

Е. И. Орловъ.

ФОРМАЛДЕГИДЪ,
ЕГО ДОБЫВАНІЕ,
СВОЙСТВА
И
ПРИМѢНЕНІЕ.



НОСТРОМА.
Губернская Типографія.
1908 г.

Издаваемая мною монографія о формалдегидѣ распадается на двѣ неравныя части. Въ первой, бѣльней по размѣрамъ,—мною собраны всѣ литературныя данныя о добываніи формалдегида, его свойствахъ, примѣненіи и способахъ анализа, насколько литература разсматриваемыхъ вопросовъ мнѣ была доступна, словомъ въ эту часть вошло все *не мое*; вторая часть, меньшая, обнимаетъ мои собственныя работы надъ полученіемъ формалдегида и формалиновыхъ растворовъ, а также нѣсколько работъ по приготовленію новыхъ продуктовъ конденсаціи формалдегида съ разными тѣлами; большая часть моихъ работъ уже появилась на страницахъ журнала Рус. Ф.-Х. О-ва за послѣдніе годы.

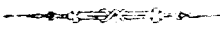
40 лѣтъ прошло со времени открытія формалдегида Гофманомъ. Въ органической химіи едва ли найдется другое какое-либо вещество, которому посчастливилось бы играть столь выдающуюся роль въ синтетической химіи, а также найти столь обширное примѣненіе въ технику и медицину! Уже не станемъ говорить о томъ значеніи, какое приписывается формалдегиду, на основаніи нѣкоторыхъ изслѣдованій, въ жизни растений.

Область примѣненія формалдегида съ каждымъ годомъ расширяется, потребленіе его возрастаетъ, поэтому вопросъ о техническомъ добываніи этого продукта у насъ въ Россіи стоитъ на очереди. Последнее обстоятельство и было отправнымъ пунктомъ моего изслѣдованія надъ превращеніемъ метиловаго спирта въ формалдегидъ и полученіемъ формалина. Прилагаемый къ книгѣ проектъ устройства аппаратовъ для формалдегиднаго производства и описаніе постановки

самого производства появляется въ литературѣ въ первый разъ: это результатъ моего двухлѣтняго изученія вопроса.

Когда моя монографія въ рукописи была уже окончена, и я приступилъ къ ея просмотру и дополненіямъ, появилась въ продажѣ брошюра М. Кузнецова: „Формалдегидъ, его добываніе, свойства и примѣненія“, трактующая о предметѣ кратко, не болѣе содержанія нѣмецкихъ брошюръ: Goldschmidt и Valino—Seitter.

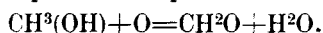
Извиняясь предъ читателемъ за возможные пропуски по примѣненіе формалдегида, я льщу себя надеждой, что моя книга встрѣтитъ сочувствіе со стороны лицъ, заинтересованныхъ добываніемъ и примѣненіемъ этого вещества.



ЧАСТЬ 1-я.

Добываніе формалдегида.

§ 1. Формалдегидъ былъ открытъ Гофманомъ въ 1867 г. ¹⁾ Во всѣхъ руководствахъ органической химіи излагается опытъ, состоящій въ приведеніи раскаленной предварительно платиновой спирали въ соприкосновеніе съ парами метиловаго спирта, налитаго въ рюмку. Платина продолжаетъ раскаливаться, пока спиртъ остается въ рюмкѣ и доставляетъ пары. Явленіе раскаливанія зависитъ отъ превращенія паровъ $\text{CH}_3(\text{OH})$ въ CH_2O въ присутствіи кислорода воздуха. Самый процессъ превращенія принято изображать такъ:



Гофману при его опытахъ удалось изолировать лишь малое количество формалдегида. Самое добываніе по его способу сводится къ пропусканію паровъ метиловаго спирта въ смѣси съ воздухомъ чрезъ трубку изъ платины, нагрѣтую до темнокраснаго каленія. Арманъ Готье указалъ на другую постановку опыта, который состоитъ въ пропусканіи паровъ метиловаго спирта чрезъ нагрѣтую въ ваннѣ изъ расплавленной свѣры горизонтальную трубку.

Толленсъ, Левъ и Каблуковъ старались измѣнить процессъ Гофмана и приспособить его къ полученію большихъ количествъ формалдегида ²⁾. Цѣлесообразнѣе всего добываніе производить такъ: пропускаютъ воздухъ чрезъ нагрѣтый до 45—50° метиловый спиртъ; полученную смѣсь паровъ метиловаго спирта просасываютъ чрезъ мѣдную сѣтку длиною 6 сант., находящуюся въ умѣренно нагрѣтой цилиндрической трубкѣ. Продуктъ реакціи улавливается въ колбу, которая нагрѣвается на водяной банѣ и соединена съ другой колбой, охлаждаемой смѣгомъ. Послѣ того какъ $\frac{1}{3}$ сырого продукта испарится, полученный продуктъ сгущаютъ при возможно низкой температурѣ. Толленсъ полученные ими выходы ставятъ въ зависимость отъ температуры водяной бани, въ которой помѣщена была колба со спиртомъ,

¹⁾ Ann. 145, 357. Ber. 11, 1686.

²⁾ Ber. 15, 1629; 16, 917; 19, 2133; J. pr. Ch. 33, 323; Ж. Р. Ф. Х. О. 1882, 194.

т. е. иными словами отъ отношенія реагирующаго количества метиловаго спирта и воздуха. Добытые имъ результаты таковы:

t ^o водяной бани	Выходы HCOH
22—32 ^o	17,95 ^o 0
38—44 ^o	28,9
45—50 ^o	31,15

Мѣдь по наблюденію Толленса требуетъ для начала реакціи гораздо бѣльшаго нагрѣванія, нежели платина; но относительно температуры, при которой протекаетъ процессъ окисленія и о скорости прохожденія воздуха по реакціонной трубкѣ, онъ ничего не сообщаетъ.

Для демонстраціи на лекціяхъ образованія формалдегида изъ метиловаго спирта, Толленсъ устроилъ лампу; его способъ есть видоизмѣненіе способа Гофмана, по которому воздухъ прогонялся чрезъ сосудъ съ метиловымъ спиртомъ и полученная такимъ образомъ смѣсь сжигалась безъ пламени при соприкосновеніи съ ранѣ нагрѣтой платиною спиралью.

Левъ, замѣнивъ платину мѣдью, получилъ въ значительной степени лучшіе выходы.

Для полученія формалдегида было предложено много лампъ.

Трилла пропускаетъ метиловый спиртъ въ видѣ пара чрезъ тонкія отверстія въ широкую мѣдную трубку, въ которой помѣщается контактное вещество. Трубка нагрѣвается. Кислородъ воздуха, просасываемаго чрезъ трубку вмѣстѣ съ парами спирта, производитъ окисленіе. (D. R. P. 55176, 81023).

Броше приготовилъ подобные аппараты (Compt. rend. 119, 122). Когда опытная часть моихъ работъ по изслѣдованію превращенія метиловаго спирта въ формалдегидъ была окончена (см. 2-ю часть моей книги) и я представилъ 2 доклада о результатахъ своихъ опытовъ Русскому Химич. Обществу при Петербургскомъ университетѣ, въ продажѣ появилась брошюра М. И. Кузнецова: „*Формалдегидъ, его добычаніе, свойства и примѣненіе*“.

Хотя брошюра эта ничего новаго мнѣ не дала въ изучаемой мною вопросѣ, однако нельзя обойти молчаніемъ, что авторъ ея, находя имѣющіяся въ литературѣ количественныя данныя по добычанію CH_2O недостаточными, предпринялъ рядъ опытовъ, изъ которыхъ нѣкоторые довольно удачны по выходамъ; такъ напр. послѣдній изъ опытовъ, приведенный на 4 стр. брошюры. Только при его способахъ

работы, когда через трубку діам. 1 сант. проходило 20—30 куб. сант. воздуха въ 1 мин. (нагрѣтый слой мѣднаго контакта=7 сант.), пришлось бы пропускать слишкомъ долго воздухъ, чтобы получить значительное количество CH_2O .

Чтобы добыть формалдегидъ совершенно свободный отъ окиси углерода, рекомендуется пропускать горячій воздухъ надъ триоксиметиленомъ (D. R. P. 88394).

Формалдегидъ происходитъ при одночасовомъ нагрѣваніи уксуснохлоръ-метиловаго эфира $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ съ водою до 100° (Michael) ¹⁾.

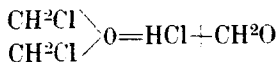
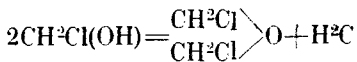
По Шютценбергеру, при нагрѣваніи этилена и кислорода до 400° . Это можно объяснить распадомъ этилена на два метилена (Nef.) ²⁾.

При неполномъ сжиганіи азотноэтиловаго эфира. (Fratesi.) ³⁾ Муравьинокальціевая соль при прокаливаніи даетъ метиловый спиртъ и формалдегидъ ⁴⁾.

Если дѣйствовать электрическимъ токомъ на смѣсь болотнаго газа и кислорода, то получимъ, рядомъ съ муравьиной кислотою, нѣкоторое количество формалдегида; то же самое происходитъ при дѣйствіи озона на свѣтильный газъ (Maquenne) ⁵⁾.

Воль ⁶⁾ получилъ формалдегидъ, обливая 1 объемъ метилала при охлажденіи 2 объемами концентрированной сѣрной кислоты и къ смѣси медленно приливая 2 об. воды.

Если пропускать влажный хлоръ въ разсѣянномъ дневномъ свѣтѣ черезъ 99,5% метиловый спиртъ, то изъ послѣдняго образуется формалдегидъ; въ качествѣ промежуточнаго продукта при этомъ получается симметрической дихлоръ-метиловый эфиръ:



Если метиловый спиртъ содержитъ много воды, то реакція сопровождается взрывомъ (Brochet) ⁷⁾.

¹⁾ Michael. Ann. 1, 419.

²⁾ Lieb. Ann. 298, 274.

³⁾ Gazz. chim. 14, 221—226.

⁴⁾ Ann. 167, 293.

⁵⁾ Buli. Soc. chim. Paris, 37, 298.

⁶⁾ Ber. 19, 1841.

⁷⁾ Compt. rend. 121, 133.

При электролизѣ гликоловой и глицериновой кислоты (v. Miller) ¹⁾ образуется CH_2O .

Въ незначительномъ количествѣ наблюдалось образование формальдегида при возстановленіи углекислоты водородистымъ палладіемъ. Если имѣть въ виду то обстоятельство, что ассимиляція углекислоты растеніями составляетъ главное условіе существованія зеленого растительнаго организма, то эта реакція представляетъ очень большой интересъ въ биологическомъ смыслѣ. (Jahn ²⁾; Bach ³⁾).

Слѣдуетъ упомянуть также объ особыхъ способахъ приготовленія формальдегида.

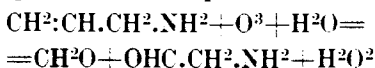
Способъ Глокка (D. R. P. 21523; 109014) основанъ на окисленіи метана кислородомъ воздуха. Подробное описаніе см. дальше § 3.

Способъ Ипатьева ⁴⁾: послѣдній, при пропусканіи метиловаго спирта чрезъ нагрѣтую докрасна желѣзную трубку получилъ значительное количество формальдегида (до 25% отъ вѣса взятаго спирта), одновременно съ CH_2O выдѣляются горючіе газы, трубка же изнутри покрывается налетомъ угля.

Способъ Клара основанъ на превращеніи метиловаго спирта въ CH_2O (D. R. P. 21278; 108274). Подробное описаніе его см. дальше въ § 3.

Періодъ-ацетонъ и растворъ ѣдкаго натра даютъ формальдегидъ (Peratoner и Leonhardi ⁵⁾).

Если пропускать озонъ въ водный растворъ хлористоводороднаго аллиламина, то, по прошествіи нѣкотораго времени, растворъ начинаетъ сильно возстановлять фелинговъ растворъ: признакъ, что произошло алдегидное расщепленіе; одновременно обнаруживается и перекись водорода. Реакція протекаетъ такъ:



(C. Harries и P. Reichard) ⁶⁾).

Ассиметрич. дифенилэтиленъ при храненіи выдѣляетъ вслѣдствіе самоокисленія бѣлый осадокъ тріоксиметилена на стѣнкахъ сосуда, а

¹⁾ Ber. 27, 467.

²⁾ Ber. 1889, 989.

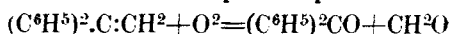
³⁾ Compt. rend. 116, 1389.

⁴⁾ Ж. Р. Х. О. 1902, 192; Ber. 34, 598.

⁵⁾ Gazz. chim. it. 18, 2, 298.

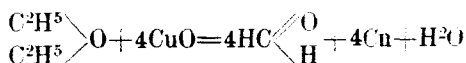
⁶⁾ Ber. 37 (1904), 613.

также чувствуется ясно запах формальдегида при храненіи такихъ препаратовъ и особенно во время перегонки ихъ:



Раньше Гриньяръ сдѣлалъ подобное наблюденіе надъ α -метилъ-стироломъ $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > C:CH^2$, а также Тиффено наблюдалъ такое же свойство у цѣлага ряда α -алкилированныхъ и арилированныхъ стироловъ. Реакція напоминаетъ изящное расщепленіе двойныхъ связей, произведенное при помощи озона Гаррие (Harries) ¹⁾.

Аткинсонъ и Дюрандъ, ²⁾ при испытаніи врачебныхъ эфирсодержащихъ рецептовъ на метиловый спиртъ, всегда получала сильную формальдегидную реакцію, при чемъ формальдегидъ распознавался какъ по запаху, такъ и при помощи морфинсѣрной кислоты. Такъ какъ нельзя было допустить, чтобы всѣ рецепты были фальсифицированы метиловымъ спиртомъ, то изслѣдованію были подвергнуты образцы чистаго эфира: при окисленіи раскаленной окисью мѣди получался формальдегидъ. Дальнѣйшія многочисленныя изслѣдованія эфира, который былъ доставленъ лучшими зарекомендованными заводами, — дали одинаковые результаты. Реакція можетъ быть выражена слѣдующимъ равенствомъ:



О платиновой черни, какъ реактивъ при окисленіи по этому равенству, извѣстно было уже давно (Watts. „Dictionary of Chemistry“). Но такъ какъ раскаленной мѣдной сѣткою, свернутой въ цилиндръ, обычно пользуются для качественного доказательства метиловаго спирта, то изслѣдователи обратили вниманіе на вышеприведенную реакцію. Трилла въ своей книгѣ: „Oxydation des alcools par l'action de contact“, также касается этого вопроса (см. 198 стр.): въ качествѣ контактнаго вещества онъ пользовался небольшою платиною спиралью, накаливаемою во время опыта вслѣдствіе реакціи окисленія; окислителемъ служилъ кислородъ воздуха. Въ числѣ другихъ продуктовъ окисленія, имъ былъ найденъ и формальдегидъ. Опыты съ ацетономъ и уксуснымъ альдегидомъ, произведенные аналогично предъидущему, дали въ числѣ другихъ продуктовъ окисленія также формальдегидъ. То же самое — глицеринъ и этиленъ-гликоль.

¹⁾ Ber. 37 (1904), 1449.

²⁾ Transact. Amer. Chem. Soc. ²⁹re, 1905; Zeit. ang. ch. 1907, 79.

§ 2. Опыты Трилла надъ окисленіемъ метиловаго спирта въ формалдегидъ ¹⁾.

На этихъ опытахъ я останавливаюсь болѣе подробно, чѣмъ на другихъ, такъ какъ болѣе полного описанія относительно ихъ постановки въ литературѣ не имѣется, хотя съ выводами Трилла я не могу согласиться во многомъ; кромѣ того, изучаемая имъ реакція разработана лишь съ качественной стороны, а не съ количественной.

Опытъ насъ учить, пишетъ Трилла, что если мы будемъ пропускать пары метиловаго спирта въ смѣси съ воздухомъ чрезъ нагрѣтую платиновую спираль или нагрѣтый мѣдный сѣтчатый цилиндръ и если мы соберемъ конденсируемые жидкіе продукты, то ихъ химическій составъ крайне измѣнчивъ.

Качественный анализъ жидкости указываетъ, что она состоитъ изъ смѣси воды, метиловаго спирта, метилала, муравьиного алдегида и небольшого количества кислыхъ продуктовъ. Количественный анализъ показываетъ, что пропорція метилала можетъ варьировать отъ 0 до 50 проц. по вѣсу формалдегида; пропорція послѣдняго можетъ быть сведена къ нулю.

Поэтому крайне интересно отдать отчетъ себѣ въ причинахъ, влияющихъ на эти колебанія, ибо полученные результаты могли бы быть приложены къ изученію окисленія другихъ спиртовъ.

Не менѣе интересно изслѣдовать, способны ли пары метиловаго спирта, въ отсутствіи воздуха, превращаться въ формалдегидъ подъ влияшемъ контакта—платиновой спирали?

Третій пунктъ, который также важно изучить,—это дѣйствіе влажности на окисленіе, т. е. на раскаливаемость платиновой спирали. Въ самомъ дѣлѣ, Толленсъ и Левъ въ своемъ размысленіи о лучшемъ расположеніи аппарата для окисленія паровъ метиловаго спирта усиленно настаиваютъ на неблагоприятномъ влияніи на процессъ содержащейся въ спиртѣ воды.

Въ четвертыхъ, полезно познакомиться съ условіями, при которыхъ можетъ произойти раскаливаніе платиновой проволоки.

Наконецъ для расширенія круга заключеній, предстоитъ отдать отчетъ себѣ, могутъ ли окислительныя явленія, констатируемыя въ нашихъ опытахъ, быть воспроизведены другими тѣлами, играющими роль контактныхъ веществъ при высокой или низкой температурѣ.

¹⁾ Trillat.—Oxydation des alcools par l'action de contact.

Слѣдовательно, вопросы, которые предстоитъ разрѣшить, могутъ быть резюмированы такъ:

1. Изученіе продуктовъ, образующихся во время окисленія, при измѣненіи температуры и степени раскаливаемости.

2. Дѣйствіе воздуха.

3. Изученіе вліянія воды на окисленіе, въ присутствіи контактнаго тѣла, и на опредѣленіе раскаливаемости.

4. Дѣйствіе различныхъ контактныхъ веществъ на пары метилового спирта.

Изученіе продуктовъ, образующихся во время окисленія.

„Мы уже неоднократно въ нашихъ прежнихъ трудахъ упоминали, что производство формальдегида сопровождается другими продуктами, каковы: метилаль, муравьиная кислота и т. д.

Если мы возьмемъ продажный формальдегидъ въ растворахъ, иначе называемый: формоль, формалпнь, и полвергнемъ его изслѣдованію, то убѣдимся, что онъ содержитъ большія или меньшія количества метилала и на лакмусовую бумажку производить слегка кислую реакцію.

Опытъ.—Мы пожелали отдать себѣ отчетъ въ условіяхъ, при которыхъ эти компоненты образуются и какія температуры приблизительно благоприятны ихъ образованію.

Для этого мы пропускали надъ платиновой спиралью, болѣе или менѣе нагрѣтой,—смѣсь паровъ спирта и воздуха и подвергли анализу продукты реакціи.

Мы оперировали при 100° — 200° , при темнокрасномъ (около 400°), вишневокрасномъ (около 600°) и свѣтлокрасномъ (около 900°) каленія.

Для первыхъ двухъ опытовъ мы пропускали пары метилового спирта въ смѣси съ воздухомъ чрезъ U-образную трубку, помѣщаемую въ азбестовый шкафъ, нагрѣваемый непосредственно пламенемъ. Продукты были потомъ конденсированы въ стеклянкахъ, охлаждаемыхъ льдомъ (см. черт. 1).

Спиртъ былъ помѣщенъ въ пріемникъ вмѣстим. 100 куб. с. и снабженъ спереди аппаратомъ для поглощенія углекислоты.

Стеклянки—конденсаторы состояли:

1) Изъ 4 штукъ стеклянокъ, охлаждаемыхъ смѣсью льда и поваренной соли; 2) стеклянки съ водою; 3) стеклянки, содержащей титро-

ванный раствор ѣдкаго натра; 4) стеклянки, содержащей раствор ѣдкаго натра для избѣжанія поглощенія углекислоты изъ воздуха со стороны водяного насоса.

Въ тѣхъ опытахъ, которые были произведены надъ раскаленной платиною, U—образную трубку замѣняли прямой трубкой, содержащей платиновую спираль, раскаливаемую между двумя цилиндрами, приготовленными изъ мѣдной сѣтки, и охлаждаемую при посредствѣ холодильника. Для стеклянокъ—приемниковъ расположеніе оставалось то же самое (черт. 2).

Спиртъ помѣщался въ колбу, производилось просасываніе воздуха, и одновременно платиновая спираль электрическимъ токомъ доводилась до различныхъ температуръ раскаливанія.

Качественное и количественное изслѣдованіе было произведено по методамъ, которые мы укажемъ позже, когда перейдемъ къ количественному опредѣленію муравьиного альдегида и метилала.

Заключеніе: Каждый опытъ нами производился надъ 50 куб. с. метилового спирта и далъ слѣдующіе результаты:

1. Окисленіе метилового спирта имѣетъ мѣсто уже при температурахъ ниже 200°. При этой температурѣ, почти не образуется кислыхъ продуктовъ. Присутствіе метилала возможно было уже доказать.

2. При температурѣ темнокраснаго каленія, образованіе формальдегида возрастаетъ, а также и количество образующагося метилала.

3. При температурѣ вишневокраснаго каленія, образованіе формальдегида уменьшается, между тѣмъ какъ количество метилала увеличивается, а равно и кислотность.

4. При свѣтлокрасномъ каленіи, количество альдегида уменьшается количество же образующейся углекислоты возрастаетъ.

Вліяніе воздуха.

Это изученіе входитъ въ область предъидущаго. На самомъ дѣлѣ, если удвоить или утроить количество кислорода (такъ какъ аппаратъ урегулированъ для извѣстнаго расхода воздуха), то повышеніе температуры наблюдается непосредственно по степени раскаливанія платиновой проволоки, и накаливаніе можно довести до свѣтлаго каленія. Собранные продукты соотвѣтствуютъ тѣмъ случаямъ, которые мы раньше наблюдали. Но можно задаться вопросомъ, произойдетъ ли образованіе альдегида въ отсутствіи кислорода.

Этотъ вопросъ представляетъ большой интересъ, ибо съ нимъ связано изученіе тѣхъ условій, при которыхъ могутъ образоваться вообще алдегиды.

Для рѣшенія его, мы предприняли слѣдующій методъ работы:

Опытъ. Въ колбу вмѣстимъ 100 куб. с. мы помѣстили химически чистый метиловый спиртъ. Колба была соединена съ аппаратомъ для изученія окисленія, описаніе котораго нами дано раньше. Только для избѣжанія доступа воздуха, нижняя часть трубки была соединена при помощи узкой трубки съ рядомъ охлаждаемыхъ приемниковъ—конденсаторовъ, содержащихъ воду, въ которую были опущены соединительныя трубки. Для приведенія аппарата въ дѣйствіе, доводятъ колбу до температуры 30° при помощи водяной бани, въ которой она была помѣщена, потомъ пускаютъ въ ходъ водяной насосъ. Пары метиловаго спирта не замедляютъ вытѣснить весь воздухъ, содержащійся въ системѣ. По прошествіи 10 мин. (приблизительно), пускаютъ въ платиновую спираль электрическій токъ, при чемъ послѣдняя доводится до раскаливація.

