолетовымъ.

$(\text{CN})^4\text{Pt}''\text{Mg}'' + 7\text{H}_2\text{O}$ является въ видѣ кристалловъ, представляющихъ всѣ оттѣнки краснаго, зеленаго и синяго цвѣтовъ.

Водородъ синильной кислоты можетъ быть также замѣщенъ и группами CH_3 , C_2H_5 и т. д. и такимъ образомъ можетъ быть полученъ цѣлый рядъ ээировъ синильной кислоты. Но такъ какъ эти ээиры синильной кислоты, называемыя нитрилами, къ кислотамъ уксусной, пропионовой и т. п. находятся въ такомъ же отношеніи, въ какомъ сама синильная кислота находится къ муравьиной кислотѣ, то мы ихъ разсмотримъ при соответствующихъ кислотахъ.

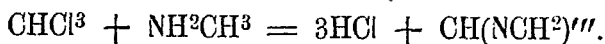
Но кромѣ такихъ соединеній, которые въ дѣйствительности и можно разсматривать какъ ээиры синильной кислоты, известенъ цѣлый рядъ соединеній съ ними изомерныхъ, и ихъ мнѣ кажется удобнѣе всего разсмотрѣть теперь, такъ какъ ихъ можно отнести къ числу производныхъ тригидрата болотнаго газа или гидрата муравьиной кислоты, до нѣкоторой степени аналогичныхъ описанному нами на стр. 244 ээиру муравьиной кислоты, содержащему въ себѣ 3 группы CN^3 .

Такія соединенія получаютъ при дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго кали на смѣсь хлороформа и сложныхъ амміаковъ (или анилина); также образуются они вмѣстѣ съ настоящими нитрилами при перегонкѣ тѣхъ сложныхъ соединеній, которыя получаютъ при дѣйствіи іодистаго этила, метила и т. п. на ціанистое серебро. Въ послѣднемъ случаѣ эти *изонитрилы* по всей вѣроятности образуются влѣдствіе изомернаго видоизмѣненія нитриловъ.

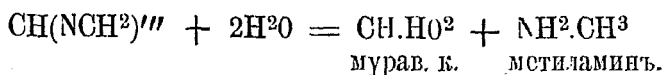
Если эти изонитрилы разсматривать какъ производныя гидрата муравьиной кислоты, выражаемыя общей формулой



то образованіе напр. изоацетонитрила изъ хлороформа и метиламина можно выразить слѣдующимъ уравненіемъ :



Характерное отношеніе этихъ изонитриловъ къ кислотамъ, причѣмъ они разлагаются на муравьиную кислоту и сложный аммиакъ (такъ напр. изоацетонитрилъ на муравьиную кислоту и метиламинъ), происходитъ по уравненію :



Распаденіе это, происходящее весьма легко подъ вліяніемъ кислотъ, происходитъ такъ же, хотя и при продолжительномъ пагрѣваніи при 180°, съ водой и съ щелочами.

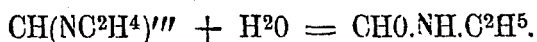
Эти изонитрилы весьма легко подвергаются окисленію. О получающихся при этомъ продуктахъ будетъ сказано ниже.

Они соединяются также съ іодистымъ этиломъ, іодистымъ метиломъ и т. д., и съ нѣкоторыми ціанистыми металлами, напр. ціанистымъ серебромъ.

Для примѣра этихъ соединеній приведемъ :

Изоацетонитрилъ $\text{CH}(\text{NCH}_3)'''$ представляетъ жидкость, кипящую при 58—59°, обладающую невыносимымъ запахомъ. Онъ вредно дѣйствуетъ на организмъ.

Изопропионитрилъ $\text{CH}(\text{NC}_2\text{H}_5)'''$ представляетъ жидкость, сходную съ предъидущей, кипящую при 78—79°. Если эфирный растворъ изопропионитрила смѣшать съ эфирнымъ растворомъ хлористоводородной кислоты, то получается хлористоводородное соединеніе $2[\text{CH}(\text{NC}_2\text{H}_5)''']\text{HCl}$, въ видѣ безцвѣтныхъ листочковъ. Интересно отношеніе его къ ѣдкому кали. Именно при дѣйствіи ѣдкаго кали происходитъ довольно сложная реакція: частію выдѣляется изопропионитрилъ, частію послѣдній разлагается на этиламинъ и муравьиную кислоту, а частію же образуется этилоформамидъ. Образованіе послѣдняго можетъ быть выражено слѣдующимъ уравненіемъ :



Подобнымъ образомъ этилоформамидъ образуется и при дѣйствіи уксусной кислоты на изопропионитрилъ (вмѣстѣ съ уксусной кислотой).

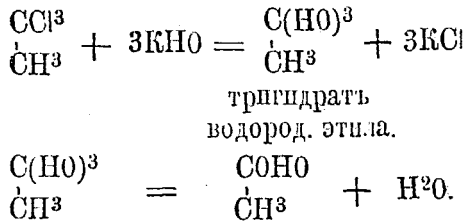
Въ заключеніе замѣтимъ, что если съ одной стороны можно предполагать (какъ выше замѣчено), что настоящіе нитрилы въ нѣкоторыхъ

случаяхъ переходить въ только-что описанныя изоцитриллы, съ другой стороны, какъ кажется, въ известныхъ случаяхъ и послѣдніе способны переходить въ постоянніе нитриллы.

Другимъ не менѣе важнымъ членомъ ряда кислотъ $C^2H^2O^2$ является *уксусная кислота* $C^2H^4O^2$. Кислота эта въ разведенномъ видѣ, именно въ видѣ уксуса, была уже давно всѣмъ хорошо известна.

Уксусная кислота находится готовой въ нѣкоторыхъ растеніяхъ (такъ въ сочетаніи съ этиловымъ спиртомъ (см. ниже) въ *Ficus rubiginosa*; въ сочетаніи съ глицериномъ въ маслѣ *Evonymus Europaeus*) и организмѣ животныхъ (такъ напр. въ мочѣ, потѣ и т. п.).

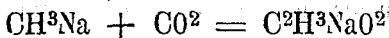
Уксусная кислота образуется изъ трихлороводородистаго этила, при дѣйствіи на него ѣдкаго кали. Реакція эта, какъ показывающая связь уксусной кислоты съ углеводородомъ, можетъ быть выражена слѣдующими двумя уравненіями:



Въ историческомъ отношеніи весьма важенъ случай образованія уксусной кислоты изъ хлористаго углерода C^2Cl^4 (стр. 37). Этотъ хлористый углеродъ при одновременномъ дѣйствіи хлора и воды, образуетъ трихлороуксусную кислоту, которая при дѣйствіи водорода въ моментъ его отдѣленія и можетъ быть превращена въ уксусную кислоту.

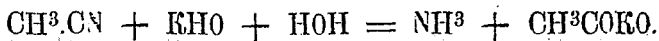
Интересны также случаи образованія уксусной кислоты изъ болотнаго газа и различныхъ его производныхъ, такъ:

1) натріумъ метиль, поглощая угольный ангидридъ, образуетъ соль уксусной кислоты (Вэнклингъ)



2) болотный газъ (Гарничъ-Гарницкій) или цинкъ-метиль (Бутле-ровъ) при дѣйствіи хлорокиси углерода образуютъ хлористый ацетиль (сравни стр. 14), который съ водою разлагается на соляную и уксусную кислоту;

3) цианистый метиль или ацетонитрилъ со щелочами разлагается на амміакъ и соль уксусной кислоты (Кольбе и Франкляндъ):



Случаи образования уксусной кислоты при окислении спирта (стр. 93), альдегида (стр. 180), ацетона (стр. 192), коричневого альдегида (стр. 219) и т. п. уже указаны выше.

Далѣе, уксусная кислота является при окислении бѣлковыхъ веществъ, при сухой перегонкѣ дерева, различныхъ углеводовъ и при распаденіи многихъ сложныхъ органическихъ кислотъ (см. дальше).

Въ промышленности довольно значительныя количества нечистой, разведенной уксусной кислоты (уксуса), готовятъ окисляя вино, пиво и т. п. или же добываютъ изъ продуктовъ сухой перегонки дерева ¹⁾.

Для приготовления уксусной кислоты изъ продуктовъ сухой перегонки дерева, берутъ водянистую часть этихъ продуктовъ ²⁾. Насытивъ жидкость известью, ее подвергаютъ перегонкѣ (для полученія древеснаго спирта, стр. 105). Остатокъ отъ перегонки выпариваютъ досуха и прокаливаютъ для обугливанія и удаленія смолистыхъ примѣсей, затѣмъ разлагаютъ соляной кислотой и снова перегоняютъ. Въ дистилатѣ получается уксусная кислота, которую однако для очищенія слѣдуетъ еще перевести въ натріевую соль, славить, растворить въ водѣ, профильтровать, выпарить до суха и наконецъ разложить сѣрной кислотой (на 1 часть соли $\frac{6}{5}$ ч. по вѣсу концентрированной сѣрной кислоты). Полученный дистилатъ, нѣкоторое время оставляютъ стоять съ перекисью марганца, для удаленія сѣрнистой кислоты, и еще разъ перегоняютъ съ уксуснокислымъ натріемъ. Полученная такъ кислота при охлажденіи выкристаллизовывается.

Чистая безводная, уксусная кислота, выкристаллизовавшая при охлажденіи, плавится при 17° . Кипитъ при $117,5$. Удѣльный вѣсъ ея при 0° —1,08. Съ водой, спиртомъ и эфиромъ смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ. При смѣшеніи ея съ водой, сперва удѣльный вѣсъ смѣси увеличивается, а потомъ уменьшается такъ, что напр. смѣсь, содержащая

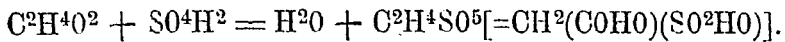
1) Желаящихъ ближе ознакомиться съ уксуснымъ производствомъ отсылаемъ къ технологіи Боллея: *уксусное, свеклосахарное производство* и т. д. Переводъ П. Алексѣева и Ф. Лесгафта. Изданіе Вольфа, стр. 1—136.

2) Для этого можетъ быть напр. взята такъ-назыв. «свѣтлуха», получающаяся при гонкѣ смолы.

95% и 70% кислоты, имѣютъ одинъ и тотъ же удѣльный вѣсъ ¹⁾). Наибольшій удѣльный вѣсъ соответствуетъ отношенію $C^2H^4O^2 + H^2O$ (сравни прим. къ стр. 177).

Пары уксусной кислоты горючи. При пропусканіи паровъ уксусной кислоты чрезъ накаленную трубку, получается ацетонъ, бензолъ, фенолъ, нафталинъ и т. д.

При дѣйствіи хлора на уксусную кислоту получаютъ продукты замѣщенія (см. ниже), а при дѣйствіи сѣрной кислоты образуется сульфоксусная кислота:



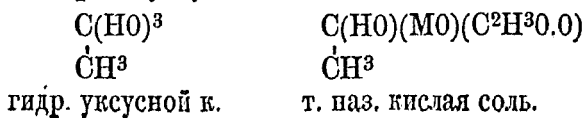
Для открытія уксусной кислоты могутъ служить слѣдующія реакціи:

Щелочныя уксуснокислыя соли при нагрѣваніи съ мышьяковистой кислотой выдѣляютъ какодилъ, запахъ котораго весьма характеренъ. Съ сѣрной кислотой и спиртомъ—образуется уксусный эфиръ, такъ же легко узнаваемый по запаху.

Уксусная кислота представляетъ сильную кислую реакцію и вытѣсняетъ угольную кислоту изъ ея солей. Соли уксусной кислоты большею частію растворимы въ водѣ и въ спиртѣ. Составъ ихъ вообще выражается формулой $C^2H^3MO^2$ если металлъ одноатомный. Съ многоатомными металлами понятна возможность существованія и основныхъ солей, т. е. такихъ, которые могутъ быть разсматриваемы какъ гидратъ металла, въ которомъ не весь водородъ замѣщенъ группой кислоты. Извѣстны и такъ-называемыя кислыя соли, представляющія соединеніе средней соли съ кислотой, общая формула которыхъ $C^2H^3MO^2 + C^2H^4O^2$ ²⁾). Большая часть среднихъ солей уксусной кислоты при сухой перегонкѣ образуетъ ацетонъ (стр. 191), а при нагрѣваніи со щелочами разлагаются на углекислую соль и болотный газъ (стр. 13). Мы остановимся на болѣе важныхъ изъ этихъ солей.

¹⁾ Поэтому - то содержаніе уксусной кислоты въ растворѣ и не можетъ быть опредѣлено изъ удѣльнаго вѣса раствора. Содержаніе уксусной кислоты опредѣляется помощію титрованія раствора щелочами. Подробности объ этомъ см. технологию Боллея, стр. 19 и слѣд.

²⁾ Эти такъ-называемыя кислыя соли можно разсматривать какъ производныя гидрата уксусной кислоты:



Уксуснокислый аммоній $[\text{C}^2\text{H}^3(\text{NH}^4)\text{O}^2]$ получается при насыщении уксусной кислоты аммиакомъ. При нагрѣваніи соль эта разлагается, теряя частицу воды и переходитъ въ ацетамидъ $\text{C}^2\text{H}^3\text{O.NH}^2$.

Уксуснокислый калий ($\text{C}^2\text{H}^3\text{KO}^2$) получается при насыщении углекислымъ калиемъ уксусной кислоты. Соль эта плавится около 292^0 и не разлагается при довольно высокой температурѣ. Уксуснокислый калий растворяется въ безводной уксусной кислотѣ, и при выпариваніи этого раствора, получается такъ-называемая кислая соль $\text{C}^2\text{H}^3\text{KO}^2 + \text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$. Соль эта выше 200^0 разлагается на уксуснокислую соль и уксусную кислоту. Эту кислоту соль и предложено готовить для получения безводной кислоты.

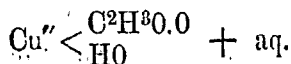
Уксуснокислый натрій $\text{C}^2\text{H}^3\text{NaO}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$ получается при насыщении уксусной кислоты углекислымъ натріемъ. Безводная соль плавится при 319^0 . Смѣсь равныхъ частицъ этой соли съ калиною плавится уже при 224^0 . О продуктахъ разложенія ея сравни стр. 13 и 23. При нагрѣваніи уксуснокислаго натрія съ ѣдкимъ натромъ и марганцово-кислымъ калиемъ образуется щавелевая кислота.

Уксуснокислый алюминій и уксуснокислое желѣзо употребляются какъ протрава при окрашиваніи различныхъ матерій.

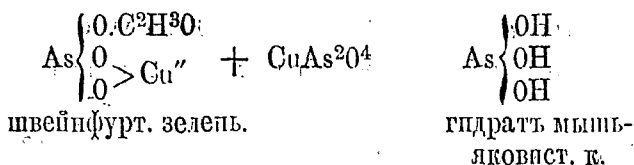
Свинцовыхъ и мѣдныхъ солей уксусной кислоты известно нѣсколько. Такъ *свинцовый сахаръ* ($\text{C}^2\text{H}^3\text{O.O}^2$) $\text{Pb} + 3\text{H}^2\text{O}$, представляющій средній уксуснокислый свинецъ, готовится раствореніемъ свинцоваго глета въ уксусной кислотѣ. При обыкновенной температурѣ онъ растворяется въ $1\frac{1}{2}$ частяхъ воды и въ 8 спирта. При нагрѣваніи онъ плавится въ своей кристаллизационной водѣ и за тѣмъ теряя ея снова затвердѣваетъ. При дальнѣйшемъ нагрѣваніи онъ опять плавится и выдѣляетъ $\frac{1}{3}$ элементовъ уксусной кислоты въ видѣ угольной кислоты и ацетона. Въ остаткѣ получается основная соль, которая при высокой температурѣ разлагается на угольную кислоту, ацетонъ и окись свинца. Основныя свинцовыя соли могутъ быть получены при раствореніи свинцоваго глета въ водномъ растворѣ свинцоваго сахара. Получаемый при этомъ растворъ, называемый свинцовымъ уксусомъ, имѣетъ различный составъ, смотря по количеству окиси свинца.

Уксуснокислая мѣдь ($\text{C}^2\text{H}^3\text{O.O}^2$) $\text{Cu} + \text{H}^2\text{O}$, получается при двойномъ разложеніи уксуснокислаго калия съ мѣднымъ купоросомъ, или при раствореніи окиси мѣди въ уксусной кислотѣ. Она получается въ видѣ темнозеленыхъ кристалловъ. Такъ-называемая *яръ мѣдянка* представ-

леть смѣсь основныхъ солей, получающихся при одновременномъ дѣйствіи уксуса и воздуха на мѣдь. Одна изъ основныхъ солей, при этомъ получающихся, имѣетъ составъ выражаемый слѣдующей формулой:



При прибавленіи къ кипящему раствору при мѣдянки, мышьяковистой кислоты, получается *зеленая краска*, известная подъ названіемъ *швейнфуртской зелени*. Краска эта весьма ядовита. Ее можно разсматривать какъ двойное соединеніе метамышьяковистой кислоты мѣди съ ацетомышьяковистой и выражать составъ ея слѣдующей формулой:



Уксуснокислое серебро $\text{C}^2\text{H}^3\text{AgO}^2$, получается въ видѣ бѣлаго кристаллическаго осадка при смѣшеніи концентрированныхъ растворовъ уксуснокислаго натрія и азотнокислаго серебра. Въ холодной водѣ оно мало растворимо, изъ горячей же воды можетъ быть выкристаллизовано.

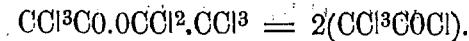
При замѣщеніи водорода въ группѣ HO уксусной кислоты углеводородными группами, образуются эфиръ уксусной кислоты. Они обыкновенно получаютъ при перегонкѣ уксуснокислыхъ солей съ соответствующимъ спиртомъ и сѣрной кислотой. Для полученія эфира можно также насыщать соляной кислотой смѣсь уксусной кислоты съ соответствующимъ спиртомъ. Въ послѣднемъ случаѣ, по всей вѣроятности первоначально, образуется хлористый ацетиль, который и дѣйствуетъ на спиртъ. Изъ эфировъ уксусной кислоты мы упоминаемъ:

Метиловый эфиръ $\text{CH}^3\text{CO.O}(\text{CH}^3)$, представляетъ жидкость, кипящую при 56,3°. При дѣйствіи галлондовъ получается цѣлый рядъ продуктовъ замѣщенія, тождественныхъ съ тѣми продуктами, которые получаютъ при дѣйствіи галлондовъ на щелочныя соли лимонной кислоты. Такъ напр. извѣстно соединеніе состава $\text{C}^3\text{H}_5\text{Br}^5\text{O}^2$, представляющее метиловый эфиръ уксусной кислоты, въ которомъ H^5 замѣнены Br^5 . Соединеніе это, при дѣйствіи концентрированнаго раствора щелочей, разлагается на бромформъ и щавелевую кислоту (отсюда и названіе этого соединенія—бромоксаформъ). При дѣйствіи же разведен-

ныхъ щелочей оно разлагается на бромформъ, угольную и муравьиную кислоты.

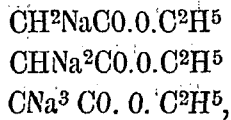
Этиловый эфир $\text{CH}_3\text{CO.O.C}^2\text{H}_5$, представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при $74,3^{\circ}$. Растворяется въ 7 частяхъ воды. Смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ съ спиртомъ и эфиромъ. При нагреваніи въ запаянныхъ трубкахъ до 100° , съ концентрированнымъ растворомъ амміака, онъ разлагается на спиртъ и ацетамидъ.

При дѣйствіи хлора онъ также даетъ рядъ продуктовъ замѣненія. Уксусный эфиръ, въ которомъ весь водородъ замѣщенъ хлоромъ, при нагреваніи выше 200° распадается, образуя двѣ частицы хлористаго трихлороацетилла:

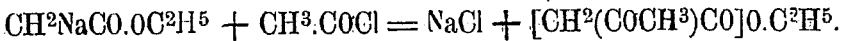


При дѣйствіи воды, спирта и амміака, окончательный продуктъ замѣненія хлоромъ водорода этиловаго эфира уксусной кислоты, относится какъ хлористый трихлороацетилъ. Такъ съ водой онъ образуетъ трихлороуксусную кислоту и т. п.

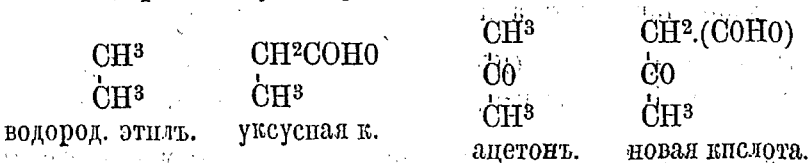
При дѣйствіи натрія на уксусный эфиръ, замѣщается водородъ и получаются соединенія:



которыя разлагаясь съ неизмѣненнымъ уксуснымъ эфиромъ, или съ хлористымъ ацетиломъ, образуютъ эфиры особенныхъ сложныхъ кислотъ. Такъ напр.

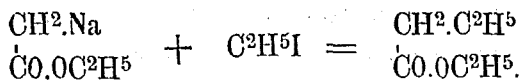


Образующійся при этомъ эфиръ можно разсматривать какъ эфиръ кислоты, относящейся къ ацетону, такъ какъ уксусная кислота относится къ водородистому этилу



Образующіяся при этомъ эфиры также могутъ обмѣнивать водородъ на натрій и за тѣмъ образоватъ при двойномъ разложеніи эфиры еще болѣе сложныхъ кислотъ (см. ниже, кислоты $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^3$).

Продукты замѣщенія натріемъ какъ уксуснаго ээвра, такъ и вышеупомянутыхъ сложныхъ ээвровъ, могутъ также обмѣнивать натрій при дѣйствіи іодистаго этила, метила и т. п. При этомъ, въ первомъ случаѣ образуются кислоты ряда $C^nH^{2n}O^2$, т. е. слѣдовательно того же ряда, куда относится и сама уксусная кислота. Такъ:

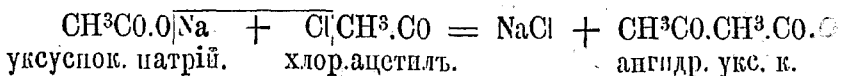


Амиловый ээвр $\text{CH}^3\text{CO.O}C^5\text{H}^{11}$ обладаетъ пріятнымъ ээирнымъ запахомъ, напоминающимъ запахъ грушъ, потому и употребляется въ парфюмеріи.

Сикокерильовый ээвр $\text{CH}^3\text{CO.O}C^{18}\text{H}^{39}$ извлекается ээвромъ изъ смолы австралійскаго растенія *Ficus rubiginosa* (см. стр. 250). Представляетъ кристаллическое вещество; при дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго кали разлагается на уксусную кислоту и сикокерильный спиртъ $C^{18}\text{H}^{39}\text{O}$, кристаллы котораго похожи на кристаллы тинна. Сикокерильный спиртъ по своей формулѣ относится слѣдовательно къ ряду спиртовъ $C^n\text{H}^{2n-6}\text{O}$ (см. стр. 112).

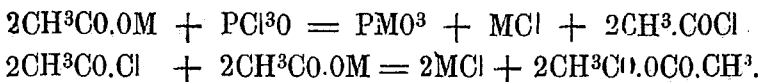
При замѣщеніи водорода въ группѣ HO уксусной кислоты кислотными группами, образуются ангидриды. Такъ при замѣщеніи водорода HO группою $C^2\text{H}^3\text{O}$, или такъ-назыв. ацетиломъ, получается простой ангидридъ уксусной кислоты, при замѣщеніи же группою какой-либо другой кислоты, получаютъ смѣшанные ангидриды уксусной кислоты.

Ангидридъ уксусной кислоты или *окись ацетила* $\text{CH}^3.\text{CO.O}C\text{O}.\text{CH}^3$, который по эмпирической своей формулѣ $C^4\text{H}^6\text{O}^3 = 2$ частицамъ уксусной кислоты — H^2O , прямо чрезъ отнятіе воды отъ уксусной кислоты не можетъ быть полученъ. Реакціи его образованія дѣйствительно сводятся къ замѣщенію водорода группы HO уксусной кислоты группою ацетила. Такъ онъ получается при дѣйствіи хлорагидрида уксусной кислоты—хлористаго ацетила на уксуснокислый натрій

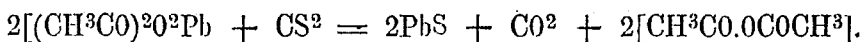


Такъ обыкновенно его и приготавливаютъ; только вмѣсто того, чтобы брать готовый хлористый ацетиль, берутъ смѣсь хлорокиси фосфора (1 частицу) съ избыткомъ уксусной соли (4 частицы). При этомъ образуется хлористый ацетиль, который съ уксусной солью и даетъ ан-

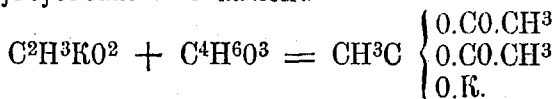
гидридъ уксусной кислоты. Реакція эта можетъ быть выражена слѣдующими двумя уравненіями :



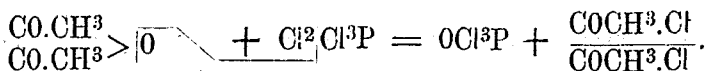
Ангидридъ уксусной кислоты образуется еще и въ нѣкоторыхъ другихъ случаяхъ, изъ которыхъ мы упомянемъ образованіе его при нагрѣваніи уксуснокислаго свинца съ сѣрнистымъ углеродомъ:



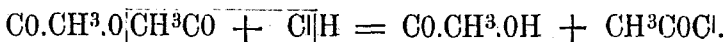
Ангидридъ уксусной кислоты представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 138°. Запахъ его напоминаетъ запахъ уксусной кислоты. По прибавленіи къ водѣ онъ сначала не смѣшивается съ нею, и падаетъ на дно, но мало-по-малу разлагается фиксируя воду и образуя уксусную кислоту. Уксусный ангидридъ образуетъ кристаллическое соединеніе съ уксуснокислымъ калиемъ



При дѣйствіи пятихлористаго фосфора, уксусный ангидридъ даетъ хлористый ацетилъ :



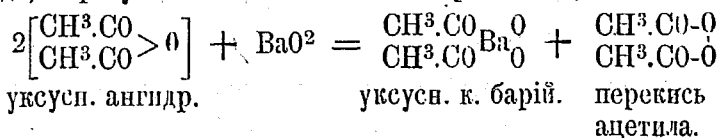
Соляная кислота разлагаетъ уксусный ангидридъ на уксусную кислоту и хлористый ацетилъ :



Хлоръ же разлагаетъ его на хлоруксусную кислоту и хлористый ацетилъ. При этомъ вѣроятно первоначально образуется смѣшанный ангидридъ уксусной и хлоруксусной кислотъ, который за тѣмъ подъ вліяніемъ одновременно съ нимъ образующейся соляной кислоты и разлагается подобно уксусному ангидриду.

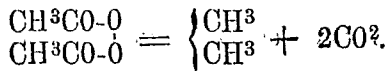
Со слѣдѣнъ уксусный ангидридъ образуетъ уксусный эфиръ, а съ амміакомъ—ацетамидъ.

При дѣйствіи перекиси баріа на эфирный растворъ уксуснаго ангидрида, образуется такъ-называемая *перекись ацетила* :

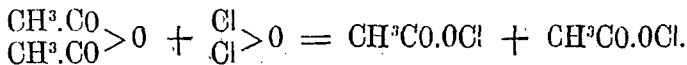


которая представляет густую жидкость, разлагающуюся при нагревании со взрывомъ. Перекись ацетилла относится вообще какъ окисляющее средство; такъ она обезцвѣчиваетъ индиго, переводитъ желтую синильную соль въ красную и т. д.

При нагреваніи же смѣси перекиси барія съ уксуснымъ ангидридомъ, получается какъ и въ предыдущемъ случаѣ уксуснокислый барій и вмѣсто перекиси ацетилла—водородистый этиль и угольная кислота (сравни стр. 25). Дѣйствительно, перекись ацетилла заключаетъ въ себѣ элементы водородистаго этилла и двухъ частицъ угольнаго ангидрида

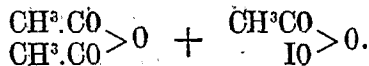


Уксусный ангидридъ вступаетъ въ двойное разложеніе съ ангидридомъ хлорноватистой кислоты, причемъ образуется смѣшанный ангидридъ уксусной и хлорноватистой кислоты.



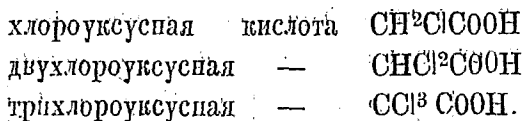
Этотъ смѣшанный ангидридъ при нагреваніи разлагается со взрывомъ, съ водою разлагается на уксусную и хлорноватистую кислоты. Соединяется съ этиленомъ образуя ацетохлоридринъ гликоля (стр. 126).

Если въ растворъ іода въ уксусномъ ангидридѣ, пропускать хлорноватистый ангидридъ, то получается соединеніе состава $\text{C}^6\text{H}^9\text{I}\text{O}^6$, которое по всей вѣроятности есть соединеніе смѣшаннаго ангидрида уксусной и іодистой кислотъ съ уксуснымъ ангидридомъ:



Кромѣ этихъ смѣшанныхъ ангидридовъ извѣстны еще и другіе, такъ напр. извѣстенъ смѣшанный ангидридъ уксусной и пиррофосфористой кислоты (Меллутинъ).

Выше уже замѣчено, что при дѣйствіи хлора на уксусную кислоту, образуются продукты замѣщенія. Извѣстны именно слѣдующія три возможные соединенія:



Изъ нихъ прежде другихъ была получена трихлоруксусная кислота, и именно она была открыта Дюма въ 1842 году.

Хлороуксусная кислота имѣетъ такой же эмпирической составъ какъ и смѣшанный ангидридъ уксусной и хлорноватистой кислотъ (стр. 258). Случай образованія ея изъ уксуснаго ангидрида при дѣйствіи хлора указать намъ выше (стр. 257), такъ же какъ и образованіе ея изъ хлороальдегида (стр. 186). Первая реакція идетъ при 100° и можетъ служить для приготовленія хлороуксусной кислоты. Образующійся при этомъ хлористый ацетилъ отдѣляется и можетъ быть собранъ въ приемникъ, а въ остаткѣ получается почти чистая хлороуксусная кислота.