Пары конденсируются въ охлаждаемыхъ льдомъ приемникахъ, и послѣ операціи продуктъ анализируется на содержаніе въ немъ формалдегида и метилала.

Такимъ образомъ въ два опыта было испарено по 50 гр. метиловаго спирта.

Содержаніе приемниковъ—конденсаторовъ было проанализировано; оказалось CH_2O : 4, 7 гр.

Заключеніе. Метиловый спиртъ, въ соприкосновеніи съ раскаленной до красна платиною спиралью, можетъ быть отчасти преобразованъ въ формалдегидъ, въ отсутствіе кислорода.

Вліяніе воды: аппаратъ для опредѣленія раскаливаемости контакта.

„Для того, чтобы судить о вліяніи воды на дѣйствіе контакта платиновой спирали представимъ себѣ слѣдующее расположеніе аппарата (чер. 3):

Опытъ. Аппаратъ состоитъ изъ ящика, сдѣланнаго изъ азбеста BB^1 , шир. 15 сант., высот. 20 сант. и внутр. діам. 6 сант. Внутри этого ящика находится въ DD^1 U—образная трубка, вершина которой выходитъ въ крышку С ящика и боковыя трубки: одна соединена съ насосомъ, а другая съ приемникомъ А при помощи трубки F.

Внутри этой U—образной трубки находится платиновая спираль *mn*, приготовленная изъ платиновой проволоки длиною 50 сант. и діам. $\frac{1}{10}$ милим.

Для избѣжанія всякой возможности взрыва, мы расположили въ EE¹ два цилиндра изъ мѣдной сѣтки, входящихъ плотно въ каждую изъ вѣтвей трубки.

Температура внутри азбестоваго ящика, а слѣдоват. температура, до которой нагрѣвается платиновая спираль, прежде чѣмъ она не придетъ въ раскаленное состояніе. указывается термометромъ Т.

Для того, чтобы слѣдить за появленіемъ раскаливанія, имѣется расположенное противъ платиновой спирали круглое окошко К, которое позволяетъ судить о томъ моментѣ, когда наступило раскаливаніе.

На тотъ случай, чтобы впускъ воздуха въ аппаратъ чрезъ это отверстіе не затормозилъ ходъ операціи, принимаютъ мѣры о закрытіи этого отверстія листикомъ слюды, который прикрѣпляютъ при помощи замазки.

Спиртъ, пары котораго увлекаются струей просасываемаго воздуха, помѣщается въ колбу А удлиненной формы, вмѣст. 50 куб. с. въ колбу эту опущена приводящая воздухъ трубка.

Пары конденсируются при помощи холодильника и собираются въ пріемникахъ—конденсаторахъ, расположенныхъ въ L. Въ М и N находятся 2 пріемника, предназначенные для задерживанія влажности и углекислоты.

Для того, чтобы пустить аппаратъ въ ходъ, просасываютъ воздухъ при помощи насоса и нагрѣваютъ азбестовый ящикъ съ помощью газовой горѣлки.

По прошествіи нѣкотораго времени, около $\frac{1}{2}$ часа, температура термометра останавливается и не измѣняется уже безъ перемѣны источника теплоты.

Въ этотъ моментъ наблюдаютъ чрезъ круглое отверстіе ящика, происходитъ ли раскаливаніе.

Часто оно сопровождается небольшимъ взрывомъ, который ограничивается внутреннимъ пространствомъ, гдѣ помѣщена платиновая спираль, благодаря расположенію прибора, и можетъ быть значительно уменьшено, если мы позаботимся о сближеніи 2 мѣдныхъ томповъ.

Повышаютъ температуру до тѣхъ норъ, пока не будетъ замѣтно

раскалываніе платины; въ этотъ моментъ прекращаютъ опытъ, и начинаютъ операцію снова съ новой смѣсью воды и спирта.

Такимъ образомъ послѣдовательно оперируютъ на чистомъ метиловомъ спиртѣ и спиртѣ съ содержаніемъ воды отъ 5 до 90 проц.

Добавимъ, что спиртъ или смѣсь были легко нагрѣты до средней температуры 40° и водяной насосъ расходовалъ въ 1 мин. 1,7 л. воды, это приблизительно около 3 л. воздуха въ 1 минуту.

Первое заключеніе, которое можно сдѣлать,—то, что, при работѣ съ безводнымъ метиловымъ спиртомъ при температурахъ ниже 400°, нельзя достигъ раскалыванія платиновой спирали. Во всякомъ случаѣ, уже окисленіе паровъ спирта происходило раньше этой температуры.

Напротивъ, какъ только метиловый спиртъ былъ разбавленъ водою, раскаливаемость спирали наблюдается, поскольку количество воды приближается къ извѣстной границѣ, указываемой кривой.

Заключеніе. Вопреки мнѣнія достаточно большого числа химиковъ наши опыты очень наглядно демонстрируютъ, что присутствіе воды въ спиртѣ не препятствуетъ проявленію дѣйствія контакта.

Теперь мы сдѣлаемъ обзоръ результатовъ, полученныхъ нами: насколько они касаются температуры, они не могутъ быть обобщены; они относятся лишь къ опытамъ, произведеннымъ въ опредѣленныхъ условіяхъ. Очевидно, что много факторовъ: діаметръ платиновой проволоки, быстрота воздушной струи, температура спиртовой смѣси—оказываютъ большое вліяніе на результаты.

Это объясняетъ аномаліи кривой.

Но изъ опыта, даже когда онъ проведенъ въ неполныхъ условіяхъ, нужно умѣть извлечь то, что онъ можетъ дать.

Мы имѣемъ право утверждать съ убѣжденіемъ, что присутствіе воды не служитъ препятствіемъ для дѣйствія контакта, и даже мы можемъ допустить, что оно благоприятствуетъ ему.

И съ точки зрѣнія растительной физиологін это утвержденіе имѣетъ значеніе: на самонъ дѣлѣ, химическія явленія, обязанныя контакту, протекаютъ въ присутствіи воды.

Мною приведенъ дословный переводъ изъ книги Трилла. Какъ можно судить по заключенію автора, онъ строго отнесся къ трудамъ химиковъ, изслѣдовавшихъ этотъ вопросъ раньше, и пришелъ къ противоположному ихъ взглядамъ выводу относительно вліянія воды.

Главная ошибка Трилла заключается въ томъ, что онъ принялъ получаемую пропускаемъ воздуха чрезъ нагрѣтый до 40° ц. безводный или водный спиртъ смѣсь паровъ спирта, воды, кислорода и азота за содержащую столько спирта въ парахъ, сколько его содержится въ первоначальномъ спиртѣ до пропусканія; такъ напр. по Трилла выходитъ, что если спиртъ содержитъ 80% $\text{CH}^3(\text{OH})$ и 20% H^2O , то и въ парахъ сохраняется такое же отношеніе между $\text{CH}^3(\text{OH})$ и водою. Многочисленные опыты, произведенные мною лично надъ смѣсями спирта и воды различнаго состава, при пропусканіи чрезъ нихъ струи воздуха около 2,5 л. въ 1 мин.,—убѣдили меня, что получающаяся при этомъ смѣсь изъ паровъ спирта, воды и воздуха никогда ни содержитъ спирта и воды въ такомъ количествѣ, сколько ихъ содержится въ первоначальной смѣси, а всегда увлекаемая воздухомъ смѣсь богаче спиртомъ, чѣмъ исходный матеріалъ. Даже первые продукты изъ 55% —наго спирта содержали больше 90% $\text{CH}^3(\text{OH})$, это при часовомъ веденіи опыта. Такъ напр. въ 41 оп. взятъ былъ 54% спиртъ въ количествѣ 529 гр.; струей воздуха, въ 1 мин. 2,58 л., въ продолженіе 75 мин. отогнано 156 гр. ($29,4\%$ всего количества). Отгонъ содержалъ $81,5\%$ —ный спиртъ. Опытъ 30: взятъ былъ $73,3\%$ спиртъ въ количествѣ 420 гр.; струей воздуха въ 2,466 л. въ 1 мин. при темпер. $45-45,5^{\circ}$ ц., въ продолженіи $1\frac{1}{2}$ ч., было отогнано 141 гр. спирта ($33,8\%$ отъ первоначальнаго количества) 100% —наго содержація. Опытъ 35: Спиртъ 68% —ный въ количествѣ 370 гр.; струей воздуха въ 2,52 л. въ 1 мин. въ продолженіи 75 мин. было отогнано 133 гр. ($35,9\%$ отъ первоначальнаго количества) съ содержаніемъ $93,83\%$ $\text{CH}^3(\text{OH})$. Изъ своего многочисленнаго опытнаго матеріала я могъ бы привести болѣе 30 примѣровъ, убѣдительно доказывающихъ, что содержаніе спирта и воды въ смѣси, отгоняемой струей воздуха, значительно варьируетъ въ зависимости отъ температуры въ парахъ дефлегматора и скорости струи воздуха. Можно изъ 50% —наго спиртоваго раствора отогнать смѣсь, содержащую 100 и $99,5\%$ CH^3OH . Слѣдовательно диаграмма кривой, построенная Трилла, совершенно не соотвѣтствуетъ его заключеніямъ. Что такое опыты Трилла и мои? Это не что иное, какъ перегонка спирта, но только производимая при болѣе низкой температурѣ благодаря струѣ воздуха. Тѣ же самые законы, которые управляютъ перегонкой въ обычныхъ условияхъ,—приложимы и здѣсь въ данномъ случаѣ (см. Sorel La Distillation, 139: выводы Дюкло). Заключенія же Трилла противорѣчатъ имъ.

Опрядѣленіе температуры раскаливанія, производимое Трилла, на самомъ дѣлѣ не соотвѣтствуетъ температурѣ раскаливанія платины во все время процесса окисленія, а температурѣ вспышки смѣси паровъ спирта и воздуха, подогрѣтыхъ до извѣстной температуры; и дѣйствительно, при извѣстномъ содержаніи въ газовой смѣси кислорода и паровъ $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$ можетъ произойти ихъ вспышка, въ результатѣ которой въ трубкѣ появляется пламя; послѣднее нѣкоторое время держится и накаливаетъ платиновую проволоку; но это не есть температура раскаливанія контакта вслѣдствіе процесса окисленія, а температура вспышки; если бы это раскаливаніе продолжалось во время всего опыта, дливнягося $\frac{1}{2}$ —1 ч., то здѣсь мы имѣли бы температуру раскаливанія. Ничего подобнаго въ опытахъ Трилла не было.

Вообще опыты его не опровергаютъ выводовъ, сдѣланныхъ раніе его другими изслѣдователями, и не соотвѣтствуютъ тому заключенію, которое онъ сдѣлалъ; это—качественные опыты, изъ коихъ какихъ либо количественныхъ выводовъ извлечь нельзя. Что же касается до его опыта съ 100%-нымъ метиловымъ спиртомъ и заключенія насчетъ накаливанія платиновой проволоки только при температурахъ выше 400°, въ данномъ случаѣ его опытъ былъ поставленъ неудовлетворительно, такъ какъ я при своихъ опытахъ съ платиновымъ контактомъ получилъ иные результаты.

Вліяніе пористыхъ тѣлъ. Аппаратъ для изученія.

„Платиновая чернь не всегда дѣйствуетъ одинаково: или продуктъ окисленія бываетъ ограниченъ полученіемъ алдегида, какъ это мы увидимъ дальше, или образуется соотвѣтственная кислота. Авторы, употребившіе платиновую чернь, не всегда приходили къ тождественнымъ продуктамъ окисленія. Это зависитъ отъ того, что условія, въ которыхъ они производили опыты, не были одинаковы; такъ какъ главные факторы, вліящіе на эти реакціи, по существу различнаго порядка.

Надо замѣтить, что не было наблюдаемо образованіе ацеталовъ (метиаловъ).

Мы повторили съ платиною чернью большое число опытовъ, произведенныхъ нами со спиралью, и констатировали, что существуетъ полная аналогія между полученными продуктами, но пропорція ихъ варьировада съ количествомъ пропушеннаго воздуха.

Чтобы дать себѣ отчетъ о ходѣ окисленія дѣйствіемъ контакта при низкой температурѣ, нужно было найти способъ дѣйствія, позво-

ляющій измѣнять условія опыта. Послѣ нѣкотораго числа пробъ мы остановились на слѣдующемъ приборѣ:

Помѣщаютъ 9 трубокъ U—образной формы $1\frac{1}{2}$ сант. діам. въ среднемъ, высотой 18 сант. въ водяную баню съ регуляторомъ. Онѣ располагаются серіями по 3 трубки, соединенныя между собою. Каждая изъ нихъ имѣетъ въ нижней части маленькую трубку для спуска, снабженную каучукомъ, запертую стеклянной палочкой; эта трубочка вставляется въ неподвижную корковую пробку, укрѣпленную на днѣ водяной бани такъ, что спускъ жидкости производится внѣ бани. Верхняя часть каждой изъ трубокъ закрывается каучуковой пробкой, чрезъ которую проходитъ колѣнчатая стеклянная трубка соединяющая ихъ между собою. Последняя трубка находится въ сообщеніи со стеклянными приемниками, охлаждаемыми снѣгомъ, и водянымъ насосомъ. Если пустить въ дѣйствіе водяной насосъ, то чрезъ серію изъ 9 трубокъ прососется струя воздуха, насыщенная парами изслѣдуемой жидкости.

Теперь переходимъ къ помѣщенію въ трубку веществъ, предназначенныхъ для контактнаго дѣйствія.

Мы для этого воспользовались кусками пемзы, пропитанной платиною чернью.

Платиновая чернь, употребляемая нами, была приготовлена слѣдующимъ образомъ.

Къ 50 гр. хлорной платины, растворенной въ 50—60 куб. с. воды, было прибавлено 70 куб. с. формалдегида, потомъ при охлажденіи введено было 50 гр. NaOH, раствореннаго предварительно въ 50 куб. с. воды.

Когда большая часть платины осядетъ, послѣ 12 часового стоянія, фильтруютъ съ помощью насоса и собираютъ желтоватый растворъ, который затѣмъ нагрѣвается до кипѣнія для осажденія металла; осадки соединяются и заботливо промываются съ декантваніемъ.

Черный осадокъ, хотя и влажный, уже начинаетъ абсорбировать кислородъ на фильтрѣ, осадокъ отпрессовываютъ въ фильтровальной бумагѣ и высушиваютъ надъ сѣрной кислотой.

Платиновая чернь, полученная такимъ образомъ, отличается наивысшей активностью. Куски пемзы, величиною съ вишневую косточку, предварительно промываютъ ѣдкимъ натромъ, кислотами и пропускаютъ сквозь сито. Послѣ ихъ высушиванія, оставляютъ ихъ въ вакуумѣ въ продолженіи 48 часовъ. Затѣмъ они помѣщаются въ платиновую чернь, въ которой и встряхиваются; чернь пристаетъ къ нимъ съ поверх-

ности. Рекомендуется употреблять большія количества платиновой черни, въ пропорціи 1% по вѣсу пемзы.

Заливъ спиртъ въ колбу, пропускаютъ струю воздуха и послѣ нѣсколькихъ часовъ анализируютъ содержимое приенниковъ.

Иногда случается, что небольшое количество жидкости скопляется на днѣ U—образныхъ трубокъ. Когда это имѣетъ мѣсто, то продуктъ собираютъ, выпустивъ жидкость чрезъ нижнія трубочки.

Кромѣ того, такое расположеніе позволяетъ констатировать вліяніе контакта, обсыпаннаго платиною чернью,—на пары спирта.

Всякій опытъ производится надъ 20 куб. с. изелѣдуемаго спирта.

Температуры, до которыхъ нагрѣваютъ аппаратъ, варьируютъ отъ 0 до 80°. Послѣ каждого опыта содержаніе стлянокъ анализируется извѣстными приемами.

Такимъ образомъ мы могли констатировать полную тождественность продуктовъ, получаемыхъ контактомъ съ платиновую чернью, при низкой сравнительно температурѣ,—съ продуктами, полученными раньше контактомъ съ раскаленною платиновою спиралью. Заключение изъ этихъ опытовъ такое, что платиновая спираль, а также платиновая чернь и контактные другія вещества, даютъ тѣ же продукты окисленія; пропорція ихъ измѣняется лишь съ избыткомъ кислорода или возрастаніемъ температуры“.

Техническіе способы добыванія.

§ 3. Для технического добыванія формдегидныхъ растворовъ въ литературѣ имѣются указанія на способъ Трилла (D. R. P. 55176). Онъ въ сущности состоитъ въ распыливаніи метилового спирта и пропусканіи его надъ раскаленными пористыми тѣлами въ присутствіи просасываемаго воздуха.

Добываніе распадается на двѣ части:

1. Распыливаніе.
2. Окисленіе.

Въ качествѣ сырого матеріала можно употреблять какъ обыкновенный (сырой), такъ и ректификованный метиловый спиртъ, абсолютный и водный (черт. 3).

Помѣщаютъ спиртъ въ мѣдный котелъ А, вмѣстимостью 100 литровъ, и нагрѣваютъ наромъ съ помощью двойного дна (а). Въ своей верхней части котелъ имѣетъ соединительную трубку В, которая согнута подъ врямымъ угломъ и сходитъ въ тонкій шпигъ или расшире-

ніе съ отверстіями С. Превращенный въ парь алкоголь улетучивается въ видѣ тумана. Конецъ трубки, чрезъ которую выдѣляются пари спирта, вставленъ на 1 сант. глуб. въ открытую съ одной стороны широкую мѣдную трубу D. Другой конецъ трубы D находится въ соединеніи съ приѣмникомъ, въ которомъ конденсируется формалдегидъ. Въ срединѣ этой трубки, которая имѣетъ 10 сант. въ діам. и длиною 1 ж. и расположена горизонтально, находится расширеніе E, которое наполнено отчасти пористыми веществами, какъ напр. древесный уголь, ретортный уголь, коксъ, кирпичная мелочь и т. д.

Горизонтальная трубка можетъ нагрѣваться непосредственно до тѣхъ поръ, пока пористая масса не раскалится до свѣтло—или темно-краснаго каленія, смотря по роду употребляемаго вонтавтнаго вещества, потомъ приѣмникъ сообщается съ водянымъ насосомъ, который и пускается въ ходъ.

Работа состоятъ въ слѣдующемъ: доводятъ спиртъ до кипѣнія; пары спирта при выходѣ изъ отверстій трубки распиливаются и встрѣчаютъ пористую массу. Такъ какъ воздуха подается достаточное количество, то при этомъ происходитъ окисленіе спирта въ формалдегидъ; послѣдній всасывается въ приѣмники; всасывающій насосъ способствуетъ также входу воздуха въ открытую трубку при H.

Формалдегидъ можно этимъ способомъ получить или въ растворѣ, или въ соединеніи съ другими тѣлами. Въ первомъ случаѣ слѣдуетъ пропускать его въ воду или спиртъ, во второмъ—чрезъ вещество, которое съ нимъ образуетъ продукты присоединенія или конденсаціи (уплотненія).

Что касается выходовъ, въ литературѣ не имѣется никакихъ данныхъ относительно этого. Но судя по нѣкоторымъ опытамъ, поставленнымъ мною въ аналогичныя условія, выходы крайне незначительны, такъ что способъ, привилегированный Трилла, едва ли находитъ примѣненіе въ заводской практикѣ, кромѣ того, онъ небезопасенъ въ пожарномъ отношеніи, что находится въ зависимости отъ устройства аппарата.

Въ послѣднее время М. Кларъ (Лейпцигъ-Лвиденау) и Шульце (Марбургъ на Ланѣ) взяли привилегію на способъ полученія алдегидовъ, соотвѣт. формалдегида (D. R. P. 106495), который отличается тѣмъ, что для белѣе безопаснаго и раціональнѣшаго полученія требуемой для дѣла смѣси спирта и воздуха, регулируемыя количества мельчайше распределеннаго спирта (съ цѣлью полученія большихъ аверш-

ностей соприкосновения) вводятся въ аппаратъ противъ струи воздуха, которая въ свою очередь также регулируется и предварительно разбавляется азотомъ, остающимся отъ процесса, при чемъ воздухъ, или спиртъ, или ихъ смѣсь поддерживается во время смѣшиванія въ пагрѣтомъ состояніи. Этотъ способъ полученія смѣси долженъ имѣть извѣстныя преимущества.

Обыкновенно добываніе формалдегида происходило такимъ образомъ, что чрезъ большое количество поддерживаемаго на постоянномъ уровнѣ метиловаго спирта просасывался или нагнетался атмосферный воздухъ; полученная смѣсь воздуха и спирта приводилась въ соприкосновеніе съ раскаленной контактной массой. По Клару и Шульце этотъ способъ работы при промышленномъ веденіи дѣла заключаетъ очень значительный недостатокъ, а именно: для полученія смѣси спирта и воздуха, способной къ безопасному и безъ всякаго взрыва окисленію, а также содержащей опредѣленный избытокъ спирта, — воздухъ просасывается всегда чрезъ соразмѣрно большой избытокъ древеснаго спирта, вслѣдствіе чего этотъ способъ работы особенно опасенъ въ пожарномъ отношеніи. Далѣе, онъ обуславливаетъ большой избытокъ метиловаго спирта сравнительно съ поступающимъ воздухомъ, такъ что смѣсь спирта и воздуха содержитъ больше метиловаго спирта, чѣмъ это требуется для спокойнаго окисленія пропускаемъ надъ раскаленной контактной массой, вслѣдствіе чего увеличивается расходъ метиловаго алкоголя и весь ходъ работы становится мало рациональнымъ. Наконецъ, такъ какъ испаряемый метиловый спиртъ находится въ спокойномъ состояніи, то нѣтъ никакой возможности ни получить непрерывно воздушно-спиртовую смѣсь опредѣленнаго состава (такую смѣсь, которая обезпечивала бы на основаніи опыта лучшіе выходы), ни быть увѣрену, вслѣдствіе измѣняющагося уровня въ зависимости отъ испаренія метиловаго спирта, что смѣсь не содержитъ слишкомъ мало спирта сравнительно съ воздухомъ, а такая смѣсь отличается большей или меньшей взрывчатостью.

Для полученія смѣси воздуха и спирта всегда одинаковаго состава, — смѣси, особенно пригодной для образованія формалдегида, не надо воздухъ просасывать или нагнетать чрезъ большое количество спирта, для насыщенія его парами послѣдняго въ достаточной степени, но достаточно поступать слѣдующимъ образомъ: въ особомъ смѣсильномъ аппаратѣ, для достиженія большихъ поверхностей соприкосновенія, воздушной струи, прогрѣтой въ достаточной степени и предварительно

измѣряемой и разбавленной для уменьшенія сильнаго окисленія и полученія высшихъ формалдегидныхъ выходовъ выбывшимъ изъ процесса азотомъ, противоположаются находящіяся въ движеніи отмѣренные количества тщательно распределеннаго метиловаго спирта.

Не введенный еще до сего времени въ практику при добываніи формалдегида противоструйный принципъ и разбавленіе воздушно-спиртовой смѣси азотомъ приводятъ къ новому техническому эффекту, заключающемуся въ томъ, что при семъ способѣ не только получаютъ большія поверхности соприкосновенія между спиртомъ и воздухомъ, вслѣдствіе чего достигается достаточное снабженіе воздуха уже очень малыми въ единицу времени наличными количествами метиловаго спирта, но, благодаря примѣненію разбавленнаго азотомъ воздуха, окисленіе протекаетъ настолько умѣренно, что воздухъ можно употреблять насыщеннымъ сравнительно незначительнымъ избыткомъ метиловаго спирта, не опасаясь воспламененія. Затѣмъ благодаря примѣненію находящихся въ движеніи воздушныхъ и спиртовыхъ количествъ создается возможность ихъ регулированія, что ведетъ къ полученію воздушно-спиртовой смѣси равномернаго и опредѣленнаго состава.