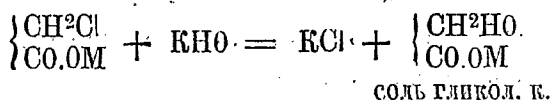
Хлороуксусная кислота можетъ быть также приготовлена при дѣйствіи хлора, на солпечномъ свѣтѣ, на кристаллизующуюся уксусную кислоту, къ которой прибавлено немного воды. Хлоръ легко реагируетъ и въ темнотѣ на уксусную кислоту, если къ ней прибавлено немного іода (сравни примѣч. на стр. 60).

Хлороуксусная кислота представляетъ кристаллическое, расплывающееся на воздухъ вещество, плавящееся при 62°; кипитъ при 185—188°. Въ водѣ растворяется понижая ея температуру. Соли ея также растворимы въ водѣ. Известна и кислая калийная соль ($\text{CH}_2\text{Cl}.\text{COOK} + \text{CH}_2\text{Cl}.\text{COOH}$).

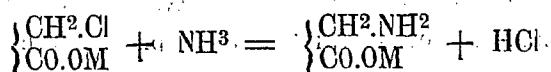
По своимъ отношеніямъ хлороуксусная кислота вообще представляетъ большую аналогію съ уксусной кислотой, въ которую она обратно и переходитъ при дѣйствіи водорода въ моментъ его отдѣленія.

Хлоръ хлороуксусной кислоты, не открываемый обыкновенными реактивами, можетъ быть однако при благоприятныхъ условіяхъ обмѣненъ, не только, какъ въ вышеприведенномъ случаѣ на водородъ, но и на группу HO, NH² и т. п.

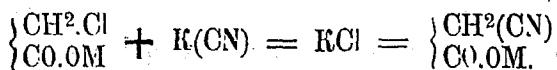
Такъ при кипяченіи солей хлороуксусной кислоты съ избыткомъ щелочи, образуется соль гликолевой кислоты:



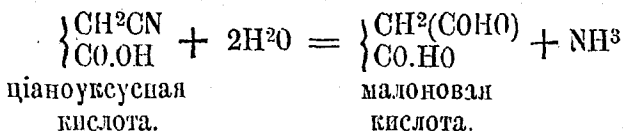
При нагрѣваніи хлороуксусной кислоты съ амміакомъ образуется гликоколь,



съ метиламмоніемъ — метилгликоколь (саркозинъ), съ бензаммоніемъ, глицероуксусная кислота, а съ ціанистымъ калиемъ — ціаноуксусная кислота,

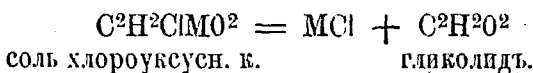


Цианоксусная кислота представляет тотъ интересъ, что даетъ возможность перехода отъ уксусной къ малоновой кислотѣ (см. далѣе). Именно, при дѣйствіи щелочей цианоксусная кислота образуетъ малоновую кислоту



При дѣйствіи же амальгамы натрія и воды цианоксусная кислота распадается на уксусную и муравьиную кислоты и амміакъ.

Нужно замѣтить еще объ интересномъ превращеніи, которому подвергаются сухія соли хлороксусной кислоты при нагреваніи; при этомъ именно они распадаются на хлористые металлы и ангидридъ гликолевой кислоты—гликолидъ



Двухлороксусная кислота получается при пропусканіи хлора въ хлороксусную кислоту, къ которой прибавлено іода. Кристаллическое вещество. Кипитъ около 195°.

Трихлороксусная кислота, представляющая окончательный продуктъ замѣщенія водорода уксусной кислоты хлоромъ, получается при дѣйствіи избытка хлора на солнечномъ свѣтѣ на уксусную кислоту. Для этого берутъ баллонъ вмѣстимостью около 6 литровъ, наполняютъ его хлоромъ и прибавляютъ около 5 грам. уксусной кислоты.

Выставивъ этотъ баллонъ на солнце, замѣчаютъ, что по прошествіи 24 часовъ, стѣнки баллона покрываются кристаллами трихлороксусной и щавелевой кислотъ, которые и можно отдѣлать перекристаллизованіемъ изъ воднаго раствора.

Трихлороксусная кислота образуется также изъ хлористаго углерода C^2Cl^4 (см. стр. 250), изъ хлорала (стр. 186). Далѣе она получается при дѣйствіи воды на окончательный продуктъ замѣщенія хлоромъ водорода муравьиного метила (стр. 233), при дѣйствіи воды на хлористый трихлороацетилъ (см. ниже).

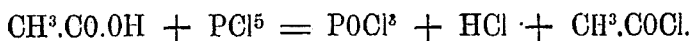
Трихлороксусная кислота плавится при 46° и перегоняется между 195 и 200°. Легко растворяется въ водѣ. Составъ солей ея выражается

формулой $C^2Cl^3MO^2$. При дѣйствіи водорода въ моментъ его отдѣленія, такъ напр. амальгамы патрія и воды, трихлороуксусная кислота переходитъ въ уксусную кислоту. При кипяченіи со щелочами, трихлороуксусная кислота разлагается на угольную кислоту и хлороформъ (сравни стр. 15).

При нагрѣваніи уксусной кислоты съ бромомъ въ запаянныхъ трубкахъ, получены одно- и двубромоуксусныя кислоты. При разложеніи же водой бромистаго трибромоацетила образуется и трибромоуксусная кислота. При дѣйствіи же іодистаго калия на бромуксусный этиль, получается бромистый калий и іодуксусный этиль, при кипяченіи съ баритовой водой распадающійся на спиртъ и іодуксусную кислоту. Бромуксусная и іодуксусная кислота такъ же переходятъ въ гликолевую кислоту, какъ и хлоруксусная. Двубромоуксусная кислота, при дѣйствіи влажной окиси серебра, образуетъ сначала бромогликолевую кислоту, а за тѣмъ глиокселевую кислоту.

Перейдемъ теперь къ такимъ производнымъ уксусной кислоты, которыя образуются изъ нея черезъ обмѣнъ группы HO. Получающіеся при этомъ продукты до нѣкоторой степени могутъ быть также разсматриваемы какъ производныя альдегида чрезъ обмѣнъ водорода въ группѣ COH.

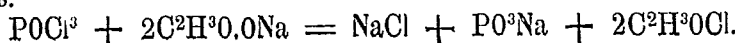
Такъ, дѣйствуя пятихлористымъ фосфоромъ на уксусную кислоту обмѣниваютъ HO уксусной кислоты на Cl и получаютъ *хлористый ацетилъ* $CH^3.COCl$, который, какъ мы знаемъ (см. стр. 184), образуется также при дѣйствіи хлора на альдегидъ. Реакція пятихлористаго фосфора на уксусную кислоту можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ:



Хлористый ацетилъ образуется также и при дѣйствіи треххлористаго фосфора или хлорокиси фосфора ¹⁾ на соли уксусной кислоты. Образование хлористаго ацетила изъ уксуснаго ангидрида нами указано выше (стр. 257), такъ же какъ и образованіе его при дѣйствіи хлорокиси углерода на болотный газъ (стр. 14).

Для приготовленія хлористаго ацетила обыкновенно въ хорошо охлажденную хлорокись фосфора (5 ч.) мало - по - малу прибавляютъ

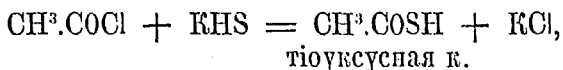
¹⁾ Реакція съ хлорокисью фосфора можетъ быть выражена уравненіемъ:



сплавленный уксуснохислый натрій ¹⁾ (8 частей) и за тѣмъ перегоняють при умѣренномъ нагрѣваніи.

Хлористый ацетилъ представляетъ безцвѣтную, легко - подвижную жидкость, весьма ѣдко дѣйствующую на глаза. Кипитъ при 55°.

Онъ весьма легко подвергается реакціямъ двойнаго разложенія. Такъ, по прибавленіи къ водѣ онъ сначала падаетъ на дно, по тотчасъ же разлагается на уксусную и соляную кислоты. Съ сульфидратомъ калия онъ образуетъ тиоуксусную кислоту:



со спиртомъ—уксусный эфиръ (стр. 255), съ уксусными солями—уксусный ангидридъ (стр. 256), съ амміакомъ—ацетамидъ, съ апилиномъ—ацетанилидъ (стр. 66). При дѣйствіи амальгамы натрія на смѣсь хлористаго ацетилъ и уксусной кислоты образуется обыкновенный спиртъ ²⁾.

При дѣйствіи хлора на хлористый ацетилъ образуется *хлористый хлороацетилъ*— CH^2ClCOCl .

Окончательный продуктъ замѣщенія хлоромъ водорода хлористаго ацетилъ—хлористый трихлороацетилъ, какъ мы видѣли выше, образуется при разложеніи окончательнаго продукта замѣщенія хлоромъ обыкновеннаго эфира (стр. 98) и уксуснаго этила (стр. 255).

При дѣйствіи пятибромистаго фосфора на уксусную кислоту образуется бромистый ацетилъ, жидкость кипящая при 81°. При дѣйствіи брома на бромистый ацетилъ, 1, 2 и наконецъ 3 атома водорода его обмѣниваются на бромъ.

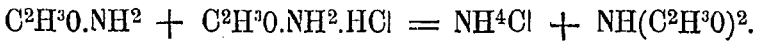
Другимъ производнымъ уксусной кислоты чрезъ обмѣнъ группы HO является *ацетамидъ* $\text{CH}^3.\text{CO}(\text{NH}^2)$, который образуется не только при дѣйствіи хлористаго ацетилъ на амміакъ, но также при разложеніи амміакомъ уксуснаго эфира (стр. 255), уксуснаго ангидрида (стр. 257) и при перегонкѣ уксуснохислаго аммонія (стр. 253). Подобнымъ же образомъ при разложеніи амміакомъ хлоро - и трихлороуксуснаго этила, образуются хлоро - и трихлороацетамидъ.

Ацетамидъ представляетъ безцвѣтныя пглы, плавящіяся при 78°; кипитъ при 218°. Съ кислотами образуетъ малопостоянныя соединенія.

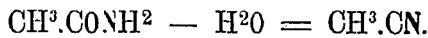
¹⁾ Уравненіе происходящей при этомъ реакціи см. на стр. 261.

²⁾ Общая реакція для перехода отъ кислотъ къ спиртамъ (Зайцевъ 2-й).

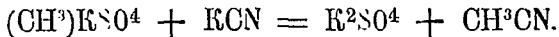
Хлористоводородное соединеніе ацетамида при нагрѣваніи до 200° разлагается, приче́мъ между другими продуктами получается не соединяю- щійся съ кислотами *діацетамидъ* $C^4H^7NO^2$ $\left(NH \begin{cases} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{cases} \right)$ и новое основа- ніе *ацетдіаминъ* ¹⁾ $C^2H^6N^2$. Въ этомъ случаѣ образованіе діацетамида аналогично образованію дифениламина изъ анилина и хлористоводород- наго анилина (см. стр. 56) и можетъ быть выражено уравненіемъ:



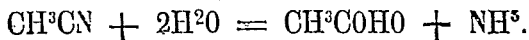
При кипяченіи со щелочами и даже водой ацетамидъ разлагается на амміакъ и уксусную кислоту. При перегонкѣ съ безводной фосфор- ной кислотой, а также при дѣйствіи пятисѣристаго фосфора, ацета- мидъ переходитъ въ *ацетонитрилъ* теряя частицу воды :



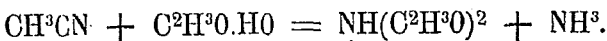
Ацетонитрилъ изомеренъ съ описаннымъ выше (стр. 249) изоаце- тонитриломъ, но тождественъ съ ціаннстымъ метиломъ, а потому можетъ быть полученъ при перегонкѣ сѣрнометиловаго калия съ ціа- ннстымъ калиемъ :



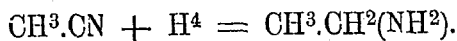
Онъ представляетъ безцвѣтную жидкость, съ особымъ эфирнымъ запахомъ, кипитъ по однимъ при 77°, а по другимъ при 82°. Съ во- дою смѣшивается. При кипяченіи со щелочами разлагается на амміакъ и уксусную кислоту:



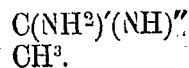
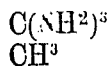
Съ уксусной кислотой образуетъ діацетамидъ:



Фиксируя водородъ при дѣйствіи амальгамы натрія и воды, онъ переходитъ въ этиламинъ (сравни стр. 26):

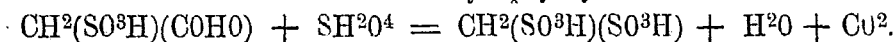
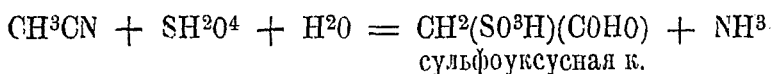


1) Ацетдіаминъ можно рассматривать какъ производное триамидо- водородистаго этила, образовавшееся изъ него чрезъ выдѣленіе частицы амміака, слѣдовательно до нѣкоторой степени аналогичное гуанидину (сравни стр. 21)



Ацетонитрилъ даетъ также особенное сложное основаніе $C^6H^9N^3$, при дѣйствіи калия. Основаніе это называемое *цианметиломъ*, даетъ съ азотной кислотой соединеніе $C^6H^9N^3.NHO^3$ 1).

При дѣйствіи дымящейся сѣрной кислоты на ацетонитрилъ образуется сульфоксусная кислота и за тѣмъ дисульфометоловая кислота.



Извѣстны также галлондныя продукты замѣщенія ацетонитрила. Такъ напр. трихлороацетамидъ. Онъ можетъ быть полученъ изъ трихлороуксусной кислоты. Бромоацетонитрилъ получается въ видѣ бромистоводороднаго соединенія при дѣйствіи брома на ацетонитрилъ. Но бромъ галлондныхъ продуктовъ замѣщенія извѣстенъ и нитропродукты замѣщенія, и притомъ такіе, которые содержатъ не только 1, но 2 и 3 группы NO^2 . Хотя они прямо и не получаютъ изъ ацетонитрила, тѣмъ не менѣе тѣсная связь ихъ съ послѣднимъ не подлежитъ сомнѣнію.

Нитроацетонитрилъ $CH^2(NO^2)CN$, неизвѣстенъ самъ по себѣ, но въ видѣ солей. Соли нитроацетонитрила суть такъ-называемыя *гремучія* соли и служатъ матерьяломъ для приготовленія ди- и тринитроацетонитрила. Гремучая ртуть $CH_2(NO^2)CN$ и гремучее серебро $CAg^2(NO^2)CN$ образуются при дѣйствіи спирта на растворы серебра и ртути въ азотной кислотѣ. Для примѣра опишемъ приготовленіе гремучей ртути. 3 части ртути растворяютъ въ 36 частяхъ азотной кислоты уд. вѣса 1,3 и по охлажденіи прибавляютъ 17 частей 90% спирта. По прошествіи 5—10 минутъ начинается происходить реакція, которую умѣряютъ прибавленіемъ новыхъ 17 частей спирта. Первоначально жидкость мутится вслѣдствіе выдѣленія металлической ртути, которая за тѣмъ снова растворяется, и наконецъ начинаютъ выдѣляться кристаллы гремучей ртути. Послѣдняя въ холодной водѣ почти нерастворима, но можетъ быть перекристаллизована изъ горячей воды.

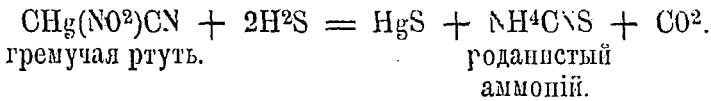
Гремучее серебро, даже будучи влажнымъ, весьма сильно взрываетъ при нагрѣваніи и при ударѣ. Гремучая ртуть хотя тоже взры-

1) При образованіи этого соединенія, ацетонитрилъ относится подобно всѣмъ вообще цианстымъ соединеніямъ, обладающимъ способностью утратить свою частицу.

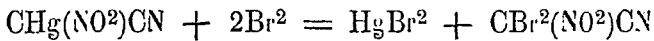
васть при ударѣ, но слабѣе чѣмъ гремучее серебро. При нагрѣваніи гремучая ртуть только вспыхиваетъ. Гремучая ртуть готовится въ промышленности въ довольно большихъ количествахъ, такъ какъ имѣетъ примѣненіе при изготовленіи пистоновъ.

Строеніе гремучихъ солей разъяснено изслѣдованіями Кекуле, Либиха и въ особенности Шинкова.

Двойнымъ разложеніемъ изъ гремучей ртути и гремучаго серебра могутъ быть приготовлены и другія соли. Гремучая ртуть и гремучее серебро разлагаются сѣрнистымъ водородомъ, получается: сѣрнистый металлъ, роданистый аммоній и углекислота.

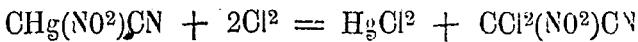


При дѣйствіи брома на гремучую ртуть, въ соединеніи этомъ ртуть обмѣшивается на бромъ, и получается двубромоацетонитрилъ,

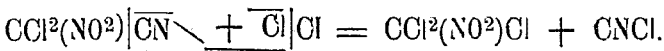


представляющій кристаллическое вещество нерастворимое въ водѣ, плавящееся при 50°. При 130—135° опъ закипаетъ и при этомъ разлагается.

Хлоръ дѣйствуетъ болѣе разрушительнымъ образомъ на ацетонитрилъ, именно получается хлористый металлъ, хлористый синеродъ и хлоршикринъ. Чтобы уяснить себѣ эту реакцію, мы можемъ себѣ представить, что сначала хлоръ дѣйствуетъ такъ же какъ и бромъ



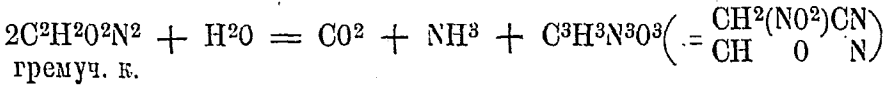
и что за тѣмъ образовавшійся двухлороацетонитрилъ съ избыткомъ хлора разлагается на хлористый синеродъ и хлоршикринъ (стр. 17)



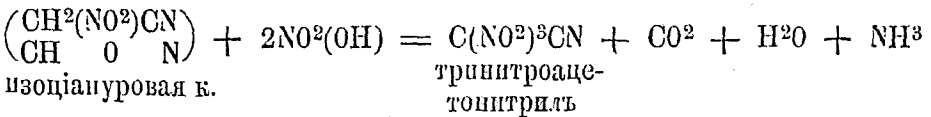
Хлоршикринъ образуется также изъ гремучей ртути и при перегонкѣ ея съ бѣлзлой известью.

При кипяченіи гремучей ртути съ растворомъ хлористыхъ или іодистыхъ щелочей или съ растворомъ нашатыря образуется такъ - называемая *фульминуровая или изокіандуровая кислота* $\text{C}^3\text{H}^3\text{N}^3\text{O}^3$, изслѣдованіе продуктовъ разложенія которой имѣло весьма важное значеніе для уясненія строенія гремучихъ солей.

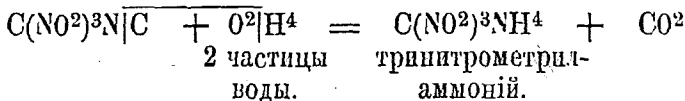
Изоціануровая кислота, какъ уже видно изъ ея названія, изомерна съ ціануровой кислотой, а такъ какъ неизвѣстная въ свободномъ состояніи гремучая кислота, по своей эмпирической формулѣ является полимеромъ ціановой кислоты, то изоціануровую кислоту мы можемъ разсматривать какъ-бы за соединеніе гремучей кислоты съ ціановой. Реакція образованія изоціануровой кислоты можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ :



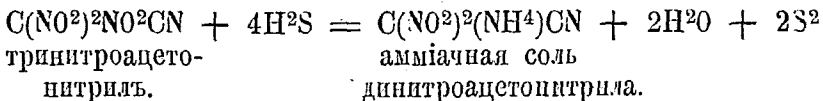
Изоціануровая кислота представляетъ кристаллическое вещество, растворимое въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. При дѣйствіи смѣси сѣрной и азотной кислотъ она разлагается, при чемъ образуется *тринитроацетонитрилъ*



представляющій бѣлое кристаллическое вещество, похожее на камфору. Онъ горючъ. Плавится при 45,5° и при 220°, разлагается со взрывомъ. Тринитроацетонитрилъ растворимъ въ эфирѣ. Вода же и спиртъ разлагаютъ его даже на холодѣ съ образованіемъ тринитротетрааммонія (сравни стр. 18) и углекислоты



Сѣрнистый водородъ превращаетъ тринитроацетонитрилъ въ амміачную соль динитроацетонитрила:



При разложеніи этой амміачной соли сѣрной кислотой, можетъ быть полученъ динитроацетонитрилъ въ видѣ сиропообразной жидкости, которая современемъ выкристалливывается. Извѣстны и другія соли динитроацетонитрила; такъ при дѣйствіи на него окиси серебра, образуется серебрянная соль $\text{C}(\text{NO}^2)^2\text{Ag}_2\text{CN}$, которая такъ же взрывчата, какъ и гремучес серебро. При дѣйствіи дымящейся азотной кислоты динитроацетонитрилъ переходитъ въ тринитроацетонитрилъ.

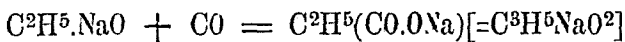
Кромѣ уксусной и муравьиной кислоты въ ряду $C^nH^{2n}O^2$ извѣстно еще много другихъ кислотъ, которыя всѣ вообще называются *жирными* кислотами. Такъ называются онѣ потому, что встрѣчаются въ жирахъ большею частію въ видѣ соедапія съ глицериномъ (см. стр. 137). Вотъ списокъ находящихся готовыми въ природѣ кислотъ этого ряда; тутъ мы приводимъ ихъ составъ, ихъ мѣсто нахождения, нѣкоторые случаи образованія и ихъ физическія свойства:

	Уд. вѣсъ	Температуры критическія плавленія
$C^3H^6O^2$ Пропіоновая кислота; готовую въ природѣ пенайдена - - - - -		141°
$C^4H^8O^2$ Масляная кислота; въ коровьемъ маслѣ, въ потѣ, въ плодахъ <i>Ceratonia siliqua</i> 0,99		жидка при —20°
$C^5H^{10}O^2$ Валерьяновая кислота; въ корняхъ валерьяны, ангелики, въ ягодахъ калины, въ жирѣ дельфиновъ и т. п. - - - - -	0,97	175°
$C^6H^{12}O^2$ Капроновая кислота; въ коровьемъ и кокосовомъ маслѣ; въ цвѣтахъ <i>Satyrium hircinum</i> - - - - -	0,93	194° +5°
$C^7H^{14}O^2$ Энаптиловая кислота; при окисленіи рициноваго масла - - - - -		213°
$C^8H^{16}O^2$ Каприловая кислота; въ коровьемъ и кокосовомъ маслѣ - - - - -		232° +14°
$C^9H^{18}O^2$ Пеларгоновая кислота; въ летучемъ маслѣ <i>Pelargonium roseum</i> - - - - -		251° +18°
$C^{10}H^{20}O^2$ Каприновая кислота; въ коровьемъ и кокосовомъ маслѣ; вмѣстѣ съ пеларгоновой кислотой при окисленіи масла <i>Ruta graveolens</i> (сравни стр. 198) - - - - -		+27°
$C^{12}H^{24}O^2$ Лауриновая кислота; въ маслѣ <i>Laurus nobilis</i> , <i>Nectandra Pichury</i> , <i>Cocos nucifera</i> - - - - -		+43,6
$C^{13}H^{26}O^2$ Кокциповая кислота (?); въ кокосовомъ маслѣ - - - - -		—
$C^{14}H^{28}O^2$ Миристиновая кислота; въ спермацетѣ и въ маслѣ <i>Myristica moschata</i> , <i>Canarium commune</i> - - - - -		53,8
$C^{15}H^{30}O^2$ Бэновая кислота (?); въ орѣхахъ <i>Moringa aptera</i> - - - - -		52°—53°
$C^{16}H^{32}O^2$ Пальмитиновая кислота; въ пальмовомъ маслѣ, спермацетѣ, воскѣ, въ жирѣ ржаныхъ сѣмянъ и во многихъ другихъ жирахъ - - - - -		62°

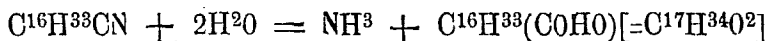
$C^{17}H^{34}O^2$	Маргариповая кислота (?) - - - - -	60°
$C^{18}H^{36}O^2$	Стсариновая кислота; во многихъ жирахъ - - - -	69,2
$C^{20}H^{40}O^2$	Арахиповая кислота; въ маслѣ земляныхъ орѣховъ <i>Arachis hypogaea</i> , а также въ маслѣ <i>Nephelium lappaceum</i>	75°
$C^{21}H^{42}O^2$	Медулпновая кислота (?) - - - - -	—
$C^{22}H^{44}O^2$	Бсеновая кислота; въ <i>Moringa Nux Behen</i> и <i>Moringa Oleifera</i> - - - - -	76°
$C^{25}H^{50}O^2$	Гіановая кислота; въ жировомъ отдѣленіи хвостовыхъ желѣзъ <i>Hyäna striata</i> - - - - -	78,5°
$C^{27}H^{54}O^2$	Церотиповая кислота; въ свободномъ состояніи въ пчелиномъ и въ сочетаніи съ цериловымъ спиртомъ въ китайскомъ воскѣ - - - - -	78°
$C^{30}H^{60}O^2$	Мирциловая кислота; въ природѣ не найдена; получается при окисленіи соответствующаго спирта какъ и кислоты съ C^{27} и съ C^{16} (сравни стр. 109) - - - - -	88°

Кислоты эти не только находятся готовыми въ природѣ, но могутъ также быть получены при окисленіи нормальныхъ альдегидовъ и спиртовъ. Онѣ образуются также:

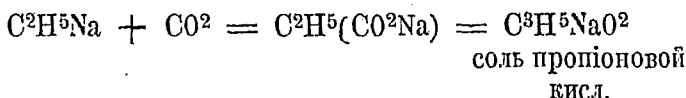
1) при дѣйствіи окисл углерода на алькоолаты патрія; такъ алькоолатъ обыкновеннаго спирта даетъ пропіоновую кислоту:



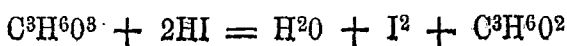
2) при разложеніи щелочами нитриловъ кислотъ или ціанистыхъ соединеній спиртовыхъ радикаловъ; такъ ціанистый цетиль образуетъ маргариповую кислоту:



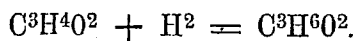
3) при дѣйствіи угольной кислоты на нѣкоторыя металлоорганическія соединенія; такъ напр. на патріумэтиль



4) при возстановленіи, напр. помощію іодистоводородной кислоты, кислотъ общей формулы $C^nH^{2n}O^3$; такъ пропіоновая кислота получается изъ молочной



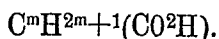
5) при присоединеніи водорода къ кислотамъ ряда $C^mH^{2m-2}O^2$; такъ пропионовая получается изъ акриловой



Общими способами полученія кислотъ этого ряда могутъ также служить и тѣ реакціи, помощію которыхъ Бутлеровъ и Гарничъ-Гарничій получили искусную кислоту (сравни стр. 250).

Весьма интересенъ синтетическій способъ полученія кислотъ этого ряда, заключающійся въ дѣйствіи галлоидныхъ соединеній спиртовыхъ радикаловъ на продукты замѣщенія натріемъ искуснаго эфира (см. стр. 255).

Строеніе кислотъ этого ряда можетъ быть выражено общей формулой



А такъ какъ строеніе группы C^mH^{2m+1} можетъ быть различно, то и могутъ существовать изомерныя кислоты ряда $C^mH^{2m}O^2$, изомерія которыхъ сводится на изомерію углеводородистыхъ группъ.

Кислоты ряда $C^mH^{2m}O^2$ по своимъ химическимъ отношеніямъ представляютъ большую аналогію съ отношеніями искусной кислоты. Нами уже указаны выше продукты распаденія ихъ при электролизѣ, при нагрѣваніи со щелочами (стр. 23), при сухой перегонкѣ солей ихъ (стр. 198). При дѣйствіи пятихлористаго фосфора они даютъ хлорангидриды:



которые реагируя съ солями образуютъ ангидриды, со спиртами—эфиры. Соли ихъ выражаются формулой $C^mH^{2m+1}(COMO)$. Аммонійныя соли ихъ, теряя одну частицу воды—даютъ амиды, а теряя двѣ частицы воды—нитрилы, и т. д.

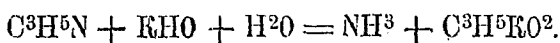
Кислоты ряда $C^mH^{2m}O^2$ обыкновенно дѣлятся на летучія кислоты и твердыя кислоты: къ первымъ относятъ нисше 10 членовъ.

Перейдемъ теперь къ краткому описанію кислотъ этого ряда:

Пропионовая кислота $C^3H^6O^2$. Кромѣ указанныхъ выше (стр. 106) случаевъ образованія (сравни такъ же стр. 142) пропионовая кислота иногда получается также при броженіи сахарнаго раствора, смѣшаннаго съ мѣломъ и сыромъ, и при дѣйствіи водорода въ моментъ его отдѣленія на хлоропропионовую кислоту.

Обыкновенно пропионовую кислоту готовятъ изъ ея нитрила, который для этого кипятятъ съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали.

Образуется соль пропионовой кислоты и выделяется аммиакъ, какъ показывается слѣдующее уравненіе:



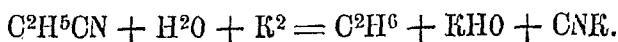
Полученную соль разлагаютъ сѣрною кислотой и перегоняютъ. Въ дистиллатѣ, пропионовую кислоту выделяютъ изъ раствора хлористымъ кальціемъ, собираютъ маслянистый слой и перегоняютъ.

Чистая пропионова кислота представляетъ безцвѣтную жидкость, смѣшивающуюся во всѣхъ отношеніяхъ съ водою. Въ своихъ производныхъ она представляетъ большую аналогію съ уксусной кислотой. Объ галлонднихъ продуктахъ замѣщенія си будетъ сказано ниже, при молочной кислотѣ. Теперь же замѣтимъ, что извѣстно соединеніе $C^3H^5(NO^2)O^2$, которое можно считать нитропропионовою кислотой. Соединеніе это однако получено не изъ пропионовой кислоты, а изъ альдегида, соответствующаго масляной кислотѣ при дѣйствіи на него азотной кислоты. Нитропропионова кислота представляетъ желтую маслянистую жидкость.

Изъ другихъ производныхъ пропионовой кислоты упомянемъ еще объ амидовомъ эфирѣ ($C^3H^5O.OC^3H^5$), обладающемъ апаанскимъ запахомъ, и объ нитрилѣ ся.

Пропионитрилъ $C^3H^5N=C^2H^5CN$ можетъ быть полученъ не только изъ пропионовой кислоты, но также и при перегонкѣ сѣрновиннаго калия съ цианистымъ калиемъ (сравни также стр. 249). Онъ представляетъ безцвѣтную жидкость, легче воды, кипитъ около 88^0 (по Энглеру при $96,7^0$). При дѣйствіи щелочей и водорода въ моментъ его отдѣленія относится аналогично ацетонитрилу (стр. 263), именно въ первомъ случаѣ съ отдѣленіемъ аммиака образуетъ пропионовую кислоту, а во второмъ—этиламинъ.

При дѣйствіи металлическаго калия пропионитрилъ переходитъ въ основаніе— $C^9H^{15}N$, наз. *цианэтиномъ*. Въ присутствіи же воды металлическій калий разлагаетъ пропионитрилъ; при чемъ получается водородистый этилъ (стр. 25), цианистый калий и ѣдкое кап.

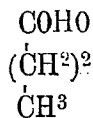


Масляная кислота $C^4H^8O^2$, кромѣ вышеуказанныхъ случаевъ, образуется при гніеніи бѣлковыхъ веществъ и при такъ наз. *масляномъ броженіи* (стр. 167) сахаристыхъ веществъ. Послѣднимъ способомъ ее обыкновенно и приготовляютъ. Для этого: 3 кило тростниковаго сахара и 15 грамм. виннокаменной кислоты растворяютъ въ 13 литрахъ ки-

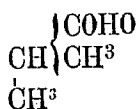
пящей воды. Смѣсь оставляють стоять нѣсколько дней; за тѣмъ къ ней прибавляютъ 120 грамм. стараго сыра, разведеннаго въ 4 кило скисшаго молока, и 1½ кило мелко-истолченнаго мѣлу. Простоятъ дней 10 при температурѣ отъ 30 до 35°, смѣсь эта превращается въ массу молочнокислаго кальція, который мало-по-малу растворяется съ выдѣленіемъ газовъ и образованіемъ маслянокислой извести. По прошествіи 5 недѣль, отдѣленіе газовъ прекращается. Тогда массу разводятъ водой и прибавляютъ растворъ 4 кило углекислаго натрія. Жидкость, отдѣленную процѣживаніемъ отъ образовавшагося кальція, выпариваютъ до объема 5 литровъ и мало-по-малу прибавляютъ 2¾ кило сѣрной кислоты, предварительно разбавленной водой. При этомъ большая часть масляной кислоты выдѣляется на поверхности въ видѣ маслянистаго слоя, который снимають, высушиваютъ хлористымъ кальціемъ и перегоняють. Изъ жидкости же масляную кислоту выдѣляютъ при перегонкѣ. Масляная кислота представляетъ безцвѣтную жидкость, запахъ которой напоминаетъ запахъ прогоркшаго масла. Она затвердѣваетъ въ смѣси эфира и твердой угольной кислоты. Она растворима въ водѣ менѣе пропионовой и уксусной кислотъ и выдѣляется изъ раствора по прибавленіи легко растворимыхъ солей. При окисленіи азотной кислотой и марганцовокислымъ калиемъ масляная кислота переходитъ въ янтарную ($C^4H^8O^2 + O^3 = C^4H^6O^4 + H^2O$).

Извѣстно непостоянное соединеніе масляной кислоты съ уксусной, которое образуетъ соли и имѣетъ такой же эмпирическій составъ какъ и пропионовая кислота. Оно образуется при броженіи неочищеннаго виннокисленокислаго кальція. При фракціонированной перегонкѣ оно распадается на уксусную и масляную кислоты.

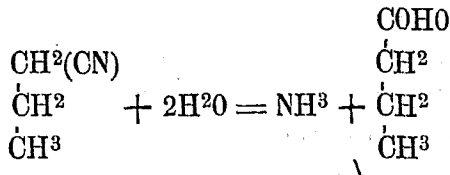
Строеніе масляной кислоты броженія, или нормальной масляной кислоты (α), можетъ быть выражено формулой:



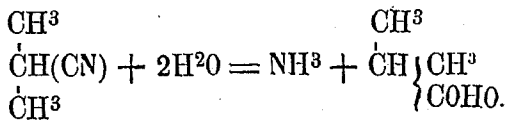
Извѣстенъ и изомеръ масляной кислоты (β), строеніе котораго выражается формулой



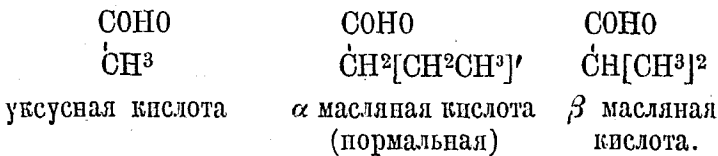
Подобно тому какъ нормальная масляная кислота получается при разложеніи щелочами цианистаго пропила (α бутиронитрила),



изомеръ масляной кислоты получается при разложеніи щелочами цианистаго изопропила (β бутиронитрила) (Морковниковъ):



Сравнивая далѣе формулы α и β масляныхъ кислотъ съ формулой уксусной кислоты, мы видимъ, что α кислота есть этилоуксусная, а β кислота—диметилуксусная кислота



И дѣйствительно, чрезъ посредство вышеупомянутыхъ металлическихъ производныхъ уксуснаго эфира (стр. 255) удалось изъ уксусной кислоты приготовить масляную (этилоуксусную) кислоту и кислоту (дипетилуксусную), съ ней изомерную (Франкляндъ и Душа).

β масляная кислота представляетъ безцвѣтную жидкость, обладающую такимъ же, но менѣе неприятнымъ запахомъ, какъ и нормальная масляная кислота. Кипитъ при 154°; удѣльный вѣсъ ея менѣе удѣльнаго вѣса α кислоты. Соли β кислоты также отличаются отъ солей α кислоты. Такъ известковая соль первой болѣе растворима въ горячей нежели въ холодной водѣ, тогда какъ известковая соль α кислоты наоборотъ болѣе растворима въ холодной нежели въ горячей водѣ.

Валерьяновая кислота $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2$. Кромѣ вышеуказанныхъ случаевъ, образуется еще вмѣстѣ съ уксусной, пропионовой и масляной кислотами, въ числѣ продуктовъ сухой перегонки дерева.

Для приготовленія валерьяновой кислоты изъ валерьяноваго масла (получаемаго при перегонкѣ съ водой корней валерьяны), послѣднюю

обрабатываютъ углекислымъ натріемъ. Полученную натрійную соль, отдѣливъ отъ находящагося въ маслѣ терпена, разлагаютъ сѣрной кислотой.

Гораздо выгоднѣй готовить валерьяновую кислоту окисленіемъ амилового спирта. Для этого въ реторту съ обратно поставленнымъ холодильникомъ помѣщаютъ 5 частей крупнопотолченного двуххромистокислаго калия и 4 части воды и мало-по-малу прибавляютъ смѣсь 1 части амилового спирта и 4 частей концентрированной сѣрной кислоты. Первоначально жидкость нагревается сама собою, за тѣмъ ее подогреваютъ до тѣхъ поръ, пока не перестанутъ быть замѣтны въ горлѣ реторты струйки валерьяноваго альдегида. За тѣмъ переменяютъ положеніе холодильника и смѣсь перегоняютъ. Полученный дистиллатъ представляетъ два слоя, изъ которыхъ нижній—водный растворъ валерьяновой кислоты. Дистиллатъ насыщаютъ углекислымъ натромъ, снимаютъ маслянистый слой (валерьяновый эфиръ амилового спирта), водный растворъ выпариваютъ досуха и разлагаютъ $\frac{4}{5}$ того количества сѣрной кислоты (разбавленной половиннымъ количествомъ воды), которое потребно для полного разложенія валерьяновой соли. При перегонкѣ первоначально переходитъ кислота, содержащая воду, а потому первыя порціи собираютъ отдѣльно.

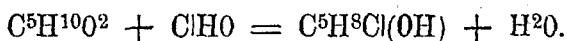
Валерьяновая кислота можетъ быть также получена синтетически при нагреваніи въ запальной трубкѣ отъ $150-180^{\circ}$ β іодопропіоной кислоты (сравни молочную кислоту) съ іодистымъ этиломъ и металлическимъ серебромъ.

Валерьяновая кислота представляетъ безцвѣтную жидкость съ непріятнымъ запахомъ. Растворяется въ 30 частяхъ воды при 20° . Съ водой образуетъ опредѣленное соединеніе $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, представляющее маслянистую жидкость, удѣльный вѣсъ которой 0,95. Соли валерьяновой кислоты хорошо кристаллизуются и большею частію растворимы въ водѣ. Амиловый эфиръ ея употребляется въ парфюмеріи для приготовленія такъ-называемаго яблочнаго масла.

Какъ кажется валерьяновая кислота, полученная изъ валерьяноваго масла, нѣсколько отличается отъ той, которая получена при окисленіи. По крайней мѣрѣ баріевыя соли той и другой различаются по своей способности кристаллизоваться. Мы знаемъ также (стр. 108), что

нормальный амиловый спиртъ извѣстенъ въ двухъ видоизмѣненіяхъ, изъ которыхъ одно дѣйствуетъ, а другое не дѣйствуетъ на плоскость поляризаціи. Валерьяновая кислота, полученная изъ дѣйствующаго (на плоскость поляризаціи) видоизмѣненія, кипитъ при болѣе низкой температурѣ (при 170°) и въ свою очередь тоже отклоняетъ плоскость поляризаціи.

Извѣстны и продукты замѣщенія валерьяновой кислоты, получающіеся при прямомъ дѣйствіи на нее галлондовъ или азотной кислоты. Прежде принимали, что галлоидныя продукты замѣщенія ея обравуются также при дѣйствіи галлондовъ на серебряную соль валерьяновой кислоты. Но при этомъ образуются не продукты замѣщенія валерьяновой кислоты, а смѣшанные ангидриды ея; такъ при дѣйствіи брома на валерьяновокислосое серебро образуется соединеніе $C^5H^9O.OBr$ (сравни стр. 258). Интересный случай образованія хлорвалерьяновой кислоты представляетъ реакція ея съ хлорноватистой кислотой, которая можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ:



Если валерьяновую кислоту нагревать съ азотной кислотой въ продолженіи 18 дней, и за тѣмъ образовавшееся безцвѣтное маслянистое вещество (природа котораго не изслѣдована) перегонять, пока снова не появятся краснобурые пары, и остатокъ выпарить до густоты сиропа, то можно получить небольшіе кристаллы, составъ которыхъ выражается формулой $C^5H^9(NO^2)O^2$.

Каприновая кислота (см. стр. 267) можетъ быть получена также при окисленіи бѣлковыхъ веществъ и при разложеніи щелочами капронитрила (ціанистаго амила). Смотря по тому, приготовлень ли капронитрилъ изъ дѣйствующаго или изъ недѣйствующаго видоизмѣненія амиловаго спирта, при разложеніи его щелочами получается дѣйствующая или же не дѣйствующая на плоскость поляризаціи каприновая кислота. Каприновая кислота, находящаяся въ касторовомъ маслѣ, не отклоняетъ плоскости поляризаціи.

Объ *пеларгоновой* кислотѣ мы замѣтимъ только, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ при приготовленіи ея окисленіемъ роговаго масла, образуется особенное соединеніе ея съ окисью азота $C^9H^{18}O^2N^2O^2$, представляющее желтоватое маслянистое вещество, калийная и натрійная соль котораго почти совершенно не растворимы въ водѣ.

Слѣдующія за тѣмъ жирныя кислоты относятся уже ко второму отдѣлу, такъ наз. твердыхъ жирныхъ кислотъ. Они находятся болѣею частью въ жирахъ въ сочетаніи съ глицериномъ. А такъ какъ обыкновенно въ жирѣ содержится по нѣскольку различныхъ кислотъ, то полученіе ихъ въ чистомъ состояніи и сопряжено съ немалыми затрудненіями. При этомъ прибѣгаютъ къ такъ наз. фракціонированному осажденію. Опишемъ нѣкоторыя изъ этихъ кислотъ:

Пальмитиновая кислота, кромѣ того что находится въ различныхъ жирахъ, какъ мы видѣли, получается также при окисленіи этила (стр. 109). Для выдѣленія ея изъ жировъ поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Какой-либо жиръ обмыливаютъ ѣдкимъ кали; при этомъ какъ и вообще при дѣйствіи щелочей, жиръ разлагается на глицеринъ и на калийныя соли высшихъ жирныхъ кислотъ (а такъ какъ щелочныя соли высшихъ жирныхъ кислотъ и есть не что иное какъ мыло, то процессъ этотъ и называется обмыливаніемъ). Къ щелочной жидкости послѣ обмыливанія прибавляютъ насыщеннаго раствора хлористаго натрія, который и выдѣляетъ мыло; послѣднее собираютъ и при нагреваніи разлагаютъ соляной кислотой: жирныя кислоты выдѣляются, и ихъ по охлажденіи собираютъ, прожимаютъ въ пропускной бумагѣ (для отдѣленія жидкой олеиновой кислоты, изъ ряда $C^nH^{2n-2}O^2$, постоянно сопровождающей въ жирахъ кислоты ряда $C^nH^{2n}O^2$). Отжатая кислота растворяютъ въ спиртѣ и прибавляютъ нагрѣтый спиртовой растворъ уксуснокислаго магнія. Сначала прибавляютъ только $\frac{1}{7}$ того количества соли магнія, которое потребно для осажденія жирныхъ кислотъ. Образовавшійся осадокъ состоитъ преимущественно изъ соли стеариновой кислоты. Къ отфильтрованной жидкости прибавляютъ еще $\frac{1}{7}$ соли магнія, и получаютъ осадокъ уже болѣе богатый пальмитиновой солью. Осаждая въ 3-й разъ, будемъ имѣть еще новое количество этой соли. При 4 слѣдующихъ же за тѣмъ осажденіяхъ получимъ соли низшихъ гомологовъ пальмитиновой кислоты. Собранные осадки отдѣльно разлагаютъ соляной кислотой, и съ каждой порціей полученныхъ такимъ образомъ кислотъ повторяютъ ту же операцію, т. е. осаждаютъ по частямъ, отбрасываютъ первыя порціи, содержащія соли высшихъ гомологовъ, и послѣднія, состоящія изъ солей низшихъ гомологовъ. Такъ продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока различныя порціи, полученные при фракціонированномъ осажденіи, не будутъ плавиться при

одной и той же температурѣ, а именно при 62° . Изъ предвѣдущаго не трудно видѣть, что сущность фракціонированнаго осажденія ¹⁾ заключается въ томъ, что первоначально осаждаются высшія и уже за тѣмъ нисшіе гомологи (сравни стр. 116).

Пальмитиновая кислота, полученная такимъ образомъ, представляетъ бѣлую кристаллическую массу. Нерастворима въ водѣ, но растворима въ спиртѣ и эфирѣ. Весьма интересный примѣръ того, какое важное значеніе имѣетъ фракціонированное осажденіе при изслѣдованіи твердыхъ жирныхъ кислотъ, представляетъ *маргариновая* кислота, описанная Шеврѣлемъ въ его классической работѣ надъ жирами. Примѣняя къ очищенію ея фракціонированное осажденіе, Гейнцъ доказалъ, что маргариновая кислота Шеврѣля есть смѣсь, и что она можетъ быть разложена на пальмитиновую и стеариновую кислоты. Гейнцъ считаетъ, что маргариновая кислота есть смѣсь 10 частей по вѣсу стеариновой и 90 частей пальмитиновой кислоты, такъ какъ такаа смѣсь не только плавится при 60° (какъ и маргариновая кислота Шеврѣля), но такъ же и затвердѣваетъ въ видѣ игольчатыхъ кристалловъ какъ маргариновая кислота. Наконецъ смѣсь эта простымъ перекристаллизованіемъ не можетъ быть разложена на стеариновую и пальмитиновую кислоты.

¹⁾ Въ принципѣ этотъ способъ раздѣленія твердыхъ жирныхъ кислотъ сходенъ съ способомъ раздѣленія летучихъ жирныхъ кислотъ, извѣстнымъ подъ названіемъ фракціонированнаго насыщенія. Положимъ, что мы имѣемъ смѣсь валерьяновой и масляной кислотъ. Для раздѣленія ихъ, насыщаемъ часть смѣси ѣдкимъ кали, смѣшиваемъ съ остальной смѣсью и перегоняемъ. Въ случаѣ, если валерьяновой кислоты было болѣе чѣмъ сколько нужно для насыщенія всей щелочи, то въ остаткѣ отъ перегонки вовсе не будетъ масляной кислоты, а только одна валерьяновая кислота. Въ противномъ же случаѣ въ остаткѣ вмѣстѣ со всей валерьяновой кислотой будетъ паходиться масляная кислота, но за то дистилатъ будетъ состоять изъ одной масляной кислоты. При дальнѣйшей подобной обработкѣ и можно достигъ полнаго раздѣленія. Если же мы будемъ имѣть смѣсь валерьяновой и уксусной кислотъ, то при дробной нейтрализаціи, и слѣдующей за тѣмъ перегонкѣ, въ дистилатѣ получится не уксусная кислота, какъ-бы слѣдовало ожидать, а валерьяновая кислота. Это обусловливается тѣмъ, что уксусная кислота образуетъ такъ-называемую кислую соль (см. стр. 253), которая не разлагается валерьяновой (или масляной кислотой).

Вообще весьма интересное явление представляют смѣси двухъ жирныхъ кислотъ: именно, смѣси эти плавятся при температурѣ высшей чѣмъ среднее температурѣ плавленія кислотъ входящихъ въ составъ смѣси, а иногда они плавятся и при температурѣ, которая ниже температуры плавленія болѣе легкоплавкой кислоты: такъ маргариновая кислота, представляющая смѣсь 10 частей стеариновой кислоты (плавящейся при $69^{\circ},2$) и 90 частей пальмитиновой кислоты (плавящейся при 62°), плавится при 60° 1).

А такъ какъ вообще въ какомъ-либо гомологическомъ ряду, физическія свойства представляютъ извѣстную послѣдовательность, то и можно предположить, что кислоты (см. таблицу на стр. 267) подобныя напр. *бэновой*, температура плавленія которыхъ ниже температуры плавленія кислоты содержащей однимъ атомъ углерода менѣе, представляютъ смѣси. Кокциновая, медулиновая и бееновая кислоты вѣроятно также смѣси.

Хотя маргариновая кислота, находящаяся въ жирахъ, и оказывается смѣсью, все-таки извѣстна кислота состава $C^{17}H^{34}O_2$; такая кислота получается изъ маргаронитрила (ціанпстаго цетила), по общему способу полученія кислотъ изъ нитриловъ. Различныя изслѣдователи не вполне согласны между собой относительно физическихъ свойствъ синтетически полученной маргариновой кислоты и приводятъ температуру плавленія ея 53° и $59,9^{\circ}$.

Слѣдующая за маргариновой кислотой, *стеариновая* кислота, можетъ быть получена изъ различныхъ жировъ. Она составляетъ также существенную часть продажнаго стеарина, идущаго на приготовленіе стеариновыхъ свѣчей. Для приготовленія стеариновой кислоты обыкновенно берутъ бараній жиръ, который состоитъ изъ сочетанія глицерина 2) съ кислотами стеариновой, пальмитиновой и олеи-

1) Подобное же явление представляютъ и смѣси кислотъ нѣкоторыхъ другихъ рядовъ, а также и сплавы различныхъ металловъ.

2) Эти сочетанія глицерина, какъ и вообще всѣ такія сочетанія находящіяся въ естественныхъ жирахъ, имѣютъ составъ, выражаемый общей формулой $C^3H^5(A.O)^3$, гдѣ А означаетъ кислотную группу (сравни стр. 138).

новой¹⁾. Жиръ обмыливаютъ щелочами и полученное мыло разлагаютъ сѣрной кислотой. Смѣсь жирныхъ кислотъ растворяютъ въ небольшомъ количествѣ нагрѣтаго спирта, по охлажденіи котораго и выдѣляется большая часть твердыхъ жирныхъ кислотъ, а олеиновая остается въ растворѣ. Твердыя кислоты тщательно прожимаютъ въ бумагѣ. Полученная такимъ образомъ смѣсь кислотъ обыкновенно плавится около 59°. Ее растворяютъ въ большомъ количествѣ горячаго спирта и подвергаютъ фракціонированному осажденію, пока не получатъ кислоту съ температурой плавленія 69,2.

Объ стеариновой кислотѣ мы замѣтимъ, что при сухой перегонкѣ ея получается весьма много различныхъ продуктовъ, каковы жирныя кислоты, углеводороды C^nH^{2n} , альдегиды и т. д. При продолжительномъ кипяченіи стеариновой кислоты съ азотной кислотой, образуются летучія жирныя кислоты и кислоты ряда $C^nH^{2n-2O^4}$.

Кислоты общей формулы $C^nH^{2n-2O^2}$.

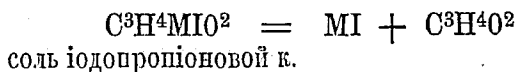
Извѣстныя кислоты этого ряда приведены въ слѣдующей таблицѣ:

Случай образованія и мѣстоахожденія.	Темп. кипѣнія.	Темп. плавленія.
$C^3H^4O^2$ акриловая кислота (см. стр. 170 и 200, образованіе изъ соотв. альдегида и кислоты).	100°	
$C^4H^6O^2$ кротоновая кислота; въ маслѣ плодовъ <i>Croton tiglium</i> .	172°	жидка при —15°
— метакриловая кислота.		0°
$C^5H^8O^2$ ангеликовая кислота; въ корняхъ <i>Angelica archangelica</i> , въ мускусѣ и изъ альдегида (сравни стр. 201).	191°	45°
— метилкротоновая		39,5°
$C^6H^{10}O^2$ пиротеребиновая кислота; при сухой перегонкѣ теребиновой кислоты $C^7H^{10}O^4$	210°	—
— этилкротоновая		62°

1) Мыло обыкновенное есть не что иное, какъ смѣсь калийныхъ или натрійныхъ солей стеариновой, пальмитиновой и олеиновой кислотъ. Твердыя мыла—натрійныя, а мягкія мыла—калійныя. Кроме того мыло тѣмъ мягче, чѣмъ болѣе находится въ немъ солей олеиновой кислоты и чѣмъ менѣе—солей стеариновой и пальмитиновой кислотъ.

- $C^7H^{12}O^2$ дамалуровая кислота ¹⁾; въ числѣ летучихъ кислотъ коровьей мочи. - - - - -
- $C^{10}H^{18}O^2$ камфоловая кислота; при пропусканіи паровъ камфоры чрезъ накаленную натристую известь (сравни стр. 202). - - - - - 250° 80°
- $C^{13}H^{24}O^2$ дамолевая кислота ¹⁾; въ числѣ летучихъ кислотъ коровьей мочи.
- $C^{15}H^{28}O^2$ морингиновая кислота; въ маслѣ сѣмянъ *Moringa aptera*.
- цмициновая кислота; въ одномъ пасѣкомомъ изъ рода клоповъ (*Raphigaster punctipennis*) - - - - - 44°
- $C^{16}H^{30}O^2$ гипогениновая кислота; въ маслѣ плодовъ *Agachis hyrogea* (вмѣстѣ съ арахниновой к.) и въ жирѣ кашалота - - - - - 33°
- $C^{18}H^{34}O^2$ олеиновая кислота; въ маслѣ почти всѣхъ жировъ, въ особенности же въ маслахъ: оливковомъ и т. п. 14°
затвердѣваетъ при +4°
- $C^{19}H^{36}O^2$ дѣглиповая кислота ¹⁾; въ *Balaena rostrata* - - - - - 16°
- $C^{22}H^{42}O^2$ эруковая — ; въ черныхъ и бѣлыхъ горчичныхъ сѣменахъ и въ *Brassica campestris*. 34°.

Опишемъ прежде пещій членъ, которымъ является *Акриловая кислота*. Интересные случаи образованія представляютъ полученіе ея при нагрѣваніи свинцовой соли іодопронионовой кислоты (изъ глицериновой)



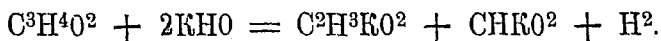
и при дѣйствіи алкоолата натрія на іодоформъ (Бутлеровъ).

Приготавливается же акриловая кислота обыкновенно изъ акролеина, для чего въ реторту помѣщаютъ окъсъ серебра и мало-по-малу прибавляютъ акролеищъ. Происходитъ весьма сильная реакція и послѣдній переходитъ въ акриловую кислоту. Когда запахъ акролеина перестанетъ быть слышенъ, прибавляютъ воды, нѣсколько времени кипятить и фильтруютъ. Изъ раствора по охлажденіи выкристаллизовы-

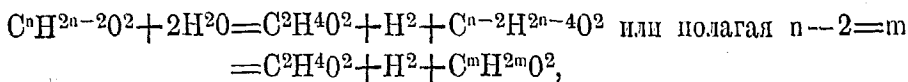
¹⁾ Кислоты эти изслѣдованы весьма мало.

вается акрилевокислое серебро, которое и разлагаютъ сѣрнистымъ водородомъ.

Акриловая кислота представляетъ безцвѣтную жидкость, смѣшивающуюся съ водой во всѣхъ отношеніяхъ. При силавленіи съ ѣдкимъ кали акриловая кислота распадается на муравьиную и уксусную кислоту, по уравненію

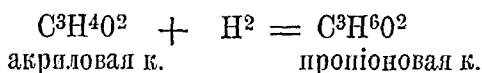


Большая часть кислотъ этого ряда подвергается подобному же разложенію при дѣйствіи ѣдкаго кали, разложенію, которое можетъ быть выражено слѣдующимъ общимъ уравненіемъ:



показывающимъ, что при дѣйствіи ѣдкаго кали постоянно получается уксусная кислота и другая жирная кислота, отличающаяся отъ взятой кислоты $C^nH^{2n-2}O^2$ меньшимъ содержаніемъ на два атома углерода. Такъ олеиновая кислота разлагается на уксусную и пальмитиновую кислоты.

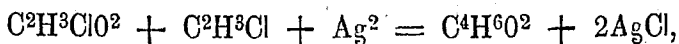
Акриловая кислота при дѣйствіи водорода въ моментъ отдѣленія фиксируетъ два атома его и превращается въ пропионовую (см. стр. 269):



Акриловая кислота способна также фиксировать и частицу брома и образовать соединеніе $C^3H^4Br^2O^2$. Это свойство съ акриловой кислотой раздѣляетъ ангеликовая и нѣкоторыя другія кислоты ряда $C^nH^{2n-2}O^2$.

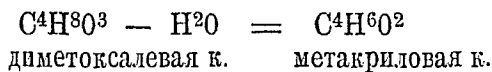
Слѣдующая за акриловой кислотой, *кротоновая* кислота извѣстна въ нѣсколькихъ изомерныхъ видоизмѣненіяхъ. Такъ, кромѣ приведенной на таблицѣ кротоновой кислоты α , представляющей маслянистое вещество, извѣстны еще двѣ изомерныхъ кротоновыхъ кислоты; одна изъ нихъ β кислота получается изъ кротонитрила (ціанистаго алила $C^3H^5.CN$) по общему способу и представляетъ кристаллическое вещество, плавящееся при 72^0 и перегоняющееся при $187^0,5$. Такая же кислота получается и при сухой перегонкѣ β оксимасляной кислоты

и при окисленіи кротоноваго альдегида ¹⁾. Кротоновая же кислота полученная синтетически при дѣйствіи серебра на смѣсь хлоруксусной кислоты съ хлорацетеномъ (стр. 184) представляетъ



маслянистое вещество съ ароматическимъ запахомъ, кипящее при 127°. Она быть можетъ тождественна съ кротоновой кислотой, полученной изъ масла ²⁾.

Такъ-называемая *метакриловая* кислота, которая можетъ быть изомерна съ которимъ-либо изъ изомеровъ кротоновой кислоты, получается при дѣйствіи треххлористаго фосфора на этиловый эфиръ диметоксалеваго кислоты; въ этомъ случаѣ образованіе метакриловой кислоты можно объяснить слѣдующимъ уравненіемъ:



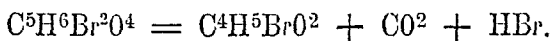
Метакриловая кислота представляетъ ту особенность, что при нагрѣваніи съ жѣзнымъ кали, разлагается на пропионовую и муравьиную кислоты, тогда какъ кротоновая кислота (изъ масла) даетъ только уксусную кислоту, что вполне соответствуетъ общему уравненію (см. стр. 280).

¹⁾ Здѣсь уместно будетъ упомянуть, что по новымъ изслѣдованіямъ Кекуле, акральдегидъ (стр. 181), а равно и соединеніе C^4H^6O получающееся при извѣстныхъ условіяхъ изъ альдегида (сравни стр. 185), суть не что иное, какъ кротоновый альдегидъ. Послѣдній вмѣстѣ съ хлоромаслянымъ альдегидомъ получается и при насыщеніи альдегида соляной к. Кротоновый альдегидъ $(CH^3-CH=CH-COH)$ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 103—105°. При окисленіи кротоновый альдегидъ переходитъ въ кротоновую (β плавится при 72°) кислоту. При дѣйствіи пятихлористаго фосфора, онъ даетъ соединеніе $C^4H^6Cl^2$. При насыщеніи соляной кислотой, кротоновый альдегидъ, фиксируя элементы послѣдней, образуетъ хлоромасляный альдегидъ. Если дѣйствительно справедливо, что въ послѣднемъ случаѣ получается хлоромасляный альдегидъ, то соединеніе акролеина съ соляной кислотой не есть-ли хлоропропионовый альдегидъ?