Для осуществленія только что описаннаго способа служить представленный въ чертежѣ смѣсильный аппаратъ. (Черт. 4).

Смѣсильный цилиндръ металлическій или глиняный. Снизу вводится прогрѣтый воздухъ; газообразная смѣсь изъ паровъ метиловаго спирта и воздуха, при выходѣ изъ аппарата, должна показывать температуру 45—50°, послѣдняя оказалась самой пригодной для полученія правильнаго смѣсильнаго отношенія и для благоприятнаго теченія реакціи. Въмѣсто предварительно прогрѣтаго воздуха, такой температуры реакціонной смѣси можно добиться снабженіемъ цилиндра водянымъ кожухомъ или прогрѣваніемъ при помощи пара.

Метиловый спиртъ вводится въ цилиндръ непосредственно подъ крышку и течетъ чрезъ распределитель навстрѣчу струѣ подаваемого снизу воздуха. Въ находящейся въ нижней части башни насадкѣ, состоящей изъ кокса, происходитъ внутреннее смѣшеніе обоихъ веществъ.

Въ случаѣ избытка спирта, стекающаго на дно цилиндра, онъ снова подается въ резервуаръ насосомъ. Устраненіе большихъ количествъ жидкаго метиловаго спирта имѣетъ значеніе въ смыслѣ обезопасенія всего производства, такъ какъ при этомъ не можетъ произойти большого, угрожающаго опасностью пожара, военламененія спирта. Прилігіе метиловаго спирта изъ резервуара такъ устроено, что оно легко

можетъ быть прекращено. Полученная такимъ образомъ воздушно—спиртовая смѣсь извѣстнымъ способомъ пропускается чрезъ контактные массы, въ соприкосновеніи съ которыми наступаетъ реакція, образовавшійся алдегидъ конденсируется. Такъ какъ отъ вводимого въ аппаратъ воздуха отнимается весь кислородъ при прохожденіи смѣси въ окислительной трубѣ, то, какъ было упомянуто уже выше, выходящій изъ другого конца аппарата почти чистый азотъ можно съ выгодой примѣнять для разбавленія реакціонной смѣси“.

Я въ предыдущемъ привелъ въ дословномъ переводѣ содержаніе патента Клара. Оно не соотвѣтствуетъ громкому названію способа полученія алдегидовъ, соотвѣтственно формальдегида, какъ было обозначено Кларомъ, а есть не что иное, какъ способъ рациональнаго смѣшиванія воздуха съ парами спирта для полученія реакціонной смѣси. Самый же процессъ добыванія формальдегида и др. алдегидовъ—надо предполагать остается прежній; объ устройствѣ окислительнаго аппарата авторъ не обмолвился ни однимъ словомъ: какой формы онъ? въ родѣ ли аппарата Трилла? или иной? намъ остается совершенно неизвѣстнымъ. Въ основѣ устройства самаго смѣсильнаго аппарата положенъ протвоструйный принципъ; примѣненіе его уже давно взвѣстна въ тѣхъ производствахъ, въ которыхъ дѣло касалось или рациональнаго поглощенія газовъ изъ смѣсей поглотителями (напр. водою), или наилучшаго перемѣшиванія реагирующихъ жидкихъ и газообразныхъ веществъ (полочная башня Лунге). Смѣсильный аппаратъ Клара можно разсматривать въ съ другой стороны: это—обыкновенный ректификаціонный аппаратъ, въ которомъ ректификація производится при пониженной температурѣ благодаря струѣ воздуха. Какъ убѣдили меня произведенные мною лично опыты, при такомъ способѣ ректификаціи, можно добыть изъ чистаго воднаго спирта—спиртъ со столь высокой процентностью, какую въ обычныхъ ректификаціонныхъ аппаратахъ получить невозможно. Такъ напр. изъ 89—90 процентнаго спирта, можно отогнать 99,5—100% спиртъ, не прибѣгая къ высушивающимъ веществамъ, поглощающимъ влажность (см. мои опыты во 2-ой части книги).

Переходимъ теперь къ способу Глокка.

(D. R. P. № 109014). Формальдегидъ добывается окисленіемъ метана или содержащей его газовой смѣси посредствомъ кислорода воздуха при употребленіи мѣди, пемзы, азбеста или смѣси этихъ веществъ въ качествѣ контактной массы. Напримѣръ, металлы смѣшиваютъ съ равнымъ объемомъ воздуха и пропускаютъ чрезъ нагрѣтую до темно-

краевого каленія (около 600°) трубу, наполненную зернистой, восстановленной из окиси мѣдью. Продукты реакціи охлаждаются, промываются водою, смѣшиваются приблизительно съ равнымъ объемомъ воздуха, какъ и въ первый разъ, и пропускаются чрезъ вторую трубу съ контактной массой, нагрѣтую до темновраснаго каленія; охлажденные продукты промываются и т. д., операція пропускания чрезъ накалившееся контактное вещество повторяется до тѣхъ поръ, пока не окислится весь метанъ. Благодаря тому, что воздухъ примѣшивается не сразу, а небольшими порціями, температура реакціи умѣряется. Въ первой трубѣ теплоты, выдѣляющейся при горѣніи метана, достаточно для поддержанія контактной массы въ раскаленномъ состояніи безъ притока тепла извнѣ; чрезъ слѣдующія трубы, благодаря вымыванію продуктовъ окисленія и дальнѣйшимъ прибавкамъ воздуха, газъ проходитъ настолько разбавленнымъ, что необходимо нагрѣватье снаружи. Промывныя воды содержатъ метиловый спиртъ и формальдегидъ. При употребленіи катализатора—платины, не образуется и слѣдовъ этихъ продуктовъ. Если вмѣсто чистаго метана подвергаютъ обработкѣ газовую емѣсь изъ коксовыхъ печей или свѣтильный газъ, то работаютъ подобнымъ же образомъ; водородъ и окись углерода окисляются при этомъ раньше метана. Для сжиганія водорода можно помѣстить въ первой трубѣ платину, въ присутствіи которой можно окислить водородъ при низкой температурѣ (около 177°), не измѣняя метана.

Въ литературѣ имѣются указанія, что окисленіе метана въ формальдегидъ находятъ примѣненіе въ заводской практикѣ, такъ напр. во Фравціи (Côte-d'Or) формальдегидъ добывается изъ метана, который получается при сухой перегонкѣ дерева. Окисленіе газа, смѣшаннаго съ воздухомъ, слѣдуетъ въ мѣдныхъ трубахъ, наполненныхъ мѣдной тканью. Ежедневная производительность завода составляетъ 300 кил. формалина (A. Morel, J. Pharm. chim. [6,] 21, 177).

Метанъ, окисляясь перекисью водорода, образуетъ въ числѣ прочихъ продуктовъ также и формальдегидъ. Для осуществленія этой реакціи метанъ пропускаютъ чрезъ концентрированный растворъ перекиси водорода при охлажденіи. Такимъ же образомъ дѣйствуетъ и растворъ надсѣрной кислоты, получающійся электролитическимъ окисленіемъ сѣрной кислоты уд. в. 1,35—1,50 при помощи тока плотностью въ 500 амп. на 1 кв. дециметръ поверхности анода. Для избѣжанія образованія метиловаго эфира, реакцію окисленія и въ данномъ случаѣ

рекомендуется вести при охлаждении. (Франц. пат № 352687, Langè et Elworthy).

Этот способ окисления метана едва-ли найдеть применение въ технигѣ вслѣдствіе дороговизны электрической энергіи; тѣмъ болѣе, метанъ, которымъ можно располагать, какъ исходнымъ матеріаломъ, содержитъ нѣкоторыя примѣси, напр. H^2 , CO и т. д. (въ газовой смѣси коксовыхъ печей, въ свѣтельномъ газѣ, выдѣляющемся при сухой перегонкѣ дерева), а слѣдоват. такой мотанъ для окисления потребуетъ гораздо большіе надсѣрной кислоты, чѣмъ если бы онъ употреблялся одинъ безъ примѣси.

Этимъ я и закончу обзорѣніе техническихъ способовъ добыванія формалина, на основаніи литературныхъ данныхъ.

§ 4. Свойства формалдегида.

Формалдегидъ,—газъ, съ своеобразнымъ запахомъ, сгущающійся при сильномъ охлажденіи въ безцвѣтную, подвижную жидкость, съ точкой кипѣнія при -21° , уд. вѣса 0,8153 при -20° , 0,9172 при -80° .

Вода поглощаетъ до 50 проц. формалдегиднаго газа; растворъ содержитъ, кромѣ газообразнаго CH^2O , также гидратъ $CH^2(OH)^2$ —гипотетич. метилень-гликоль и нелетучіе полигидраты, какъ, напр., $(CH^2)^2O(OH)^2$, которые соотвѣтствуютъ поли—этилень-гликоламъ.

Таблица удѣл. вѣс. и процентнаго содержанія формалдегида въ водныхъ растворахъ при $18,5^{\circ}$ (по Лютке).

Проц.	Уд. в.	Проц.	Уд. в.	Проц.	Уд. в.	Проц.	Уд. в.	Проц.	Уд. в.
1	1.002	9	1.023	17	1.041	25	1.064	33	1.078
2	1.004	10	1.025	18	1.043	26	1.067	34	1.079
3	1.007	11	1.027	19	1.045	27	1.069	35	1.081
4	1.008	12	1.029	20	1.049	28	1.071	36	1.082
5	1.015	13	1.031	21	1.052	29	1.073	37	1.083
6	1.017	14	1.033	22	1.055	30	1.075	38	1.085
7	1.019	15	1.036	23	1.058	31	1.076	39	1.086
8	1.020	16	1.039	24	1.061	32	1.077	40	1.087

Данныя Лютке не вполне совпадаютъ съ позднѣйшими данными, полученными Ауэрбахомъ: ¹¹⁾ сухой тріоксиметилень былъ нагрѣтъ;

¹¹⁾ Arb. Ges. 1905, 584; рефератъ Ch. Z. tg. 1905, Rep 338.

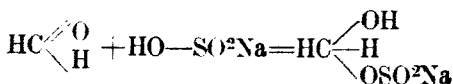
образующіеся пары тріоксиметилена поглощались водою; опредѣлены были удѣл. вѣсь растворовъ и процентное содержаніе ихъ (при $18^{\circ}=0,05^{\circ}$ по отношенію къ водѣ при 4°):

Граммы CH_2O въ 100 куб. сант. раствора.	Граммы CH_2O въ 100 гр. раствора.	Уд. вѣсь.
2,24	2,23	1,0054
4,66	4,60	1,0126
11,08	10,74	1,0311
14,15	13,59	1,0410
19,89	18,82	1,0568
25,44	23,73	1,0719
30,17	27,8	1,0853
37,72	34,11	1,1057
41,87	37,53	1,1158

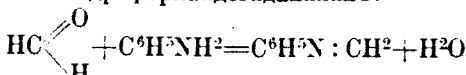
Водные растворы формальдегида возстановляютъ изъ амміачнаго раствора серебра металлическое серебро. При нагрѣваніи съ разбавленною натровою щелочью формальдегидъ превращается въ метиловый спиртъ и муравьиную кислоту; при дѣйствіи концентрированнаго натриваго щелока и нѣкотораго количества Cu_2O , на него при комнатной температурѣ, образуется муравьиная кислота и выдѣляется водородъ [Левъ ¹⁾]: здѣсь обнаруживается каталитическое дѣйствіе закиси мѣди. Въ присутствіи сильныхъ основаній; Na OH , KOH , Ba (OH)_2 , формальдегидъ выдѣляетъ изъ золотыхъ, ртутныхъ и висмутовыхъ растворовъ металлы.

Далѣе, формальдегидъ отличается свойствомъ давать продукты присоединенія и уплотненія.

Съ кислотою сѣрнистою натривею солью, NaHSO_3 , образуется продуктъ присоединенія формальдегидъ-бисульфитъ:



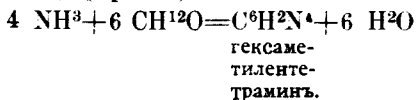
Съ анилиномъ формальдегидъ даетъ, съ выдѣленіемъ воды, продуктъ уплотненія—ангидроформальдегиданилинъ:



анилинъ. ангидроформальдегиданилинъ.

¹⁾ Ber. 20, 144.

Съ аммакомъ онъ реагируетъ съ образованіемъ гексаметиленъ-тетрамина (*уротропина*, формина):



Въ настоящее время водные растворы формалдегида встрѣчаются очень чистые и свободные отъ метилового спирта.

Но въ сыромъ формалинѣ Гроссманъ и Энвейлеръ ¹⁾ нашли древесный спиртъ, воду и муравьиную кислоту.

Продажный продуктъ, носящій названіе формалина (формола), представляетъ собою приблизительно 40 процент. растворъ (т. е. въ 100 куб. с. его содержится прибол. 40 гр. CH_2O).

При стояніи, впродолженіе нѣкотораго времени, формалдегидъ въ водномъ растворѣ переходитъ въ муравьиную кислоту ²⁾.

При дробной перегонкѣ сырого формалдегиднаго раствора (формалина) въ наилетучихъ частяхъ отгоняется метиловый спиртъ; въ высококипящихъ—алдегидъ; такъ получаютъ растворы съ малымъ содержаніемъ метилового спирта. Эти растворы можно концентрировать перегонкой съ безводной сѣрномѣдной солью, а также съ обезвоженною уксусонатріевою с.; самый концентрированный растворъ, который былъ полученъ, содержалъ до 52,39% CH_2O . Если бы въ растворѣ находилось 62,5% алдегида, то такой растворъ соотвѣтствовалъ бы метиленъ-гликолу; однако образованіе тріоксиметиленгликола наблюдается уже гораздо раньше. Продажные растворы содержатъ отъ 36 до 40% CH_2O [Дави ³⁾].

Концентрированные растворы формалдегида при обыкновенной температурѣ растворяютъ хинолинъ, хиналдинъ, изохинолинъ; но растворы съ меньшимъ, чѣмъ 25% содержаніемъ CH_2O , этихъ свойствъ уже не имѣютъ.

Формалдегидъ удалось сгустить въ жидкость.

Первый Кекуле показаль, что при охлажденіи твердою углекислотою формалдегидный газъ сгущается въ жидкость ⁴⁾. Въ этомъ же направленіи работаль Гаррье ⁵⁾. Райковъ получилъ формалдегидъ въ жидкомъ видѣ нѣсколько иначе ⁶⁾.

¹⁾ Апп. 258, 95—110.

²⁾ W. Jahrb. de Chem. Techn. 1897. 487.

³⁾ Davis. Soc. Chim. 16, 503.

⁴⁾ Ber. 25, 2435.

⁵⁾ Ber. 34, 635.

⁶⁾ Chem. Ztg. 26, 135.

Твердый мономолекулярный CH_2O плавится при -92° ¹⁾.

Гаррье пользовался для его приготовления жидкимъ воздухомъ.

Райковъ ²⁾ смѣшивалъ 40%-ный растворъ формалина съ безводнымъ поташомъ; получается фиолетовый растворъ, который при дальнѣйшемъ прибавленіи поташа становится сѣровато-желтымъ. Когда поташъ не станетъ больше переходить въ растворъ, получается два слоя, изъ коихъ верхній представляетъ CH_2O . Надо полагать, что жидкій формалегидъ, полученный Райковымъ, представляетъ не мономеръ, а полимеръ (см. дальше).

Формалегидъ переходитъ въ CO_2 при нагрѣваніи съ губчатой платиной и кислородомъ (Délépine ³⁾).

Термохимическія данныя.

§ 5. Термохимическими изслѣдованіями надъ CH_2O занимался Делепинъ ⁴⁾.

Теплота образованія раствореннаго газа составляетъ 40, 3 К, теплота же образованія свободнаго газа = 25 К.

При разбавленіи концентрированныхъ растворовъ выдѣляется теплота; такимъ образомъ разбавленіе сопровождается потерей энергіи. Слѣдующія свойства объяснимы термохимическими данными: изъ газа и воды образуются гидраты; поэтому нельзя вполне нагрѣвающимъ выгнать газъ изъ водныхъ растворовъ.

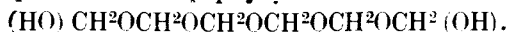
Теплота растворенія формалегида составляетъ $+15$ К. Выгнать газъ изъ раствора возможно лишь уменьшеніемъ давленія и струей газа (Трилла).

При перегонкѣ растворовъ получается смѣсь воды и алдегида.

Полимерныя видоизмѣненія формалегида.

Параформалегидъ.

§ 6. Свѣжеприготовленный 40-процентный растворъ формалегида можно безъ измѣненія хранить только 6 мѣсяцевъ. При упариваніи концентрированныхъ растворовъ происходитъ параформалегидъ; для очищенія его, онъ растирается со спиртомъ и отпрессовывается (Lösekann ⁵⁾). Ему приписываютъ формулу:



¹⁾ Ann. 258, 95.

²⁾ Chem. Ztg. 26, 135.

³⁾ Bull. Soc. chim. 17, 939.

⁴⁾ Compt. rend. 124, 1454; Bull. Soc. chim. 17, 849.

⁵⁾ Chem. Ztg. 14, 1408.

При осторожном нагревании, онъ переходитъ въ триоксиметиленъ съ выдѣленіемъ воды.

Параформалдегидъ представляетъ бѣлое вещество консистенціи коровьяго масла; онъ служитъ въ качествѣ дезинфекціоннаго вещества; Толленсъ опредѣлилъ величину его молекулы ¹⁾.

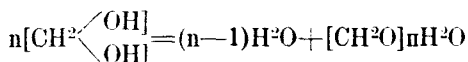
Я получилъ параформалдегидъ консистенціи коровьяго масла, перегоняя триоксиметиленъ въ струѣ насыщеннои влажностью смѣсм азота и углекислоты; вся трубка холодильника Либиха наполнилась густой массой параформалдегида.

Делепинъ ²⁾ вычислилъ теплоту его образования:

$$42,5\text{K}, \text{ теплота его растворенія} = -2,1 \text{ K}.$$

Изъ сличенія термодимическихъ данныхъ видно, почему при концентрированіи происходитъ параформалдегидъ, а не триоксиметиленъ; послѣдній образуется только въ присутствіи отнимающаго воду вещества, какимъ является сѣрная кислота.

Параформалдегидъ, вѣроятно, представляетъ только членъ ряда дегидраціонныхъ продуктовъ $\text{CH}_2(\text{OH})_2$:



По германскому патенту [D. R. P. № 91712] полимеризація CH_2O задерживается раствореніемъ щелочныхъ и щелочноземельныхъ хлористыхъ соединеній [Soc. des Usines de Rhone].

Хлоръ дѣйствуетъ на параформалдегидъ съ образоваціемъ HCl и CO въ разсѣянномъ свѣтѣ и при незначительномъ нагреваніи.

На яркомъ солнечномъ свѣтѣ дѣйствуетъ онъ уже на холоду и образуетъ HCl , CO , COCl_2 : аналогично дѣйствуетъ и бромъ [Compt. rend. 121, 1156].

Триоксиметиленъ.

Послѣдній образуетъ незамѣтно кристаллическую массу, которая плавится при 152° , но начинаетъ возгоняться уже ниже 100° . Возгнанный триоксиметиленъ плавится при 172° (Tollens ³⁾).

Соединенію присущъ острый запахъ; при нагреваніи съ водою до 100° , триоксиметиленъ растворяется и въ растворѣ содержится формалдегидъ. По моимъ опытамъ, растворъ, полученный кипяченіемъ триок-

¹⁾ Ber. 21, 3503.

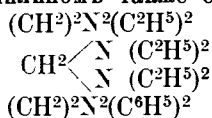
²⁾ Compt. rend. 124, 1575.

³⁾ Ber. 16, 919.

симетилена съ водою, поелѣ отфильтровыванія нераствореннаго триоксиметилея, содержитъ около 10⁰/₀ СН²О.

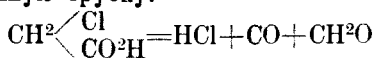
Триоксиметиленъ растворимъ въ щелочахъ, не растворимъ въ эфирѣ и алкогольѣ. При нагрѣваніи до перехода въ газъ, превращается въ мономеръ. Окисью серебра окисляется до муравьиной кислоты, при чемъ окись серебра возстановляется въ металлическое серебро (зеркало). Хлоръ въ солнечномъ свѣтѣ даетъ СОСІ² и НСІ (Henry ¹); сухой хлористоводородный газъ поглощается триоксиметиленомъ съ образованіемъ [СН²СІ]²О; точно также НJ, НВг: происходитъ [СН²Вг]²О; съ бромомъ триоксиметиленъ даетъ дибромметилокись [Brochet ²]: безцвѣтная, кипящая при 155⁰ жидкость. РJ³ даетъ съ триоксиметиленомъ СН² J². При кипяченіи съ нѣкоторымъ количествомъ спирта и сѣрной кислоты образуется СН²(ОС²Н⁵)².

Съ NH³ происходитъ С⁶H¹²N⁴: гексаметилентетраминъ, съ этиламиномъ, дѣтиламиномъ и анилиномъ также соединяется въ тѣла:



Триоксиметиленъ происходитъ:

1. При стоящѣ концентрированнаго раствора СН²О; разъ онъ выдѣлился, онъ уже нерастворимъ въ растворѣ, стоящемъ надъ нимъ.
2. При нагрѣваніи метилениуксуснаго эфира, СН²(ОСОСН³)², съ водою до 100⁰ [Бутлеровъ ³].
3. При дѣйстви окиси серебра Ag²О на СН²J².
4. При электролизѣ подкисленныхъ сѣрною кислотою растворовъ гликола, маннита, глицерина и глюкозы.
5. При нагрѣваніи безводнаго кальщеваго гликолата съ 6—8 ч. Н²SO⁴ до 170—180⁰ (Heintz ⁴).
6. При обработкѣ СН³ОСН²СІ или (СНСІ²)²О водою.
7. Изъ монохлоруксусной кислоты. Пары этой кислоты пропускаютъ чрезъ раскаленную трубку:



(Chem. Centralblatt. 1898, I, 372. G. Cristaldi, gazz. chim. 1897, 27, II, 502).

¹) Bull. Acad. Roy. Belge, 26, 615.

²) Bull. Soc. chim. 13, 681.

³) Ann. 111, 242.

⁴) Ann. 138, 43.

Если нагревать сухой триоксиметиленъ съ слѣдами сѣрной кислоты въ трубкѣ до 115° , то происходитъ изомерный α -триоксиэтиленъ (Pratesi); иглы съ точкой плавленія $60-61^{\circ}$. Легко возгоняется уже при обыкновенной температурѣ; растворимъ въ водѣ, эфирѣ, алкоголѣ.

Изъ триоксиметилена и этиленъ-гликола, по прибавленіи FeCl_3 , происходитъ: метиленъ-этиленовый эфиръ $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OCH}^2 \\ | \\ \text{OCH}^2 \end{matrix}$, смѣшивающійся съ водою; точка кипѣнія 78° [Henry ¹⁾].

Изъ триоксиметилена, этиленъ-хлоргидрина и соляной кислоты происходитъ $\text{CH}_2\text{ClOCH}_2$. CH_2Cl , дихлорметилэтиловый эфиръ, кипящій при 153° .

Трилла ²⁾ изъ триоксиметилена и алкоголя при 2—10 часовомъ нагреваніи получилъ съ 1—4% Fe Cl_3 метилаль и соответств. его гомологи:

метиленъ—дѣтиловый эфиръ,	кипящій при	75° .
„ — дипропиловый „	„ „	136°
„ — дѣзопропиловый „	„ „	80°
„ — дѣзобутиловый „	„ „	164°
„ — дѣзоамиловый „	„ „	206°
„ — гексировый „	„ „	175°
„ — каприловый „	„ „	289°
„ — аллиловый „	„ „	138°

Теплота образованія триоксиметилена составляетъ $40,4$ К (Делепнъ ³⁾).

Если нагревать триоксиметиленъ съ равнымъ вѣсомъ воды въ запаянной трубкѣ въ продолженіе 6 часовъ до 100° , то происходитъ CO_2 ; при нагреваніи до 200° образуются CO_2 , HCO_2H (муравьиная к.) и метиловый спиртъ.

Зейевешъ и Джибелло ⁴⁾ получили нѣсколько новыхъ твердыхъ полимеровъ формалдегида, но они еще мало наслѣдованы, такъ что я не буду описывать ихъ.

¹⁾ Compt. rend. 120, 108.

²⁾ Compt. rend. 118, 1277.

³⁾ Compt. rend. 124, 1525.

⁴⁾ Заеѣд. Acad. des Sciences 16 мая 1904 г., рефератъ: Ch Ztg. 1904, 551.

§ 7. Эфиры формалдегида.

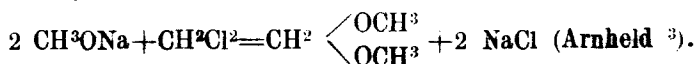
Метилаль, $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{OCH}^3 \\ \text{OCH}^3 \end{cases}$ Уд. вѣсь 0,8551 при 17° , т. к. 42° ,
 OCH^3 растворимъ въ 3 об. воды.

Добываніе: 2 ч. перекиси марганца и 2 ч. древеснаго спирта обра-
 ботываютъ емѣсю изъ 3 ч. H^2SO^4 и 3 ч. воды и перегоняютъ (Капе¹⁾.
 Дистиллятъ ректификують и обрабатываютъ часть, кипящую ниже 60° ,
 ѣдкимъ кали.

Пропускаютъ токъ отъ 4 буиз. элементовъ черезъ смѣсь 100 ч.
 древеснаго спирта и 5 ч. разбавленной сѣрной кислоты (Rénard²⁾.

Изъ тріоксиметилена и спирта по прибавленіи хлорнаго желѣза
 (1—4%) и сиропообразной фосфорной кислоты (Ber. 27, B. 506;
 Centrbl. 1899, I, 919).

Дѣйствіемъ алкоголята натрія на соотвѣт. дихлориды, діодиды
 (хлористый, іодистый метилень):

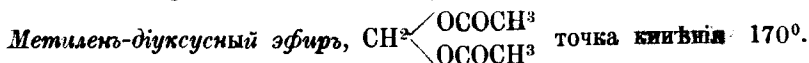


Метилень-дѣтиловый эфиръ; $\text{CH}^2 \begin{cases} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{cases}$ жидкость, кипящая
 при 88° (Pratesi).

Происходитъ при перегонкѣ тріоксиметилена съ избыткомъ вин-
 наго спирта и купороснымъ масломъ (или 1—4% хлорнаго желѣза).

Цѣлесообразнѣе при дѣйствіи 1%-ной спиртовой соляной кисло-
 ты на формалдегидъ (пропуская пары CH^2O въ такую кислоту).

Трилла и Камбье получили метилалы нагрѣваніемъ молекуляр-
 ныхъ количествъ тріоксиметилена и спирта.



Получается: 1) изъ алдегида и уксуснаго ангидрида; 2) изъ алдегида
 и хлористаго ацетила и 3) изъ хлористаго, бромистаго и іодистаго ме-
 тилена и уксусносеребряной соли. При дѣйствіи воды около 100° рас-
 падается на уксусную кислоту и тріоксиметилень.

Формалдегидъ-метилово-уксусный эфиръ, $\text{CH}^2 \begin{cases} \text{OCH}^3 \\ \text{OCOCCH}^3 \end{cases}$, точка ки-
 пѣнія $117—118^\circ$ (Фридель⁴⁾.

¹⁾ Ann. 175.

²⁾ App. 17, 291.

³⁾ App. 240, 198.

⁴⁾ Ber. 10, 492.

Добываніе: изъ хлорированнаго метиловаго эфира и уксуснокаліево́й соли. Съ щелочами распадается на древесный (метилловый) спиртъ, CH^3COOH и тріоксиметиленъ.

§ 8. Хлоропроизводные метилала.

(de Sonay Bull. acad.R. de Belg. 26, 629—654 28, 102).

Монохлоропроизводное безцвѣтно, дымить на воздухѣ; кипить при 95° , нерастворимо въ водѣ. При нагрѣваніи съ водою даетъ CH^2O .

Формула его: $\text{CH}^2 \begin{cases} \text{OCH}^2\text{Cl} \\ \text{OCH}^3 \end{cases}$

Ди-хлоръ-метилаль $\text{CH}^2 \begin{cases} \text{OCH}^2\text{Cl} \\ \text{OCH}^2\text{Cl} \end{cases}$, прозрачная жидкость, точка кипѣнія 127° .

Три-хлоръ-метилаль $\text{CH}^2 \begin{cases} \text{OCHCl}^2 \\ \text{OCH}^2\text{Cl} \end{cases}$, прозрачная, густая жидкость съ рѣзкимъ запахомъ. кипить при 144° .

Тетра-хлоръ-метилаль $\text{CH}^2 \begin{cases} \text{OCHCl}^2 \\ \text{OCHCl}^2 \end{cases}$. ислы. плавящіяся при 68° .

По Литтершейду изъ HCl и CH^2O происходятъ хлорметилловый эфиръ, дихлорметилловый, ди-хлоръ-тетра-оксиметиленъ (Ber. 34, 619).

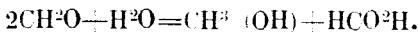
I... $\text{CH}^2 \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OCH}^3 \end{cases}$; II... $\text{CH}^2 \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OCH}^2\text{Cl} \end{cases}$ и III... $\text{ClCH}^2\text{OCH}^2\text{OCH}^2\text{OCH}^2\text{Cl}$

§ 9. Дѣйствіе нѣкоторыхъ реактивовъ на формалдегидъ.

Вюрцъ, получившій алдо́ль, при дѣйствіи соляной кислоты на уксусный алдегидъ, указываетъ (Bull. 31, 434), что соляная кислота не дѣйствуетъ на CH^2O даже при 200° : по опытамъ Толленса сырой муравьиный алдегидъ не измѣняется при нагрѣваніи съ нѣсколькими каплями соляной кислоты до 230° . О. Левъ нашелъ, что сильно разбавленный водою формалдегидъ не уплотняется при дѣйствіи кислотъ (Landwirts. Versuchstaticeen, 374, 1883). Бутлеровъ ¹⁾ замѣтилъ, что сухой оксиметиленъ поглощаетъ сухой хлористый водородъ, образуя болѣе тяжелую, чѣмъ вода, жидкость. Исслѣдованія Тищенко выяснили, что при дѣйствіи безводныхъ галогеноводородныхъ кислотъ муравьиный алдегидъ даетъ воду и симметрично двузамѣщенные эфиры, по

¹⁾ Алл. 115, 326.

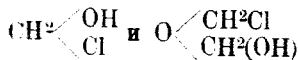
свойствамъ сходные съ хлорокисью этилидена ¹⁾: $2\text{CH}^2\text{O} + 2\text{HCl} = \text{CH}^2\text{Cl}-\text{O}-\text{CH}^2\text{Cl} + \text{H}^2\text{O}$. Это наблюдение также подтвердили Грасса и Мазелла ²⁾, а равно Л. Анри ³⁾. Вслѣдствіе такого разложенія водою, при нагреваніи параформалдегида съ крѣпкими водными галогидоводородными кислотами, эти эфиры не получаютъ; не происходитъ и алдольнаго уплотненія. Вмѣсто того, образуется хлористый, бромистый или іодистый метилъ и муравьиная кислота (В. Тищенко) ⁴⁾. При продолжительномъ нагреваніи въ запаянныхъ трубочкахъ до 100° съ 10% -ной HCl , вмѣсто CH^2Cl , получается метиловый спиртъ:



Реакція даже послѣ нагреванія въ течение нѣсколькихъ недѣль не доходитъ до конца; часть CH^2O остается безъ измѣненія ⁵⁾.

Вопреки послѣднимъ изслѣдованіямъ, въ литературѣ имѣются указанія и другого рода. Такъ напр., Мерклинъ и Лезеканъ добыли изъ формалдегида дѣйствіемъ хлористаго водорода на него оксихлорметиловый эфиръ: $\text{O} \begin{array}{l} \text{CH}^2\text{Cl} \\ \text{CH}^2(\text{OH}) \end{array}$, а изъ послѣдняго получается монохлорметиловый спиртъ $\text{CH}^2 \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{array}$ (L'esekan, D. R. P. 57621) (Ber. 25 (4), 92).

При дѣйствіи галогидоводорода, особенно HCl , на формалдегидные растворы, или при обыкновенномъ давленіи и обыкновенной температурѣ, или при повышенной температурѣ и повышенномъ давленіи, получаютъ легко подвижныя жидкости, которыя состоятъ изъ двухъ различныхъ, раздѣляемыхъ дробной перегонкой, жидкостей:



На соединенія, содержащія гидроксильныя группы или аммиачные остатки, особенно на металло-органическія соединенія, полученныя тѣла реагируютъ легко и гладко, вслѣдствіе чего они нашли большое примѣненіе въ химической практикѣ. Итакъ, содержаніе этого патента находится какъ бы въ противорѣчій съ выводами Тищенко.

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 19 [1887], 464.

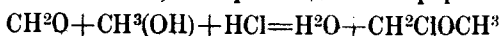
²⁾ Chem. Centrbl. 1899, I, 412.

³⁾ Bull Acad. Belg. 25, 439, 1893.

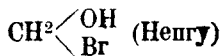
⁴⁾ Ж. Р. Х. О. 15, 381 (1883).

⁵⁾ Ж. Р. Х. О. 19, 465 (1887).

Однако, если дѣйствовать хлористымъ водородомъ въ присутствіи алкоголя на CH^2O , то происходитъ хлорированные эфиры (Henry) ¹⁾:

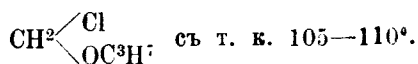
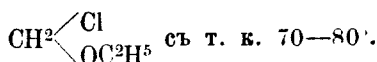


Если мы будемъ насыщать сильно охлажденный растворъ CH^2O бромистымъ водородомъ, то образуется гидра-метилень-бромидъ



Ведекинъ [D. R. P. № 135310] предложилъ дѣйствовать насыщенными хлористымъ водородомъ метиловымъ, этиловымъ или пропиловымъ спиртомъ на триоксиметилень въ присутствіи конденсаціонныхъ веществъ (напр. ZnCl^2). Такъ напр. 320 гр. метиловаго спирта при тщательномъ охлажденіи насыщаютъ сухимъ хлористымъ водородомъ, и потомъ въ большій чанкѣ смѣсь растираютъ съ 300 гр. триоксиметилена, прибавляя послѣдній малыми порціями. Полученную смѣсь смываютъ въ колбу и оставляютъ стоять въ теченіе нѣкотораго времени при комнатной температурѣ; потомъ медленно нагрѣваютъ съ обратнымъ холодильникомъ, при чемъ находящійся еще триоксиметилень мало-по-малу исчезаетъ. Сильно дымящаяся жидкость подвергается перегонкѣ при запорѣ изъ купороснаго масла со стороны воздуха для предупрежденія заноса влажности и снова подвергается ректификаціи (точ. кип. 50—60°).

Для полученія гомологовъ хлоръ-метиловаго эфира (изъ этиловаго и пропиловаго спирта) поступаютъ такимъ же образомъ; только для ускоренія реакціи прибавляютъ немного ZnCl^2 :



Хлоръ-метиловый эфиръ не смѣшивается съ водою, но въ присутствіи послѣдней крайне быстро разлагается съ выдѣленіемъ газообразнаго CH^2O .

Слѣдуетъ упомянуть здѣсь и о моно-бромъ-метиловомъ эфирѣ $\text{CH}^2\text{BrOCH}^3$, который кипитъ при 87°, и о моно-іодъ-метиловомъ эфирѣ съ т. кипѣнія 124° и дву-іодметиловомъ эфирѣ CH^2IOCH^3 , съ т. кипѣнія 218° (Henry).

¹⁾ Bull. Belg. 25, 440.

Относительно этихъ эфировъ извѣстны также работы Фавра (Compt. rend. 119, 284—286).

Если насыщать растворъ формалдегида и монохлордигринъ-гликола соляною кислотою, то получаютъ рядомъ съ непостояннымъ соединеніемъ два тѣла (Henry): окись ди-хлоръ-метилэтиловаго эфира, жид. кип. 153°: $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OCH}^2.\text{CH}^2\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ Последнее вещество переходитъ съ $(\text{OH})\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl}$ въ $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OCH}^2.\text{CH}^2\text{Cl} \\ \text{OCH}^2.\text{CH}^2\text{Cl} \end{matrix}$ (Sonney). Эти оба вещества и содержатся въ растворѣ.

Триметиленъ-моно-хлоръ-гидринъ $(\text{HO})\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl}$, обработанный CH_2O и HCl , даетъ дихлоръ-метилъ-пропиловый эфиръ $\text{CH}_2\text{ClOCH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl}$, а послѣдній съ слѣдующимъ количествомъ триметиленъ-монохлоръ-гидрина переходитъ въ симметрично дважды охлоренный ди-пропилъ-метилаль $\text{CH}_2(\text{OCH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl})^2$. Послѣдвій же представляетъ безцвѣтную жидкость, съ точкой кипѣнія 255—257°.

О соединеніи формалдегида съ бромаломъ см. Вег 33, 1432—33.

О соединеніи формалдегидъ съ хлораломъ см. Вег. 31, 1926 (Pinner).

Изъ CH_2O и хлорала, при дѣйствіи концентр. H_2SO_4 , происходитъ ацеталь: $\text{CCl}_3.\text{CH} \begin{matrix} \text{OCH}^2\text{O} \\ (\text{OH})(\text{HO}) \end{matrix} \text{CH}.\text{CCl}_3$.

Точно также изъ CH_2O и бромала, при дѣйствіи вонцентрированія H_2SO_4 , происходитъ смѣсь:

- I) $\text{CBr}_3.\text{CH} \begin{matrix} \text{OCH}^2\text{O} \\ \text{OCH}^2\text{O} \end{matrix} \text{CH}.\text{CBr}_3$, гекса-бромъ-ди-метилъ-тетроксанъ.
и II) $\text{CBr}_3.\text{CH} \begin{matrix} \text{OCH}^2\text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{CH}.\text{CBr}_3$, гекса-бромъ-ди-метилъ-трюксимъ.

Отношеніе формалдегида въ перекиши водорода.

По Гардену формалдегидъ реагируетъ съ перекишию водорода въ присутствіи вѣдой щелочи по слѣдующей схемѣ:

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{CH}_2\text{O} + 2\text{NaOH} = 2\text{HCO}^2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ (Proceed. Svensk. Soc. 15, 158 Hården).

Кастль и Лэвенгардтъ изслѣдовали эту реакцію въ водныхъ растворахъ, а также вліяніе температуры, солнечнаго свѣта, кислотъ и основаній на окисленіе. Окисленіе формалдегида въ водномъ растворѣ перекисами было предметомъ изученія также Гейзова (Вег. 1904,

519 стр.); на основаніи его изслѣдованія, при нагрѣваніи CH_2O съ H_2O^2 , реакція протекаетъ по слѣдующему равенству $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}^2 = \text{CO}^2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^2$; при нагрѣваніи съ перекисью барія ($\text{BaO}^2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) такъ: $\text{CH}_2\text{O} + \text{BaO}^2 = \text{BaCO}^3 + \text{H}^2$.

Въ присутствіи 10 процентовъ моногидрата сѣрной кислоты, нѣз перекиси водорода и формальдегида образуется по Леглеру гидратъ перекиси формала (см. также Вег. 33, 2479, Вауег и Villiger).

При пропусканіи смѣси паровъ этиловаго эфира и воздуха надъ раскаленной платиновой спиралью, вмѣстѣ съ другими продуктами овисленія, получается гекса-оксиметиленовая перекись $(\text{CH}_2\text{O})^6\text{O}^2$. Изъ водныхъ растворовъ она кристаллизуется съ 3 мол. H_2O въ видѣ ромбическихъ призмъ, съ т. пл. 51° . Соединеніе это растворимо въ водѣ, спиртѣ, эфирѣ и CHCl^3 . Изъ подкисленнаго раствора KI выдѣляетъ I . Съ MnO^2 и PbO^2 выдѣляетъ кислородъ и образуетъ муравьиную кислоту. Изъ амміачнаго раствора свинца осаждаетъ перекись свинца.

При нагрѣваніи съ разбавл. H^2SO^4 разлагается на CH_2O и HCO^2H .

§ 10. О продуктѣ присоединенія кислой сѣрнисто-натріевой соли къ формальдегиду и отношеніе его къ возстановленію.

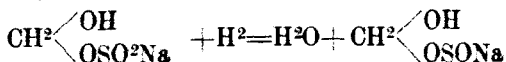
При смѣшиваніи воднаго раствора формальдегида съ виннымъ опиртомъ и вислой сѣристонатріевой солью (NaHSO^3), образуется формальдегидъ-бисульфитъ состава:

$(\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{NaHSO}^3)$, въ формѣ табличекъ (Эйвейлеръ, Глиммъ).

Соль легко растворима въ водѣ, съ трудомъ въ спиртѣ. Калиевая соль образуетъ таблички. Въ формальдегидъ-бисульфитѣ сульфогруппа можетъ быть возстановлена въ Na^2S . Такъ получаютъ Na^2S ,

если водный растворъ этой соли $\left(\text{CH}_2 \begin{array}{l} \langle \text{OH} \\ \langle \text{OSO}^2\text{Na} \end{array} \right)$ нагрѣвать въ присутствіи соды на водяной банѣ съ платиновой чернью (Loew ¹⁾.

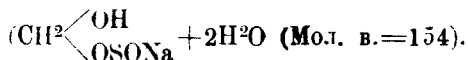
Иначе относится формальдегидъ-бисульфитъ къ возстановленію въ вислой средѣ цинковой пылью. Тогда получается соединеніе, названное формальдегидъ-сульфокислородокислымъ натріемъ по слѣдующему равенству:



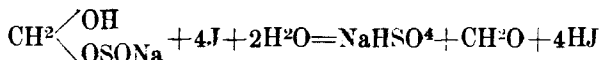
Въ виду технического значенія этого продукта, я подробно остановлюсь на способахъ полученія этого соединенія.

¹⁾ Вег. 1890, 3126.

Способъ Рейвкинга, Денеля в Лабгардта ¹⁾: 500 гр. раствора бисульфата натрія въ 40° Б. смѣшиваютъ съ 180 гр. 35%-наго формалдегиднаго раствора. Смѣсь нагреваютъ до кипѣнія въ продолженіе 10 мин. съ 100 гр. цинковой пыли и требуемымъ количествомъ уксусной кислоты. Для изолврованія продукта реакціи и изъ возстановленной жидкости, цинкъ осаждается содою, отфильтровывается и фильтратъ упаривается въ вакуумѣ. Потомъ медленно даютъ охладиться жидкости, в выдѣлившіеся кристаллы время отъ времени отсасываютъ. Сначала кристаллизуется уксусонатріевая соль; маточные растворы все болѣе и болѣе обогащаются продуктомъ реакціи, пока онъ не станетъ выпадать почти чистый въ длинныхъ иглахъ. Послѣ перекристаллизаціи изъ воды, добытъ былъ совершенно чистый препаратъ, состава по анализу:



Для анализа взято было 0.1028 гр., потребовалось для окисленія 25,2 куб. с. ¹/₁₀ нор. J; отсюда на основаніи слѣдующаго уравненія вычисляютъ молекул. вѣсъ:



Найденный мол. вѣсъ = 156,8 вмѣсто теор. 154.

Этотъ іодомъ окисленный растворъ, осажженный баріемъ, далъ 0,1538 гр. BaSO⁴. Отсюда S = 20, S^o/: по теоріи = 20,8%.

Свойства добытаго такимъ образомъ формалдегидъ-сульфокисловаго натрія согласуется со свойствами соединенія, полученнаго изъ формалдегидъ-гидросѣривстыхъ растворовъ экстрагированіемъ при помощи метиловаго спирта и описаннаго уже раньше въ литературѣ ²⁾. А именно: это соединеніе въ смѣси съ CH₂O. NaHSO₃ получено было въ первый разъ химиками московской фирмы Циндель: Бауманомъ, Тесмаромъ и Фроссардомъ, и названо ими формалдегидъ-гидроѣрниотымъ натріемъ. Въ виду его замѣчательныхъ возстановительныхъ свойствъ, оно было введено въ технику для вытравовъ въ ситцевпечатномъ дѣлѣ; то, что ими было примѣнено въ ситцепечатной техникѣ,

¹⁾ Ber. 1905, 1069.

²⁾ Извѣстія Общ. для содѣйств. ул. и разв. Мануфактуры. Промышл. 1904, 167. Zeitchr. für Farben-u. Textilindustrie 1904, 1905 и 1906 г. рядъ статей.

представляет не чистый препарат, а смѣсь приготовляемую дѣйствіемъ формалина на гидросѣрнистый натръ въ растворѣ:



Въ самомъ началѣ смѣсь эта и была введена въ продажу водѣ названіемъ твердаго гидросѣрнистаго натрія NF, *гидросульфита NF*. Натріевая соль формалдегидъ-сульфоксиловой кислоты въ довольно чистомъ видѣ введена въ продажу Баденской содово-анилиновой фабрикой подъ названіемъ *роталита С*. Кристаллич. форма этой соли была опредѣлена Озаионъ (Ber. 1805, 2290). Въ продажѣ техническій препаратъ носятъ иногда названіе „*иралдита*“.

Кромѣ формалдегидъ-сульфоксиловаго натрія, Денелемъ, Рейнкнигомъ и Лабгардтомъ приготовлены были слѣдующіе препараты:

Амидо-метиль-сѣрнистая кислота, $\text{CH}^2 \begin{cases} \text{NH}^2 \\ \text{OSO}^2\text{H} \end{cases}$. Въ смѣсь 2,5 кил. бисульфита въ 40°Б (26% SO^2) и 0,775 кил. 40%-наго формалдегиднаго раствора, вводятъ при помѣшиваніи 0,75 кил. 23%-наго NH^3 . Температуру смѣси поддерживаютъ при 70—75°. Даютъ продолженіе 1/2 часа стоять при такой температурѣ, охлаждають и при охлажденіи осаждаютъ сѣрною кислотой въ 25° Б. Осаждается амидо-метиль-сѣрнистая кислота въ красивыхъ, бѣлыхъ кристаллахъ, которые промываются небольшимъ количествомъ холодной воды. Перекристаллизацией изъ горячей воды получаютъ соединеніе состава



Возстановленіе амидо-метиль-сѣрнистой кислоты. 111 гр. амидо-кислоты растворяютъ въ 250 гр. воды и смѣшиваютъ растворъ съ 65 гр. цинковой пыли, замѣшанной съ водою въ тѣсто. Растворъ доводятъ до кипѣнія и малыми порціями прибавляютъ 200 гр. уксусной кислоты (30%). Возстановленіе оканчивается въ 20 минутъ. По отфильтрованіи, можно большую часть уксусноцинковой соли осадить спиртомъ, потомъ ацетономъ. Упаривая спиртово-ацетоновый растворъ въ вакуумѣ, получаютъ цинковую соль амидо-метиль-сульфоксиловой кислоты въ концентрированной водѣ, и повторной операцией можно получить ее въ довольно чистомъ видѣ. Добытая такъ цинковая соль образуетъ бѣлую аморфную массу, гигроскопичную, легко растворимую въ водѣ в разбавленныхъ кислотахъ, почти нерастворимую въ метиловомъ и этиловомъ спиртѣ.