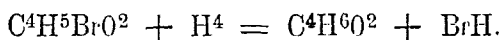
²⁾ По повѣйшимъ изслѣдованіямъ Гейтера оказывается однако, что въ кротоновомъ маслѣ вовсе нѣтъ кислоты $C^4H^6O^2$ (!), а находятся: уксусная, масляная, валерьяновая кислоты и кислота такого же эмпирическаго состава какъ ангеликовая кислота, но плавящаяся при 64° и кипящая при 201°.

Кислоты метилкротоновая и этилкротоновая получены аналогичнымъ образомъ изъ кислотъ $C^5H^{10}O^3$ и $C^6H^{12}O^3$, какъ метакриловая получается изъ диметоксалево́й кислоты. При сплавлении съ ѣдкимъ кали метил- и этил-кротоновая кислоты разлагаются по общему уравненію на уксусную и другую жирную кислоты.

Извѣстны и галлондныя продукты замѣщенія кротоновой кислоты; получаютъ они однако не прямо изъ кротоновой кислоты. Двѣ изомерныхъ хлорокротоновыхъ кислоты, получаютъ одновременно при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на карбацетоновую кислоту (сравни стр. 255); α хлорокротоновая кислота плавится при $59,5^{\circ}$, а β хлорокротоновая плавится при 94° ; при дѣйствіи амальгамы натрія и воды они переходятъ въ соотвѣтствующія имъ α и β кротоновыя кислоты. Бромокротоновая кислота является продуктомъ разложенія цитрадвубромощирвинной кислоты:



Бромокротоновая кислота представляетъ кристаллическое вещество, плавящееся при 65° , и при дѣйствіи водорода въ моментъ его отдѣленія, переходящее въ масляную кислоту:



Не останавливаясь на непосредственно слѣдующихъ за кротоновой кислотой гомологахъ, мы прямо переходимъ къ гипогениновой, олеиновой и эруковой кислотамъ.

Гипогениновая кислота получается при обмыливаніи масла, извлеченнаго (лучше всего помощію сѣрнистаго углерода) изъ земляныхъ орѣховъ (*Arachis hypogaea*). Полученное масло разлагаютъ соляной кислотой и гипогениновую кислоту отдѣляютъ отъ арахисовой помощію спирта, въ которомъ гипогениновая кислота болѣе растворима. Такъ какъ гипогениновая кислота на воздухѣ окисляется, то выпариваніе спиртоваго раствора ея производится въ струѣ водорода.

Гипогениновая кислота прямо соединяется съ бромомъ и образуетъ желтую аморфную массу, состава $C^{16}H^{30}Br^2O^2$. При дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго кали, продуктъ присоединенія брома къ гипогениновой кислотѣ первоначально выдѣляетъ одну частицу бромистоводородной кислоты; при болѣе продолжительномъ же дѣйствіи выдѣляется двѣ

частицы бромистоводородной кислоты. Въ первомъ случаѣ получается бромогипогейновая кислота, а во второмъ кислота $C^{16}H^{28}O^2$, называемая *пальмитоловой*. Бромогипогейновая кислота въ свою очередь также способна прямо соединяться съ бромомъ.

При дѣйстви азотистой кислоты гипогейновая кислота переходитъ въ изомерное видоизмѣненіе, называемое *гайдиновой кислотой*, которая плавится при нѣсколько высшей температурѣ (при 39°) и не окисляется на воздухѣ. Гайдиновая кислота удобнѣе можетъ быть приготовлена при осторожномъ нагрѣваніи гипогейновой кислоты съ азотной кислотой. Коль скоро замѣчается появленіе краснобурныхъ паровъ, жидкость охлаждають холодной водой. Затвердѣвшую по охлажденіи массу нѣсколько разъ расплавляютъ въ горячей водѣ и перекристаллизовываютъ изъ спирта для отдѣленія азотной кислоты. Гайдиновая кислота также прямо соединяется съ бромомъ, и полученный продуктъ, при дѣйстви спиртоваго раствора ѣдкаго кали, превращается въ пальмитоловую кислоту.

Олеиновая кислота обыкновенно готовится изъ оливковаго масла или же изъ нечистой олеиновой кислоты, получающейся, какъ побочный продуктъ, при стеариновомъ производствѣ. Масло или нечистую олеиновую кислоту обмыиваютъ ѣдкимъ кали или натромъ. Полученное мыло разлагають соляной кислотой и за тѣмъ смѣсь кислотъ въ продолженіи нѣкотораго времени нагрѣвають съ окисью свинца при 100° . Смѣсь свинцовыхъ солей обрабатываютъ эфиромъ; послѣдній растворяетъ только соль олеиновой кислоты. Эфирный растворъ смѣшиваютъ съ избыткомъ соляной кислоты, верхній слой снимають и, отогнавъ эфиръ, получаютъ олеиновую кислоту, которая, вслѣдствіе содержанія различныхъ продуктовъ окисленія, еще окрашена и имѣетъ непріятный запахъ. Для дальнѣйшаго очищенія ее растворяють въ амміакѣ и прибавленіемъ хлористаго барія переводятъ въ нерастворимую баріевую соль, которую перекристаллизовываютъ изъ спирта и наконецъ разлагають виннокаменной кислотой. Выдѣлившуюся олеиновую кислоту промываютъ холодной водой и выпариваютъ въ струѣ угольной кислоты.

Твердая олеиновая кислота не измѣняется на воздухѣ, жидкая же весьма быстро поглощаетъ кислородъ воздуха, желтѣетъ и приобретаетъ непріятный запахъ. Олеиновая кислота при перегонкѣ разла-

гается. При этомъ получается себацпновая кислота, кислоты $C^nH^{2n}O^2$, угольная кислота и углеродистые водороды. Подъ вліяніемъ фдкаго кали она разлагается, какъ упомянуто на стр. 280.

При окисленіи олеиновой кислоты азотной кислотой, получаются летучія жирныя кислоты и кислоты ряда $C^nH^{2n-2}O^4$. При дѣйствіи азотистой кислоты она переходитъ въ изомерное видоизмѣненіе—элайдиновую кислоту. Такому измѣненію способна подвергаться олеиновая кислота и въ сочетаніи съ глицериномъ, въ видѣ олеина $[C^{18}H^{30}(C^{18}H^{30}O)_3]$, который при дѣйствіи азотистой кислоты переходитъ въ элайдинъ. Элайдиновая кислота плавится при 45^0 и въ расплавленномъ состояніи мало-по-малу окисляется, поглощая кислородъ воздуха. Олеиновая кислота прямо соединяется съ бромомъ, образуя $C^{18}H^{34}Br^2O^2$. Последнее соединеніе подъ вліяніемъ спиртоваго раствора фдкаго кали выдѣляетъ одну или двѣ частицы бромистоводородной кислоты и превращается въ бромоолеиновую $C^{18}H^{32}BrO^2$ и стеароловую кислоту.

Эруковая кислота такъ же точно, какъ гипогейиновая и олеиновая кислоты, прямо соединяется съ бромомъ. Продуктъ этого присоединенія $C^{22}H^{42}Br^2O^2$ при дѣйствіи спиртоваго раствора фдкаго кали даетъ бромоэруковую кислоту $C^{22}H^{41}BrO^2$ и бегеполовую кислоту $C^{22}H^{40}O^2$. Подъ вліяніемъ азотистой кислоты, эруковая кислота переходитъ въ изомерное видоизмѣненіе—брасидиновую кислоту, плавящуюся при 60^0 и затвердѣвающую при 54^0 . Брасидиновая кислота можетъ быть приготовлена удобнѣе всего такъ же какъ готовится гайдиновая кислота (см. стр. 283). Брасидиновая кислота также соединяется съ бромомъ. И этотъ продуктъ присоединенія съ спиртовымъ растворомъ фдкаго кали даетъ бегеполовую кислоту, а съ амальгамой натрія брасидиновую кислоту. Замѣчательно, что въ высшихъ гомологахъ этого ряда, начиная уже съ ангеликовой, не проявляется способность прямого соединенія съ водородомъ.

Кислоты общей формулы $C^nH^{2n-4}O^2$.

Въ этомъ мало изслѣдованномъ ряду кислотъ извѣстны слѣдующія:

	Темп. кип.	Темп. плавл.
$C^6H^{8}O^2$ парасорбиновая кислота; при перегонкѣ сока незрѣлыхъ ягодъ рябины (Sorbus aucuparia) - - - - -		221 ⁰

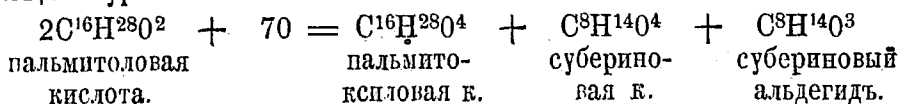
$C^7H^{10}O^2$ бензолеиновая кислота; при дѣйствіи амальгамы натрія и воды па бензойную кислоту.

$C^{10}H^{16}O^2$ камфиновая кислота; изъ камфоры (см. стр. 202).

$C^{16}H^{28}O^2$ пальмитоловая кислота; } изъ кислотъ гиоогенновой, олеи- 42°
 $C^{18}H^{32}O^2$ стеароловая » } повой и эруковой, какъ сказано 48°
 $C^{22}H^{40}O^2$ бегеоловая » } выше па стр. 283 и 284 - - 57,5.

Первый членъ этого ряда, *паросорбиновая* кислота, при нагрѣваніи съ ѣдкимъ кали, или концентрированной сѣрной или соляной кислотой, переходитъ въ изомерное видоизмѣненіе—*сорбиновую* кислоту, представляющую кристаллическое вещество, плавящееся при $134,5^{\circ}$ и при болѣе высокой температурѣ перегоняющееся безъ разложенія. Паросорбиновая кислота растворяется въ водѣ. Сорбиновая же кислота въ холодной водѣ почти нерастворима. Для сорбиновой кислоты извѣстенъ цѣлый рядъ производныхъ.

Кислоты, пальмитоловая, стеароловая и бегеоловая по своимъ свойствамъ и реакціямъ представляютъ между собою весьма большую аналогію. Всѣ они представляютъ кристаллическія вещества нерастворимыя въ водѣ, но растворимыя въ спиртѣ и эфирѣ. Не смотря на свою непредѣльность, кислоты эти не способны фиксировать водородъ, подъ влияніемъ амальгамы натрія и воды. Для нихъ извѣстенъ цѣлый рядъ солей, извѣстны также и ихъ продукты замѣщенія. Къ азотной кислотѣ они относятся одинаково, причемъ получаются каждый разъ двѣ двухосновныя кислоты, изъ которыхъ одна содержитъ столько же атомовъ углерода какъ и окисляемая кислота, а другая содержитъ вдвое менѣе; кромѣ того при этой реакціи получается еще и альдегидъ, соответствующій кислотѣ съ меньшимъ содержаніемъ углерода. Такъ напр. пальмитоловая кислота, при окисленіи азотной кислотой, даетъ пальмитоксидовую и субериновую кислоты и вмѣстѣ съ тѣмъ альдегидъ субериновой кислоты. Реакція эта можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ



Стеароловая кислота, при славленіи съ ѣдкимъ кали, разлагается до нѣкоторой степени аналогично кислотамъ ряда $C^nH^{2n-2}O^2$. При

этомъ, смотря по температурѣ, получаются двѣ различныхъ кислоты: При болѣе низкой температурѣ получается кислота $C^{16}H^{30}O^2$ слѣдовательно, имѣющая такой же составъ какъ и гипогениновая кислота, но отъ послѣдней отличающаяся температурой плавленія. При болѣе высокой температурѣ получается миристиновая кислота $C^{14}H^{28}O^2$.

Кислоты общей формулы $C^nH^{2n-6}O^2$.

Кислоты этого ряда изслѣдованы и еще менѣе, нежели кислоты предыдущаго ряда. Сюда быть можетъ слѣдуетъ отнести теребенгиловую кислоту $C^{10}H^{10}O^2$, получающуюся при пропускании паровъ терпина чрезъ накаленную трубку съ натристой известью. Она представляетъ вещество, кристаллизующееся въ видѣ бѣлыхъ иголъ, плавящихся при 90^0 и перегоняющихся при 250^0 .

Сюда же вѣроятно слѣдуетъ отнести и такъ-называемую льняную кислоту, представляющую большое сходство съ олеиновой кислотой. Прежде составъ льняной кислоты выражали формулой $C^{16}H^{28}O^2$, и тогда она являлась-бы изомеромъ пальмитолевой кислоты, но повѣйшія изслѣдованія скорѣе приводятъ къ формулѣ $C^{16}H^{26}O^2$.

Льняная кислота находится въ высыхающихъ маслахъ (каковы: льняное, орѣховое, маковое и др. под. масла); въ сочетаніи съ глицериномъ она и составляетъ существенную часть этихъ маселъ. Чистая льняная кислота представляетъ безцвѣтную жидкость, не затвердѣвающую и при сильномъ охлажденіи. На воздухѣ, въ особенности въ присутствіи щелочей, быстро притягиваетъ кислородъ воздуха.

Высыханіе льнянаго и т. подобныхъ маселъ обуславливается окисленіемъ ихъ и образованіемъ твердыхъ продуктовъ окисленія. Солнечный свѣтъ и теплота, а равно и присутствіе металлическихъ окисловъ, ускоряетъ высыханіе маселъ. Такъ масло прокипяченное (въ продолженіи 2 часовъ) съ окисью свинца или глетомъ (съ 3 частями) высыхаетъ очень быстро. По Мульдеру дѣйствіе глета здѣсь заключается въ томъ, что имъ отдѣляются твердыя жирныя кислоты изъ масла, а льняная кислота переходитъ въ соотвѣтствующій ей ангидридъ.

Кислоты общей формулы $C^nH^{2n-8}O^2$.

Низшимъ членомъ этого ряда является—бензойная кислота, принадлежащая къ числу соединеній наиболѣе хорошо изученныхъ.

перегонѣ хивной кислоты и т. д., при дѣйствіи кислотъ и щелочей на гипсуровую кислоту.

Бензойная кислота находится также въ росномъ ладонѣ или бензойной смолѣ¹⁾; въ смолѣ называемой драконовой кровью, въ толуанскомъ бальзамѣ и въ бобровой струѣ, въ гниющей мочѣ и въ свѣжей мочѣ травоядныхъ животныхъ.

Приготавливается бензойная кислота или изъ роснаго ладона, или изъ мочи, или наконецъ изъ нафталина (сравни стр. 82).

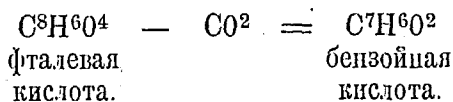
Для полученія ея изъ роснаго ладона поступаютъ двояко:

1) измельченный росный ладонъ кладутъ въ чашку, отверстіе которой закрываютъ бумагой и сверху ставятъ картонный конусъ; при нагреваніи на песчанной банѣ бензойная кислота возгоняется, фильтруется чрезъ бумагу и собирается въ конусѣ въ видѣ блестящихъ кристаллическихъ хлопьевъ;

или же 2) росный ладонъ (8 ч) смѣшиваютъ съ гашеной известью (2 ч.), обливаютъ водой (16 ч.) и оставляютъ стоять. По прошествіи 24 часовъ прибавляютъ еще воды (100 ч.), кипятятъ въ продолженіи получаса и фильтруютъ. Остатокъ снова обрабатываютъ водой и снова фильтруютъ. Собравъ фильтратъ, нѣсколько сгущаютъ и, прибавленіемъ соляной кислоты, выдѣляютъ бензойную кислоту.

Изъ мочи бензойная кислота получается при кипяченіи съ концентрированной соляной кислотой. При этомъ по охлажденіи жидкости бензойная кислота и выдѣляется.

Уже на стр. 82 упомянуто, что для приготовленія бензойной кислоты изъ нафталина, послѣдній предварительно переводятъ въ фталевую кислоту. При нагреваніи около 330°—350° эквивалентныхъ количествъ кальціевой соли фталевой кислоты и гашеной извести и получается бензойнокислый кальцій съ углекислымъ кальціемъ. Въ сущности при этомъ реакція можетъ быть выражена уравненіемъ



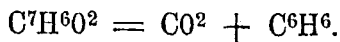
Этотъ послѣдній способъ приготовленія, на который первоначально

¹⁾ Смола эта получается изъ индійскаго растенія *Styrax Benzoin*. Нужно замѣтить, что не всѣ сорта бензойной смолы содержатъ бензойную кислоту. Такъ смола съ Суматры вмѣсто бензойной кислоты содержитъ коричную кислоту.

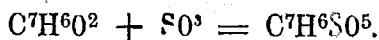
возлагали очень большія надежды, въ дѣйствительности оказывается не особенно удобопримѣнимымъ на практикѣ.

Возогапанная бензойная кислота является въ видѣ довольно большихъ, бѣлыхъ, тонкихъ, непрозрачныхъ, блестящихъ иглъ или пластинокъ. Плавится при 121° ¹⁾ и при болѣе высокой температурѣ возгоняется. Кипитъ при 250° . Удѣльный вѣсъ ея 1,2. Мало растворима въ холодной, но болѣе растворима въ горячей водѣ. Въ спиртѣ и эфирѣ растворяется легко.

Бензойная кислота, при пропусканіи паровъ ея чрезъ накалившую трубку съ кусками пемзы, разлагается на угольный ангидридъ и бензолъ:



При дѣйствіи ангидрида сѣрной кислоты образуется сульфобензойная кислота:



При дѣйствіи на бензойную кислоту галлоповъ, а равно какъ и азотной кислоты, получаютъ продукты замѣщенія ея. Окисляющія вещества дѣйствуютъ на нее весьма слабо.

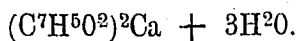
При дѣйствіи водорода въ моментъ отдѣленія, бензойная кислота частію переходитъ въ бензойный альдегидъ (стр. 205), частію же въ бензоленовую кислоту (стр. 285).

Бензойная кислота образуетъ цѣлый рядъ солей, которые почти всѣ растворимы въ холодной или горячей водѣ. Изъ воднаго раствора этихъ солей, бензойная кислота почти всѣми другими кислотами выдѣляется въ видѣ кристаллическаго осадка. Въ спиртовомъ же растворѣ бензойнокислый калий, паир. разлагается угольной кислотой, при чемъ осаждается нерастворимый въ спиртѣ углекислый калий. Обратное бензойная кислота вытѣсняетъ угольную изъ воднаго раствора солей ея.

При сухой перегонкѣ большая часть бензойныхъ солей разлагается такъ, что получается угольная кислота, бензолъ, бензофенонъ (стр. 219) и дифениль.

¹⁾ Различныя примѣси понижаютъ температуру плавленія бензойной кислоты. Салиловая кислота, плавящаяся при 119° , которую прежде считали за изомеръ бензойной кислоты, въ дѣйствительности оказывается нечистой бензойной кислотой.

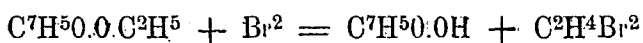
Не останавливаясь на подробномъ описаніи бензойныхъ солей, мы только замѣтимъ, что для бензойной кислоты характерна ея кальціевая соль, кристаллизующаяся въ видѣ длинныхъ, блестящихъ иглъ, составъ которыхъ выражается формулой



Мѣдная соль бензойной кислоты представляетъ тотъ интересъ, что при сухой перегонкѣ разлагается на угольную и бензойную кислоты, феноль, простой эфиръ фенола (стр. 120), бензойный эфиръ фенола и т. д.

Эфиры бензойной кислоты удобнѣе всего приготовляются при пропусканіи соляной кислоты въ растворъ бензойной кислоты въ соответствующемъ спиртѣ.

Этиловый эфиръ $C^7H^5O.O.C^2H^5$ представляетъ жидкость съ ароматическимъ запахомъ, кипящую при 213° . При дѣйствіи брома эфиръ этотъ разлагается по уравненію:



тогда какъ этиловый эфиръ уксусной кислоты (см. стр. 255) разлагается на бромоуксусную кислоту и бромистый этиль.

Феноловый эфиръ $C^7H^5O.O.C^6H^5$, образуется не только при сухой перегонкѣ бензойнокислой мѣди, но и при дѣйствіи хлористаго бензола на феноль. Онъ кристаллизуется въ видѣ ромбическихъ призмъ, плавящихся при 66° .

Амидридъ бензойной кислоты или окись бензола $C^7H^5O.O.C^7H^5O$ получается по общему способу, т. е. при дѣйствіи хлористаго бензола на соль бензойной кислоты. Онъ представляетъ кристаллическое вещество, плавящееся при 24° . При дѣйствіи сухаго хлористаго водорода, онъ разлагается на хлористый бензоиль и бензойную кислоту.

Извѣстно также и соединеніе, соответствующее перекиси ацетилла (сравни стр. 257)—*перекись бензоила* $C^7H^5O.O-O-C^7H^5O$. Соединеніе это образуется при дѣйствіи хлористаго бензоила на распущенную въ водѣ перекись барія. Это кристаллическое вещество, разлагающееся съ слабымъ взрывомъ при нагреваніи выше 100° .

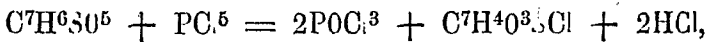
Уже выше замѣчено, что извѣстны галлоидные и нитро-продукты замѣщенія бензойной кислоты. Эти продукты замѣщенія представляютъ тотъ интересъ, что являются въ нѣсколькихъ изомерныхъ видоизмѣненіяхъ, довольно рѣзко различающихся между собою, которыхъ однако

не смотря на это, при обратномъ замѣщеніи, всѣ даютъ одну и ту же бензойную кислоту.

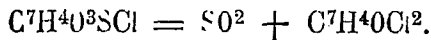
Первоначально мы рассмотримъ хлоропродукты замѣщенія бензойной кислоты.

Извѣстно три кислоты имѣющихъ составъ хлоробензойной кислоты — $C^7H^5ClO^2$; ихъ различаютъ названіями: 1) *хлорбензойной* или *орто-хлорбензойной* кислоты, 2) *хлорсалиловой* кислоты и 3) *хлордрациловой* или *парахлорбензойной* кислоты.

Хлорбензойная кислота получается при непосредственномъ дѣйствіи хлора на бензойную кислоту, при дѣйствіи на послѣднюю пятихлористой сурьмы, бертолетовой соли и соляной кислоты, а такъ же бѣлильной пивести. Эта же кислота образуется и при дѣйствіи соляной кислоты на хлоргипуровую кислоту, при разложеніи продукта дѣйствія пятихлористаго фосфора на сульфобензойную кислоту. Въ послѣднемъ случаѣ образуется первоначально соединеніе $C^7H^4O^3SCl^2$:



которое при нагреваніи выше 300° закипаетъ, разлагается на сѣрнистую кислоту и хлористый хлорбензолъ, собирающійся въ приемникѣ въ видѣ желтоватой жидкости.



Хлористый хлорбензолъ съ водою разлагается на соляную кислоту и хлорбензойную кислоту.

Кромѣ того хлоробензойная кислота образуется при окисленіи хромовой кислотой (орто)хлоротолуола и при сухой перегонкѣ продукта дѣйствія пятихлористаго фосфора на бензойную кислоту.

Хлоробензойная кислота плавится при 153° . Подъ водою не плавится.

Хлорсалиловая кислота, получается при разложеніи водою хлорангарида салициловой кислоты, образующагося при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на салициловую кислоту



Хлорсалиловая кислота плавится при 137° . Плавится подъ водою. При дѣйствіи цинка и соляной кислоты, легко подвергается обратному замѣщенію и переходитъ въ бензойную кислоту ¹⁾.

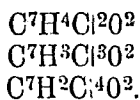
1) Получающуюся при этомъ бензойную кислоту и считали за ки-

Хлордращиловал кислота получается при разложеніи соляной кислотой діазодращиловои-амидодращиловои кислоты (см. ниже) и при окисленіи параклорбензойнаго альдегида (см. стр. 211).

Хлордращиловая кислота плавится при 235°.

Эти три изомерныя кислоты отличаются между собою не только по температурѣ плавленія, но и по многимъ другимъ свойствамъ.

Кромѣ хлорбензойныхъ кислотъ извѣстны также и такія хлорпродукты замѣщенія бензойной кислоты, которые содержатъ болѣе одного атома хлора. Такъ извѣстны двухлоро-трихлоро-и четырехлоробензойныя кислоты

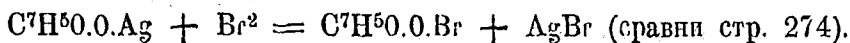


Кислоты эти получаютъ или при продолжительномъ кипяченіи бензойной кислоты съ бѣлѣиной известью, или же при окисленіи хлорпродуктовъ замѣщенія толуола. Между этими соединеніями до сихъ поръ неизвѣстно случаевъ изомеріи. Такъ напр. извѣстна только одна кислота состава $C^7H^4Cl^2O^2$, и т. д.

Подобно хлорпродуктамъ замѣщенія извѣстны и бром- и іодопродукты замѣщенія.

Какъ кажется, существуютъ двѣ кислоты состава $C^7H^5BrO^2$, именно *бромобензойная* или *ортобромобензойная* кислота и *бромдращиловая* кислота.

Бромобензойная кислота первоначально была получена дѣйствіемъ брома на бензойнокислое серебро. Этотъ случай образованія интересенъ потому, что собственно говоря, при этомъ слѣдовало-бы ожидать образованія не бромобензойной кислоты, но смѣшаннаго ангидрида бензойной и бромповалпестой кислотъ, по реакціи, выражаемой слѣдующимъ уравненіемъ:



Эта же кислота образуется при окисленіи хромовой кислотой ортобромтолуола (темп. кипѣнія 182°), и при нагрѣваніи въ запаянныхъ

слоту съ ней изомерную—салиловую, пока *Ө. Ө. Бельштейнъ* не покажетъ, что если такъ-называемая салиловая кислота нѣсколько и отличается отъ бензойной кислоты, то это происходитъ вслѣдствіе содержанія въ ней примѣсей.

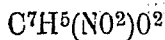
трубкахъ бензойной кислоты съ бромомъ и водою. Въ послѣднемъ случаѣ, кромѣ бромобензойной кислоты, получается трибromo-и пятиbromo-бензойная кислота.

Бромобензойная кислота плавится при 152°.

Бромодрациловая кислота получена при окисленіи хромовой кислотой бромотолуола (парабромотолуола). Плавится при 251°.

Что же касается до *iodобензойной* кислоты, то она изучена очень мало. Получается она при разложениіи diaзобензойной - амидобензойной кислоты іодистоводородной кислотой, а такъ же пѣкоторыми другими іодистыми соединеніями. Какъ кажется, кислота отличная отъ этой іодобензойной кислоты, образуется при окисленіи хромовой кислоты іодотолуола.

Весьма интересны нитропродукты замѣщенія бензойной кислоты. Извѣстны двѣ кислоты состава:



это нитробензойная и нитродрациловая кислоты.

Нитробензойная кислота получается, если бензойную кислоту въ продолженіи получаса слабо нагрѣвать съ смѣсью (2 ч.) сѣрной и (1 ч.) азотной кислоты. По разбавленіи водою и выдѣляется нитробензойная кислота, въ видѣ кристаллическаго вещества, плавящагося при 127°¹⁾. При продолжительномъ кипяченіи съ смѣсью сѣрной и азотной кислоты, она переходитъ въ динитробензойную кислоту.

Нитродрациловая или *паранитробензойная* кислота получается при окисленіи нитротолуола, или же прямо при дѣйствиіи дымящейся азотной кислоты на толуоль. Эта же кислота образуется при дѣйствиіи азотной кислоты на дезоксибензоинъ (сравни стр. 215).

Нитродрациловая кислота плавится при 240°.

Кислоты эти отличаются между собою весьма значительно и въ своихъ производныхъ. Такъ напр. всѣ производныя нитродрациловой кислоты, характеризуются способностью весьма хорошо кристаллизоваться. Далѣе, этиловый эфиръ нитробензойной кислоты представляетъ кристаллическое вещество съ ароматическимъ запахомъ, плавящееся при 42°; такой же эфиръ нитродрациловой кислоты, совершенно иначе кристаллизующійся, плавится при 57° и не имѣетъ запаха.

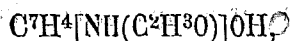
¹⁾ Нитробензойная кислота, полученная при разложениіи соответствующаго ей эфира, плавится при 141°.

Эти нитропродукты замѣщенія бензойной кислоты, подобно другимъ нитросоединеніямъ, даютъ при восстановленія цѣлый рядъ интересныхъ производныхъ.

Такъ, при восстановленіи сѣрнистымъ аммоніемъ нитробензойной кислоты, Зиннпгъ получилъ *амидобензойную* кислоту, которая представляетъ блестящія иглы, малорастворимыя въ холодной водѣ. Составъ амидобензойной кислоты можетъ быть выраженъ формулой

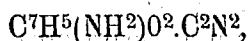


При дѣйствіи хлористаго ацетила на амидобензойную кислоту, получается ацетоамидобензойная кислота



которая изомерна съ гиппуровой кислотой¹⁾.

Весьма интересна реакція, происходящая при дѣйствіи снперода на спиртовой растворъ амидобензойной кислоты; при этомъ именно послѣдняя фиксируетъ частицу снперода и получается соединеніе



¹⁾ Гиппуровую кислоту $C^9H^9NO^3$ слѣдовало-бы описать при гликолевой кислотѣ, но такъ какъ она служитъ матерьяломъ для приготовленія бензойной кислоты, то мы и разсмотримъ ее здѣсь.

Гиппуровая кислота находится въ мочѣ травоядныхъ животныхъ, въ мочѣ человѣка и т. д. Для полученія ее изъ мочи коровъ и лошадей, послѣднюю смѣшиваютъ съ 3 частями солиной кислоты, по прошествіи 12 часовъ, собираютъ осадокъ, и за тѣмъ очищаютъ его, перекристаллизовывая изъ горячей воды съ прибавленіемъ животнаго угля.

Гиппуровая кислота образуется также при дѣйствіи хлористаго бензоила на цинковое производное гликоколя (см. ниже), и при нагреваніи въ запаянныхъ трубкахъ бензамида съ хлороуксусной кислотой (см. стр. 259).