Дѣйствіе аминовъ на бисульфитъ-формалдегидъ и формалдегидъ-сульфоксиловокислый натрій.

Если нагрѣвать концентрированный растворъ формалдегидъ-бисульфита съ ароматич. аминномъ, напр. съ анилиномъ, то аминъ быстро переходитъ въ растворъ. При работѣ съ достаточно концентрированными растворами, осаждается ω -сѣрнистовислый эфиръ состава $C^6H^5NH. CH^2OSO^2Na$. Прибавленіемъ спирта только отчасти выпадаетъ это соединеніе, но главное его количество находится въ спиртовомъ растворѣ и можетъ быть добыто упариваніемъ въ твердой формѣ. Единъ производное сѣрнистой кислоты (ω -сѣрниктоксислый эфиръ) даетъ съ цианистымъ калиемъ ω -цианъ-метиль-анилинъ: $C^6H^5NH. CH^2CN$; производное же сульфоксиловой кислоты съ цианистымъ калиемъ не вступаетъ въ обмѣнное разложеніе. Поэтому, если подѣйствовать на продуктъ реакціи формалдегида и гидросѣрнистаго натрія анилиномъ, потомъ цианистымъ калиемъ, то только 50% исходнаго матеріала переходить въ нитрилъ: $C^6H^5NH. CH^2CN$.

Дѣйствіемъ анилина на формалдегидъ-сульфоксиловокислый натрій получено соотвѣтственное соединеніе:



И не только анилинъ, но и другіе ароматическіе амины способны въ этой реакціи; продуктъ конденсаціи o -толуидина съ формалдегидъ-сульфоксиловокислымъ натріемъ можно получить въ чистомъ видѣ состава: $C^7H^7NH. CH^2OSONa + 3H^2O$.

Продукты конденсаціи аминовъ съ формалдегидъ-сульфоксиловокислымъ натріемъ, при кипяченіи, овазываютъ возстановительное дѣйствіе на индигосульфокислоту; съ нѣкоторыми этими тѣлами прибавленіе кислоты уже на холоду вызываетъ возстановленіе. Въ растворахъ и въ видѣ тѣста они достаточно постоянны, въ сухой же формѣ легко окисляются на воздухѣ и быстро разлагаются съ желто-краснымъ цвѣтомъ, при чемъ теряютъ свою возстановительную способность.

Для ихъ полученія растворяютъ формалдегидъ-сульфоксиловокислый натрій въ равномъ вѣсѣ воды, прибавляютъ молекулярное количество амина и въ продолженіе нѣвотораго времени нагрѣваютъ на водяной банѣ, пока аминъ не растворится. По охлажденіи, если въ случаѣ надобности нѣсколько упарить, — выкристаллизовывается продуктъ конденсаціи.

При дѣйствіи на твердый гидросѣрнистый натрій (около 60% $Na^2 S^2O^6$), въ колч. 2 кнлогр., воднымъ растворомъ ам-

міака, въ колич. 1,26 кил. съ 20% NH_3 , и 40%-нымъ формалдегидомъ въ колич. 1,2 кил., температура смѣси тотчасъ же поднимается съ 13° до 55° . Если проба реакціонной смѣси на холоду больне не возстановляетъ индигосульфокислоты, тогда жидкость отфильтровываютъ и въ вакуумѣ выпариваютъ до-суха. Такимъ образомъ получается бѣлая, аморфная масса, представляющая смѣсь амидо-метиль-сѣринсто-натріевой соли съ сульфокисловою солью. Амидо-метиль-сѣринсто-натріевую соль можно выдѣлить при помощи метиловаго спирта, а свободную кислоту прибавленіемъ сѣрной кислоты. Дробной перекристаллизацией изъ метиловаго спирта можно получить въ совершенно чистомъ видѣ соединеніе сульфокисловой кислоты. Оно легко растворимо въ водѣ и почти нерастворимо въ метиловомъ спиртѣ. Іодъ и растворъ KMnO_4 обезцвѣчиваются имъ; ѣдкій натръ не отщепляетъ NH_3 , а при нагрѣваніи съ CHCl_3 и спиртовымъ KOH не получается изонитриловой реакціи. Составъ соединенія: $\text{C}^3\text{H}^{10}\text{HS}^2\text{O}^8\text{Na}^3$ или $2\text{CH}_2\left\langle\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OSONa} \end{array}\right. + \text{CH}^2\left\langle\begin{array}{l} \text{NH}^2 \\ \text{OSONa} \end{array}\right.$. Можно представить его и вавъ производное амміака $\text{N}(\text{CH}_2\text{OSONa})^3 + 2\text{H}_2\text{O}$. То же самое тѣло получается при дѣйствіи амміака на $\text{CH}_2\left\langle\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OSONa} \end{array}\right.$: 50 гр. чистаго формалдегидъ-сульфокисловокислаго натрія растворяютъ въ 50 куб. 23%-наго NH_3 , растворъ нагрѣваютъ въ теченіе нѣкотораго времени на водяной банѣ и упариваютъ въ вакуумѣ. Анализъ полученнаго соединенія отвѣчаетъ формулѣ $\text{C}^3\text{H}^{10}\text{NS}^2\text{O}^8\text{Na}^3$ или $\text{N}(\text{CH}_2\text{OSONa})^3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

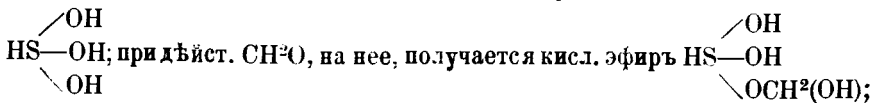
Если растворить соединеніе въ водѣ и частично осаждаютъ метиловымъ спиртомъ, то въ отдѣльныхъ фракціяхъ нельзя констатировать никакой разницы въ содержаніи азота.

Мавсъ Бацленъ ¹⁾ тотъ же самый формалдегидъ-сульфокисловокислый натрій получилъ, дѣйствуя 1 мол. формалдегида на 1 мол. гидросѣринстаго натрія въ присутствіи ѣдкаго натра. Именно: если взбалтывать растворъ 1 мол. гидросѣринстаго натрія съ 1 мол. ѣдваго натра въ растворѣ и 1 мол. CH_2O (тоже въ растворѣ), то реакція наступаетъ съ еаенагрѣваніемъ, и возетановительная способность раствора на холоду по отношенію къ индигокарминовому раствору исчезаетъ, по произествіи нѣкотораго времени. Если затѣмъ этотъ растворъ обработать равнымъ объемомъ спирта при охлажденіи, то выпадаетъ

¹⁾ Ber. 1905, 1057.

средняя сѣрнистонатріевая соль (Na^2SO^3). Спиртовой же растворъ по упариваніи въ вакуумѣ даетъ сиропъ, который послѣ долгаго стоянія затвердѣваетъ въ сплошную массу кристалловъ, окрашенную въ слабо-желтый цвѣтъ (не чистые кристаллы $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OSONa} \end{matrix}$). Полученный продуктъ перекристаллизовываютъ какъ изъ воды, такъ изъ виннаго спирта. Въ первомъ случаѣ получаютъ призматическіе кристаллы, а во второмъ большіе, серебристые листочки состава $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OSONa} \end{matrix} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Бацленомъ приготовлены были также кальціевая (аморфная) соль и баріевая въ видѣ иголь, состава BaSCO^4H^4 [отъ гипотетич. кислоты

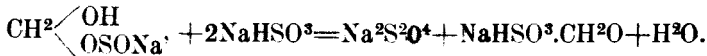


въ этомъ эфирѣ два водорода могутъ быть замѣнены Ва: $\text{HS} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix} \text{Ba}$
 $\diagdown \text{OCH}_2(\text{OH})$

Такъ объясняетъ Бацленъ строеніе баріевой соли].

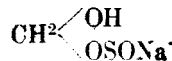
Полученныя Бацленомъ соли стойки относительно щелочей; ихъ растворы возстановляютъ при нагрѣваніи нейтральные индигокарминовые растворы.

Интересно отношеніе натріевой соли къ бисульфиту (NaHSO^3). Оказывается, что бисульфитъ гладко образуетъ съ формальдегидъ-сульфокислородокислымъ натріемъ гидросѣрнистый натрій по равенству:



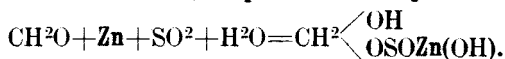
Судя по выраженію „гладко“, по Бацлену, эта реакція должна протекать количественно. На основаніи своихъ изслѣдованій, я оспариваю это утверженіе.

Въ виду того интереса, какой представляетъ въ технику это соединеніе какъ въ чистомъ видѣ:



такъ и въ смѣси съ CH_2O , NaHSO^3 , я позволю привести рецепты нѣкоторой литературы во приготовленію техническихъ препаратовъ. По француз. патенту № 360506 формальдегидъ-сульфокислородокислый натрій можно готовить такъ: въ смѣсь, состоящую изъ 65 вил. цинковой пыли и 80 вил. формальдегиднаго раствора (40%), при помѣшиваніи, вводить сѣрнистую кислоту (SO^2) до исчезновенія цинка; для этого

необходимо 53 кил. SO^2 . Реакція протекаєть по равенству:

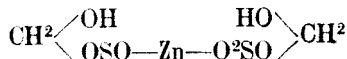


Вмѣсто Zn , можно одинаково употреблять желѣзо. Трудно растворимая цинковая соль можетъ быть прямо употреблена въ дѣло. Но ее можно отфильтровать, промыть и высушить въ пустотѣ (вакуумѣ) или же превратить путемъ обмѣннаго разложенія съ щелочною солью (Na^2CO^3) въ соотвѣтственную натріевую соль:



которая легко растворима въ водѣ. Если растворъ этой соли, полученный прибавленіемъ раствора угленатріевой соли, отфильтровать отъ углекислаго цинка и уварить въ вакуумѣ до начала кристаллизаціи, то по охлажденіи получаютъ кристаллическій продуктъ, содержащій кристаллизаціонную воду; 100 гр. его возстановляютъ 160—180 грам индиго.

Если въ этомъ примѣрѣ количество формалдегида увеличить, оставивъ количество цинковой пыли то же самое, то можно въ растворѣ получить соль состава:



Возстановительная способность этой соли вдвое слабѣе, сравнительно съ полученнымъ въ первомъ случаѣ продуктомъ. Такъ напр. въ смѣсь изъ 65 кил. цинковой пыли, 120 кил. 40⁰/₀-наго формалдегида и 100 л. воды вводитъ 80 кил. сѣрнистой кислоты. Продуктъ реакціи употребляютъ или прямо въ видѣ этой соли, или превращаютъ при помощи угленатріевой соли въ натріевую соль и, уваривъ въ вакуумѣ, даютъ ей выкристаллизоваться при охлажденіи. 1 гр. этой натріевой соли возстановляетъ 1,1—1,2 гр. индиго (*Revue de ch. industrielle*, 17 (1906), 164 стр.).

По французск. патенту № 372131 (*Revue de ch. industr.* 18 (1907), 128 стр.), сначала готовятъ изъ воднаго раствора ацетона и сѣрнистой кислоты, нагреваніемъ съ Zn до 50—60⁰, растворъ ацетонъ—сульфоксильвоксислаго цинка. Обработываютъ его содой для превращенія въ ацетивъ—сульфоксильвоксильный натрій. При обработкѣ послѣдняго формалдегидомъ, получаютъ формалдегидъ—сульфоксильвоксильный натрій, который увариваютъ въ вакуумѣ, при чемъ ацетивъ испаряется.

Изъ свода русскихъ привилегій № 10946. *Способъ получения соединеній гидросѣрнистоокислыхъ солей съ CH^2O .*

1. 450 гр. гидросѣрнистонатріевой соли, твердой концентрированной баден. анилинво-свѣдоваго завода, смѣшиваютъ съ 250 гр. 40⁰/₀

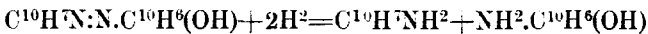
формалдегида. Растворяясь, оба соединенія дѣйствуютъ другъ на друга сильно возстановляюще, что обнаруживается значительнымъ выдѣленіемъ тепла. Полученный растворъ имѣетъ запахъ формалдегида, присутствіе котораго легко открывається. При охлажденіи или вымораживаніи смѣси, выдѣляются въ обильномъ количествѣ маленькіе бѣлые легко растворимые въ водѣ кристаллы. При выпариваніи (преимущественно въ вакуумѣ) получается твердая масса, которая можетъ тогда же быть примѣненной для практическихъ цѣлей.

II. Къ 400 гр. NaHSO_3 (съ 26% SO_2) прибавляютъ, охлаждая льдомъ, 40 гр. цинковой пыли, предварительно размѣшанной съ 20 гр. ледяной воды. При этомъ температура не должна подниматься выше 10°C . Послѣ нѣкотораго перемѣшиванія даютъ отстояться и отсаливаютъ 10%-нымъ растворомъ поваренной соли гидросѣрнистокислую соль, оставшуюся еще въ растворѣ, затѣмъ отфильтровываютъ и отжимаютъ массу до 140 гр. 100 гр. полученнаго такимъ образомъ тѣста изъ гидросѣрнистоцинковой соли соотвѣтствуютъ 45 гр. индиго (въ видѣ индигодисульфонной кислоты). Для превращенія въ соединеніе съ формалдегидомъ, 350 гр. этой гидросѣрнистоцинковой соли обрабатываютъ 80 гр. формалдегида (40%). Происходитъ также разогрѣваніе, хотя и болѣе слабое, и образуется кристаллическая каша, которая можетъ быть примѣнена непосредственной.

До введенія формалдегидъ-сульфовсиловокислаго натрія въ ситце-набивную технику въ качествѣ вытравнаго средства по товару, окрашенному азокрасками, примѣнялся съ тою же цѣлью твердый гидросѣрнистый натрій $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Въ литературѣ имѣются работы по изученію возстановительныхъ свойствъ этого препарата относительно азопигментовъ [Eugen Grandmougin, Ber. 39 (1906), 2494]. Примѣненіе формалдегидъ-сульфовсиловокислаго натрія въ вытравкахъ по грунту, окрашенному азокрасками, субстантивными и т. п. пигментами, а также для печатанія носредствомъ индиго, — закрѣплено въ Россіи в привилегіей № 10945. Вотъ прииѣры рецептовъ: I. Хлопчатобумажная матерія, окрашенная по извѣстнымъ способамъ краснымъ паранитранилиномъ, альфа-нафтиламинъ-гранатомъ или краснымъ паранитранилиномъ, плюсованнымъ до занариванія на ровнымъ чернымъ анилиномъ (пюсъ Генриха Шмвда), печатаютъ слѣдующими вытравками:

Бллая вытравка: I: 450 гр. гидросѣрнистонатріевой соли, 250 гр. концевтривоаннаго формалдегида (40%), 200—250 гр. густой загустки изъ камеди, 100—50 гр. глицерина; *бллая вытравка* II: 700 гр. гидро-

сѣрнистоцинковой соли, загущенной растворомъ камеди (100 гр. отвѣчаютъ 45 гр. индиго), 160 гр. формалдегида (40%), 50 гр. глицерина, 75 гр. хлористаго натрія, 25 гр. раствора камеди. При бѣлой вытравкѣ II дѣйствуютъ формалдегидомъ въ продолженіе 2—3 часевъ на гидросѣрнистоцинковую соль, такъ какъ реакція совершается медленно, чѣмъ съ гидросѣрнистонатріевой солью. [При вытравкахъ бѣли по альфа-нафтиламиновою гранату къ бѣлой вытравкѣ I лучше всего прибавлять нѣкоторое количество антрахинона (На 1 л. вытравки 20 гр. антрахинона). Дѣйствіе антрахинона можно объяснить такъ. Продукты возстановленія альфа-нафтиламиноваго граната по равенству:



на воздухѣ способны снова окисляться и давать нечистую бѣль (особенно $C^{10}H^7NH^2$); введенный уже въ вытравку антрахинонъ даетъ сначала CH^2O , а потомъ и съ $C^{10}H^7NH^2$ въ моментъ его образованія безцвѣтное, трудноокисляемое соединеніе, которое можно удалить промывкой] ¹⁾.

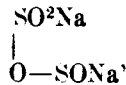
II. Бѣлую вытравку I и II печатаютъ натерію, окрашенную 1,5% настоящего бензо-чернаго и подобными субстантивными пигментами. Для вытравки достаточно $\frac{1}{4}$ и $\frac{2}{1}$ купюра вышеприведенныхъ вытравныхъ красокъ. Послѣ набивки красокъ, приведенныхъ въ I и II примѣрахъ, хорошо высушиваютъ и запариваютъ въ зрѣльникѣ въ теченіе 3,5—7 минутъ, затѣмъ промываютъ, если нужно подкисляютъ или же хлорируютъ. Хлорированіе рекомендуется для полнаго разрушенія продуктовъ расщепленія азопигментовъ, полученныхъ на волокнѣ. Для достиженія цвѣтныхъ вытравокъ по вышеуказаннымъ вытравнымъ краскамъ прибавляютъ пигменты, неподвергающіеся дѣйствію гидросѣрнитоокислой вытравки, напр. индиго, синій алъзаринъ, примулинъ, желтый оксидаминъ, тиофлавинъ и т. д.; производятъ напр. берлинскую лазурь съ прибавленіемъ желѣзосинеродистоводородной закиси желѣза, закрѣпляя потомъ альбуминомъ.

Можно также печатать вытравку по шерсти и шелку, окрашеннымъ пигментами: повсо 3R, щелочнымъ голубымъ O, азочерною краскою (Azosäureschwarz). Рецептъ печатанія индиго по бумагѣ: 550 гр. гидросѣрнистоцинковой соли, растертой съ растворомъ камеди (литръ гидросѣрнистой соли 100 гр. соотвѣтствуетъ 45 гр. индиго), 120 гр. формалдегида (40%), 250 гр. растертаго индиго, 100 гр. соды (растертое индиго: 120 гр. пороника индиго, 500 гр. глицерина и 380 гр.

¹⁾ Revue générale, № 120 1906 (Sänder). Извѣст. Общ. д. с. и разв. мануф. промысл. XI (1907), 70.

раствора камеди). Печатаютъ бѣленую хлопчато-бумажную ткань, сильно высушиваютъ и запариваютъ въ зрѣльникѣ около 3 ин.; затѣмъ хорошо промываютъ или сперва пропитываютъ еще разбавленнымъ растворомъ соды и превращаютъ образовавшееся индиго, окисля кислородомъ воздуха, въ синее индиго. Эта печатная краска можетъ быть примѣнена и какъ вытравная голубая краска на пара-красномъ, на субстантивныхъ пигментахъ и т. д.

Образованіе формалдегидъ-сульфоксиловокислаго натрія изъ $\text{Na}_2\text{S}^4\text{O}^2$ и CH_2O , возбудило у химиковъ, занимающихся этимъ вопросомъ, интересъ къ выясненію строенія гидросѣрнистаго натрія. Бернтсенъ съ Бацленомъ придаютъ ему формулу:



а Бухереръ и Швальбе: или

$\text{NaOS}-\text{SO}^2\text{Na}$, или $\text{NaHO}^2\text{S}-\text{SO}^2\text{NaH}$. Критическій разборъ этихъ теорій см. 2-ю часть этой книги.

§ II. Дѣйствіе щелочныхъ реактивовъ на формалдегидъ.

Подобно тому, какъ и при другихъ алдегидахъ жирнаго ряда, дѣйствіе щелочныхъ реактивовъ на CH_2O проявляется съ одной стороны въ алдольномъ уплотненіи, а съ другой—въ переходѣ ея въ спиртъ и кислоту: обѣ реакціи идутъ обыкновенно рядомъ, но въ зависимости отъ условій преобладаетъ та или другая; такимъ образомъ въ дѣйствіи щелочныхъ реактивовъ наблюдается двойственность направленія реакціи.

Первый А. М. Бутлеровъ изъ CH_2O приготовилъ сахаристое вещество, названное имъ метиленианомъ ¹⁾. Это вещество представляетъ смѣсь различныхъ тѣлъ.

Толленсъ получилъ метиленианъ при осторожномъ дѣйствіи баритовой воды и выдѣлилъ его въ видѣ желтой или бурой аморфной массы, горькой на вкусъ, состава $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$; но за *настоящій углеводъ* его не призналъ, такъ какъ при нагрѣваніи съ соляною кислотою онъ давалъ не леулиновую, а молочную кислоту [Landw. Vers. 1883, 381, Ber. 16,919]. Фориоза, приготовленная Лёвоиъ, гораздо чище продукта Толленса; но всетаки это вещество не представляетъ единичнаго продукта, а смѣсь алдегида-и кетоспиртовъ, такъ какъ изъ нея получены озаны съ точками плавленія 144,^o 200^o и 204^o (Loew ²⁾ Fischer ³⁾.

¹⁾ Ann. 120, 296.

²⁾ Journ. f. pr. ch. 34, 51—54.

³⁾ Ber. 188 (21), 989.

Эта формоза происходитъ при получасовомъ встряхиваніи 3,5—4⁰/₀-наго воднаго раствора CH_2O съ избыткомъ известковаго молока. Фильтруютъ и фильтрату даютъ стоять въ теченіе недѣли, усредняютъ щавелевой кислотою и упариваютъ до сиропа; прибавленіемъ спирта осаждаютъ муравьинокальціевую соль; фильтруютъ; фильтратъ упариваютъ при незначительномъ нагрѣваніи; остатокъ растворяютъ въ многократномъ объемѣ концентрир. спирта и осаждаютъ эфиромъ. Растворяютъ осадокъ въ водѣ; удаляютъ известь щавелевою кислотою; растворъ упариваютъ въ вакуумѣ и осаждаютъ смѣсью спирта—эфира; жидкость—сиропъ сладкаго вкуса, камедеподобный, оптически недѣятельный, восстанавливаетъ фелинговъ растворъ (Loew ¹); Wehmer ²).

При нагрѣваніи съ концентрир. HCl получается не левулиновая кислота, а гумусоподобныя вещества; съ пивными дрожжами не бродитъ; способно къ молочнокислому броженію; при нагрѣваніи съ соляною кислотою происходитъ фурфуроль.

При 15-ти часовомъ кипяченіи $\frac{1}{2}$ -⁰/₀-наго раствора формалдегида съ большимъ количествомъ гранулированнаго олова, Левъ добылъ сходный съ формозою сахаръ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, который, въ виду нѣкоторыхъ различій въ реакціяхъ между нимъ и формозой, былъ названъ имъ псевдоформозой: онъ сладкій на вкусъ и камедоподобенъ (Loew) ³).

При дальнѣйшемъ изученіи отношенія щелочей къ конденсаціи формалдегида, Левъ (Loew) ⁴) отмѣтилъ ихъ двойственное дѣйствіе: уплотненіе въ формозу и образованіе муравьиной кислоты. Вообще по его опытамъ оказалось, что муравьиная кислота тѣмъ легче образуется, а сахаръ тѣмъ труднѣе, чѣмъ крѣпче растворы формалдегида и сильнѣе основаніе. Поэтому въ смыслѣ образованія сахара ѣдкая известь даетъ лучшіе результаты, чѣмъ ѣдкіи баритъ, а послѣдній лучше ѣдкаго натра и ѣдкаго кали. Съ пониженіемъ количества основанія далѣе известнаго предѣла совершенно прекращается его конденсирующее дѣйствіе: окись магнія не вызываетъ конденсаціи даже въ очень слабыхъ растворахъ, но гидратъ окиси свинца даетъ хороніе результаты. Только образованіемъ, хотя и въ минимальныхъ количествахъ, соотвѣтственныхъ окисловъ объясняется конденсирующее дѣйствіе гранулиров. олова и свинца на растворы CH_2O (Loew) ⁵). Такъ при обработкѣ ра-

¹) Vdr. 20, 141, 21, 270.

²) Ber. 20, 2615; 20, 3039.

³) J. pr. ch. 34, 51.

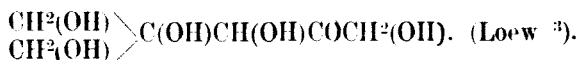
⁴) Ber. 22, 359.

⁵) Ber. 21, 272—273; 22, 470.

створа CH_2O (1%) смѣсью магнезіи (MgO), свѣрнамагнєвой соли и большаго количества гранулированнаго свинца, образуется α -акроза; она способна бродить съ дрожжами, при чемъ расщепляется на l- и d-левулезы; l-левулеза остается безъ измѣненія, между тѣмъ какъ d-левулеза сбраживаетъ. Образование α -акрозы изъ CH_2O незначительно; α -акроза даетъ озонъ, плавящійся при 217° и находится въ близкомъ отношеніи къ тростниковому сахару; вѣроятно, въ растеніи она образуется, восстановленіемъ CO_2 въ CH_2O и конденсаціей послѣдняго (Loew ¹⁾ и Fischer ²⁾).

Лучній способъ приготовленія сырой формозы, дающій до 70% формозы изъ взятаго въ реакцію формалдегида, описали фонъ-Экентейнъ и Лобри-де-Брюэнь, а именно: нагрѣваніе раствора формалдегида со свѣжеосажденнымъ гидратомъ окиси свинца, полученнымъ при дѣйстви $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [Rec. Trav. chim. Pays. Bas, 18. 309—311].

Левъ восстановилъ формозу натріевой амальгамой и полученный сиропобразный гексигъ перевелъ въ безалъ-соединеніе (продуктъ улотненія съ бензойнымъ алдегидомъ):



Слѣдуетъ упомянуть о нѣкоторыхъ приготовленныхъ Левомъ гексозаонахъ изъ CH_2O (Loew ⁴⁾).

Такъ при конденсаціи 3%-наго формалиноваго раствора при помощи $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при комнатной температурѣ происходитъ сахаръ, озонъ котораго даетъ иглы съ т. плавл. 145° ; если конденсировать при 80° , то получается продувъ, озонъ котораго имѣетъ точку плавл. 167° , короткія иглы; конденсируя при 40 — 50° , получаютъ продуктъ, озонъ котораго имѣетъ точку плавл. 157° . Такой же продуктъ образуется изъ глицерина.

Каліевыя соли, напр. K_2CO_3 , KHCO_3 и K_2HPO_4 способны также вызывать конденсацію формалдегида, но значительно слабѣе, а потому требуется болѣе продолжительное нагрѣваніе (Loew ⁵⁾, а также Michael und Kopp.) ⁶⁾).

Въ самое послѣднее время вопросомъ объ образованіи муравьиной кислоты изъ CH_2O въ разбавленныхъ щелочныхъ растворахъ и о кон-

¹⁾ Ber. 22, 475.

²⁾ Ber. 22, 100, 359.

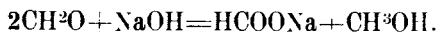
³⁾ Chem. zeit. 21, 242—243.

⁴⁾ Chem. zeit. 23, 542; Cenxbl. 1899, II, 283.

⁵⁾ и ⁶⁾ Ber. 16(1883), 2502.

денсацівъ изъ него сахара занимались супруги Г. и А. Эйлеръ (Вег. 38, 2551; 31, 36—45). При изученіи, эти изслѣдователи прежде всего обратили вниманіе на отношеніе CH_2O въ разбавленныхъ щелочныхъ растворахъ къ самой щелочи, при чемъ они неходили изъ того предположеніи, что формалдсгидъ долженъ относиться такъ, какъ слабая кислота, и что тавимъ образонъ изъ формалдегида и щелочи образуется щелочная соль формалдегида, которая въ водномъ растворѣ отчасти должна быть гидролизирована. Произведенныя ими кріоскопичеснія измѣренія съ помощью аппарата Бекмана, могутъ быть обобщены слѣдующимъ образомъ: формалдсгидъ—слабая кислота, образующая съ сильными основаніями соли; $1/1$ нормальный растворъ формалдсгиднонатріевой соли содержитъ почти половину соли, какъ таковой, между тѣмъ какъ другая половина распалась на свободное основаніе и свободный алдегидъ. Въ разбавленныхъ растворахъ формалдсгидная соль является бинарнымъ электролитомъ: диссоціаціонная константа формалдегида составляетъ около $1 \cdot 10^{-14}$ при 0° . Затѣмъ, изучая образованіе муравьинокислыхъ солей изъ CH_2O , они приниы къ убѣжденію, что CH_2O въ щелочной средѣ участвуетъ въ двухъ вполнѣ независимыхъ реакціяхъ, а именно: съ одной стороны въ конденсаціи, а съ другой въ образованіи солей муравьиной кислоты. Изъ обѣихъ реакцій образованіе солей муравьиной к. представляетъ болѣе общее явленіе. Всюду, гдѣ CH_2O при повышенной температурѣ соприкасается съ сильными основаніями, происходитъ расщепленіе его на муравьиною кислоту и метиловый спиртъ; но этотъ процессъ можно констатировать и при обыкновенной температурѣ. Такое же наблюденіе было сдѣлано также Делениномъ [Bull. soc. chim. 17, 939 (1897)]. При формалдсгидной концентраціи 2—4% и концентраціи основанія $1/30$ — $1/25$ NaOH исключается возможность образованія сахара, а образованіе солей HCOOH можетъ тогда протекать точно количественно при 50° (приблиз.). Изъ данныхъ, полученныхъ изслѣдователями, вытекаетъ: 1) образованіе муравьионатріевой и—баріевой соли изъ CH_2O и NaOH [Ba(OH) $_2$] есть реакціи второго порядка. При избыткѣ CH_2O (т. обр. практически при поддерживаніи постоыной концентраціи этого вещества) это—процессъ перваго порядка. Именно: величина константы въ общемъ со временемъ мало понижается. Последнее обстоятельство надо отнест и отчасти къ участію формалдсгидной соли, отчасти къ постоянной убыли концентраціи формалдегида. Концентраціа послѣдняго во время опыта понижается на 3—6%, такъ какъ при образованіи солей муравьиной

кислоты каждый эквивалентъ основанія соотвѣтствуетъ 2 эквивалентъ формалдегида, напр.:



2) NaOH и Ba (OH)² дѣйствуютъ почти одинаково: константа реакціи ѣдкаго барита и ѣдкаго натра приблизительно одинакова.

3) Реакціонныя константы съ увеличеніемъ начальной концентраціи CH₂O нѣсколько понижаются, вслѣдствіе образованія формалдегидной соли.

4) Образованіе муравьиной соли есть процессъ распадѣнія безъ окисленія.

5) Съ повышеніемъ температуры на 10⁰ реакціонныя константы утраиваются.

6) Известь вызываетъ болѣе быстрое образованіе солей муравьиной к., чѣмъ NaOH и Ba (OH)². (Заключеніе, къ которому пришли супруги Эйлеръ, находится въ противорѣчіи съ вышеприведенными наблюденіями Лѣва).

Отсюда можно сдѣлать слѣдующій выводъ: даже если не происходитъ никакого сахарообразованія, растворы основаній способны образовывать соли муравьиной кислоты; эта способность для NaOH и Ba (OH)² выражается константами 1-го порядка, между тѣмъ какъ известь относительно скорости проявляетъ нѣкоторое отклоненіе, которое указываетъ на образованіе „активного“ кальціево-формалдегиднаго комплекса. *Способность различнахъ основаній конденсировать CH₂O въ сахаръ не находится въ прямомъ отношеніи со скоростью образованія солей муравьиной кислоты.*

Наконецъ, при выбранной особо концентраціи алдегида, Эйлерамъ удалось конденсировать формалдегидъ каждымъ раствореннымъ основаніемъ въ сахаръ; именно: для основаній со слабой конденсирующей способностью, концентрація CH₂O должна быть достаточно слабой сравнительно съ концентраціей основанія; при слишкомъ малой концентраціи основаніе расходуется на образованіе муравьиной соли раньше, чѣмъ начнется сахарообразованіе; большія же количества основаній переводятъ слишкомъ много CH₂O въ муравьиную кислоту. Ѣдкія щелочи и даже сода дѣйствуютъ столь энергично, что образующійся сахаръ при нагрѣваніи съ ними разрушается. Въ виду этого, Эйлеры замѣнили соду углекальціевой солью. Реакція идетъ очень медленно, но среда остается нейтральной, и образующійся сахаръ сохраняется дольше. Исслѣдуя эту реакцію во времени, они нанли, что въ первые

10 часовъ формалдегидъ реагируетъ крайне медленно, затѣмъ реакція ускоряется и въ слѣдующіе 4 часа доходить до конца. Такимъ образомъ можно сдѣлать слѣдующее заключеніе: конденсація CH_2O въ сахаръ протекаетъ въ нѣсколько отдѣльныхъ реакцій (слагается изъ нѣсколькихъ отдѣльныхъ реакцій), и дѣйствительно Эйлеры доказали, что изъ формалдегида при сахарной конденсаціи образуется прежде всего гликоловый алдегидъ. Это тѣло возможно было изолировать въ формѣ гидразона съ точкой пл. 162° и озаона съ т. плавл. 180° . Именно: остановивъ нагрѣваше 0,67 норм. раствора CH_2O съ углекальціевой солью въ тотъ моментъ, когда еще половина формалдегида осталась нетронутой, они замѣтили, что растворъ заключаетъ хотя и немного возстановляющихъ фелинговую жидкость веществъ, но такихъ, которыя дѣйствуютъ уже на холоду, послѣ этого, сильно сгустивъ растворъ (остатокъ его), окончательно удалили формалдегидъ пара-дигидразинъ-дифениломъ въ видѣ соединенія

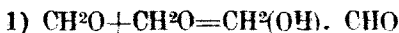
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{N}:\text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{N}:\text{CH}_2 \end{array}$$

Изъ фильтрата дѣйствіемъ фениль-гидразина получили легко осмоляющееся масло, содержащее вышеупомянутые фениль-гидразонъ и—озазонъ гликолового алдегида, которые были раздѣлены между собою обработкою смѣсью пиридина съ лигроиномъ.

Затѣмъ тѣмъ же Эйлерамъ удалось открыть также въ продуктахъ конденсаціи формалдегида діоксиацетонъ въ видѣ метиль-фениль-озазона, съ т. плавл. 127° .

При полной конденсаціи формалдегида углекальціевой солью, они получили сиропъ, въ которомъ открыли і—арабвнозу, въ видѣ і—арабивозазона, плав. при 166° , и какую-то гексозу въ видѣ гевсозазона. плавящ. при $140-142^\circ$. О присутствіи пентозы въ сырой формозѣ, получаемой при помощи извести, можно было догадываться и ранѣе, какъ на основаніи анализовъ одного изъ озазоновъ, произведенныхъ Е. Фишеромъ, такъ и на основаніи полученія изъ формозы фурфуrolа, на что было указано уже Левомъ, особенно же по опытамъ Нейберга, ¹⁾ получившаго изъ сырой формозы метиль-фенилсозазонъ съ т. пл. 137° , отвѣчающій кетопевтозѣ (Nenberg).

Итакъ уплотненіе формалдегида является сложной аллолизацией, въ которой констатированы уже четыре ступени:



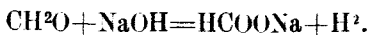
гликоловый алдегидъ.

¹⁾ Ber. 32 (1899), 1961.

- 2) $3\text{CH}^2\text{O}=\text{CH}^2(\text{OH})\text{CO}.\text{CH}^2(\text{OH})$
ди-окси-ацетонъ).
- 3) $5\text{CH}^2\text{O}=\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^5$
арабиноза.
- 4) $6\text{CH}^2\text{O}=\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$
гексоза.

Обратимся теперь къ дѣйствию сильныхъ щелочей какъ наприн. KOH , NaOH на CH^2O . Они превращаютъ формалдегидъ главнымъ образомъ въ муравьиную кислоту и метиловый спиртъ, хотя послѣдній доказанъ не во всѣхъ случаяхъ. Первый Толленсъ (Landwirthsch. Versuchst.) констатировалъ присутствіе метиловаго спирта при перегонкѣ раствора муравьиного алдегида въ ѣдкомъ кали или натрѣ, оставленнаго на холоду на 14 дней и послѣ этого насыщеннаго углекислотою; въ остаткѣ (отъ перегонки) имъ было доказано присутствіе муравьиной кислоты.

Затѣмъ Левъ (Вег. 20, 144), дѣйствуя на 15⁰/₀-ный растворъ формалдегида крѣпкимъ ѣдкимъ натромъ, убѣдился въ присутствіи муравьиной кислоты и $\text{CH}^3(\text{OH})$. Если къ такой смѣси CH^2O и ѣдкаго натра прибавить сразу немного закиси мѣди, то чрезъ 1—2 минуты начинается разогрѣваніе, бурное выдѣленіе водорода, а въ растворѣ содержится муравьионатрѣвая соль. Надо замѣтить, что никакая другая окись металлическая не даетъ мѣста подобной реакціи. Реакцію можно представить такъ:

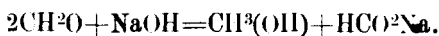


По наблюденіямъ Тищенко (1883 г.) сухой триоксиметиленъ съ крѣпкимъ растворомъ NaOH уже на холоду выдѣляетъ водородъ; при нагрѣваніи выдѣленіе газа усиливается, жидкость бурѣетъ, приобрѣтая запахъ карамели. Еще энергичнѣе идетъ реакція съ сухимъ поронковатымъ ѣдкимъ кали. Главный продуктъ реакціи муравьинокалиевая соль.

Радзиневскій (Вег. 1877, 821) замѣтилъ, что если сухой триоксиметиленъ нагрѣвать со спиртовымъ KOH и при этомъ встряхивать, происходитъ та же реакція, но она сопровождается сильной фосфоресценціей.

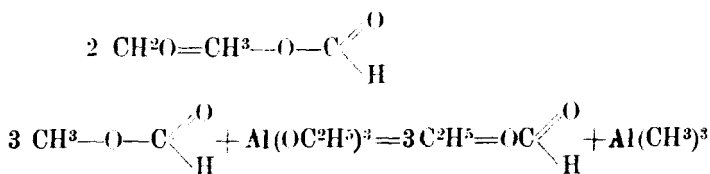
Толленсъ, нагрѣвая водный растворъ CH^2O съ чистой магнезіей (MgO) въ запаянныхъ трубкахъ до 160—170⁰, 200—220⁰, 230—235⁰, замѣтилъ, что растворъ бурѣетъ болѣе или менѣе сильно и главными продуктами реакціи являются $\text{CH}^3(\text{OH})$ и HCO^2H . То же самое про-

исходить съ CaCO_3 , но въ этомъ случаѣ не удалось доказать метиловаго саирта. Нтакъ, не трудно усмотрѣть, что въ этомъ рядѣ опытовъ CH_2O приближается къ бензойному алдегиду, давая реакцію Каницаро:



§ 12. Дѣйствіе алкоголятовъ алюминія и магнія на параформалдегидъ (тріоксиметилеиъ).

Дѣйстіе это было предметомъ изученія В. Тищенко (Ж. Р. Х. О. 31 (1899), 704 и 38, 389). Оказывается, что при смѣшиваніи сухого порошковатаго тріоксиметилена съ небольшимъ количествомъ измельченнаго этилата алюминія и при оставленіи смѣси въ закрытой стеклянкѣ на продолжительное время, между взятыми твердыми веществами происходитъ реакція: продуктъ реакціи былъ отогнанъ, и получается смѣсь эфировъ муравьино-метиловаго съ муравьино-этиловымъ; если смѣшиваніе производить съ метилатомъ алюминія, то получается муравьино-метиловый эфиръ; но кромѣ того, небольшая часть тріоксиметилена всегда превращалась въ муравьино-алюминіевую соль. Реакціи протекаетъ лучше всего при нагрѣваніи стеклянки со смѣсью на водяной банѣ. Ее можно представить такъ:

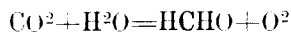


Подъ вліяніемъ метилатамагнія превращеніе тріоксиметилена въ муравьинометиловый эфиръ идетъ едва ли не легче, чѣмъ съ метилатомъ алюминія.

При нагрѣваніи на водяной банѣ идетъ болѣе правильная перегонка, какъ будто бы перегоняется уже готовый муравьино-метиловый эфиръ, а не реагируетъ два твердыхъ вещества. Выходы почти количественные; но все-таки часть магнія превращается въ муравьино-магніевую соль, которая находится въ остаткѣ отъ перегонки. Кромѣ этой соли въ остаткѣ найденъ неразложившійся алкогольтъ.

§ 13. Въ близкой связи съ вопросами о превращеніи формалдегида въ углеводы стоитъ вопросъ объ ассимиляціи углекислоты растеніями, снабженными хлорофилломъ, и гипотеза о превращеніи ея въ формалдегидъ. Въ этомъ параграфѣ я коснусь этого подробно.

Въ 1870 г. Бэйеромъ ¹⁾ была высказана гипотеза, на основаніи которой допускается общее положеніе, что формалдегидъ образуется, какъ первый продуктъ ассимплярціи углекислоты въ зеленыхъ частяхъ растенія. Реакція проще всего формулируется слѣдующимъ равенствомъ:



Эта ассимилярція—допускается—протекаетъ только подъ дѣйствіемъ свѣтовыхъ лучей (Вюрцъ ²⁾), и, вслѣдствіе замѣчательнаго превращенія свѣтовой энергіи въ химическую, реакція должна представлять для теоретической химіи не меньшій интересъ, чѣмъ она представляетъ для біологіи.

Въ дальнѣйшемъ изложеніи я сообщу вкратцѣ данныя, добытыя прежними изслѣдователями, а также результаты изслѣдованій Эйлера [Ber. 37 (1904), 3411] и Вальтера Лѣба [Ber. 37 (1904), 3593, Z. für Electrochem. 12, 282—312; 13/4 (1906), Bonn], и, на основаніи ихъ, выскажу свои взгляды о состояніи нашихъ познаній относительно образованія и роли формалдегида въ жизни растеній.

Въ біологическомъ смыслѣ принимаются въ соображеніе слѣдующіе пункты.

1. Установлено, что углекислота ассимилируется только подъ прямымъ дѣйствіемъ свѣтовыхъ лучей. Что эта ассимилярція въ высшихъ живыхъ клѣткахъ протекаетъ лишь при посредствѣ хлорофилло-содержащихъ клѣтокъ, съ полною увѣренностью не установлено, но во всякомъ случаѣ очень вѣроятно (Фотосинтетическую ассимилярцію углерода Энгельманнъ установилъ безъ хлорофилла въ пурпуровыхъ бактеріяхъ).

Долго оставался безъ отвѣта вопросъ, могутъ ли производить эту функцію вещества съ хлорофилломъ внѣ живой клѣтки, или проще: мертвая клѣтка, содержащая хлорофиллъ, можетъ ли ассимилировать углекислоту? Въ положительномъ смыслѣ на этотъ вопросъ былъ данъ отвѣтъ англійскими изслѣдователями Ушеромъ и Пристлеемъ, очень недавно (Proc. Roy. Soc. series B, 77, 369). Свои наблюденія эти ученые производили надъ зелеными листьями *Elodea*, *Ulva* и *Enteromorpha*, въ которыхъ и притоилазма, и энзимы были убиты погруженіемъ листьевъ въ кипящую воду.

2. Формалдегидъ уже въ очень незначительномъ количествѣ дѣй-

¹⁾ Ber. 3, 68 (1870).

²⁾ Ber. 5, 534.

ствуетъ какъ ядъ—это съ одной стороны; а съ другой—если извѣстными растеніями переносятся незначительныя количества формалдегида, то даже на свѣту они не перерабатываются ими. Такимъ образомъ формалдегидъ можетъ встрѣчаться въ растеніяхъ какъ быстро исчезающій и поэтому быстро образующійся побочный продуктъ, который во всякій моментъ на-лицо содержится только въ очень незначительной концентраціи.

3. Въ извѣстномъ противорѣчій съ этимъ положеніемъ находится результатъ, къ которому пришелъ Полаччи, а именно: свободный алдегидъ находится въ растеніяхъ въ количествахъ, которые можно доказать. Судя по реферату этого изслѣдованія, авторъ растиралъ съ водою листья, которые предварительно были подвергнуты дѣйствию свѣта, и экстрагировалъ ихъ, послѣ чего экстрактъ былъ подвергнутъ перегонѣ. Въ первой части перегона Полаччи доказалъ формалдегидъ извѣстными реактивами, а именно: кодеиномъ и сѣрною кислотою (при чемъ незначительныя количества CN^2O вызываютъ фіолетовое окрашиваніе) и анилиномъ (бѣлое окрашиваніе отъ метилень-анилина). Изъ этихъ реакцій, реакцію съ анилиномъ надо признать за самую надежную, и въ приведенномъ случаѣ, когда имѣютъ дѣло съ перегонимъ, который можетъ содержать всевозможные продукты разложенія, безъ сомнѣнія слѣдуетъ предпочесть эту реакцію чувствительнымъ цвѣтовымъ реакціямъ.

При соотвѣтственныхъ опытахъ, которые установилъ Эйлеръ съ картофельными листьями, онъ могъ подтвердить результаты Полаччи; а именно: въ первой части перегона съ насыщеннымъ, воднымъ анилиновымъ растворомъ получается сильная, во второй части—слабая, а въ третьей—еще замѣтная муть. А также въ неиереганномъ экстрактѣ получилась слабая муть, но и въ остаткѣ отъ перегона она была не больше.

Что же касается до значенія этого результата, то по мнѣнію Эйлера изъ него мы не можемъ вывести связнаго доказательства присутствія въ перегонѣ формалдегида, такъ какъ муть слишкомъ незначительна, чтобы ее можно было принять за метилень-анилинь, и можетъ быть вызвана другими, въ этомъ отношеніи неизвѣстными летучими составными частями.