Гиппуровая кислота представляетъ кристаллическое вещество, которое при нагреваніи сначала плавится и за тѣмъ при 240° закипаетъ, разлагаясь на бензойную кислоту, снпильную кислоту и бензонитрилъ. При нагреваніи съ кислотами и щелочами разлагается на гликоколь и бензойную кислоту.

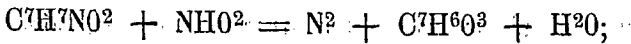
Извѣстны и продукты замѣщенія гиппуровой кислоты, которые при распаденіи даютъ продукты замѣщенія бензойной кислоты. Подобно тому, какъ принятая внутрь бензойная кислота выдѣляется въ мочѣ въ видѣ гиппуровой кислоты, такъ хлорбензойная и нитробензойная выдѣляются въ видѣ хлоргиппуровой и нитрогиппуровой кислотъ. Объ нѣкоторыхъ реакціяхъ гиппуровой кислоты будетъ сказано ниже.

которое при сухой перегонкѣ разлагается и даетъ основаніе состава
 $C^7H^6N^2$,

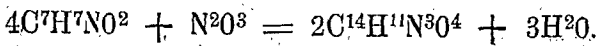
какъ кажется тождественное съ амидобензонитриломъ.

Амидобензойная кислота при дѣйствіи азотистой кислоты

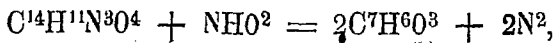
1) въ водномъ растворѣ переходитъ въ оксибензойную кислоту:



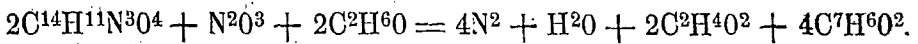
2) въ спиртовомъ растворѣ образуетъ сложную кислоту, называемую діазобензойной - амидобензойной кислотой:



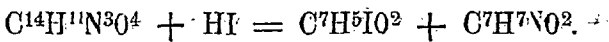
Діазобензойная - амидобензойная кислота является аналогомъ діазобензоламида бензола (см. стр. 63). При дѣйствіи азотистой кислоты и воды, она разлагается на оксибензойную кислоту и азотъ:



при дѣйствіи спирта и азотистой кислоты—на азотъ, воду, альдегидъ и бензойную кислоту.



Мы уже видѣли выше, что діазобензойная - амидобензойная кислота съ іодистоводородной кислотой разлагается такъ, что получается іодобензойная и амидобензойная кислота:



Подобнымъ же образомъ она разлагается съ хлористо- и бромистоводородной кислотами.

Вполнѣ аналогична амидобензойной кислотѣ, изомерная съ ней *амидодрациловая* кислота, получающаяся при восстановленіи нитродрациловой кислоты. Восстановленіе нитродрациловой кислоты, какъ и вообще многихъ другихъ нитросоединеній, удобнѣе всего производить помощію олова и соляной кислоты. Для этого нитродрациловую кислоту смѣшиваютъ съ оловомъ и обливаютъ соляной кислотой. Реакцію нѣсколько ускоряютъ слабо подогревая жидкость. По окончаніи реакціи жидкость отфильтровываютъ и выпариваютъ; причемъ и выдѣляется хлористоводородное соединеніе амидодрациловой кислоты. Последнее будучи растворено въ водѣ, по прибавленіи небольшого избытка амміака, и выдѣляетъ амидодрациловую кислоту.

Амидодрациловая кислота плавится при 187° , тогда как амидобензойная кислота плавится при 165° . При дѣйствіи азотистой кислоты, амидодрациловая кислота отпосится совершенно аналогично амидобензойной кислотѣ. Діазодрациловая - амидодрациловая кислота подѣ влияніемъ спирта и азотистой кислоты разлагается, причемъ такъ же какъ и изъ діазобензойной - амидобензойной кислоты получается бензойная кислота. При дѣйствіи же воды и азотистой кислоты, образуется пароксидбензойная кислота — изомерная съ оксидбензойной кислотой.

Съ амидобензойной и амидодрациловой кислотами изомерна еще третья кислота, называемая *антрапиловой*, которая первоначально была получена при сплавленіи синяго индиго съ ѣдкимъ кали. Антрапиловая кислота отличается отъ изомерныхъ съ нею кислотъ по своей температурѣ плавленія (при 145°) и по той легкости, съ которой она, при болѣе высокому нагрѣваніи, распадается на угольную кислоту и анилинъ :



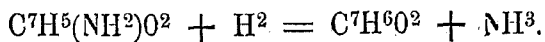
Амидодрациловая кислота распадается на анилинъ и угольную кислоту только при сплавленіи съ ѣдкимъ кали, амидобензойная же кислота и въ послѣднемъ случаѣ даетъ только незначительное количество анилина.

Антрапиловая кислота, при дѣйствіи азотистой кислоты въ водномъ растворѣ, переходитъ въ салициловую кислоту, тогда какъ амидобензойная — въ оксидбензойную и амидодрациловая — въ параксидбензойную кислоту.

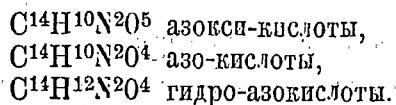
Антрапиловая кислота можетъ быть также получена и изъ бензойной кислоты, а именно слѣдующимъ способомъ: бромобензойная кислота, плавящаяся при 152° (см. стр. 293), при нитрированіи образуетъ нитробромобензойную кислоту, плавящуюся при 140° . Послѣдняя, при дѣйствіи олова и соляной кислоты, образуетъ β бромамидобензойную кислоту (плав. при 208°), которая наконецъ подѣ влияніемъ амальгамы натрія и воды переходитъ въ антрапиловую кислоту ¹⁾.

Амидовислоты представляютъ уже окончательный продуктъ воз-

¹⁾ При этомъ, если смѣсь очень сильно нагрѣвается, то образуется и нѣкоторое количество бензойной кислоты по реакціи:



становленія нитрокислотъ. Извѣстенъ и цѣлый рядъ промежуточныхъ между ними соединеній. Такъ извѣстны:



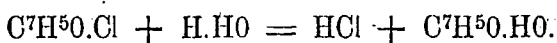
Эти соединенія вполне анологичны описаннымъ выше азопроизводнымъ бензола (см. стр. 67). Эти азосоединенія, полученные изъ нитробензойной и нитродрациловой кислотъ, между собою изомерны, но не тождественны ¹⁾.

Перейдемъ теперь къ другимъ производнымъ бензойной кислоты.

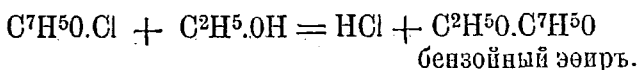
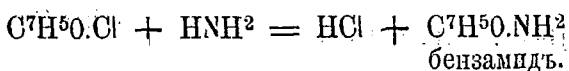
Хлористый бензоилъ, какъ мы видѣли, образуется при дѣйствіи хлора на масло горькихъ миндалей (см. стр. 210) и при дѣйствіи хлорокси углерода на бензолъ (стр. 59). Обыкновенно для приготовленія его, перегоняють смѣсь (1 части) сплавленной и измельченной бензойной кислоты и (2 ч.) пятихлористаго фосфора. При перегонкѣ собирають все то, что переходитъ выше 190°.

Хлористый бензоилъ представляетъ безцвѣтную жидкость съ особеннымъ запахомъ, пары которой весьма ѣдко дѣйствуютъ на глаза. Кипитъ при 198,7°.

Хлоръ хлористаго бензоила весьма легко обмѣнивается при двойномъ разложеніи. Такъ, съ водою хлористый бензоилъ тотчасъ же разлагается на соляную и бензойную кислоты:

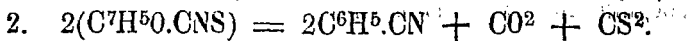
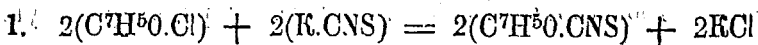


Съ амміакомъ онъ даетъ бензамидъ, а со спиртомъ—эфиръ бензойнаго спирта:



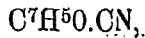
При перегонкѣ съ роданистымъ калиемъ, хлористый бензоилъ разлагается на бензонитрилъ, углекислоту и сѣрнистый углеродъ. Вѣроятно при этомъ происходятъ слѣдующія двѣ послѣдовательныя реакціи:

¹⁾ Подробности о нихъ см. «*Монографія азосоединеній П. Алексеева.*» Киевъ, 1867, стр. 58. При этомъ не слѣдуетъ упускать изъ виду, что позднѣе доказана была тождественность β нитробензойной и нитродрациловой кислотъ.

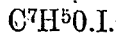


На стр. 205 перечислены тѣ случаи, при которыхъ хлористый бензоиль обмѣниваетъ хлоръ на водородъ и переходитъ въ масло горькихъ миндалей.

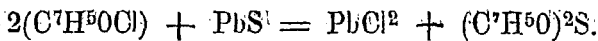
Далѣе, хлористый бензоиль разлагается при перегонкѣ съ цианистой ртутью или съ іодистымъ калиемъ; въ первомъ случаѣ получается цианистый бензоиль:



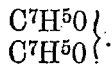
а въ послѣднемъ—іодистый бензоиль:



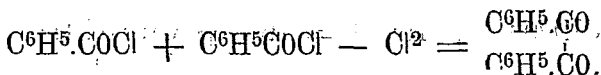
При перегонкѣ съ сѣрнистымъ свинцомъ получается сѣрнистый бензоиль:



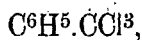
При дѣйствіи амальгамы натрія на эфирный растворъ хлористаго бензоила, получается кристаллическое вещество состава $C^{14}H^{10}O^2$, плавящееся при 146° . Соединеніе это названо дибензоиломъ, такъ какъ по составу оно представляетъ удвоенный радикаль—бензоиль



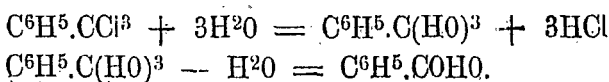
Оно изомерно съ бензиломъ (стр. 213). Собственно говоря, реакція эта должна быть провѣрена, такъ какъ весьма вѣроятно, что чрезъ отнятіе хлора отъ хлористаго бензоила образуется бензиль:



Хлористый бензоиль, при дѣйствіи пятихлористаго фосфора, относится подобно альдегидамъ, именно обмѣниваетъ O на эквивалентное количество хлора и превращается въ соединеніе

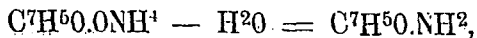


которое при нагрѣваніи съ водою въ запаянныхъ трубкахъ разлагается на соляную и бензойную кислоты. При этомъ вѣроятно происходитъ слѣдующая реакція:

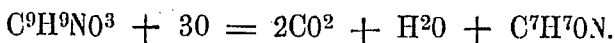


Выше упомянуто, что при дѣйствіи амміака хлористый бензоилъ образуетъ

Бензамидъ. Это же соединеніе получается также при дѣйствіи амміака на бензойный эфиръ, при разложеніи амміачной соли бензойной кислоты :



и при кипяченіи гипсуровой кислоты съ водою и перекисью свинца:



Для приготовленія бензамида лучше всего при слабомъ нагрѣваніи стирать хлористый бензоилъ съ углекислымъ аммоніемъ. За тѣмъ, образующійся при этомъ, кромѣ бензамида, хлористый аммоній, можетъ быть извлеченъ холодной водою.

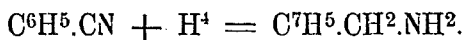
Бензамидъ представляетъ безцвѣтные кристаллы, плавящіеся при 115° . При нагрѣваніи съ бромомъ и водою, онъ образуетъ бромобензойную кислоту.

При пропусканіи паровъ бензамида чрезъ накаленную до красна трубку, получается

Бензонитрилъ. C^7H^5N . Бензонитрилъ образуется также изъ бензамида при дѣйствіи хлористаго бензоила, пятихлористаго фосфора и ангидрида бензойной кислоты. Во всѣхъ этихъ случаяхъ отъ бензамида отнимаются элементы одной частицы воды.

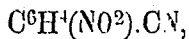
Бензонитрилъ образуется также и при нѣкоторыхъ другихъ реакціяхъ. Такъ онъ получается, какъ мы видѣли выше, изъ хлористаго бензоила (стр. 297) и изъ іодобензола (см. стр. 61). Далѣе онъ получается при перегонкѣ съ цианистымъ калиемъ фосфорнаго эфира фенола (см. стр. 121) и сульфобензиновокислаго калия (стр. 67).

Бензонитрилъ представляетъ безцвѣтную жидкость съ горькоминдальнымъ запахомъ, кипитъ при 191° . Съ хлористыми металлами даетъ кристаллическія соединенія. По своимъ реакціямъ вполне аналогиченъ съ ацетонитриломъ. Такъ, при дѣйствіи щелочей, онъ разлагается на амміакъ и бензойную кислоту. При дѣйствіи водорода въ моментъ его отдѣленія фиксируетъ его и превращается въ бензильампнъ:

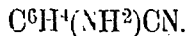


При дѣйствіи металлическаго калия онъ утрачиваетъ свою частицу и переходитъ въ кіанфенилъ $C^{21}H^{15}N^3$.

При дѣйствіи азотной кислоты онъ даетъ нитробензонитрилъ,



который при восстановленіи переходитъ въ амидобензонитрилъ



Амидобензонитрилъ является вмѣстѣ съ тѣмъ нитриломъ амидобензойной кислоты, почему и понятно, что послѣдняя образуется при фиксированіи къ нему элементовъ воды.

Извѣстенъ и изомеръ бензонитрила, аналогичный тѣмъ соединеніямъ, которыя описаны на стр. 248, распадающійся на муравьиную кислоту и анилинъ.

Бензойная кислота является низшимъ членомъ изъ кислотъ ряда $\text{C}^n\text{H}^{2n-8}\text{O}^2$. Нѣкоторыми послѣдователями была описана кислота состава $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2$; кислота эта должна была получаться при окисленіи бѣлковыхъ веществъ, при окисленіи сульфобензиновой кислоты и т. д. Въ дѣйствительности оказывается однако, что во всѣхъ этихъ случаяхъ получается болѣе или менѣе нечистая бензойная кислота.

Бензойная кислота не есть однако единственный представитель кислотъ ряда $\text{C}^n\text{H}^{2n-8}\text{O}^2$; рядъ этотъ включаетъ въ себѣ довольно значительное число членовъ, общая реакція образованія которыхъ есть окисленіе углеводовъ $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$.

Такъ, при окисленіи ксилола и нѣкоторыхъ другихъ углеродистыхъ водородовъ разведенной азотной кислотой, получается *толумовая* кислота $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^2$ (сравни стр. 72). Кислота эта, подобно другимъ кислотамъ этого ряда, мало растворима въ холодной водѣ. Поэтому, если къ водному раствору какой-либо соли ея прибавить кислоты, то она и выдѣляется въ видѣ бѣлаго кристаллическаго осадка.

Чистая кислота плавится при 176—177°. Примѣсь небольшого количества нитрокислоты значительно повышаетъ температуру ея плавленія ¹⁾. Она кипитъ при 264°.

¹⁾ Поэтому кислоту, полученную при окисленіи ксилола азотной кислотой, для очищенія обрабатываютъ оловомъ и соляной кислотой, растворяютъ въ углекисломъ натріи и осаждаютъ какой-нибудь кислотой.

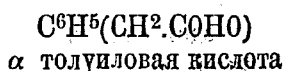
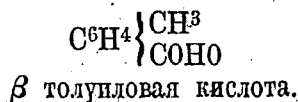
Толуиловая кислота представляет большую аналогію съ бензойной кислотой. При окисленіи двухромистокислымъ калиемъ и сѣрной кислотой, толуиловая кислота даетъ терефталевую кислоту. При перегонкѣ со щелочами—толуоль.

Принятая внутрь выдѣляется въ мочѣ въ сочетаніи съ гликоколемъ въ видѣ толуилуровой кислоты.

Описанная нами толуиловая кислота получается также при окисленіи β толуиловаго альдегида (см. стр. 211). Ея называютъ β толуиловой кислотой, въ отличіе отъ изомерной съ ней α толуиловой кислоты.

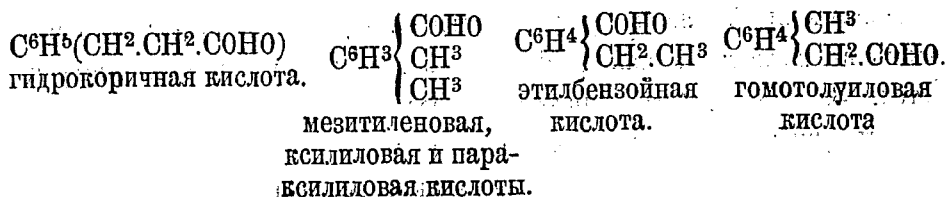
α Толуиловая кислота получается при разложеніи вульпиновой кислоты (изъ *Cetraria Vulpina*) баритовой водой ¹⁾, при разложеніи щелочами цианистаго бензила (получающагося при дѣйствиіи цианистаго балія на хлористый бензилъ, см. стр. 74) и при восстановленіи іодистоводородной кислотой—миндальной кислоты (см. стр. 205).

α Толуиловая кислота плавится при 108—115°. При окисленіи смѣсью двухромистокислаго калия и сѣрной кислоты, она даетъ бензойный альдегидъ и бензойную кислоту. Изомерія α и β толуиловыхъ кислотъ можетъ быть выражена слѣдующими формулами:



Эти формулы выясняютъ также и различное отношеніе ихъ при дѣйствиіи окисляющихъ средствъ.

Кислотъ формулы $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^2$ извѣстно по крайней мѣрѣ шесть; строеніе ихъ можетъ быть выражено слѣдующими формулами:



¹⁾ При этомъ кромѣ толуиловой кислоты получается щавелевая кислота и метиловый спиртъ.

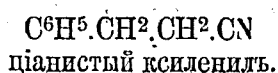
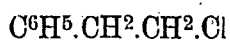
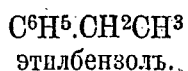
Гомотолуциловая кислота получается при разложеніи щелочами ціанистаго толуэнида $C^6H^4(CH^3).(CH^2.CN)$.

Этилбензойная кислота получается при омысленіи діэтилбензола.

Мезитиленовая кислота образуется при окисленіи азотной кислотой мезитилена (сравни стр. 71), а *ксилловая* и *параксилловая* кислоты (изъ коихъ первая плавится при 126° , а послѣдняя при 163°) получаютъ одновременно при окисленіи азотной кислотой псейдокумола (который въ смѣси съ мезитиленомъ и составляетъ кумоль каменноугольнаго масла, описанный на стр. 71).

Какъ мезитиленовая такъ и ксилловая кислоты при разложеніи щелочами образуютъ изоксильолъ, а параксилловая кислота—ортоксильолъ.

Гидрокорициная кислота образуется при присоединеніи водорода къ коричной кислотѣ подѣ влияніемъ амальгамы натрія и воды и при разложеніи щелочами ціанистаго ксиленила. Послѣдній получается изъ этилбензола при дѣйствіи хлора, и за тѣмъ ціанистаго калия:



Гидрокорициная кислота кристаллизуется въ видѣ красивыхъ иголь. Плавится при $47,5^{\circ}$. Перегоняется при $273-274^{\circ}$. При дѣйствіи дымящей азотной кислоты образуетъ нитрокислоту, плавящуюся при $140-150^{\circ}$. При перегонкѣ со щелочами, она образуетъ этилбензолъ. Этиловый эфиръ ея представляетъ прозрачную легкоподвижную жидкость, кипящую около 257° и обладающую пріятнымъ ароматическимъ запахомъ.

Кислота формулы $C^{10}H^{12}O^2$ извѣстна только одна — *куминовая* кислота, которая получается при окисленіи куминоваго альдегида (см. стр. 212).

Для приготовленія этой кислоты, въ расплавленное ѣдкое кали, по каплямъ прибавляютъ куминовое масло. При этомъ альдегидъ переходитъ въ кислоту, а находящійся вмѣстѣ съ нимъ цимоль улетучивается. За тѣмъ все растворяютъ въ водѣ, и куминовую кислоту выдѣляютъ прибавленіемъ какой-либо кислоты.

Куминовая кислота — кристаллическое вещество, плавящееся при 113° . Она представляетъ большую аналогію съ бензойной кислотой. При разложеніи щелочами, она даетъ кумоль [$C^6H^5(C^3H^7)$] (см. стр. 71).

Наконецъ, изъ высшихъ членовъ этого ряда кислотъ $C^nH^{2n-8}O^2$ упомянемъ объ :

Гомокуминовой кислотъ $C^{11}H^{14}O^2$, которая можетъ быть получена изъ хлорангидрида куминоваго спирта (см. стр. 114), такъ какъ α толуиловая кислота получается изъ хлорангидрида бензойнаго спирта (хлористаго бензила).

Кислота эта плавится при 52° .

Къ этому же ряду относятся также мало изслѣдованныя:

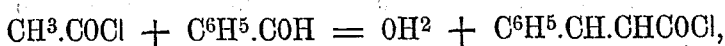
Сикоцерильная кислота $C^{18}H^{28}O^2$, получающаяся при окисленіи сикоцерильнаго спирта (см. стр. 256), и изомерная съ ней *аксиновая* кислота. Последняя кислота жидка при обыкновенной температурѣ. Она получена при обмыливаніи жира, находящагося въ растеніи *Coccus axip*—изъ породы кактусовъ.

Кислоты общей формулы $C^nH^{2n-10}O^2$.

Въ этомъ ряду, число членовъ не особенно велико. Наиболее изслѣдованной является

Коричная кислота $C^9H^8O^2$. Кислота эта находится въ *Syga liquid* (частію свободной, частію въ сочетаніи съ коричнымъ спиртомъ), въ толуанскомъ и перуанскомъ бальзамахъ (въ сочетаніи съ бензойнымъ спиртомъ, см. стр. 113) и въ некоторыхъ сортахъ бензойной смолы (см. стр. 288). Выше указано было также, что кислота эта образуется изъ стирола (стр. 79), изъ коричнаго спирта (стр. 122) и альдегида (стр. 219).

Весьма интересенъ случай образованія коричной кислоты при дѣйствіи хлористаго ацетила на масло горькихъ миндалей (Бертаньини). Въ этомъ случаѣ, по всей вѣроятности, первоначально получается хлорангидридъ коричной кислоты по реакціи, аналогичной реакціи образованія коричнаго альдегида (см. стр. 219):



который за тѣмъ съ водою и разлагается на коричную и соляную кислоты.

Коричная кислота получается также при нагреваніи съ бромомъ гидрокориичной кислоты.

Обыкновенно готовятъ коричную кислоту изъ Stygax liquida, для чего послѣднюю кипятятъ съ ѣдкимъ натромъ. При этомъ не только извлекается свободная коричная кислота, но разлагается и ея сочетаніе съ коричнымъ спиртомъ. За тѣмъ щелочную жидкость отфильтровываютъ, прибавляя соляной кислоты, выдѣляютъ коричную кислоту и перекристаллизовываютъ ее изъ воды.

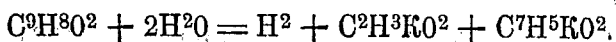
Коричная кислота выкристаллизовывается въ видѣ призмъ, плавящихся при 129° ¹⁾. Кипитъ она при 290° .

При дѣйствіи окисляющихъ средствъ (каковы: перекись свинца и вода, смѣсь двухромистовѣснлаго калия и сѣрной кислоты), коричная кислота разлагается, получается бензойный альдегидъ и бензойная кислота. Это отношеніе коричной кислоты можетъ служить реакціею для открытія ея присутствія. При дѣйствіи дымящейся азотной кислоты получается нитрокислота.

При дѣйствіи водорода въ моментъ его отдѣленія, коричная кислота фиксируетъ водородъ и превращается въ гидрокориичную кислоту.

Бромъ также присоединяется къ коричной кислотѣ и при этомъ получается дубромогидрокориичная кислота $C^9H^8Br_2O^2$, которая, при дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго кали, даетъ двѣ изомерныхъ бромокориичныхъ кислоты.

Весьма интересно отношеніе коричной кислоты при сплавленіи съ ѣдкимъ кали. При этомъ именно, съ отдѣленіемъ водорода, она распадается на уксусную и бензойную кислоты:



Реакція эта вполне аналогична распаденію акриловой кислоты на уксусную и муравьиную кислоты (см. стр. 280); поэтому коричную кислоту и можно назвать фенилакриловою кислотою.

При перегонкѣ съ избыткомъ извести, или лучше барита, она распадается на угольную кислоту и стироль (см. стр. 79).

Нитрокориичная кислота, объ образованіи которой уже сказано выше, при возстановленіи даетъ амидокориичную кислоту. Послѣдняя

¹⁾ Смѣсь 2 частицъ бензойной кислоты и 1 коричной кислоты, плавится гораздо ниже 100° .

довольно непостоянна и способна выдѣлять частицу воды, превращаясь въ такъ-называемый *карбостириль*.

$C^9H^7(NO^2)O^2$
нитрокоричная
кислота.

$C^9H^7(NH^2)O^2$
амидокоричная
кислота.

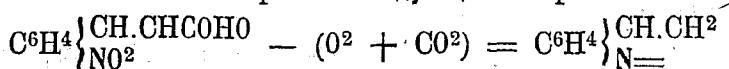
C^9H^7NO
карбостириль.

Нитрокоричная кислота, при перегонкѣ съ ѣдкимъ кали, образуетъ особенное соединеніе — C^8H^7N — индоль, одно изъ производныхъ индиго ¹⁾, о которомъ подробнѣе будетъ сказано ниже.

Съ коричной кислотой изомерны двѣ кислоты — *атроповая* и *изоатроповая*, которыя получаются при распаденіи атропина ²⁾, подѣ влияніемъ ѣдкаго барита или соляной кислоты.

Атроповая кислота легче растворима въ водѣ, чѣмъ коричная кислота, плавится при 106,5°; при обработкѣ двухромистокислымъ калиемъ и сѣрной кислотой, атроповая кислота распадается на бензойную и угольную кислоты. При сплавленіи ея съ ѣдкимъ кали, образуется муравьиная кислота и альфатолуиловая. При дѣйствіи водорода въ мо-

¹⁾ Индоль образуется также и до нѣкоторой степени аналогично образованію азобензола изъ азобензойной кислоты, именно изъ азокоричной кислоты (получающейся при дѣйствіи амальгамы натрія и воды на нитрокоричную кислоту), и эти случаи его образованія до нѣкоторой степени подтверждаютъ высказанное въ *«Монографіи азосоединеній»* стр. 20 мнѣніе, что быть можетъ индоль принадлежитъ къ числу азосоединеній. Въ такомъ случаѣ образованіе индоля изъ нитрокоричной кислоты можно было-бы выразить слѣдующимъ образомъ:



Понятно, что тогда формулу индоля слѣдовало-бы удвоить.

²⁾ *Атропинъ* $C^{17}H^{23}NO^3$ алколоидъ находящійся въ *Atropa belladonna* и *Datura stramonium* (преимущественно въ корняхъ). Онъ представляетъ безцвѣтныя иглы, плавящіяся при 90°; горекъ на вкусъ. Мало растворимъ въ водѣ. При нагреваніи съ двухромистокислымъ калиемъ и сѣрной кислотой, образуется масло горькихъ миндалей и бензойная кислота.

При нагреваніи съ соляной кислотой и ѣдкимъ баритомъ (въ запаянныхъ трубкахъ) атропинъ разлагается, причемъ, вмѣстѣ съ троповой (см. ниже), атроповой и изоатроповой кислотами, получается новый кристаллическій, легко растворимый въ водѣ алколоидъ, *тропинъ* $C^8H^{15}NO$.

Атропинъ весьма ядовитъ. Онъ обладаетъ особенно большою способностью производить расширеніе зрачка.

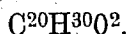
ментъ его отдѣленія, получается кислота изомерная съ гидрокориичной кислотой. При нагрѣваніи атроповой кислоты съ соляной кислотой, получается хлоросодержащая кислота, образующая при разложеніи *изоатроповую* кислоту:

Изоатроповая кислота труднѣе подвергается дѣйствию хромовой кислоты, не фиксируетъ водорода въ моментъ его отдѣленія и не разлагаетъ іодистоводородной кислоты¹⁾).

Подобной же реакціей, какой коричная кислота получена изъ бензойной, получена и еще одна кислота этого же ряда $C^nH^{2n-1}O^2$, именно кислота состава $C^{11}H^{12}O^2$ — *фениламетилмовая* кислота.

Кислота эта образуется при дѣйствиі хлористаго бутирила на масло горькихъ миндалей. Она представляетъ длинныя иглы, плавящіяся при 81° . При окисленіи она даетъ также бензойную кислоту.

Къ этому же ряду кислотъ надо отнести такъ — называемыя смоляныя кислоты. Именно изъ смолы *Pinus maritima* извлечена кислота, плавящаяся при 149° , названная *пимаровой* кислотой. Пимаровая кислота при перегонкѣ переходитъ въ *симъвиновую* кислоту. Какъ та, такъ и другая изъ этихъ кислотъ, отклоняютъ плоскость поляризаціи влѣво. Составъ ихъ выражается формулою



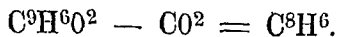
Кислотъ одноосновныхъ болѣе непредѣльныхъ, извѣстно весьма немного, притомъ они довольно мало изслѣдованы, а потому мы ограничимся только нѣсколькими замѣчаніями объ нихъ.

Фенилпропіоловая кислота, отличающаяся отъ коричной кислоты меньшимъ содержаніемъ 2H, образуется изъ α бромокориичной кислоты, при кипяченіи ея съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали

Фенилпропіоловая кислота, $C^9H^6O^2$, плавится при $136—137^\circ$ и уже при этой температурѣ начинаетъ возгоняться. При дѣйствиі амальгамы натрія и воды, она фиксируетъ водородъ и превращается въ гидрокориичную (фенилпропіоновую) кислоту. При нагрѣваніи барійной соли фенилпропіоловой кислоты, она разлагается и при этомъ полу-

¹⁾ Крауль полагаетъ, что *изоатроповая* кислота полимерна съ атроповой.

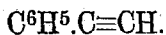
чается углеродистый водородъ C^8H^6 ацетенилбензолъ ¹⁾, реакція образования котораго можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ:



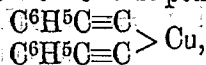
Далѣе, подобно тому какъ бензойная кислота можетъ быть получена изъ бензола, такъ получены новыя кислоты изъ нафталина и антрацена.

Карбоксиафталиновая кислота $C^{10}H^7(COHO) = C^{11}H^{802}$ получается изъ нафталина, или чрезъ посредство сульфонафталиновой кислоты (перегонка съ цианистымъ калиемъ и послѣдующее за тѣмъ разложеніе щелочами продукта реакціи), или чрезъ посредство нафтиламина (превращеніе его въ нафтилформамидъ, за тѣмъ въ цианистый нафтиль и разложеніе щелочами ²⁾). (Сравни полученіе бензойной кислоты изъ анилина стр. 287).

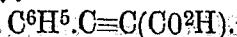
¹⁾ *Ацетенилбензолъ*, представляющій жидкость, легче воды, съ ароматическимъ запахомъ, обладаетъ способностью подобно ацетилену давать мѣдное производное. Такъ при смѣшеніи спиртоваго раствора его съ аммиачнымъ растворомъ полухлористой мѣди, образуется желтое соединеніе $C^{16}H^{10}Cu$. Соединеніе это при взбалтываніи съ крѣпкимъ спиртовымъ растворомъ амміака, при доступѣ воздуха растворяется. При этомъ въ растворѣ находится углеродистый водородъ $C^{16}H^{10}$, представляющій кристаллическое вещество, плавящееся при 97^0 и дающее соединеніе съ пикриновой кислотой. По прибавленіи натрія къ эфирному раствору ацетенилбензола, выдѣляется бѣлый порошокъ, вѣроятно C^8H^5Na , который будучи отцѣженъ и прожатъ въ бумагѣ, на воздухѣ самъ собою нагрѣвается и истлѣваетъ, оставляя губчатый остатокъ угля и углекислаго натрія. Этотъ бѣлый порошокъ съ водою разлагается на фдкій натръ и ацетенилбензолъ, при обработкѣ угольной кислотой, онъ даетъ натрійную соль фенилпропіоловой кислоты. Ацетенилбензолъ можетъ быть также полученъ при дѣйствіи спиртоваго раствора фдкаго кали на продуктъ дѣйствія пятихлористаго фосфора на метилбензолъ (сравни стр. 212). Что же касается до строенія ацетенилбензола, то оно можетъ быть выражено слѣдующей формулой:



Мѣдное соединеніе его по всей вѣроятности будетъ:



а фенилпропіоловая кислота:



²⁾ Въ этомъ случаѣ образованіе карбоксиафталиновой кислоты можетъ быть выражено слѣдующими уравненіями:

Карбоксилантраценвая кислота $C^{14}H^9(COHO) = C^{15}H^{10}O^2$ получается при дѣйстви хлорокиси углерода на антраценъ.

Кислоты многоатомныя.

1. Кислоты одноосновныя.

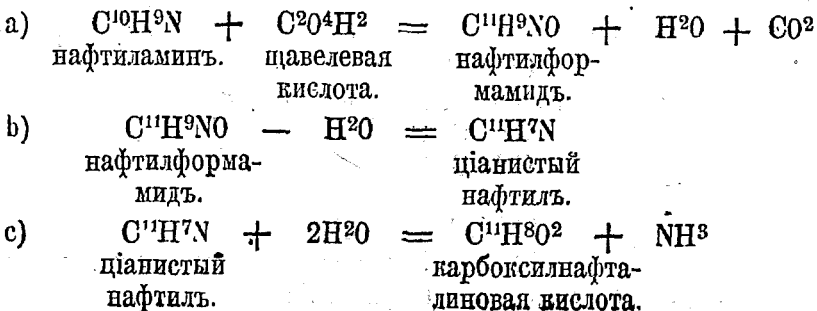
а) Спирто-кислоты.

Кислоты ряда $C^nH^{2n}O^2$.

Въ этомъ ряду мы опять встрѣчаемся съ соединеніями смѣшанной функціи, подобными тѣмъ альдегидоспиртамъ, о которыхъ сказано на стр. 221.

Наиболѣе изслѣдованными соединеніями этого ряда, являются гликолевая и молочная кислоты, и потому мы, не дѣлая общей характеристики этихъ соединеній, опишемъ нѣсколько подробнѣе гликолевую и молочную кислоты, на которыхъ яснѣе всего выражается этотъ смѣшанный характеръ.

Собственно говоря, по эмпирической формулѣ, можно было-бы отнести къ этому ряду и гипотетическую угольную кислоту CH^2O^3 , но уже выше мы указали на особенности угольной кислоты, которая есть производное тетрагидрата (сравни стр. 27 и 29), особенности про-

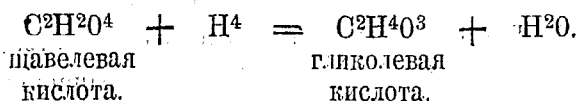


являющіяся во всѣхъ ея многочисленныхъ производныхъ; поэтому мы и находимъ болѣе удобнымъ рассмотреть угольную кислоту не въ этомъ ряду, а въ особой главѣ—производныхъ тетрагидрата, которая будетъ слѣдовать за тѣми главами, которыя посвящены описанію тригидратовъ.

Если угольную кислоту, на основаніи вышеприведеннаго, не относить къ этому ряду, то здѣсь писанимъ членомъ является

Гликолевая кислоты $C^2H^4O^3$. Мы уже знаемъ, что кислота эта образуется изъ гликолы (см. стр. 124), изъ хлороуксусной (стр. 259), бромуксусной и іодуксусной (стр. 261) кислотъ. Она образуется также при кипяченіи съ кислотами бензогликолевой кислоты, при дѣйствіи азотистой кислоты на гликоколь, при дѣйствіи азотной кислоты на спиртъ (вмѣстѣ съ многими другими продуктами, сравни стр. 94) и акроленнъ (вмѣстѣ съ щавелевой кислотой), а также при нѣкоторыхъ другихъ реакціяхъ.

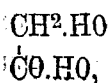
Весьма интересно полученіе гликолевой кислоты при дѣйствіи, водорода въ моментъ его отдѣленія на щавелевую кислоту:



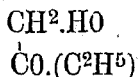
При полученіи гликолевой кислоты (для чего обыкновенно или окисляютъ спиртъ, или разлагаютъ хлоруксусную кислоту), первоначально приготавливаютъ мѣдную или свинцовую соль ея. Мѣдную соль разлагаютъ сѣрнистымъ водородомъ, а свинцовую — сѣрною кислотой и жидкость, отцѣженную отъ сѣрнистой мѣди или сѣрнокислаго свинца, выпариваютъ до густоты сиропа и оставляютъ кристаллизоваться въ безвоздушномъ пространствѣ надъ сѣрною кислотой. Или же, сгущенную до густоты сиропа жидкость обрабатываютъ безводнымъ эфиромъ; изъ эфирнаго раствора отгоняютъ эфиръ и получаютъ гликолевую кислоту въ видѣ густой жидкости, которая надъ сѣрною кислотой затвердѣваетъ въ кристаллическую массу.

Гликолевая кислота плавится при 78° — 79° . При сухой перегонкѣ ея, получается диоксиметилень (см. стр. 187). Во влажномъ воздухѣ расплывается, растворима въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ.

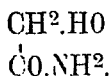
Строеніе гликолевой кислоты можетъ быть выражено слѣдующей формулой:



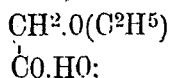
которая и показываетъ, что для нея возможны производныя аналогичныя тѣмъ, какія извѣстны для уксусной кислоты, и тѣмъ, которыя извѣстны для спирта. Такъ гликолевая кислота даетъ цѣлый рядъ солей аналогично уксусной кислотѣ; извѣстны также и эфиры ея. Этиловый эфиръ ея, имѣющій строеніе:



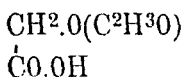
съ амміакомъ образуетъ амидъ—гликолямидъ



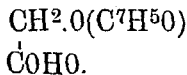
Но вмѣстѣ съ этимъ извѣстенъ и другой эфиръ ея, строеніе котораго можно выразить:



онъ представляетъ характеръ кислоты и съ амміакомъ не разлагается. Подобно тому какъ въ послѣднемъ соединеніи Н въ группѣ $\text{CH}^2.\text{OH}$ замѣненъ группой C^2H^5 , онъ можетъ быть замѣненъ и какой-нибудь кислотной группой, и при этомъ получаютъ соединенія аналогичныя сложнымъ эфирамъ спиртовъ, но представляющія характеръ кислотъ. Такъ извѣстны напр. ацетогликолевая кислота



и бензогликолевая кислота



Послѣдняя кислота получается при дѣйствіи азотистой кислоты на гипсуровую кислоту (см. стр. 294). При кипяченіи съ водой, или лучше кислотами, она распадается на бензойную и гликолевую кислоты.

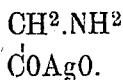
Гликоламидъ, какъ мы видѣли, есть такая гликолевая кислота, въ которой HO въ группѣ COHO замѣнена NH²; извѣстно и такое соединеніе, которое можно разсматривать какъ образовавшееся изъ гликолевой кислоты чрезъ замѣненіе HO въ группѣ CH²HO на NH²; это и есть

Гликоколь $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}^2.\text{NH}^2 \\ | \\ \text{COHO} \end{array} \right.$, то соединеніе, которое находится въ организмѣ животныхъ въ сочетаніи или съ бензойной кислотой въ видѣ гипсуровой кислоты (см. стр. 294), или съ холевой въ видѣ гликохо-

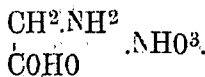
левой кислоты. Это же соединеніе получается при дѣйствіи сѣрной кислоты или Фдкого кали на животный клей, и при дѣйствіи амміака на хлоруксусную кислоту (см. стр. 259).

Гликоколь представляетъ хорошо кристаллизующееся вещество, плавящееся при 170°. Имѣеть сладкій вкусъ (отсюда и названіе его клеевой сахаръ). Растворимъ въ водѣ, но не растворимъ въ абсолютномъ спиртѣ и эфирѣ.

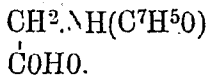
Въ гликоколѣ одинъ водородъ можетъ быть замѣщенъ металломъ. Такъ напр. при дѣйствіи окиси серебра получается соединеніе:



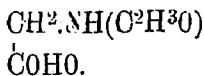
Вмѣстѣ съ этимъ гликоколь образуетъ и соединенія съ кислотами, такъ съ азотной кислотой:



Изъ металлическихъ производныхъ гликоколя упомянемъ только о цинковомъ, которое какъ мы уже знаемъ (см. стр. 294), при дѣйствіи хлористаго бензоила, даетъ гипсуровую кислоту:



Вышеприведенное же серебряное соединеніе съ хлористымъ ацетиломъ образуетъ ацетогликоколь или такъ - называемую ацетуровую кислоту:



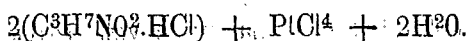
Гипсуровая и ацетуровая кислоты представляютъ гликоколь, въ которомъ водородъ группы NH^2 замѣщенъ кислотнымъ радикаломъ. Подобнымъ же образомъ водородъ группы NH^2 можетъ быть замѣщенъ спиртовой группой CH^3 , C^2H^5 и т. д.

Изъ такихъ соединеній мы упомянемъ о *метилогликоколѣ* или *саркозинѣ* $\text{CH}^2.\text{NH}(\text{CH}^3)$, который первоначально былъ полученъ при



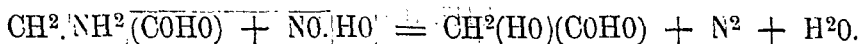
разложеніи креатина (см. ниже) баритовой водой. Объ образованіи саркозина, при дѣйствіи метилamina на хлоруксусную кислоту, уже упомянуто выше (см. стр. 295). Саркозинъ представляетъ кристалли-

ческое вещество, растворимое въ водѣ, трудно растворимое въ спиртѣ и нерастворимое въ эфирѣ. Соединяется съ кислотами. Хлористоводородная соль его, образуетъ кристаллическое соединеніе съ двухлористой платиной состава:

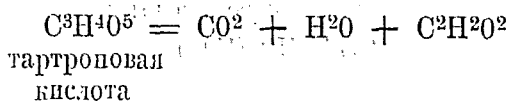


Гликоколь, при дѣйствіи перекиси марганца и фѣрной кислоты, разлагается на сищильную кислоту, угольный ангидридъ и воду.

При дѣйствіи азотистой кислоты, гликоколь образуетъ гликолевую кислоту: .

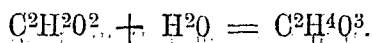


Изъ другихъ производныхъ гликолевой кислоты мы замѣтимъ объ ея ангидридахъ. Такъ какъ въ гликолевой кислотѣ находится двѣ группы HO, то можетъ образоваться ангидридъ чрезъ выдѣленіе частицы воды изъ одной частицы кислоты. Таковымъ ангидридомъ ея является такъ-называемый гликолидъ $C^2H^2O^2$. Гликолидъ до сихъ поръ прямо не полученъ еще изъ гликолевой кислоты. Онъ образуется при разложеніи тартроновой кислоты:



и, какъ мы видѣли выше (стр. 260), при нагреваніи солей хлоруксусной кислоты.

Гликолидъ представляетъ на видъ бѣлый порошокъ, нерастворимый въ холодной водѣ. При продолжительномъ дѣйствіи воды, онъ однако превращается въ гликолевую кислоту:

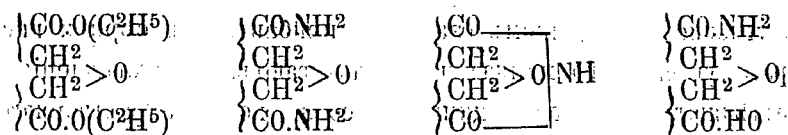


Кромѣ этого ангидрида гликолевой кислоты возможны и другіе ангидриды, именно чрезъ выдѣленіе частицы воды изъ 2 частицъ кислоты; понятно, что при этомъ могутъ быть трѣ различныхъ случая, именно выдѣленіе воды 1) на счетъ HO въ группахъ CH^2HO , 2) на счетъ HO въ группахъ $COHO$ и наконецъ 3) на счетъ HO въ группѣ CH^2HO и въ группѣ $COHO$. Первый ангидридъ долженъ имѣть характеръ двусосновой кислоты, второй вовсе не долженъ имѣть кислотнаго характера; характеръ же послѣдняго ангидрида будетъ сходенъ съ характеромъ самой гликолевой кислоты. Известенъ только первый

ангидридъ; это такъ-называемая *дигликолевая* кислота $C^4H^6O^5$, которая, какъ мы видѣли выше (стр. 129), получается при окисленіи діэтиленоваго гликоля; она можетъ быть также получена и изъ хлороуксусной кислоты.

Дигликолевая кислота кристаллизуется въ видѣ ромбическихъ призмъ, содержащихъ одну частицу кристаллизационной воды. Кислота, не содержащая кристаллизационной воды, плавится при 148° и при 250° перегоняется, частью разлагаясь на гликолевую кислоту, діоксиметиленъ (см. стр. 187), угольный ангидридъ и окись углерода. При дѣйствіи іодистоводородной кислоты, дигликолевая кислота переходитъ въ уксусную кислоту.

Извѣстны: этиловый эфиръ дигликолевой кислоты, діамидъ ея (получающійся при дѣйствіи амміака на эфиръ); имидъ (образующійся при нагреваніи до 250° кислой амміачной соли), аминокислота (при дѣйствіи баритовой воды на амидъ) и т. д. Составъ этихъ соединеній можетъ быть выраженъ слѣдующими формулами:



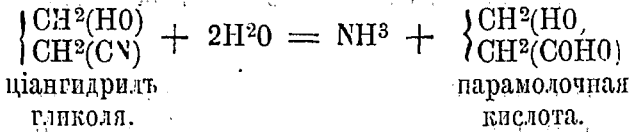
эфиръ дигликолевой кислоты, діамидъ дигликолевой кислоты, имидъ дигликолевой кислоты, дигликольаминовая кислота.

Эмпирический составъ дигликолевой кислоты таковъ же какъ и яблочной кислоты.

Перейдемъ теперь къ слѣдующему члену кислотъ ряда $C^nH^{2n}O^3$

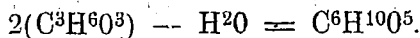
Молочная кислота $C^3H^6O^3$. Кислота эта первоначально открыта была въ скисшемъ молокѣ (отсюда и названіе ея). Кислота эта образуется также при такъ-называемомъ *молочномъ* броженіи сахара (см. стр. 167), при окисленіи пропиленоваго гликоля (стр. 131), при дѣйствіи азотистой кислоты на аланинъ, при дѣйствіи щелочей на хлоропропионовую кислоту и при одновременномъ дѣйствіи содыной и сивильной кислотъ на альдегидъ (см. стр. 185). Кислота, обладающая нѣсколько отличными свойствами отъ молочной кислоты, образующейся въ вышеприведенныхъ случаяхъ, находится во многихъ животныхъ жидкостяхъ (въ особенности въ мышечной); кислота эта называется *мясомолочной* или *парамолочной* кислотой. Парамолочная кислота мо-

жетъ быть также получена изъ обыкновеннаго глицоля, именно при разложеніи ціангидрина глицоля ¹⁾ щелочами:



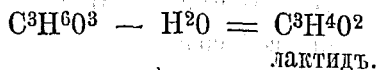
Для приготовления молочной кислоты изъ сахара поступаютъ такъ же какъ и при приготовленіи масляной кислоты (см. стр. 271), съ тою только разницею, что когда уже образуется молочнокислый кальцій, то смѣсь не оставляютъ стоять долѣе, но прибавивъ къ ней 10 литровъ кипящей воды и 15 грам. ѣдкой извести, ее фильтруютъ и за тѣмъ выпариваютъ до густоты сиропа. Молочнокислый кальцій при этомъ и выкристаллизовывается. Кристаллы для очищенія размѣшиваютъ въ холодной водѣ и отжимаютъ. За тѣмъ ихъ растворяютъ въ двойномъ количествѣ по вѣсу кипящей воды и разлагаютъ разведенной сѣрной кислотой (на кило соли 210 грам. концентрированной сѣрной кислоты); горячую жидкость отфильтровываютъ отъ гнуса, кипятятъ около $\frac{1}{4}$ часа съ углекислымъ цинкомъ (на кило прибавленной сѣрной кислоты 1400 грам. углекислаго цинка) и процѣживаютъ. По охлажденія жидкости выдѣляются кристаллы цинковой соли, которые растворяютъ въ $7\frac{1}{2}$ частяхъ кипящей воды; разлагаютъ сѣрнистымъ водородомъ; процѣживаютъ и полученную молочную кислоту выпариваютъ до густоты сиропа.

Молочная кислота представляетъ безцвѣтную сирпообразную жидкость уд. вѣса 1,215. Растворима въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Не затвердѣваетъ при -24° . Если молочную кислоту нагревать, то при 130° она начинаетъ терять воду и превращается въ желтое аморфное, нерастворимое въ водѣ вещество, которое, оставаясь однако въ прикосновеніи съ водой, снова переходитъ въ молочную кислоту. Это такъ-называемый ангидридъ молочной кислоты $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$, или димолочная кислота, образовавшаяся чрезъ выдѣленіе частицы воды изъ 2 частицъ кислоты.



¹⁾ Ціангидриль глицоля можетъ быть полученъ при дѣйствіи ціанистаго калия на первый хлорангидридъ (хлоридриль) глицоля (см. стр. 126).

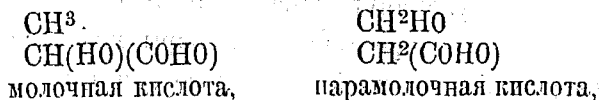
При дальнѣйшемъ нагрѣваніи (выше 200°) молочная кислота (а равно и димолочная кислота) разлагается, отдѣляется окись углерода, угольная кислота, и въ приемникъ переходитъ жидкость, затвердѣвающая по охлажденіи и главнымъ образомъ состоящая изъ полного ангидрида молочной кислоты—лактида $C^3H^4O^2$



Лактидъ растворимъ въ спиртѣ, и можетъ быть полученъ изъ спиртового раствора въ видѣ красивыхъ ромбическихъ кристалловъ.

При дѣйствіи перекиси марганца и сѣрной кислоты, молочная кислота разлагается и при этомъ получается альдегидъ (см. стр. 179)¹⁾. При дѣйствіи азотной кислоты образуется щавелевая кислота.

Мясомолочная или *парамолочная* кислота весьма сходна съ обыкновенной молочной кислотой. Но соли мясомолочной кислоты отличаются отъ солей молочной, количествомъ кристаллизаціонной воды и растворимостью. Мясомолочная кислота, при нагрѣваніи около 130°, подобно молочной кислотѣ, превращается въ ангидридъ $C^6H^{10}O^5$, который при дѣйствіи воды переходитъ уже въ обыкновенную молочную кислоту. Различіе въ строеніи молочной и парамолочной кислотъ можетъ быть выражено слѣдующими формулами:



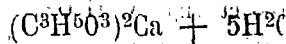
которые оправдываются какъ вышеприведенными случаями образованія этихъ кислотъ, такъ и отношеніемъ ихъ при дѣйствіи окисляющихъ средствъ. Именно, мы уже видѣли, что молочная кислота при окисленіи образуетъ альдегидъ, парамолочная же кислота образуетъ при этомъ кислоту $C^3H^4O^4 = \begin{matrix} COHO \\ | \\ CH^2(COHO) \end{matrix}$ — *малоновую*.

Такъ какъ молочная кислота также представляетъ характеръ спирто-кислоты, то и понятно, что при двойномъ разложеніи въ ней можетъ быть замѣненъ металомъ только одинъ Н, именно въ группѣ $COHO$, тогда какъ другой Н, въ группѣ HO , можетъ быть замѣненъ только при дѣйствіи щелочныхъ металловъ. Этотъ водородъ можетъ быть, напротивъ, очень легко замѣненъ органическими группами. Въмѣстѣ

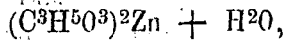
¹⁾ Аналогичнымъ же образомъ относятся и другія кислоты ряда $C^nH^{2n}O^3$, содержащія группу $CH(HO)$ или $C(HO)$.

ст. тѣмъ однако извѣстны и нѣкоторыя соли молочной кислоты, какъ оловянная соль, въ которыхъ оба водорода замѣнены металломъ.

Изъ солей молочной кислоты мы упомянемъ объ *кальціевой* соли, составъ которой выражается формулой

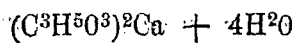


и въ особенности объ *цинковой* соли

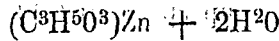


которая для молочной кислоты довольно характерна. Цинковая соль растворяется въ 58 частяхъ холодной воды и 6 частяхъ кипящей воды, кристаллизуется въ видѣ блестящихъ иголъ. При 100° теряетъ свою кристаллизационную воду и выдерживаетъ не разлагаясь температуру до 210°.

Кальціевая соль парамолочной кислоты



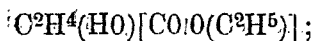
труднѣе растворима въ водѣ, а цинковая соль



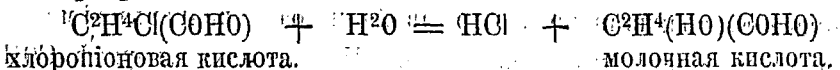
легче растворима въ водѣ, чѣмъ соответствующія соли молочной кислоты. Объ отношеніи солей молочной кислоты при электролизѣ и сухой перегонкѣ уже упомянуто выше (стр. 179).

Большой интересъ представляютъ эфиръ молочной кислоты.

При нагреваніи молочной кислоты со спиртомъ получается эфиръ, составъ котораго можетъ быть выраженъ слѣдующей формулой:

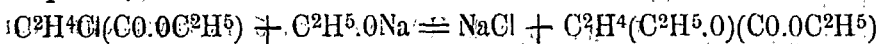


этотъ эфиръ соответствуетъ, слѣдовательно, солямъ молочной кислоты. Но кромѣ этого эфира извѣстенъ и такой, въ которомъ находятся двѣ группы этила. Послѣдній получается изъ эфира хлоропропионовой кислоты, по реакціи аналогичной образованію самой молочной кислоты изъ хлоропропионовой кислоты:



хлоропропионо-
вая кислота.

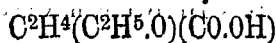
молочная кислота.



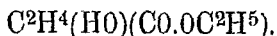
эфиръ хлоропропионо-
вой кислоты.

эфиръ молочной
кислоты.

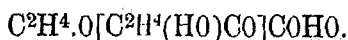
Этотъ эфиръ при дѣйствіи щелочей разлагается такъ, что выделяется только одна группа этила и получается



этилмолочная кислота. изомерная съ ээпромъ



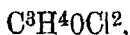
Соотвѣтственно этилмолочной кислотѣ, извѣстны и такія производныя молочной кислоты, въ которыхъ водородъ группы NO, замѣщенъ группой какой-либо кислоты. Не останавливаясь на разсмотрѣнїи ихъ, замѣтимъ только, что такъ - называемый первый ангидридъ молочной кислоты (см. стр. 314), можетъ быть отнесенъ къ того же рода производнымъ. Именно, его можно разсматривать какъ молочную кислоту, въ которой водородъ, въ группѣ NO, замѣщенъ остаткомъ молочной кислоты $C^2H^4(NO)CO$



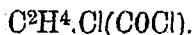
Первый ангидридъ молочной кислоты дѣйствительно и получается при дѣйствїи бромпропионовой кислоты на молочнокислый калий.

Перейдемъ къ другимъ производнымъ молочной кислоты.

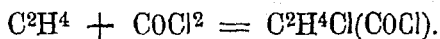
При перегонкѣ кальціевой соли молочной кислоты съ пятихлористымъ фосфоромъ получается жидкость состава



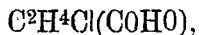
которая есть второй хлорангидридъ молочной кислоты



Онъ же (?) получается и синтетически изъ этилена, при дѣйствїи на него хлорокиси углерода (см. стр. 36):

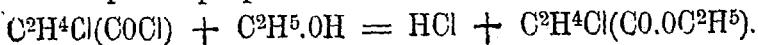


Этотъ хлорангидридъ съ водою разлагается, причемъ выдѣляется только одинъ атомъ хлора и получается первый хлорангидридъ молочной кислоты ¹⁾:



тождественный съ хлорпропионовой кислотой. Это безцвѣтная, прозрачная жидкость, кипящая при 186°, тяжелѣе воды; съ водою, спиртомъ и ээпромъ смѣшивается во всѣхъ отношенїяхъ. При дѣйствїи водорода въ моментъ отдѣленїя, хлорпропионовая кислота переходитъ

¹⁾ Подобнымъ же образомъ относится второй хлорангидридъ и къ спирту. Точно такъ же выдѣляется только одинъ атомъ хлора и получается ээръ хлорпропионовой кислоты

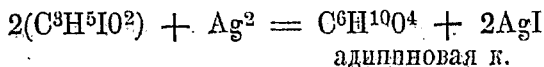


въ пропионовую, при дѣйствіи же избытка щелочи — въ молочную кислоту.

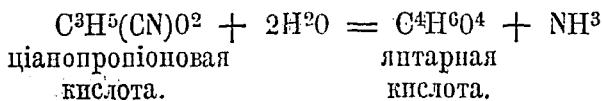
Извѣстенъ также и первый іодангидридъ молочной кислоты — іодопропионовая кислота, аналогичная хлорпропионовой. Эти первые ангидриды молочной кислоты называютъ α хлорпропионовой и α іодопропионовой кислотой, въ отличіе отъ изомерныхъ съ ними кислотъ β хлорпропионовой и β іодопропионовой, получающихся при дѣйствіи пятихлористаго и іодистаго фосфора на глицериновую кислоту.

β іодопропионовая кислота, представляющая кристаллическое вещество, интересна по своимъ превращеніямъ.

На стр. 279 уже указанъ случай образованія пзъ нея акриловой кислоты. Далѣе β іодопропионовая кислота, при нагреваніи съ порошкомъ металлическаго серебра до 150° , превращается въ адипиновую кислоту:



Съ ціанистымъ серебромъ β іодопропионовая кислота образуетъ ціанопропионовую кислоту, которая при разложеніи щелочами образуетъ янтарную кислоту:



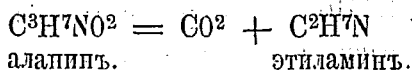
При дѣйствіи влажной окиси серебра на β іодопропионовую кислоту, получается соединеніе, изомерное съ молочной кислотой. По Н. Н. Соколову, это альдегидъ глицериновой кислоты (тѣло смѣшанной функціи).

Кальційная соль глицериноваго альдегида даетъ кристаллическое соединеніе съ кислыми сѣрнистокислыми солями.

Изъ другихъ производныхъ молочной кислоты упомянемъ еще объ лактаמידѣ или амидѣ молочной кислоты, который изомеренъ съ аланиномъ.

Лактамидъ $\text{C}^3\text{H}^7\text{NO}^2$ получается при дѣйствіи амміака на лактидъ или на этиловый эфиръ молочной кислоты $[\text{C}^2\text{H}^4(\text{HO})\text{CO.O}(\text{C}^2\text{H}^5)]$. Онъ представляетъ кристаллическое вещество, растворимое въ спиртѣ и эфирѣ, и которое при дѣйствіи щелочей или кислотъ разлагается на амміакъ и молочную кислоту.

Алапинъ получается, какъ мы уже знаемъ, изъ альдегида (стр. 182). Онъ образуется также при дѣйствиі амміака на хлоропропіоновый эфиръ. Онъ нерастворимъ въ эфирѣ и абсолютномъ спиртѣ. Около 200° онъ возгоняется. При сухой перегонкѣ разлагается на угольную кислоту и на этиламинъ:



Подъ вліяніемъ азотистой кислоты онъ распадается на воду, азотъ и молочную кислоту.

Алапинъ образуетъ кристаллическія соединенія съ кислотами, окислами и солями.