Но даже, если и признать, что въ перегонѣ имѣется формалдегидъ, какъ объ этомъ можно было судить по реакціямъ, указаннымъ Полаччи, остается недоказаннымъ, что соотвѣтственное количество CN^2O

содержится въ растеніи, какъ таковое. Если формалдегидъ въ растеніи и содержится, то онъ долженъ давать съ бѣлковыми веществами и аминок-твѣлами продукты конденсаціи, разлагаемые водою, какъ это было извѣстно до сего времени. Эйлеръ убѣдился въ этомъ на метилень-аспарагинѣ. Поэтому возможно, что формалдегидъ въ вышеупомянутомъ опытѣ образовался при перегонкѣ изъ такихъ конденсаціонныхъ продуктовъ. Вообще пробы растворомъ анилина, при которыхъ наблюдается слабая муть, — очень ненадежны, такъ какъ такая муть можетъ получиться отъ продуктовъ разложенія бѣлковыхъ веществъ. Относительно усвоенія формалдегида растеніями имѣются нѣкоторыя указанія въ литературѣ, какъ бы противорѣчающія вышеприведеннымъ даннымъ (2). Такъ Бокорный (Pflüger's Arch. 89, 454—74) на водоросляхъ изучилъ ассимиляцію формалдегида въ формѣ формалдегидъ-бисульфита; послѣдній являлся единственнымъ источникомъ углерода. Бокорный наблюдалъ хороній ростъ водорослей. Этотъ опытъ очень интересенъ, потому что если свободный CH_2O на свѣту не усваивается растеніями, то въ связанномъ видѣ можетъ служить источникомъ образованія углерода.

Изъ химическихъ данныхъ можно признать слѣдующія самыми важными:

1. Поразительные результаты опытовъ Баха, который доказывалъ, что углекислота, безъ участія хлорофильнаго вещества, въ растворѣ уксусноурановой соли возстановляется въ формалдегидъ. Вотъ какъ описываетъ свои опыты Бахъ:

„Я пропускалъ струю очищенной углекислоты чрезъ растворъ 1,5%-ной уксусноурановой соли въ двухъ стеклянкахъ. Первая изъ этихъ стеклянокъ была обложена черной бумагой, такъ что всѣ свѣтовые лучи задерживались. Другая, равная часть раствора была подвергнута дѣйствию солнечнаго свѣта въ закрытой стеклянкѣ одновременно съ двумя другими. На основаніи многочисленныхъ опытовъ, установленныхъ мною при помощи снаряженнаго такъ аппарата, я всякій разъ убѣждался, что коричневый и прозрачный растворъ по прошествіи 20—30 минутъ отъ начала операціи въ стеклянкѣ, подвергаемой дѣйствию свѣта, начинаетъ мутиться и принимаетъ болѣе или менѣе зеленоватый цвѣтъ. По прошествіи извѣстнаго времени муть увеличилась, и послѣ перерыва пропускаемой струи углекислоты образовался незначительный осадокъ, отчасти свѣтлокоричневый, отчасти фіолетово-коричневый; осадокъ, откинутый на фильтръ и промытый, принялъ фіо-

лотовый цвѣтъ. Оставленный на фильтрѣ, онъ окрасился въ желтый цвѣтъ и превратился въ гидратъ окиси урана. Онъ растворяется въ уксусной кислотѣ, оставляя на фильтрѣ коричневые пятна, которыя, не растворимыя въ избыткѣ уксусной кислоты, по прибавленіи капли соляной к., исчезли. Такимъ образомъ здѣсь была смѣсь гидратовъ ураниловой и урановой окисей, аналогичная тѣмъ, какія получаются, если растворъ щавелевоурановой соли выставить на солнце. Этотъ осадокъ содержалъ слѣды (въ крайнемъ случаѣ) урановой перекиси, какъ объ этомъ можно было судить по нерастворимымъ въ уксусной кислотѣ коричневымъ пятнамъ. Въ стеклянкѣ, обернутой черной бумагой, и въ закрытыхъ контрольныхъ стеклянкахъ растворъ оставался вполне прозрачнымъ. и никакого осадка не отфильтровалось. Очевидно, образованіе осадка можетъ быть приписано только соединенному дѣйствию солнечныхъ лучей и углекислоты, такъ какъ безъ лучей и въ отсутствіе углекислоты растворъ не претерпѣлъ никакого измѣненія“.

Эти результаты Бахъ изъясняетъ въ смыслѣ своей гипотезы о разложеніи углекислоты въ растеніяхъ. Эйлеръ прежде всего постарался убѣдиться, углекислота ли дѣйствительно принимаетъ участіе въ приписываемой Бахомъ реакціи. Такимъ образомъ опыты Баха были повторены въ указанныхъ послѣднимъ условіяхъ. Его результаты подтвердились: дѣйствительно чрезъ полчаса въ соразмѣрно сильномъ солнечномъ свѣтѣ въ стеклянкѣ, чрезъ которую пропускалась углекислота, начинаетъ появляться муть, между тѣмъ какъ закрытая стеклянка, одновременно выставленная на солнечный свѣтъ, оставалась еще прозрачной. Но уже послѣ слѣдующаго получаса и закрытая стеклянка начинаетъ давать муть, и чрезъ 2 часа въ обѣихъ стеклянкахъ получился почти одинаковый объемистый осадокъ. Откинутые на фильтръ, оба осадка окисляются на воздухѣ и переходить въ чисто желтую окись уранила, которая въ уксусной кислотѣ растворилась безъ остатка. Коричневыхъ пятенъ даже при повторныхъ опытахъ не наблюдалось. Уже послѣ этого возможно было предположить, что появленіе мути въ уксусноурановомъ растворѣ не обуславливалось разложеніемъ углекислоты. Струя углекислоты значительно ускоряетъ наступленіе помутненія, что надо приписать тому, что углекислота изъ раствора ураниловой соли вытѣсняетъ кислородъ воздуха; уже незначительныя количества кислорода препятствуютъ на свѣту возстановленію раствора уксуснаго уранила, какъ это было установлено особенными опытами. Такимъ образомъ слѣдовало ожидать, что тотъ эффектъ, который на-

блюдалъ Бахъ, могъ быть вызванъ любой индифферентной газовой струей. Заменяя углекислоту водородомъ, химически чистымъ азотомъ, Эйлеръ пришелъ къ выводу, что помутнѣше и выдѣленіе урано-ураниль-гидроокси при пропусканиі водорода, азота наступало такъ же быстро, какъ и при пропусканиі углекислоты. Между осадками не было замѣчено никакой качественной разницы.

Во второмъ своемъ сообщеніи Бахъ счелъ нужнымъ прибавить дальнѣйшее доказательство возстановленія углекислоты внѣ растений, примѣнивъ для обнаруженія формалдегида методъ, выработанный Трилла. Онъ пишетъ:

„Я растворилъ 15 куб. с. диметиль-анилина въ 300 куб. с. воды, которая содержала 15 куб. с. сѣрной кислоты, и приготовленный растворъ въ трехъ стеклянкахъ а, б, с выставилъ на солнце. Стеклянка а оставалась закупоренной, чрезъ двѣ другія я пропустилъ струю углекислоты, предварительно обернувъ стеклянку с сѣрой фильтровальной бумагой. По прошествіи 2-хъ часовъ я изъ каждой стеклянки взялъ по 2 куб. с. жидкости. Я усреднилъ ѣдкимъ натромъ, отогналъ избытокъ диметиль-анилина, умѣренно нагрѣвая, профильтровалъ, промылъ и на фильтръ, увлажненный уксусною кислотою, насыпалъ перекиси свинца. Растворъ а не далъ синяго окрашиванія; растворъ б производилъ интенсивно синее окрашиваніе, вызванное окисленіемъ тетра-метиль-д-амидо-дифенилметана, который образовался изъ диметиль-анилина и формалдегида; растворъ с также далъ голубое окрашиваніе, но много слабѣе, чѣмъ предъидущій растворъ. Эта реакція необыкновенно чувствительна. Уже очень разсѣяннаго солнечнаго свѣта, даже свѣта газоваго пламени достаточно, чтобы произвести разложеніе углекислоты въ присутствіи диметиль-анилина“. Эйлеръ повторилъ опыты Баха, работая въ тѣхъ же самыхъ условіяхъ, какъ и онъ. Но пришелъ къ инымъ результатамъ. Для выясненія этого противорѣчія, онъ испробовалъ самый диметиль-анилинъ на соотвѣтственную реакцію: сѣрнокислый растворъ его былъ усредненъ ѣдкимъ натромъ и въ остальномъ было поступлено по вышеизреченному. Этотъ растворъ, а также другой образчикъ, прокипяченный съ водою,—дали слабое голубое окрашиваніе; такимъ образомъ, при этихъ опытахъ былъ употребленъ несовѣтъ свѣжій препаратъ; для полученія такового свѣжеперегнанннй диметиль-анилинъ былъ подвергнутъ занораживацію, и только тщательно отжатые кристаллы были употреблены для изслѣдованія. Тогда оказалось, что съ очищеннымъ такъ препаратомъ даже

при различныхъ условіяхъ опыта не получалось гѣлубого окрашиванія ни въ одномъ случаѣ. Напротивъ, при всѣхъ менѣ чистыхъ фракціяхъ препарата, всегда независимо отъ освѣщенія и обработки углекислотою—при продолжительномъ кипяченіи и промываніи—наступало голубое окрашиваніе, и особенно сильное въ остаткѣ послѣ перегонки препарата отъ фирмы Кальбаумъ. Поэтому Эйлеръ былъ въ правѣ высказать такой взглядъ, что Бахъ для подтвержденія своей гипотезы не представилъ никакихъ подтверждающихъ фактовъ, и что до сего времени не найдено еще никакого катализатора, который, подобно хлорофилу растенія, способствовалъ бы возстановленію углекислоты, соотвѣтств. ускорять бы оное.

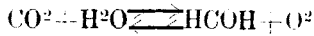
При электрическихъ опытахъ возстановленія углекислоты, формалдегидъ на платиновыхъ электродахъ ни разу не былъ обнаруженъ.

2. Относительно обратной реакціи окисленія формалдегида кислородомъ въ углекислоту и воду опыты были поставлены Делепиномъ [Délépine, Bull. soc. chim. de Paris 17, 938 (1897)].

Вотъ результаты этихъ опытовъ:

1. „Въ нейтральномъ растворѣ кислородъ при обыкновенной температурѣ (въ отсутствіи катализатора) не оказываетъ на формалдегидный растворъ никакого дѣйствія; 2. 30%-ный формалиновый растворъ могъ быть нагрѣтъ 8 разъ по 8 часовъ до 100°, при чемъ окисленія не происходило. 3. Напротивъ, при 200° кислородъ воздуха весь расходовался на окисленіе формалдегида. 4. Также въ щелочномъ растворѣ на холоду не происходитъ окисленія. По ирошествіи мѣсяца, количество кислорода, находившееся въ сопрвкосновеніи съ формалдегидомъ, осталось безъ измѣненія; напротивъ за это время формалдегидъ превратился въ соль муравьиной кислоты и метиловый спиртъ. 5. Если (въ нейтральномъ растворѣ) въ качествѣ катализатора употребить губчатую платину, то формалдегидъ и кислородъ всецѣло переходятъ въ углекислоту и воду; при этомъ реакціонная скорость не зависитъ отъ освѣщенія. Съ яѣсколькими граммами губчатой платины требуется въ среднемъ 40—50 дней для полного превращенія 50—100 куб. сант. кислорода въ углекислоту. Никакихъ слѣдовъ муравьиной кислоты не найдено“. Эйлеръ для провѣрки этихъ положеній установилъ рядъ опытовъ при измѣняющемся освѣщеніи, при чемъ кислородъ пропускался чрезъ формалиновые растворы, и могъ подтвердить результаты Делепина, данные въ пунктахъ 1 и 2. Что касается пункта 5, то данныя Делепина столь кратки, что трудно ихъ провѣрить; даль-

нѣйшіе опыты должны выяснитъ, при какихъ обстоятельствахъ получились результаты Делеина. Во всякомъ случаѣ здѣсь заключается необыкновенно важный пунктъ; онъ дастъ намъ указаніе на счетъ положенія равновѣсія между компонентами (CO_2 , H_2O , CH_2O и O); это равновѣсіе прежде всего и должно быть установлено. Если это равновѣсіе выразить знаками, то можно оно такъ изобразить:



Подъ вліяніемъ свѣта равновѣсіе нарушается въ благопріятную сторону формалдегида. Химическая работа здѣсь совершается насчетъ поглощаемой свѣтовой энергіи. Затѣмъ въ растеніяхъ ассимиляція еще тѣмъ облегчается, что образующійся формалдегидъ тотчасъ связывается бѣлковыми веществами.

Вторая проблема заключается въ выясненіи реакціонныхъ скоростей. Именно: слѣдуетъ изслѣдовать, повышаетъ ли свою химическую энергію хлорофиль, какъ катализаторъ, въ присутствіи слѣдовъ желѣза или марганца, вслѣдствіе поглощенія свѣтовой энергіи, и тѣмъ самымъ измѣняетъ ли состояніе диссоціаціи, особенно давленіе кислорода. Измѣреніе окислительныхъ степеней вѣроятно можетъ дать заключеніе насчетъ этого. Но и въ дальнѣйшемъ слѣдуетъ намъ считаться прежде всего съ энзимами.

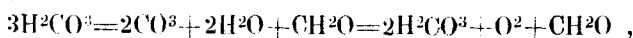
Таково содержаніе статьи Эйлера.

Бахъ на послѣднюю въ той части, которая касалась опытовъ съ уксусноурановой солью, сначала было сдѣлалъ возраженіе [Ver. 37 (1904), 3985], но затѣмъ въ слѣдующей своей статьѣ (Ver. 39, 1672), повторивъ опыты въ тѣхъ же условіяхъ, въ какихъ оны были произведены Эйлеромъ, долженъ былъ сознаться, что мнѣніе послѣдняго на это явленіе вполнѣ правильно; относительно же опытовъ съ диметиль-анилиномъ, уже въ первой своей статьѣ Бахъ не оспаривалъ результатовъ, полученныхъ Эйлеромъ, такъ какъ „о ненадежности способа, предложеннаго Трилла для доказательства формалдегида, уже 11 лѣтъ было извѣстно“.

Таковъ конецъ прогремѣвшей на весь свѣтъ гипотезы Баха о восстановленіи углекислоты въ формалдегидъ безъ участія хлорофильнаго вещества въ растворѣ уксусноурановой соли. Несмотря на взлѣдовашія Эйлера, въ литературѣ еще продолжаютъ появляться защитительныя статьи этой гипотезы (Униеръ и Пристлей, см. ссылку раньше).

По поводу обнародованной статьи Эйлера въ Ver. 37 (1904),

3593, появилась статья Вальтера Лёба, в которой авторъ между прочимъ пишетъ: „отъ возстановленія CO_2 водородомъ въ моментъ выдѣленія, будетъ ли онъ выдѣляться химически или электролитически, приходится отказаться“. Опыты Ройера, Либена, Цэна и Яна, а также собственные (Лёба), о которыхъ будетъ дальнѣе сообщено, съ убѣдительною доказываютъ, что продуктомъ возстановленія углекислоты является муравьиная кислота, а формалдегидъ не получается. Также мало возстановляется электролитически и муравьиная кислота въ CH_2O , въ чемъ онъ убѣдился специальными опытами. Реакціонное равенство Баха, на основаніи котораго электролизъ и фотолизъ углекислоты протекають одинаково:



лишено всякаго экспериментальнаго основанія.

Исходнымъ пунктомъ изслѣдованій Лёба послужили слѣдующія соображенія. Процессъ ассимиляціи углекислоты растеніями безъ сомнѣнія процессъ эндотермическій.

Между формами энергій, которыя при обыкновенной температурѣ способствуютъ эндотермическимъ реакціямъ, на первомъ мѣстѣ надо поставить темный электрической разрядъ, который былъ изученъ въ особенности Андрусомъ и Тэтомъ, Лозаничемъ и Ювичичемъ, Бертло, д' Ампиномъ, Макэномъ и другими въ его дѣйствіи на углекислоту и окись углерода. Указывая на природу происходящихъ при этомъ реакцій, которыя подобны въ нѣкоторомъ отношеніи растительнымъ реакціямъ, Бертло устанавливаетъ такой взглядъ: „потенціальныя разности, наличныя или образующіяся въ различныхъ свѣтовыхъ слояхъ, выравниваются темнымъ разрядомъ, которому вслѣдствіе этого принадлежитъ соотвѣтственная роль и при естественныхъ синтезахъ“. Даже если этой гипотезѣ не придавать особеннаго значенія и ассимиляцію углекислоты специально приписывать дѣйствію свѣтовой энергій, то все-таки, на основаніи опытовъ Гольдштейна и Варбурга относительно озонирования, тихій разрядъ остается той особенной формой, которая въ своемъ дѣйствіи обуславливается свойствами лучевой энергій. Озонированіе, какъ это доказали оба изслѣдователя, основывается не на электролитическомъ процессѣ, но производится катодными и ультрафіолетовыми лучами, происходящими при тихомъ разрядѣ. Эти лучи извѣстны своей активирующей способностью. Равнымъ образомъ химическое дѣйствіе катодныхъ лучей часто, хотя по Шмидту и не всегда, надо приписывать тому же ультрафіолетовому свѣту.

Кромѣ этого, присутствіе въ растеніяхъ хлорофила, принимающаго во всякомъ случаѣ каталитическое участіе въ реакціи,—играетъ выдающуюся роль, такъ что въ опытахъ для изученія вліянія электрическихъ колебаній на углекислоту слѣдуетъ обратить вниманіе на дѣйствіе катализаторовъ. Первые результаты работы, предпринятой Лёбомъ подѣ такимъ угломъ зрѣнія, надѣ реакціями, протекающими при тенныхъ разрядахъ, и въ особенности надѣ углекислотою были имѣ обнаружены нѣсколько времени тому назадъ.

Бертло нашелъ, что углекислота расщепляется на окись углерода и кислородъ; Лозаничъ и Ювичичъ доказали, что влажная углекислота даетъ муравьиную кислоту и кислородъ: послѣдній же обуславливаетъ образованіе перекиси водорода:

1. $2\text{CO}^2 = 2\text{CO} + \text{O}^2$
2. $\text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{HCO}^2\text{H} + \text{O}$

При повтореніи опытовъ Бертло съ сухою углекислотою, результатъ подтвердился; только слѣдуетъ прибавить, что кислородъ отчасти превращается въ озонъ, который вызываетъ обратное образованіе углекислоты:

1. $2\text{CO}^2 = 2\text{CO} + \text{O}^2$
2. $3\text{O}^2 = 2\text{O}^3$
3. $\text{CO} + \text{O}^3 = \text{CO}^2 + \text{O}^2$

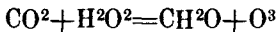
Происхожденіе озона было доказано Андрусомъ и Тэтомъ при помощи іодистаго калия.

Влажная углекислота даетъ, кромѣ муравьиной к. и перекиси водорода, всегда окись углерода, о происхожденіи которой Лозаничъ и Ювичичъ не упоминаютъ. Окись углерода, какъ доказали особые опыты, служить исходнымъ пунктомъ образованія муравьиной кислоты. Касательно же перекиси водорода, надо ея происхожденіе приписать дѣйствію образовавшагося озона на воду (вторичное дѣйствіе):

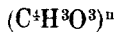
1. $2\text{CO}^2 = 2\text{CO} + \text{O}$
2. $\text{CO} + \text{H}^2\text{O} = \text{HCO}^2\text{H}$
3. $3\text{O}^2 = 2\text{O}^3$
4. $\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O} = \text{H}^2\text{O}^2 + \text{O}^2$

Перекись водорода, какъ доказали это теперешнія изслѣдованія, при естественныхъ синтезахъ безъ сомнѣнія играетъ дѣятельную роль. Особенно ея возстаювательныя свойства могли бы играть роль при возстановленіи углекислоты.

Фирсонъ утверждаетъ, что присутствіе перекиси водорода обуславливаетъ въ растеніяхъ образованіе формальдегида и озона изъ углекислоты:

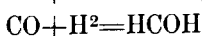
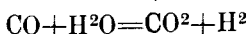
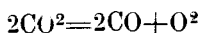


Далѣ Лозаничъ и Іовичичъ нашли, что окись углерода и водородъ при тихомъ разрядѣ синтезируются въ формальдегидъ и его полимеры; еще раньше Бертло при этой реакціи, кромѣ ненасыщенныхъ углеводородовъ, добылъ твердое вещество, которому онъ приписываетъ составъ:



Для разложенія влажной углекислоты съ образоваемъ формальдегида требуется разложеніе воды для образованія водорода. Но если чистая вода по опытамъ Бертло не разлагается подъ дѣйствіемъ электрическаго разряда, то это никоимъ образомъ не даетъ повода къ заключенію, что и въ присутствіи другихъ веществъ вода не диссоциируетъ. Мы знаемъ, благодаря также Бертло, что азотъ и вода при употребленіи болѣе высокихъ напряженій даютъ азотистоамміачную соль. Поэтому является возможнымъ, что въ особенныхъ условіяхъ, напр. въ присутствіи катализатора, даже углекислота, помимо уже указанныхъ реакцій, даетъ при участіи воды формальдегидъ, который легко можетъ произойти изъ окиси углерода и водорода.

Во второй своей статьѣ Вальтеръ Лёбъ [*Z. für Electrochem.* 12, 282—312 13/4 (1906), Bonn] сообщаетъ результаты своихъ опытовъ съ тихимъ электрическимъ разрядомъ. Всѣ опыты вызваны прямымъ дѣйствіемъ свѣта реакцію между CO^2 и H^2O въ живой или мертвой клѣткѣ до сего времени не удавались. При помощи же тихаго электрическаго разряда автору статьи удалось способствовать образованію сахара изъ CO^2 и H^2O . Для этого онъ воспользовался электролизаторомъ трубчатой формы, имѣющимъ внутреннюю и внѣшнюю обкладку изъ разбавленной сѣрной кислоты; для опытовъ употреблялся болѣею частью токъ въ 10 вол. и 2—3 амп.; индукторій же обладалъ максимальной длиною искры въ 15 сант. Изъ развивающихся при тихомъ разрядѣ формъ энергіи могутъ быть разсматриваемы только электрическая и лучевая; термическая же не имѣетъ значенія, такъ какъ температура при разряженіи никогда не превышала 40° . Самымъ важнымъ результатомъ опытовъ, поставленныхъ съ аппаратомъ, надо признать образованіе формальдегида изъ влажной углекислоты; образованіе это протекаетъ въ три фазы:

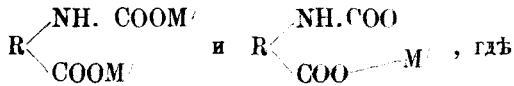


Побочно наблюдается образование озона, перекиси водорода, муравьиной кислоты и метана в незначительном количестве. Выходы $\text{НСО}^2\text{H}$ и $\text{H}^2\text{СО}$ повышаются, если реакцию повести в присутствии кислородных деполаризаторов (напр. H^2). В качестве полимеризационного продукта формальдегида, при достаточной продолжительности опыта, если позаботиться об удалении кислорода, наблюдают гликоловый альдегид, который потом переходит в сахар. Из метана и окиси углерода получается уксусный альдегид; а из него восстановлением этиловый спирт; одновременно получается и сахар. Возможно, что здесь совершается обход на гликоловый альдегид. Сахар был изолирован в виде озона (β -акрозонона).