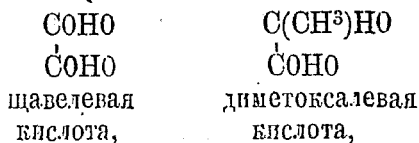
Кромѣ глицеролевой и молочной кислоты, извѣстны и другія кислоты этого ряда. Онѣ получаютъ:

1) изъ галлондичныхъ субститутовъ кислотъ ряда $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2$, такъ напр. изъ β бромомасляной кислоты (см. стр. 271) получается ацетоповая кислота состава $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^3$;

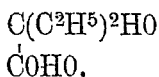
2) подобно тому какъ молочная кислота получается изъ альдегида, такъ та же ацетоповая кислота $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^3$, получается изъ ацетона (сравни стр. 198);

3) при окисленіи глицеролей; такъ изъ бутиленоваго глицероля образуется кислота $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^3$, названная бутилактиновой кислотой, какъ кажется, тождественная съ ацетоповой кислотой;

4) при дѣйствиі цианметила или цианэтила и т. п. на щавелевый эфиръ, а такъ же при дѣйствиі цианка на смѣсь щавелеваго эфира и іодистаго метила или іодистаго этила и т. п. Образованіе при этомъ кислотъ $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^3$ намъ будетъ понятно, если мы себѣ представимъ, что въ щавелевой кислотѣ, одинъ атомъ кислорода соединеннаго съ углеродомъ, замѣщается двумя группами CN^3 или C^2H^5 . Такъ при реакціи съ іодистымъ метиломъ получается ацетоповая, иначе называемая диметоксалеваая кислота.



а при реакціи съ іодистымъ этиломъ—*дѣттоксалеваая* кислота



Мы видимъ, что ацетоновая кислота можетъ быть получена различными способами.

Кромѣ ацетоновой кислоты извѣстны и изомерныя съ нею кислоты. Такъ, продуктъ прямого присоединенія хлорноватистой кислоты къ пропилену ($C^3H^6.HClO$) при дѣйствіи цианистаго калия, образуетъ соединеніе $C^3H^6.HOCSN$, которое подъ вліяніемъ щелочей разлагается и образуетъ одинъ изъ изомеровъ ацетоновой кислоты. Другой изомеръ ацетоновой кислоты получается при дѣйствіи амальгамы натрія и воды на этиловый эфиръ кислоты $CH^2.COHO.CO.CH^3$, образующейся при дѣйствіи хлористаго ацетила на натріевое производное укуснаго эфира (см. стр. 255). Этотъ послѣдній изомеръ ацетоновой кислоты называемый также β оксимасляной кислотой, при сухой перегонкѣ даетъ кротоновую кислоту (см. стр. 280), тогда какъ ацетоновая кислота (такъ-назыв. диметоксалева), при выдѣленіи элементовъ воды, даетъ метакриловую кислоту (см. стр. 281).

Мы упомянули выше объ діэтоксалевой кислотѣ $C^6H^{12}O^3$. Съ ней изомерна *лейциновая* кислота, получающаяся при дѣйствіи азотистой кислоты на *лейцинъ* или амидокапроновую кислоту.

Лейцинъ находится уже готовымъ въ организмѣ; образуется при гніеніи бѣлковыхъ веществъ и при кипяченіи ихъ, а также роговъ, волосъ и т. п. съ разведенной сѣрной кислотой. Далѣе онъ получается также изъ валерьяноваго альдегида при дѣйствіи синильной кислоты, подобо тому какъ аланинъ получается изъ обыкновеннаго альдегида. Лейцинъ представляетъ кристаллическое вещество, растворимое въ водѣ и мало растворимое въ спиртѣ. При 170° онъ плавится и при дальнѣйшемъ нагреваніи разлагается на аммиакъ и угольную кислоту.

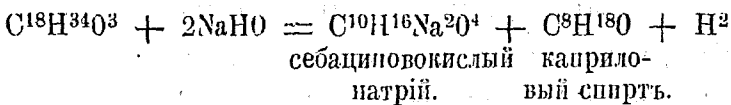
При нагреваніи въ запаянной трубкѣ съ іодистоводородной кислотой, лейцинъ разлагается, съ выдѣленіемъ іода на аммиакъ и капроновую кислоту.

Лейцинъ образуетъ кристаллическія соединенія съ кислотами, солями и окислами.

Кислоты ряда $C^nH^{2n-2}O^3$, $C^nH^{2n-4}O^3$ и $C^nH^{2n-6}O^3$ принадлежать къ числу весьма мало изслѣдованныхъ соединенийъ.

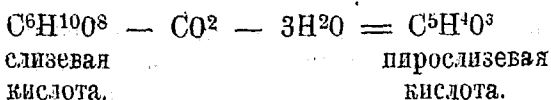
Къ ряду $C^nH^{2n-2}O^3$, быть можетъ относится *рициоловая кислота* $C^{18}H^{34}O^3$, паходящаяся въ сочетаніи съ глицериномъ въ маслѣ сѣмянъ *Vicinus communis*. Кислота эта при обыкновенной температурѣ жидка, затвердѣваетъ при 0^0 , нерастворима въ водѣ, но растворима въ спиртѣ и эфирѣ. При дѣйствіи азотистой кислоты, она переходитъ въ изомерную съ ней *рициноэлайдиновую кислоту*, плавящуюся уже при 50^0 . По отношенію къ азотистой кислотѣ, рициоловая кислота относится слѣдовательно аналогично олеиновой кислотѣ, отъ которой она отличается только большимъ содержаніемъ одного атома кислорода. Съ олеиновой кислотой она представляетъ аналогію и по нѣкоторымъ другимъ своимъ отношеніямъ. Такъ рициоловая кислота соединяется съ бромомъ, и продуктъ присоединенія послѣдняго $C^{18}H^{34}Br_2O^3$, при дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго кали, даетъ броморициоловую $C^{18}H^{33}BrO^3$ и *рициностеароловую кислоту* $C^{18}H^{32}O^3$, изъ ряда кислотъ $C^nH^{2n-4}O^3$.

Рициоловая кислота, при перегонкѣ избыткомъ ѣдкаго натра, разлагается на натрійную соль себаценовой кислоты и на октиловый или каприловый спиртъ :



Съ рициоловой кислотой изомерна оксиолеиновая кислота, которая получается при дѣйствіи влажной окиси серебра на продуктъ присоединенія брома къ олеиновой кислотѣ. Какъ олеиновая кислота превращается въ оксиолеиновую, такъ гипогейновая и эруковая кислоты (см. стр. 282—284) превращаются въ оксигипогейновую и оксиэруковую кислоты — кислоты также относящіяся къ ряду $C^nH^{2n-2}O^3$.

Къ ряду $C^nH^{2n-6}O^3$ надо отнести *пиромлизевую кислоту* $C^5H^4O^3$, которая, какъ мы видѣли (стр. 221), получается изъ фурфуроля. Эта же кислота получается также и при сухой перегонкѣ слизевой кислоты

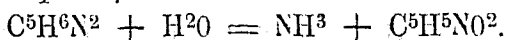


Для приготовления пиррослизевой кислоты рекомендуютъ обрабатывать фурфуроль спиртовымъ растворомъ ѣдкого кали. При смѣшеніи равныхъ объемовъ все затвердѣваетъ. Затѣмъ фурфуриновый спиртъ извлекаютъ эфиромъ, остатокъ разлагаютъ серной кислотой и пиррослизевую кислоту также извлекаютъ эфиромъ. Для очищенія ее растворяютъ въ углекисломъ натріѣ, выдѣляютъ кислотой и перекристаллизовываютъ изъ горячей воды.

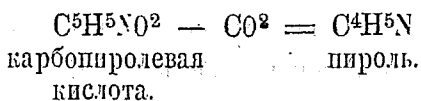
По этому способу около 33⁰/₁₀ фурфуроли получаютъ въ видѣ пиррослизевой кислоты.

Пиррослизевая кислота кристаллизуется въ видѣ бѣлыхъ иголъ; плавится при 134⁰ и легко возгоняется. Водный растворъ ея съ хлористымъ желѣзомъ (Fe²Cl⁶) даетъ зеленое окрашиваніе. Изъ производныхъ ея упомянемъ объ серебряной соли ея C⁵H³AgO³, этиловомъ эфирѣ ея C⁵H³(C²H⁵)O³ (кристаллическое вещество, плавящееся при 34⁰ и обладающее способностью фиксировать хлоръ и образовывать соединеніе C⁵H³Cl(C²H⁵)O²) и хлорангидридъ ея C⁵H³O²Cl (получающемся при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на кислоту). Хлорангидридъ этотъ съ амміакомъ образуетъ амидъ C⁵H³O².NH².

Съ этимъ амидомъ пиррослизевой кислоты изомерна такъ-называемая *карбониролевая* кислота C⁵H⁵N²O², получающаяся при разложеніи баритовой водой *карбонироламида* C⁵H⁶N²O :



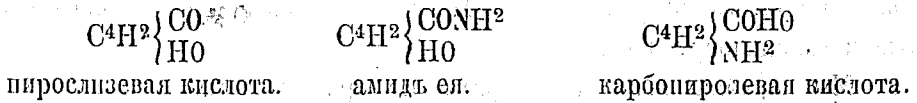
Карбониролевая кислота представляетъ кристаллическое вещество, плавящееся при 190⁰ и при болѣе высокомъ нагрѣваніи, разлагающееся на угольную кислоту и *пироль* ¹⁾



¹⁾ Пироль кромѣ того находится въ каменноугольномъ маслѣ, въ такъ-называемомъ костяномъ маслѣ (сравни стр. 77) и образуется при сухой перегонкѣ амміачной соли слизевой кислоты. Онъ представляетъ безцвѣтную жидкость, бурлящую на воздухѣ, кипящую при 133⁰ и характеризующуюся тѣмъ, что пары ея окрашиваютъ въ яркокрасный цвѣтъ смоченную соляной кислотой сосновую лучинку. Пироль представляетъ характеръ слабого основанія; въ разведенныхъ кислотахъ растворяется, но при продолжительномъ дѣйствіи ихъ, въ особенности при нагрѣваніи, онъ превращается въ аморфное, оранжевокрасное вещество, нерастворимое ни въ водѣ, ни въ эфирѣ, ни въ кислотахъ, ни въ щелочахъ, и только нѣсколько растворимое въ нагрѣтомъ спиртѣ.

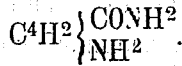
Карбопироламидъ получается при сухой перегонкѣ амміачной соли или амида слизевой кислоты.

Если пирослизевая кислота дѣйствительно есть спирто-кислота, то изомерія амида ея и карбопиролевоы кислоты можетъ быть уиснена слѣдующими формулами :

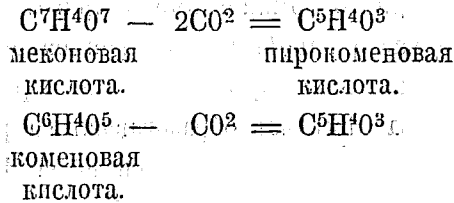


Слѣдовательно карбопиролевоы кислота является аналогомъ гликоколи (см. стр. 310) и т. п.

Что же касается карбопироламида, то его можно разсматривать какъ діамидъ пирослизевоы кислоты :



Съ пирослизевоы кислотой изомерна *пирокоменовая* кислота $\text{C}^5\text{H}^4\text{O}^3$, получающаяся при сухой перегонкѣ меконовоеы и коменоеы кислоты :



Полученную при сухой перегонкѣ кислоту отжимають въ бумагѣ и очищаютъ возгонкой. Пирокоменовоеы кислота кристаллизуется въ видѣ большихъ прозрачныхъ кристалловъ, плавится при 120° — 125° , легко возгоняется, легко растворяма въ водѣ и спиртѣ. При дѣйстви азотной кислоты образуетъ щавелевую кислоту. При дѣйстви галлоидовъ даетъ продукты замѣщенія. Водный растворъ ея съ хлористымъ желѣзомъ даетъ кровянокрасное озрашиваніе.

Она представляетъ характеръ слабой кислоты и даже не разлагаетъ углекислыхъ солей. Такъ какъ вообще она изслѣдована весьма мало, то и нельзя еще вполне опредѣленно сказать, что она дѣйствительно относится къ числу спирто-кислотъ.

Весьма большой интересъ представляетъ слѣдующій рядъ хорошо изслѣдоваанныхъ кислотъ, представляющихъ во многихъ свойствахъ большое сходство съ одноосновными кислотами ряда $\text{C}^n\text{H}^{2n-8}\text{O}^2$.

Кислоты ряда $C^nH^{2n-8}O^3$.

Въ этомъ ряду кислоты для каждаго члена извѣстно по нѣсколько изомеровъ. Такъ мы уже знаемъ, что амидобензойная, амидодрациловая и антрациловая кислоты, при дѣйстви азотной кислоты даютъ три изомерныхъ кислоты ряда $C^7H^6O^3$ — оксибензойную, оксидрациловую и салициловую кислоты.

Мы первоначально рассмотримъ эти три кислоты.

Салициловая кислота, какъ сказано выше, получается при окисленіи салигенина (стр. 133) и салициловаго альдегида (стр. 222), при одновременномъ дѣйстви натрія и угольной кислоты на феноль¹⁾ (стр. 116) и при распаденіи антрациловой кислоты (стр. 296). Она получается также при славленіи съ ѣдкимъ кали синяго индиго, кумариновой кислоты, салицина, калийной соли сульфохлороглюколовой кислоты ($C^7H^6ClSO^3K$) и т. д.

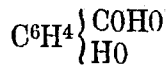
Далѣе, она находится готовой въ эфирномъ маслѣ цвѣтовъ *Spiraea ulmaria*, и въ видѣ метиловаго эфира, въ гаультеровомъ маслѣ (см. стр. 104). Изъ послѣдняго обыкновенно и готовятъ салициловую кислоту. Для этого масло нагрѣвають съ концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго кали до тѣхъ поръ, пока не перестанетъ отдѣляться древесный спиртъ и за тѣмъ изъ образовавшагося раствора соли салициловой кислоты, ее выдѣляютъ соляной кислотой. Полученную салициловую кислоту промываютъ холодной водою и перекристаллизовываютъ изъ спирта.

Салициловая кислота кристаллизуется въ видѣ бѣлыхъ иголъ. Въ видѣ большихъ красивыхъ кристалловъ, она получается изъ раствора въ гаультеровомъ маслѣ. Плавится при 159° . При осторожномъ нагрѣваніи возгоняется, при быстромъ же нагрѣваніи распадается на угольную кислоту и феноль (см. стр. 115). Растворима въ горячей водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Въ холодной водѣ весьма мало растворима. Водный растворъ ея съ хлористымъ желѣзомъ даетъ фіолетовое окрашиваніе.

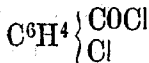
При дѣйстви галлондовъ и азотной кислоты на салициловую кислоту получаютъ продукты замѣщенія ея.

¹⁾ Какъ видоизмѣненіе этой реакціи полученія салициловой кислоты, можно разсматривать реакцію ея образованія при дѣйстви натрія на смѣсь фенола и хлоромуравьянаго эфира.

Реакція пятихлористаго фосфора съ салициловою кислотою весьма сложна. Между другими продуктами при этомъ получается *хлорангидридъ* ея состава $C^6H^4OCl^2$.



салициловая
кислота.



хлорангидридъ
салициловою кислоты.

Этотъ хлорангидридъ салициловою кислоты, какъ мы уже знаемъ, съ водою разлагается и даетъ хлорсалициловую кислоту (см. стр. 291), которую и можно разсматривать *первымъ хлорангидридомъ* салициловою кислоты ¹⁾.

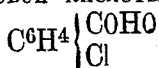
Иначе дѣйствуетъ на салициловую кислоту пятибромистый фосфоръ. Послѣдній къ салициловою кислотѣ, равно какъ и къ салициловому альдегиду (см. стр. 224), относится какъ смѣсь трехбромистаго фосфора и брома. Продувомъ реакціи получается *бромосалициловая* кислота.

Изъ галлоидныхъ продуктовъ замѣщенія салициловою кислоты, въ особенности интересны іодопродукты замѣщенія. Если на растворъ салициловою кислоты въ горячей водѣ дѣйствовать іодомъ и іодноватою кислотою, то выдѣляется бурая маслянистая жидкость, затвердѣвающая по охлажденіи, которая главнымъ образомъ состоитъ изъ *іодо- и двуіодосалициловою* кислотъ. Смѣсь эту растворяютъ въ углекисломъ натріѣ и оставляютъ кристаллизоваться. Сначала выкристаллизовывается двуіодосалициловокислый натрій, а за тѣмъ іодосалициловокислый натрій.

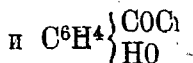
Іодосалициловая кислота плавится при 184^0 (подъ водою уже при 88^0). Двуіодосалициловая кислота при плавленіи разлагается. Обѣ мало растворимы въ водѣ. Растворы ихъ даютъ фіолетовое окрашиваніе съ хлористымъ желѣзомъ.

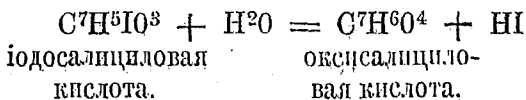
Іодосалициловая кислота при нагрѣваніи съ концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго кали, образуетъ *оксисалициловую* кислоту.

¹⁾ Собственно говоря, должны существовать два первыхъ хлорангидрида салициловою кислоты

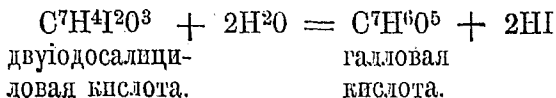


хлорсалициловая
кислота.

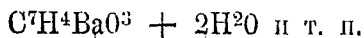




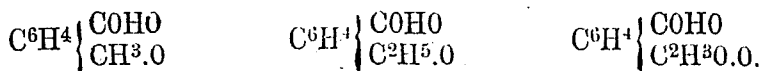
Двуіодосалициловая кислота, при подобной же обработкѣ ѣдкимъ кали, образуетъ двуоксисалициловую или *галловую* кислоту:



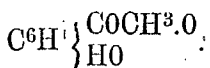
Салициловая кислота какъ по своему строенію, такъ и по своимъ отношеніямъ представляетъ большую аналогію съ молочной кислотой. Только въ ней характеръ спирто - кислоты не столь ясенъ, и это понятно, такъ какъ самъ феноль (производнымъ котораго можно считать салициловую кислоту) вымѣниваетъ свой водородъ на металлъ легче спирта (къ которому молочная кислота относится такъ же какъ салициловая кислота къ фенолу). Извѣстны соли салициловой кислоты, получающіяся при двойномъ разложеніи, въ которыхъ металломъ замѣщенъ водородъ обѣихъ группъ HO. Такъ напр. баріевая соль



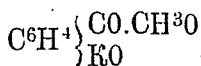
Тѣмъ не менѣе однако водородъ феноловой группы HO легче обмѣнивается на спиртовые или кислотныя группы, нежели на металлъ. Такъ напр. извѣстны *метилсалициловая*, *этилсалициловая*, *ацетилсалициловая* и т. д. кислоты



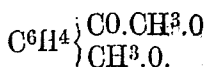
Метилсалициловая кислота взомерна съ гаультеровымъ масломъ, о которомъ упомянуто выше и строеніе котораго выражается формулой



Послѣднее съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали даетъ металлическое производное



которое, при нагрѣваніи съ іодистымъ метиломъ, образуетъ метиловый эфиръ метилсалициловой кислоты



ство, при нагреваніи частію распадается на угольную кислоту и феноль. Распаденіе это происходит violentно при сплавленіи оксибензойной кислоты съ жѣдкимъ кали. Для нея извѣстны производныя аналогичныя производнымъ салициловой кислоты.

Оксибензойная кислота, такъ же какъ и оксидрациловая кислота, отличается отъ салициловой кислоты, между прочимъ тѣмъ, что въ растворѣ не даетъ окрашиванія съ хлористымъ желѣзомъ.

Параоксибензойная или *оксидрациловая* кислота получается при дѣйствіи азотистой кислоты на водный растворъ амидодрациловой кислоты, при сплавленіи съ жѣдкимъ кали тирозина ¹⁾, паракумаровой кислоты, картамина ²⁾, при дѣйствіи іодистоводородной кислоты на анисовую кислоту и т. д.

Оксидрациловая кислота отличается отъ своихъ изомеровъ между прочимъ тѣмъ, что кристаллы ея содержатъ кристаллизационную воду. Подобно оксибензойной и салициловой кислотамъ, она способна распадаться на угольную кислоту и феноль. Для нея извѣстенъ цѣлый рядъ производныхъ, аналогичныхъ производнымъ салициловой кислоты.

Изъ производныхъ ея замѣтимъ только объ метилпараоксибензойной кислотѣ, которая и есть такъ-называемая *анисовая* кислота.

Анисовая кислота первоначально была получена при окисленіи эфирнаго масла аниса, укропа и эстрагона. При этомъ первоначально образуется альдегидъ (см. стр. 225), который за тѣмъ и переходитъ въ анисовую кислоту. Поэтому, для приготовленія анисовой кислоты, берутъ болѣе окислительной смѣси, чѣмъ при приготовленіи анисоваго альдегида. Именно при этомъ поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

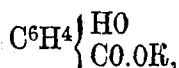
На 1 ч. анисоваго масла берутъ смѣсь 6 частей двухромистокислаго калия, 7 частей концентрированной сѣрной кислоты и 9 частей воды. Окисляющую смѣсь помѣщаютъ въ ретортѣ съ обратно постав-

¹⁾ *Тирозинъ* $C^9H^{11}NO^3$ есть продуктъ разложенія различныхъ бѣлковыхъ веществъ подѣ влияніемъ щелочей или сѣрной кислоты. Находится также и въ организмѣ животныхъ. Онъ представляетъ связнобѣлое кристаллическое вещество, почти нерастворимое въ водѣ, растворимое въ спиртѣ и эфирѣ. Образуетъ соединенія съ кислотами и металлическими окислами.

²⁾ *Картаминъ* одна изъ составныхъ частей картамы или сафлора (*Carthamus tinctorius*). Картаминъ, какъ кажется, выражается формулой $C^{14}H^{16}O^7$.

леннымъ холодильникомъ и за тѣмъ, при постоянномъ помѣшиваніи, приливаютъ анисовое масло. По окончаніи реакціи все содержимое реторты выбрасываютъ на фильтръ, промываютъ водой, обрабатываютъ амміакомъ и изъ амміачнаго раствора анисовую кислоту выдѣляютъ помощію соляной кислоты.

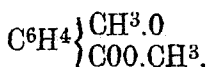
Кромѣ того, анисовая кислота можетъ быть получена и изъ параоксибензойной кислоты. Калийная соль параоксибензойной кислоты



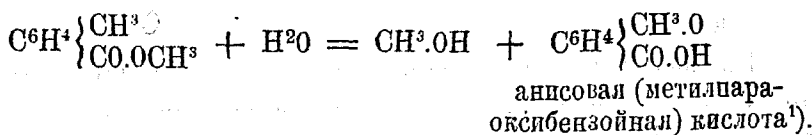
при дѣйствіи ѣдкаго кали даетъ соединеніе



которое, при дѣйствіи іодистаго метила, превращается въ метиловый эфиръ метилпараоксибензойной или анисовой кислоты:

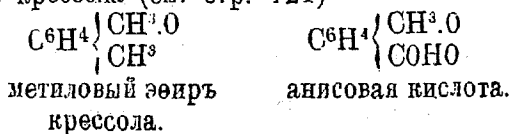


Эфиръ этотъ при дѣйствіи щелочей разлагается на метиловый спиртъ и анисовую кислоту:

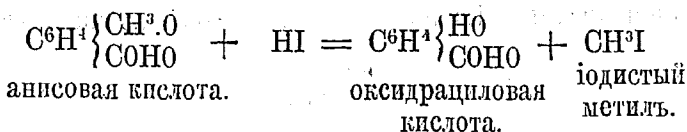


Анисовая кислота кристаллизуется въ видѣ безцвѣтныхъ призмъ. Мало растворима въ холодной, растворима въ горячей водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Плавится при 175°. При перегонкѣ съ баритомъ разлагается на угольную кислоту и анизоль (см. стр. 120). Подобному же распаденію она подвергается и при продолжительномъ дѣйствіи азотной кислоты; при этомъ первоначально образуется нитроанисовая кислота, а за тѣмъ, въ особенности при дѣйствіи смѣси азотной и сѣрной кислотъ нитро-динитро- и тринитроанизоль. Кромѣ того образуется еще соеди-

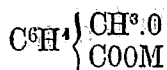
¹⁾ Кромѣ того анисовая кислота можетъ быть получена синтетически и при окисленіи двухромистоокислымъ калиемъ и сѣрной кислотой метиловаго эфира крессола (см. стр. 121)



неніе изомерное съ тринитроанизоломъ — такъ-пазываемая хризанисовая кислота $C^7H^5(NO^2)^3O$. По Вейльштейпу, однако, составъ хризанисовой кислоты выражается иной формулой — $C^7H^5(NO^2)^3$, и слѣдовательно она является изомеромъ уже не тринитроанизола, а тринитротолуола¹⁾. Интересно распаденіе анисовой кислоты подѣ влияніемъ іодистоводородной кислоты. При этомъ получается древесный спиртъ и оксидрациловая кислота



Анисовая кислота даетъ цѣлый рядъ солей



и ээировъ. Извѣстны также хлорагидридъ ея, амидъ, ангидридъ, а также и различные продукты замѣщенія. Однимъ словомъ — анисовая или метилоксирациловая кислота по своимъ отношеніямъ представляетъ большую аналогію съ одноатомными кислотами, какъ напр. бензойной (сравни также на стр. 225 образованіе альдегида анисовой кислоты аналогичное образованію альдегидовъ изъ многихъ одноатомныхъ кислотъ).

Въ заключеніе этого обзора изомерныхъ кислотъ $C^7H^6O^3$ замѣтимъ еще, что тогда какъ салициловая кислота, при замѣщеніи въ ней H группой HO, переходитъ въ оксисалициловую кислоту (см. стр. 325), оксидрациловая и оксibenзойная кислоты при этомъ обѣ даютъ одну и ту же кислоту, изомерную съ оксисалициловой, такъ-назыв. *протокатехиновую* или *карбогидрохиноновую* кислоту.

При замѣщеніи H² на (HO)² всѣ три изомерныя кислоты $C^7H^6O^3$ даютъ одну и ту же галловую кислоту.

Переходимъ теперь къ другимъ кислотамъ этого ряда.

Кислотъ $C^8H^8O^3$ извѣстно по крайней мѣрѣ двѣ, — это *крезотиновая* и *миндальная* кислота.

Крезотиновая кислота, равно какъ и кислоты этого ряда *ксилиновая* $C^9H^{10}O^3$ и *тимотиновая* $C^{11}H^{14}O^3$, получаютъ изъ крессола, всиленола²⁾ и тимола такъ же, какъ салициловая кислота получается

¹⁾ Хризанисовую кислоту поэтому не безынтересно изслѣдовать нѣсколько подробнѣе.

²⁾ Ксиленоль — феноль $C^8H^{10}O$ получающійся изъ углеродистаго

изъ фенола (сравни стр. 122). Крезотиновая кислота кромѣ того получается при сплавленіи съ ѣдкимъ кали сульфохлороксиловою кислотой.

О случаяхъ образованія миндальной кислоты нами упомянуто уже выше (см. стр. 205 и 211). Нами упомянуто также и то, что при дѣйствіи возстадовляющихъ средствъ, она переходитъ въ α толуиловую кислоту (см. стр. 301). Между α толуиловою и миндальной кислотой, вообще существуютъ такія же взаимныя отношенія, какъ между уксусной и миколовою кислотами:

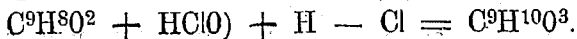
Метилowymъ производнымъ одной изъ кислотъ формулы $C^8H^{80^3}$, является также такъ-называемая *ганоанисовая* кислота $C^9H^{100^3}$, получающаяся изъ анисоваго спирта (черезъ посредство хлорангидрида его) такъ же какъ α толуиловая получается изъ бензойнаго спирта.

Составъ $C^9H^{100^3}$, кромѣ гомоанисовой и вышеупомянутой ксилетиновой кислоты, имѣютъ еще *флоретиновая* (см. стр. 122 и 144), *гидрокумаровая*, *парагидрокумаровая* и *бензилмолочная* кислоты. Наконецъ такой же составъ имѣетъ и *троповая* кислота (см. стр. 305).

Гидрокумаровая или *мелилотовая* кислота находится готовой въ природѣ, и именно въ *Melilotus*, въ соединеніи съ кумариномъ и образуется при дѣйствіи амальгамы натрія и воды на кумаринъ и кумаровую кислоту. Она характеризуется легкостью, съ которой сравнительно она образуетъ ангидридъ чрезъ выдѣленіе частицы воды. Этотъ ангидридъ $C^9H^{80^2}$ представляетъ кристаллическое вещество, запахъ котораго напоминаетъ запахъ кумарина.

Парагидрокумаровая кислота получается при фиксированіи водорода къ паракумаровой кислотѣ, а также образуется изъ нитрогидрокоричной кислоты, чрезъ посредство діазосоединенія (сравни стр. 295 превращеніе нитробензойной въ оксibenзойную кислоту).

Что же касается *бензилмолочной* кислоты, то она образуется при дѣйствіи амальгамы натрія и воды на продуктъ присоединенія хлорноватистой или бромноватистой кислотъ къ коричной кислотѣ



Формулы $C^{10}H^{120^3}$ извѣстна только одна *оксикуминовая* кислота, получающаяся изъ куминовой кислоты такъ же, какъ оксibenзойная кислота получается изъ бензойной.

водорода C^8H^{10} , по общей реакціи образованія феноловъ изъ сульфопроизводныхъ углеводовъ (см. стр. 67 и 115).

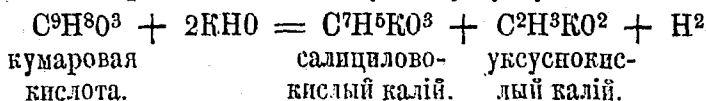
Кислоты ряда $C^aH^{2a-10}O^3$.

Въ этому ряду относятся *кумаровая* и *паракумаровая* кислоты C^9H^{80} .

Кумаровая кислота получается при кипяченіи кумарина съ концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго кали.

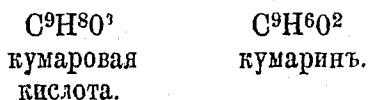
Кислота эта кристаллизуется въ видѣ пластинокъ, растворима въ спиртѣ, эфирѣ и горячей водѣ. Плавится при 170^0 . Не даетъ окрашиванія съ желѣзными солями.

Кумаровая кислота относится къ салициловой какъ коричная къ бензойной; именно, при сплавленіи съ ѣдкимъ кали, она разлагается съ выдѣленіемъ водорода на салициловую и уксусную кислоты:



Изомерная съ кумаровой, *паракумаровая* кислота, получается при кипяченіи съ сѣрной кислотой алоэ или сабура (въ которомъ вѣроятно, кислота эта находится въ видѣ глюкозида). Она кристаллизуется въ видѣ иглъ, плавится при 179^0 . Она также разлагается при сплавленіи съ ѣдкимъ кали, только при этомъ получается не салициловая, а параоксibenзойная кислота (см. стр. 328).

Кумаринъ, образующій при кипяченіи съ ѣдкимъ кали кумаровую кислоту, какъ уже замѣчено выше (см. стр. 224), можетъ быть разсматриваемъ какъ ангидридъ кумаровой кислоты. Дѣйствительно, послѣдняя отличается отъ него только на элементы воды



Кумаринъ, кромѣ того, что получается синтетически, какъ мы видѣли выше (стр. 224) изъ салициловаго альдегида, находится въ различныхъ растеніяхъ, какъ напр. въ *Asperula odorata*, *Anthoxanthum odoratum* и т. д. и въ особенности въ такъ-называемыхъ бобкахъ (плодахъ *Samanea odorata*). Наконецъ, мы уже знаемъ, что въ *Melilotus officinalis* онъ находится въ соединеніи съ мелилотовой кислотой¹⁾.

¹⁾ Это соединеніе имѣетъ составъ $C^{13}H^{16}O^5$. Оно кристаллизуется въ видѣ блестящихъ иглъ. Амміакъ разлагаетъ это соединеніе, причѣмъ мелилотовая кислота переходитъ въ растворъ, кумаринъ же большею частію остается нераствореннымъ.

Изъ бобковъ кумаринъ извлекаютъ спиртомъ. По отгонкѣ спирта онъ и кристаллизуется въ видѣ большихъ, безцвѣтныхъ призмъ. Плавится при 67° . Онъ имѣетъ весьма пріятный ароматическій запахъ. Мало растворимъ въ холодной водѣ, растворимъ въ горячей водѣ и разведенныхъ кислотахъ. При кипяченіи со щелочами, какъ уже замѣчено выше, переходитъ въ кумаровую кислоту; при дѣйствіи амальгамы натрія и воды превращается въ гидрокумаровую кислоту.

Аналогичной реакціей, какъ кумаринъ получается изъ салицилового альдегида, изъ послѣдняго получаютъ и другія соединенія, которыя могутъ быть разсматриваемы какъ ангидриды кислотъ ряда $C^nH^{2n-10}O^3$.

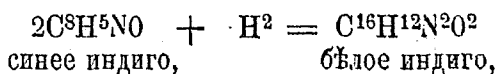
Такъ, при дѣйствіи ангидрида масляной и валерьяновой кислотъ на натріевое производное салицилового альдегида (см. стр. 223), получаютъ соединенія $C^{11}H^{10}O^2$ и $C^{12}H^{12}O^2$, которыя при дѣйствіи щелочей переходятъ въ кислоты $C^{11}H^{12}O^3$ и $C^{12}H^{14}O^3$. Составъ кумаровой кислоты имѣетъ также *фениллоксакриловая* кислота, получающаяся при дѣйствіи щелочей на фенилхлоромолочную кислоту. Эта кислота представляетъ весьма непостоянное соединеніе; при обыкновенной температурѣ она жидка.

Прибавленіе въ кислотамъ ряда $C^nH^{2n-8}O^3$.

(Группа индиговыхъ производныхъ).

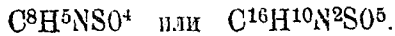
Въ тѣсной связи съ салициловой кислотой находится индиго и его производные, потому мы здѣсь и рассмотримъ нѣкоторые изъ нихъ. Индиго получается изъ различныхъ растений рода *Indigofera* (*I. tinctoria*, *I. disperma* и т. д.), а также изъ *Isatis tinctoria*, *Nerium l.* и *Polygonum l.* Это красящее вещество не находится въ растеніяхъ готовымъ, но образуется вслѣдствіе извѣстнаго процесса разложенія.

Продажное *индиго* для очищенія или возгоняютъ, или же, измельчивъ въ порошокъ, смѣшиваютъ съ известью и желѣзнымъ купоросомъ, обливаютъ горячей водой и оставляютъ стоять въ плотнозакупоренномъ сосудѣ. При этомъ синее индиго восстанавливается въ бѣлое,



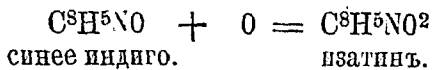
которое въ соединеніи съ известью и переходитъ въ растворъ. Свѣтлый растворъ сливають въ сосудъ, содержащій разведенную соляную кислоту, и тогда, при стояніи на воздухѣ, снова получается синее индиго (индвготинтъ), осаждающееся въ видѣ порошка.

Индиго въ кускѣ, въ изломѣ имѣеть металлическій блескъ. При нагрѣваніи до 300° , оно превращается въ пурпуровыя пары, сгущающіеся въ видѣ призмы мѣдножелтаго цвѣта. Въ концентрированной сѣрной кислотѣ синее индиго растворяется, причемъ, смотря по количеству кислоты, получаютъ сочетанныя кислоты



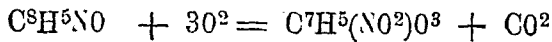
Растворъ индиго въ сѣрной кислотѣ и употребляется при окрашиваніи.

Азотная кислота окисляетъ индиго и при этомъ, смотря по крепости кислоты и по продолжительности дѣйствія ея, получаютъ различные продукты, именно изатинтъ, нитросалициловая кислота и пикриновая кислота (см. стр. 119). Образование этихъ соединеній можетъ быть выражено слѣдующими уравненіями:

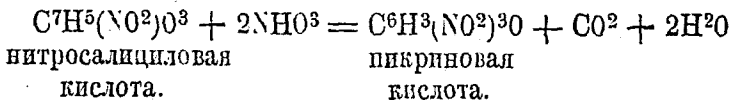


синее индиго.

изатинтъ.



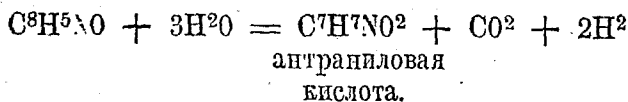
нитросалицило-
вая кислота.



нитросалициловая
кислота.

пикриновая
кислота.

При славленіи синяго индиго съ ѣдкимъ кали, получается антрапиловая кислота (см. стр. 296)

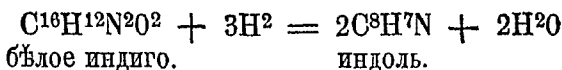


антрапиловая
кислота.

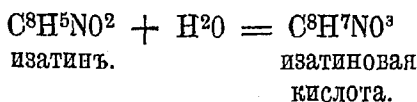
При перегонкѣ же съ ѣдкимъ кали, получается продуктъ разложенія антрапиловой кислоты — аплинтъ.

При дѣйствіи восстанавливающихъ средствъ, синее индиго переходитъ въ *бѣлое*. Уже изъ вышеуказаннаго способа очищенія индиго видно, что бѣлое индиго весьма непостоянно, и дѣйствительно, въ особенности влажное, оно весьма скоро переходитъ въ синее.

Бѣлое индиго въ свою очередь, подѣ влияніемъ сильныхъ возстановляющихъ средствъ, переходитъ въ *индолъ*



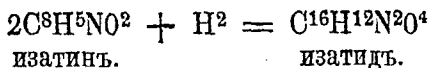
Выше мы уже упомянули, что при окисленіи индиго получается *изатинъ* $\text{C}^8\text{H}^5\text{N}^2\text{O}^2$. Это вещество мало растворимое въ холодной водѣ, но растворимое въ горячей водѣ, кристаллизуется въ видѣ блестящихъ желтоватокрасныхъ кристалловъ. Оно растворяется въ ѣдкомъ кали; получающійся краснобурый растворъ становится желтымъ при нагреваніи, и содержитъ тогда соль изатиновой кислоты:



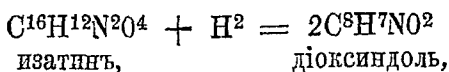
При перегонкѣ съ ѣдкимъ кали, изатинъ разлагается и даетъ *анилинъ* (см. стр. 62).

При дѣйствіи галлоидовъ, изатинъ даетъ продукты замѣщенія; послѣдніе, при перегонкѣ съ ѣдкимъ кали, даютъ продукты замѣщенія анилина (см. стр. 63).

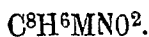
Къ возстановляющимъ средствамъ изатинъ относится подобно снѣму индиго, именно онъ переходитъ въ безцвѣтное кристаллическое вещество *изатидъ*



Изатинъ при дѣйствіи амальгамы натрія и воды, подвергается дальнѣйшему возстановленію и переходитъ въ *діоксиндолъ*,



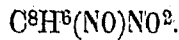
прозрачное кристаллическое вещество, желтоватаго цвѣта. Діоксиндолъ, при окисленіи на воздухѣ, переходитъ обратно въ изатинъ. Діоксиндолъ даетъ соединеніе съ соляной кислотой $\text{C}^8\text{H}^7\text{N}^2\text{O}^2.\text{HCl}$. Вмѣстѣ съ этимъ онъ образуетъ цѣлый рядъ солей



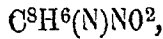
При нагреваніи съ глицериномъ, діоксиндолъ даетъ изомеръ индиго—*индинъ*



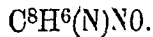
При дѣйстви азотистой кислоты на спиртовой растворъ діоксиндоля получается *нитрозодіоксиндоль*



Нитрозодіоксиндоль при дѣйстви желѣзнаго купороса и ѣдкаго кали, образуетъ *азодіоксиндоль*

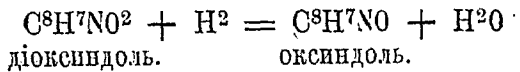


а подѣ влияніемъ амальгамы натрія и воды—*азоксиндоль*



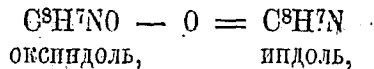
Формулы этихъ азосоединеній аналогичныхъ азобензиду понятно должны быть удвоены.

Интересно, что самъ діоксиндоль подвергается дальѣйшему возстановленію только не въ щелочной, а въ кислой жидкости, именно при дѣйстви олова и соляной кислоты онъ переходитъ въ *оксиндоль*



Оксиндоль представляетъ безцвѣтныя иглы. Въ растворѣ на въздухѣ частію обратно переходитъ въ діоксиндоль. Извѣстно соединеніе оксиндоля съ соляной кислотой $\text{C}^8\text{H}^7\text{NO} \cdot \text{HCl}$, серебряное соединеніе его $\text{C}^8\text{H}^6\text{AgNO}$, нитрозосоединеніе $\text{C}^8\text{H}^6(\text{NO})\text{NO}$, изъ котораго при възстановленіи (Sn и HCl) получается амидосоединеніе $\text{C}^8\text{H}^6(\text{NH}^2)\text{NO}$. Нитросоединеніе въ азосоедпненіе превратить не удалось.

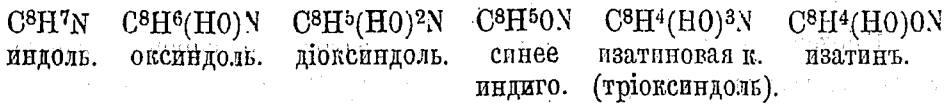
Наконецъ оксиндоль при нагрѣваніи съ цинковой пылью переходитъ въ *индоль*,



который представляетъ кристаллическое вещество, по свойствамъ своимъ сходное съ нафтиламиномъ. Смоченную соляной кислотой сосновую лучинку индоль окрашиваетъ въ вишневокрасный цвѣтъ. Индоль кромѣ того, какъ мы знаемъ, можетъ быть полученъ изъ нитрокорицной кислоты (см. стр. 305).

И такъ, мы видимъ, что въ концѣ-концовъ все производныя индиго сводятся къ индолю. Изслѣдованіемъ индиговыхъ соединеній мы главнымъ образомъ обязаны Байеру.

Не вдаваясь теперь въ разсмотрѣніе строенія самого индоля (см. примѣчаніе къ стр. 305), замѣтимъ, что взаимныя отношенія между различными производными индиго намъ въ значительной степени выясняются, если ихъ выразить слѣдующими формулами:



При этомъ мы должны еще добавить, что этими формулами вообще мы не выражаемъ строенія этихъ соединеній.

Есть много данныхъ, говорящихъ въ пользу удвоенія формулы этихъ производныхъ индиго.

б) Альдегидо - кислоты.

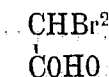
Число альдегидокислотъ довольно незначительно. Въ ряду $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^3$ не извѣстно ни одного такого члена.

Въ ряду $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}\text{O}^3$ извѣстно нѣсколько кислотъ. Первымъ членомъ этого ряда является

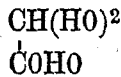
Глюксилевая или *глюксилевая* кислота $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^3$, которая какъ мы уже знаемъ, образуется изъ двубромууксусной кислоты, при дѣйствіи щелочей (см. стр. 261), а также при окисленіи азотной кислотой спирта (см. стр. 94) и гликоля. На основаніи образованія глюксилевой кислоты изъ двубромууксусной кислоты, строеніе ея мы можемъ выразить слѣдующей формулой:



Первоначально, по всей вѣроятности, двубромууксусная кислота



обмѣниваетъ Br^2 на $(\text{HO})^2$ и за тѣмъ образовавшееся соединеніе



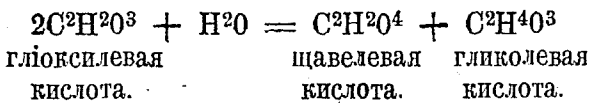
распадается на глюксилевую кислоту и воду.

Глюксилевая кислота представляетъ желтоватую, сиропообразную жидкость, весьма легко растворимую въ водѣ. Растворъ ея разлагаетъ углекислыя соли; частію возстановляетъ окись серебра. Соли глюксилевой кислоты



даютъ соединенія съ кислыми сѣрнистокислыми щелочами и амміакомъ.

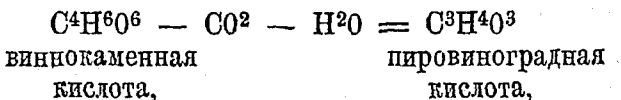
При кипяченіи кальціевой соли глюксилевой кислоты съ известковой водой, получаютъ кальціевыя соли гликолевой и щавелевой кислотъ



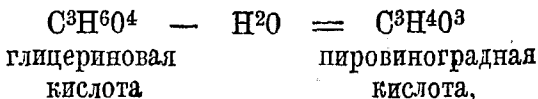
Есть также указанія и на существованіе соотвѣтствующаго глюксилевой кислотѣ гидрата $\text{С}^2\text{Н}^4\text{О}^4$.

За глюксилевой слѣдуетъ

Пировиноградная кислота. Кислота эта образуется при нагрѣваніи до 300° виннокаменной или виноградской кислотъ,



при нагрѣваніи глицериновой кислоты

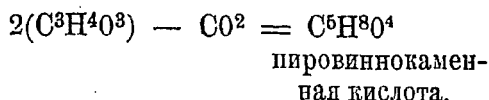


и при дѣйствіи іодистоводородной кислоты на карбоцетоксилевую кислоту:



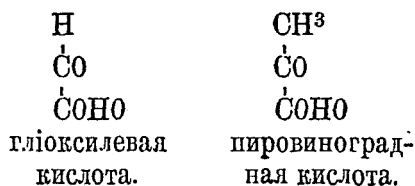
Пировиноградная кислота представляетъ жидкость, кипящую при 165° . Она прямо соединяется съ бромомъ и водородомъ, переходя при

этомъ въ двубромомолочную и молочную кислоты. При нагрѣваніи воднаго раствора, кислота эта переходитъ въ летучее сиропообразное видоизмѣненіе, которое при нагрѣваніи распадается на угольную кислоту и пировиннокаменную, по уравненію:



Интересно отношеніе сиропообразнаго видоизмѣненія пировиноградной кислоты при дѣйствіи барита; при этомъ именно, между прочимъ, получается мезидиновая кислота $\text{C}^9\text{H}^8\text{O}^4$ (одинъ изъ продуктовъ окисленія мезитилена).

Пировиноградная кислота можетъ быть разсматриваема какъ производное глюксилевой кислоты,

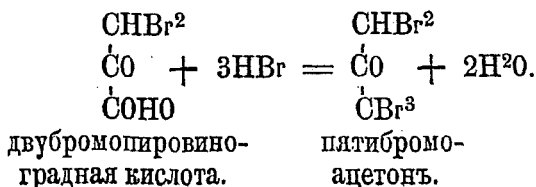


или какъ производное ацетона



Связь пировиноградной кислоты съ ацетономъ видна изъ слѣдующей реакціи:

При нагрѣваніи пировиноградной кислоты съ бромомъ и водой, получаются бром- и двубромопировиноградная кислоты, послѣдняя кислота, при дѣйствіи бромистоводородной кислоты, образуетъ пятибромоацетонъ



Двубромопировиноградная кислота, при обработкѣ окисью серебра на холоду, образуетъ мезоксалевую кислоту.

Къ кислотамъ этого же ряда надо отнести и

Карбоксилацетоновую кислоту $C^4H^6O^3$, образующуюся при реакціи уксуснаго ээира или хлористаго ацетила съ натріевымъ производнымъ уксуснаго ээира (см. стр. 255), а также и др. т. п. кислоты.

Изъ болѣе неопредѣльныхъ одноосновныхъ альдегидокислотъ мы уже упоминали (см. стр. 203) объ камфоугольной кислотѣ $C^{11}H^{16}O^3$, принадлежащей къ ряду $C^nH^{2n-6}O^3$.

2. Кислоты двуатомныя двусосновныя.

Кислоты ряда $C^nH^{2n-2}O^4$.

Кислоты этого ряда, равно какъ и всѣ двуатомныя двусосновныя кислоты, къ одноосновнымъ кислотамъ относятся такъ же какъ спирты одноатомныя—къ спиртамъ двуатомнымъ (сравни стр. 30).

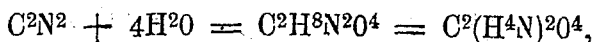
Понятно само собою, что предѣльные двуатомныя кислоты будутъ выражаться общей формулой $C^nH^{2n-2}O^4$, и что въ этомъ ряду высшій возможный членъ будетъ кислота состава $C^2H^2O^4$. Это и есть

Щавелевая кислота. Кислота эта довольно распространена въ различныхъ растеніяхъ, гдѣ она встрѣчается преимущественно въ соединеніи съ калиемъ или кальціемъ. Въ щавелѣ напр. находится кислая калийная соль. Кальційная соль щавелевой кислоты находится иногда въ мочѣ.

Щавелевая кислота образуется при окисленіи азотной кислотой весьма многихъ веществъ (см. стр. 94, 124, 147, 151, 154, 161 и т. д. ¹⁾) или при сплавленіи ихъ съ фдкимъ кали.

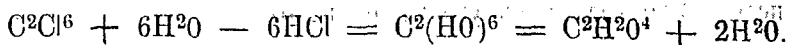
Интересны случаи образованія щавелевой кислоты

1) изъ синерода, который, фиксируя элементы воды, образуетъ аммиачную соль щавелевой кислоты



¹⁾ Между прочимъ, ацетиленъ и этиленъ, при окисленіи марганцовокислымъ калиемъ, даютъ щавелевую кислоту.

2) изъ хлористаго углерода C^2Cl^6 (см. стр. 25 и 30)



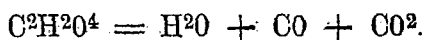
Щавелевую кислоту обыкновенно готовят окисляя азотной кислотой сахаръ и т. п. (напр. послѣднюю патоку свеклосахарныхъ заводовъ). При этомъ на 1 ч. сахара берутъ отъ 8—10 частей азотной кислоты (у. в. 1,38). Когда прекратится отдѣленіе краснобурныхъ паровъ, жидкость выпариваютъ; при этомъ щавелевая кислота и выкристаллизовывается.

Въ послѣднее время однако въ промышленности щавелевую кислоту гораздо чаще готовятъ по способу патентованному Робертсомъ, Далѣ и К^о, который заключается въ томъ, что древесные опилки нагреваютъ съ смѣсью ѣдкаго кали и ѣдкаго натра. Изъ 2 ч. древесныхъ опилокъ получаютъ 1 часть щавелевой кислоты. Этотъ способъ далъ возможность понизить болѣе чѣмъ на половину цѣну щавелевой кислоты ¹⁾.

Щавелевая кислота кристаллизуется въ видѣ большихъ, безцвѣтныхъ, прозрачныхъ призмъ, содержащихъ двѣ частицы кристаллизаціонной воды



Щавелевая кислота растворима въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. При 110° она теряетъ свою кристаллизаціонную воду и при болѣе высокомъ нагреваніи разлагается на муравьиную кислоту, воду, окись углерода и угольную кислоту, не оставляя никакого остатка (см. стр. 2). Сѣрная кислота также разлагаетъ щавелевую кислоту, причемъ выдѣляется угольная кислота и окись углерода



О случаяхъ, при которыхъ щавелевая кислота разлагается на угольную и муравьиную кислоты, упомянуто выше (стр. 230)

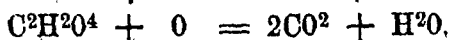
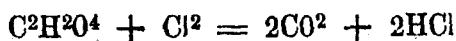


Эта реакція распадѣнія щавелевой кислоты есть общая реакція распадѣнія кислотъ этого ряда, разлагающихся при нагреваніи на угольную кислоту и на одноосновную кислоту $C^nH^{2n}O^{2n}$.

¹⁾ Щавелевая кислота главнымъ образомъ примѣняется при печатаніи и окрашиваніи тканей и для приготовленія кислой калийной соли.

²⁾ Кристаллическую щавелевую кислоту и можно разсматривать какъ нестойкій гидратъ $C^2(NO)^6$.

При дѣйствіи хлора и различныхъ окисляющихъ средствъ щавелевая кислота переходитъ въ угольную кислоту

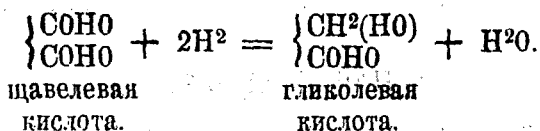


Пятихлористый фосфоръ разлагаетъ щавелевую кислоту; причемъ отдѣляется окись углерода, угольная и соляная кислоты, и въ остаткѣ получается хлорокись фосфора. Можно принять, что при этомъ первоначально получается неизвѣстный первый хлорангидридъ щавелевой кислоты, который за тѣмъ и разлагается



Подобно тому какъ неизвѣстенъ первый хлорангидридъ щавелевой кислоты, неизвѣстны также: второй хлорангидридъ $C^2O^2Cl^2$ и ангидридъ щавелевой кислоты C^2O^3 .

При дѣйствіи водорода въ моментъ его выдѣленія, щавелевая кислота переходитъ въ гликолевую кислоту (см. стр. 309):

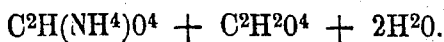


Щавелевая кислота принадлежитъ въ числу сильныхъ кислотъ. Она образуетъ два рода солей: кислыя и среднія. При нагреваніи съ сѣрной кислотой, соли щавелевой кислоты разлагаются, съ отдѣленіемъ окиси углерода и угольной кислоты. При нагреваніи солей щавелевой кислоты отдѣляется окись углерода и въ остаткѣ получается углекислая соль. Изъ солей щавелевой кислоты упомянемъ слѣдующія:

Средняя амміачная соль $C^2(NH^4)^2O^4 + H^2O$ получается при насыщеніи амміакомъ раствора щавелевой кислоты. При выпариваніи раствора она выкристалливывается въ видѣ иглъ. Растворима въ водѣ, но нерастворима въ спиртѣ. При нагреваніи теряетъ кристаллизационную воду и за тѣмъ разлагается; причемъ получается главнымъ образомъ оксидъ, но вмѣстѣ съ нимъ также оксаминовая кислота, синеродъ, угольная кислота, окись углерода и вода. Средняя амміачная соль, по прибавленіи къ раствору ея какой-либо кислоты, выдѣляетъ менѣе растворимую въ водѣ *кислую амміачную соль* $C^2(NH^4)HO^4 + H^2O$; при нагреваніи этой кислой соли главнымъ продуктомъ разложенія

получается оксаминовая кислота; кромѣ того образуется нѣкоторое количество муравьиной кислоты, синильной кислоты и т. д.

Если растворъ равныхъ частицъ кислой соли и щавелевой кислоты оставить выпариваться, то выкристаллизовывается соль состава



Извѣстна также и подобная калийная соль, которая слѣдовательно до нѣкоторой степени аналогична такъ-называемой кислой калийной соли уксусной кислоты (см. стр. 253).

Щавелевокислый аммоній служитъ реактивомъ для открытія солей извести, съ которыми онъ даетъ бѣлый нерастворимый въ водѣ осадокъ *щавелевокислаго кальція* $C^2CaO^4 + H^2O$. Осадокъ этотъ нерастворимъ также въ уксусной кислотѣ и въ амміачныхъ соляхъ, но легко растворимъ въ соляной и азотной кислотахъ; нѣсколько онъ растворяется также и въ горячихъ растворахъ солей магнезіи.

Въ растеніяхъ встрѣчается щавелевокислый кальцій въ видѣ кристалловъ, содержащихъ три частицы кристаллизаціонной воды.

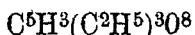
Щавелевая кислота образуетъ также и два рода эвировъ. Получаются они по одному изъ общихъ способовъ образованія эвировъ (полученіе метиловаго и алиловаго эвира см. стр. 105 и 110).

Средній метиловый эвиръ $C^2(CH^3)^2O^4$ представляетъ кристаллическое вещество, плавящееся при 50^0 и перегоняющееся при 162^0 .

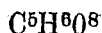
Средній этиловый эвиръ $C^2(C^2H^5)^2O^4$ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 186^0 . Въ водѣ мало растворимъ; при кипяченіи же съ нею, разлагается на спиртъ и щавелевую кислоту.

Выше (стр. 319) уже замѣчено о тѣхъ интересныхъ реакціяхъ, которыя имѣютъ мѣсто при дѣйствии цинкъ-этила и цинкъ-метила на щавелевокислый этиль. Не менѣе интересна и реакція амальгамы натрія на щавелевый эвиръ. Если амальгаму натрія (содержащую около 3% Na) облить равнымъ объемомъ щавелеваго эвира и за тѣмъ взбалтывать время отъ времени, ставя сосудъ въ холодную воду для охлажденія, чтобы температура не превышала-бы 40^0 , то все мало-по-малу превращается въ сѣрую массу. При обработкѣ ея эвиромъ, извлекается эвиръ особенной кислоты, названной *дезоксалевой кислотой* ¹⁾.

¹⁾ *Дезоксалевая кислота*, по всей вѣроятности, принадлежитъ къ числу пятиатомныхъ трехосновныхъ кислотъ. Она представляетъ кристаллическое вещество, расплывающееся на воздухъ и растворимое



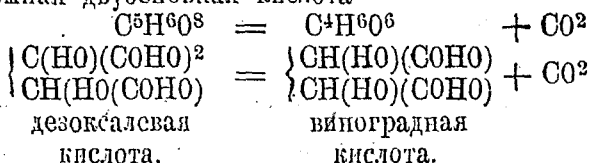
эопръ дезоксо-
левой кислоты.



дезоксолевая
кислота.

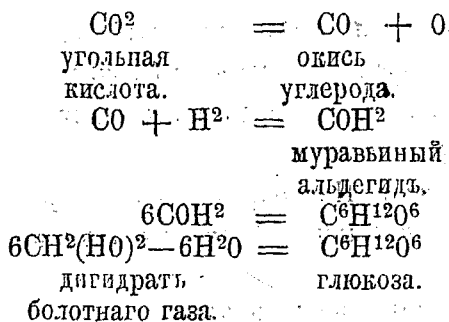
Въ остаткѣ же, вмѣстѣ съ щавелевокислымъ натріемъ и другой натріевою солюю, находится сахаристое вещество ¹⁾, о которомъ уже упомянуто выше (см. стр. 149).

въ водѣ и въ спиртѣ. Она образуетъ цѣлый рядъ солей $C^6H^3M^3O^8$. Весьма интересно распаденіе ея при нагреваніи; при этомъ именно, съ выдѣленіемъ угольной кислоты, получается виноградная кислота—четырёхатомная двуосновная кислота



¹⁾ Реакція образованія дезоксолевой кислоты, а равно и сахаристаго вещества изъ щавелевой кислоты, показанная Лёвигомъ, имѣетъ весьма большое значеніе и представляетъ реакцію до нѣкоторой степени аналогичную тѣмъ реакціямъ, которыя, по всей вѣроятности, происходятъ въ растеніяхъ. Въ дѣйствительности, листья сахарной свекловичи напр. содержатъ въ себѣ довольно значительное количество щавелевой кислоты, тогда какъ листовые черенки (гдѣ встрѣчается глюкозы гораздо болѣе чѣмъ въ листьяхъ и корняхъ) и корни (содержащіе кристаллическій сахаръ, почти вовсе не находящійся въ листьяхъ и лишь въ незначительномъ количествѣ въ листовыхъ черешкахъ) содержатъ весьма мало щавелевой кислоты.

Говоря при этомъ, что быть можетъ и въ растеніяхъ сахаръ образуется изъ щавелевой кислоты, мы вовсе не исключаемъ возможности и иной реакціи образованія сахаристыхъ веществъ. Такъ, по Байеру, не вѣроятно, что сахаръ можетъ образоваться согласно синтетической реакціи, показанной Бутлеровымъ (см. стр. 149), изъ угольной кислоты чрезъ посредство муравьиного альдегида (чрезъ конденсацію послѣдняго).



Замѣтимъ встать, что Байеръ даетъ для глюкозы между прочимъ слѣдующую формулу $COH.(C[OH]H)^4CH_2(OH)$; эта формула, какъ мнѣ кажется, вполне выражаетъ всѣ различныя отношенія глюкозы.