Работы Вальтера Леба по синтезу формальдегида и углеводов из углекислоты и воды заслуживают полное внимание и требуют дальнейшего подтверждения со стороны других исследователей. Но здесь синтез производится вне клетки, под влиянием тихого разряда. Условия же ассимиляции углекислоты растительными живыми клетками совершенно иные. В вышеприведенных работах химиков игнорировалась роль хлорофила. Как химическая природа его, так и биологическая роль до сего времени еще не вполне выяснены. Заслуживают внимание новейшие работы в этом направлении, напр. о природе хлорофила Рих. Вильштетера: *Zur Kenntniss des Chlorophylls*; краткий отчет об этом сообщении напечатан в *Zeitschr. f. angew. ch.* 1906, 1646.

В биологическом смысле, по моему мнению, хлорофилу надо приписать следующие роли: во 1) поглотителя углекислоты, с которой он образует продукты присоединения в присутствии щелочноземельных оснований (CaO , MgO), подобно амидокислотам; во 2) катализатора-восстановителя и в 3) трансформатора световой энергии в химическую. Наконец 4-ая роль: формальдегид, как продукт восстановления CO^2 , должен образоваться с хлорофилом непрочный продукт присоединения. На роль хлорофила, как поглотителя углекислоты, я указываю после опубликованной недавно работы М. Зигфрида [*Z. f. physiol. Ch.* 44, 85; *Ber.* 39 (1906), 398]: „Ueber die Abscheidung von Amidosäuren“, принимая во внимание, что 1) реакция протоплазмы, в среде которой всегда находятся зерна хлорофила внутри растительной

клетки,—щелочная; 2) среди оснований, встречающихся в золь от сжигания хлорофилла, найдена в преобладающем количестве магния, и 3) хлорофиль—тѣло не простого, а сложнаго, изменяющагося состава, находящееся в близкой связи съ бѣлковыми веществами, слѣдов. в частицу его входят и аминокислоты, съ характеромъ м. б. полипептида Е. Финера. Аминокислоты в присутствіи извести и магніи образуютъ продукты присоединенія CO_2 въ видѣ солей Зигфрида по типу



$\text{V} = \text{—CH}^2\text{—}; \text{—CH}^2 \cdot \text{CH}^2\text{—}; \text{—CH}^2 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{—}$ и т. д.

$\text{M}' = \text{Na}, \text{K}; \text{M}'' = \text{Ca}, \text{Ba}$ и т. д.

Мои опыты съ гликоколомъ $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{NH}^2 \\ \text{COOH} \end{cases}$, усредненнымъ свѣже-

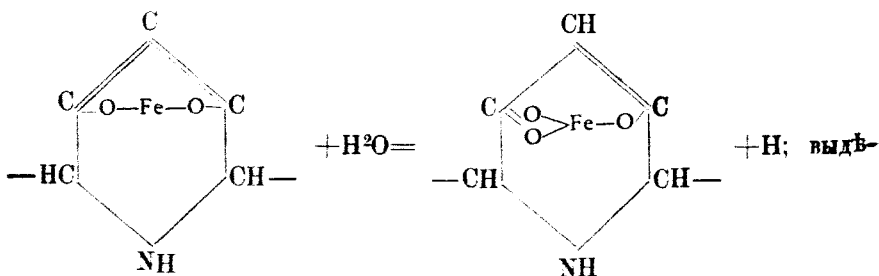
приготовленнымъ гидратомъ окиси магнія, подтверждаютъ мои предположенія, что $\text{Mg}(\text{OH})^2$ играетъ такую же роль, какъ $\text{Ba}(\text{OH})^2$ и $\text{Ca}(\text{OH})^2$ въ опытахъ Зигфрида. А потому я полагаю, что поглощеніе углекислоты живыми клетками надо разсматривать не какъ простое раствореніе газа въ жидкости клетки (въ плазмѣ), а какъ процессъ присоединенія CO_2 въ присутствіи оснований къ аминокислотамъ, входящимъ въ составъ хлорофилла, въ результатѣ получаютъ дикарбоновые соли ихъ, прочныя при обыкновенной температурѣ, но легко разлагаемыя при нагреваніи. Теперь обратимся къ роли хлорофилла, какъ катализатора-возстановителя. Въ виду того факта, что вещество хлорофилла, при перегонѣ съ цинковой пылью, даетъ пирроль, а также въ виду установленной связи (въ строеніи) его съ веществомъ крови, мы должны въ сложной химической природѣ хлорофильнаго вещества различать нѣкоторое основное ядро съ такой группировкой атомовъ угля, чтобы при возстановленіи цинковой пылью изъ нея непременно образовался пирроль: въ составъ желатины, какъ продукта распада бѣлковыхъ веществъ, между прочимъ входитъ пролинь—глициновый ангидридъ состава $\text{C}_2\text{H}^{10}\text{N}_2\text{O}^2$, который при обработкѣ соляною кислотою въ запаянныхъ трубкахъ, распадается на гликоколль и α -пролинь, а также въ составѣ желатины обнаруженъ окси-пролинь: въ виду близкой связи кровяныхъ шариковъ и хлорофилла съ бѣлковыми тѣлами, я высказываю предположеніе, что α -пролиновая и окси-пролиновая группы, содержащіяся въ желатинѣ и бѣлковыхъ веществахъ, должны находиться въ формѣ близкихъ группировокъ и въ хлорофиллѣ, и

кровяныхъ шарикахъ. Этимъ группамъ, соотвѣтственно измѣненнымъ, надо приписать восстановительную роль. Какъ катализаторъ-восстановитель, хлорофилъ долженъ разлагать воду на H^2 и O ; водородъ же въ моментъ образованія—восстанавливаетъ CO^2 въ CH^2O . Содержаніе желѣза, какъ это доказано, играетъ существенную роль въ функціи хлорофила. Въ виду всѣхъ этихъ соображеній, я высказываю предположеніе, что въ хлорофильное ядро, около котораго группируются аминокислотныя группы въ родѣ полипептидовъ, входитъ дикето-пипе-

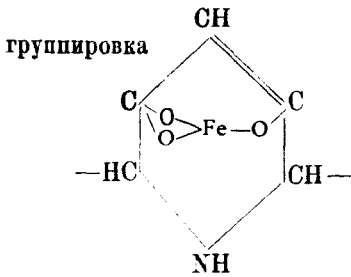
ридиновая группировка: $\begin{array}{c} CH^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \quad CO \\ | \quad | \\ -CO-NH \quad CH-CO- \end{array}$. Въ сложной химической природѣ хлорофила эта группа NH играетъ главную роль въ его восстановительной способности: благодаря ди-кето-группировкѣ, всегда возмо-

женъ переходъ дикето-ядра въ энольную форму $\begin{array}{c} C \\ \diagup \quad \diagdown \\ (HO)C \quad C(OH) \\ | \quad | \\ -CO-NH \quad CH-CO- \\ NH \end{array}$, кр-

торая въ видѣ желѣзной соли въ щелочной средѣ расщепляетъ воду на H и группу OH . Аналогію находимъ въ органической химіи въ закисномъ желѣзѣ, которое въ щелочной средѣ въ присутствіи восстанавливаемаго индиго расщепляетъ воду на H^2 и O , при чемъ водородъ восстанавливаетъ индиго въ бѣлое индиго, а кислородъ окисляетъ гидратъ закиси желѣза въ гидратъ окиси. Здѣсь же происшедшій вслѣдствіе расщепленія H^2O водородъ восстанавливаетъ углекислоту, присоединенную къ аминокислотамъ сложнаго тѣла хлорофила. Реакцію можно представить такъ:



лившійся водородъ восстанавливаетъ группу CO^2 ; но получившаяся окисная



первоначальную группу съ освобожденіемъ группы: (ОН); послѣдняя даетъ происхождение H^2O^2 . Продуктъ возстановленія углекислоты присоединяется къ имидной группѣ—NH; при чемъ продуктъ присоединенія не отличается прочностью; формальдегидная группа можетъ быть отщеплена при перегонкѣ, но въ живой протоплазмѣ съ слабо щелочной реакціей этотъ продуктъ быстро конденсируется въ углеводы. Въ разрушеніи окисной группировки должна играть роль свѣтовая энергія. Такимъ образомъ окисная группировка является трансформаторомъ свѣтовой энергіи въ химическую. Въ послѣдніе годы въ химической литературѣ появилось нѣсколько статей о химическомъ дѣйствіи свѣта, напр. Циамидіана и Зильбера (Ber. 38, 1176, 1671, 3813); о фотохимическомъ отношеніи алдегидовъ и кетонвъ къ HCN [Z. für angew. Ch. 28 (1906), 1250]; объ окисляющемъ дѣйствіи FeCl^3 подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта и о вліяніи катализаторовъ и флуоресцирующихъ веществъ [тамъ же, а также J. pr. Chem. (2), 72, 220]. Я изложилъ свое предположеніе о строеніи основного ядра хлорофильнаго вещества; такое строеніе удачно можетъ объяснить всѣ свойства хлорофила, какъ катализатора. Мои попытки синтезировать это дикето-пиперидиновое ядро до сего времени не удались, такъ что свое предположеніе я не могъ провѣрить на опытѣ. Этимъ я и окончу § 13 объ ассимиляціи углекислоты растеніями и ея возстановленіи въ формальдегидъ.

§ 14. Продукты конденсаціи формальдегида съ тѣлами, не содержащими азота.

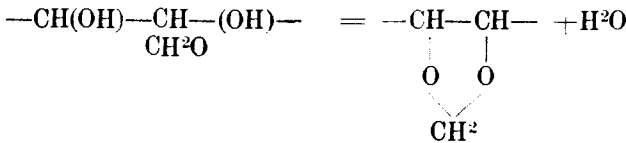
Формальдегидъ съ органическими водородосодержащими тѣлами реагируетъ двояко (Толленсъ) ¹⁾.

1. При дѣйствіи CH^2O на углеводы въ присутствіи солянокислаго газа, Толленсъ; Шульдъ и Геннебергеръ ²⁾ получили продукты

¹⁾ Ber. 1894; Ап. 276, 82.

²⁾ Annal. 289. 20; 292. 31—40.

конденсаціи, при чемъ кислородъ формалдегида съ водородами гидроксильныхъ группъ углеводовъ выдѣляется въ видѣ воды, и въ результатѣ образуются эфироподобныя производныя двухатомнаго метилена. Нѣкоторые алкоголя аналогично реагируютъ, а также кислоты:



Такъ при раствореніи дульцита въ формалдегидѣ и пропусканіи HCl—газа образуется *диметиленъ-дульцитъ*: $\text{C}^6\text{H}^{10}(\text{CH}^2)_2\text{O}^6$ съ т. пл. 245°.

Получены также: дибензойный эфиръ его, съ точкой плавл. 231°. состава $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^4(\text{CH}^2)_2(\text{C}^7\text{H}^8\text{O}^2)^2$, иглы; ди-уксусный эфиръ съ точкой пл. 260°, иглы состава $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^4(\text{CH}^2)_2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$.

Диметиленъ-рамнитъ $\text{C}^6\text{H}^{10}(\text{CH}^2)_2\text{O}^5$, т. п. 139°¹⁾.

Маннитъ-триформацеталь, $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^6(\text{CH}^2)_3$, съ т. пл. 227°, лѣво вращающій, растворимый въ HCl^3 .

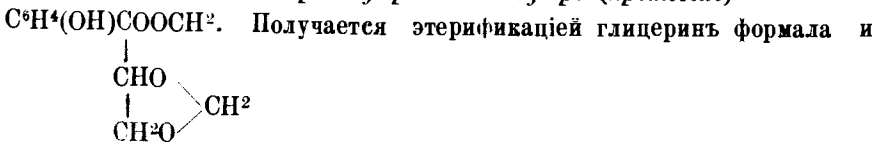
Сорбитъ-триформацеталь, $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^6(\text{CH}^2)_3$, плавящійся при 206°.

Глицеринъ формаль или *глицеринъ-формацеталь* $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^2.\text{CH}^2(\text{OH})$, кипящій при 191° (Толленсъ)²⁾.

Бензойный его эфиръ, плавящійся при 70°.

Пентаэритритъ-диформацеталь, $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^4(\text{CH}^2)_2$, плавящійся при 50° (Толленсъ, Ber. 1894).

Салицилово-глицеринъ-формаловый эфиръ (протозоль):



салициловой кислоты подѣйствіемъ HCl.

Маслянистая жидкость, кипящая при 12 мм. давленія около 200° съ незначит. разложеніемъ, легко растворима въ эфирѣ, спиртѣ, не растворима въ водѣ, петролейномъ эфирѣ и вазелинѣ. Разлагается кислотами и щелочами на глицеринъ, салициловую кислоту и муравьиный альдегидъ. (D. R. P. № 163518. Zeitschr. f. angew. Ch. 1906, 194).

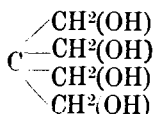
2. Въ разбавленныхъ растворахъ, въ присутствіи извести и ѣд-

¹⁾ App. 299, 316.

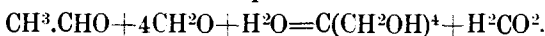
²⁾ App. 289, 35.

каго барита, формалдегидъ реагируетъ какъ метилень-гликоль $\text{CH}^2(\text{OH})^2$: одна изъ гидроксильныхъ группъ его съ водородомъ соответственныхъ веществъ выходитъ изъ круга дѣйствія въ видѣ воды, такъ что въ результатѣ остается— $\text{CH}^2(\text{OH})$. Чаще всего онъ реагируетъ такъ съ другими алдегидами. Примѣры:

Если оставить смѣсь CH^2O и уксуснаго алдегида, воды и извести стоять впродолженіи 2—3 недѣль, то получаютъ *пента-эритритъ*, плавающийся, при 250—255°; тетрагональной системы $\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}^4$ или:



Реакцію можно изобразить такъ:



(Толленсъ, Апп. 265, 316—340).

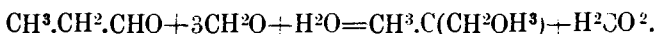
Тетрауксусный эфиръ пентаэритрита плавится при 84°. Тетрабензойный эфиръ его, образующій иглы: $\text{C}^5\text{H}^8(\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^2)^4$, плавится при 99°.

Три-бромгидринъ его плавится при 60°.

Тetra-бромгидринъ „ „ „ 154°.

При окисленіи пента-эритрита концентрирован. азотною кислотою получается вещество въ видѣ студнеподобныхъ хлопьевъ. (Апп. 276, 58. Толленсъ),

Изъ формалдегида, пропионоваго алдегида и извести образуется *пентаглицинъ*:



Пентаглицинъ плавится при 199°. Три-уксусный эфиръ его $\text{C}^{11}\text{H}^{18}\text{O}^6$ плавится при 165°. Три-бензойный $\text{C}^{26}\text{H}^{24}\text{O}^6$ образуетъ иглы (Nosaeus, Апп. 276, 75).

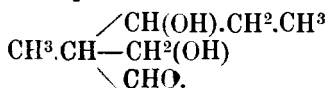
Пентаглицоль: $(\text{CH}^2)^2 \text{C} \begin{cases} \text{CH}^2\text{OH} \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{cases}$ изъ CH^2O , изомалянаго алдегида и из-

вести, плавится при 129° (Толленсъ). Ди-уксусный эфиръ плавится при 85°
ди-бензойный „ „ „ 53°.

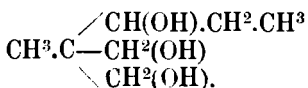
Кохъ и Цернеръ работали надъ конденсаціей формалдегида и пропионоваго алдегида (Monatshette f. Ch. 22, 443): имъ удалось конденсировать 1 мол. пропионоваго алдегида и 2 мол. CH^2O при помощи K^2CO^3 ; образуется алдоль $\text{CH}^3.\text{C}(\text{CH}^2\text{OH})^2.\text{CHO}$; послѣдній былъ восстановленъ Гозеусомъ (Nosaeus) въ пентаглицеринъ.

При конденсаціи 1 мол. пропионоваго алдегида и 2 мол. CH^2O со

с спиртов. КОН, получена была безцвѣтная густая жидкость формулы: $C^7H^{16}O^3$, именно образовался алдоль:

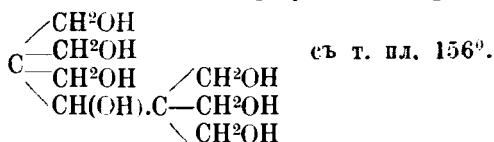


Послѣдній переходитъ съ CH^2O и КОН въ *пентаноль* (3)—*диметиллоль* (2):



Его удалось возстановить.

Изъ ацетона, CH^2O и извести образуется *ангидро-эннеагептитъ*



(Вег. 27, 1089; Апп. 289, 50 Толленсъ).

Пента-уксусный эфиръ его плавится при 84° .

Тетра-бензойный " " " " 154° .

Пентагликоль: $CH^3 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C \begin{cases} / CH^2OH \\ - CH^2OH \\ \backslash CH^2OH \end{cases}$, о которомъ было упомянуто

выше, окисляется хромовою кислотою въ муравьиную и уксусную кислоты. Кипяченіемъ съ HJ и P превращается въ масляный іодгидринъ, $C^5H^{11}OJ$, а вагрѣваніемъ (до кипѣнія) съ CH^2O и HCl переводится въ *пентагликоль-формаль*: $C^5H^{10}O^2CH^2$, плавающейся при 126° .

Изъ ангидро-эннеагептита, CH^2O и HCl образуется ангидро-эннеагептитъ-диформаль: $C^{11}H^{18}O^6$, плавающейся при $153-155^{\circ}$; онъ существуетъ въ двухъ формахъ:

Иглы, плавающіяся при 165° .

Таблички, " " 206° .

Приготовлень въ также уксусный эфиръ этого производнаго, съ точкой плавл. 107° .

При вышеупомянутыхъ конденсаціяхъ нѣсколько группъ— CH^2OH вступаютъ вмѣсто водородныхъ атомовъ при тѣхъ угляхъ, которыя находятся по сосѣдству съ алдегидною или кетонною группою. Одновременно происходятъ какъ бы гидронезицація CH^2O (Толленсъ, Апп. 276, 82).

Не только алдегиды и кетоны подвергаются уплотненію съ CH^2O и известью, но и нѣкоторыя кетокислоты, напр.: если на леулиновую

Оставляют стоять смѣсь при этой температурѣ въ продолженіи 3 дней, потомъ отгоняютъ водянымъ паромъ ди-этиламинъ и избытокъ ацетоуксуснаго эфира и получаютъ очень густое масло, которое состоитъ почти изъ чистаго метилень-ди-ацетоуксуснаго эфира; послѣдній даже въ вакуумѣ кипитъ съ частичнымъ разложеніемъ (при 20 мм. давленія онъ перегоняется между 190—205°).

Изъ глюконовой к. $(\text{HO})\text{CH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_4\text{CO}_2\text{H}$ при нагрѣваніи ея съ HCl и CH_2O происходитъ ди-метилень-глюконовая кислота съ т. пл. 222°. Иглы $\text{C}_7\text{H}^{12}\text{O}^7$. Образуетъ кристаллическія соли. 1)

Такимъ же образомъ получена была метилень-сахарная кислота $\text{C}_6\text{H}^8(\text{CH}_2)\text{O}^8$, плавящаяся при 145°.

Этиловый эфиръ ея, $\text{C}_7\text{H}^{10}\text{O}^2\text{C}_2\text{H}_5$, образуютъ длинныя иглы, плавящіяся при 192—194°.

Толленсу 2) удалось лишь съ большимъ трудомъ перевести винную кислоту въ метиленовое соединеніе нагрѣваніемъ до 150° въ трубкѣ съ CH_2O и соленой кислотою (Ann. 292, 53—55).

При обработываніи пировиноградной к., $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{COOH}$, параформалдегидомъ и концентрированной H_2SO_4 , происходитъ $\text{C}_7\text{H}^8\text{O}^6$.

Тетраметилень—1,3-ди-оксалиловая кислота—листочки, съ т. пл. 239—240° (Кальтвассеръ) 3).

Де-Брюэнъ и Экенштейнъ работали надъ формоль и метиленовыми производными оксикислотъ 4).

Они думали получить конденсационные продукты въ отсутствіи кислотъ ($\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4$): для этого они упаривали оксикислоту 10—12 разъ съ CH_2O на водяной банѣ или нагрѣвали въ запаянной трубкѣ съ триоксиметиленомъ до 150°. Здѣсь вступаютъ въ реакцію съ $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ водородъ карбоксильной группы (съ одной стороны) и водородъ при углѣ, сосѣдній съ—ОН (съ другой).

При кипяченіи съ водою или щелочами, полученные продукты распадаются на первоначальные:

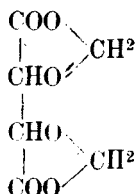
1) Annal. 292, 31—39, 40—53.

2) Ber. 30, 2513.

3) 1896, 2273.

4) Centbl. 1901, II, 1261; Rec. Chim. Pays Bas 20, 331.

Ди-формаль-винная-кислота, $C^6H^6O^6$:



представляет длинныя иглы изъ бензола, плавящіяся при 117° и легко сублимирующіяся; при 40° продуктъ распадается.

Ди-формаль l—винная к. съ т. пл. $116—117^{\circ}$.

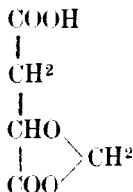
Ди-формаль г—винная к., съ т. п. 103° .

Ди-формаль-мезолинная к., съ т. п. 106° .

Ди-формаль-лимонная к., съ т. п. 200° .

При этихъ и слѣдующихъ конденсаціяхъ метилень-гликоль дѣйствуетъ съ одной стороны какъ спиртъ, а съ другой какъ кислота, давая производное формала и кислотнаго эфира со спиртовой группой.

Формаль—яблочная к. $C^5H^6O^5$:



Формаль-изо-яблочная к.—жидкость.

Три-формаль-ди-глицериновая к.

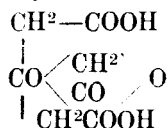
Три-формаль-d-сахарная к.

Три-формаль-l-гулоновая к.

Въ герман. пат. № 129255 описано получение метилень-лимонной кисл. слѣдующимъ образомъ:

21 кил. лимонной к. съ 4 кил. параформалдегида (триоксиметилена) нагрѣвають до $140—160^{\circ}$ до тѣхъ поръ, пока происшедшій въ началѣ прозрачный растворъ не начнетъ давать муть и выдѣлять кристаллы. Продуктъ реакціи охлаждають мало-по-малу до 100° , растворяють въ 25—30 кил. воды и фильтруютъ. Выдѣлившіеся на холоду кристаллы отсасываются, промываются и высушиваются. Хотя и съ меньшимъ выходомъ, можно и такъ поступить: на лимонную кислоту въ присутствіи конденсаціонныхъ веществъ, напр. HCl, H^2SO^4 дѣйствуютъ формалдегиднымъ растворомъ. Метилень-лимонная к. плавится при

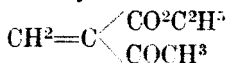
208°, довольно трудно растворима въ холодной, легко въ горячей водѣ. О строеніи было уже сообщено выше:



Изъ метилень-лимонной к. добыты очень цѣнные терапевтическіе препараты, напр. серебряная, ртутная, магниевая, гексаметилень-тетраминовая соли. Последняя легко растворима въ водѣ, въ противоположность самой метилень-лимонной кислотѣ (см. 22 §). Натріевая соль метилень-лимонной кислоты находитъ примѣненіе въ медицинѣ, какъ средство при ломотахъ.

Для добыванія ди-метилень-тартрата фабрика Шеринга (D. R. P. № 130346) дѣйствуетъ обыкновеннымъ или полимеризованнымъ формалдегидомъ на винную кислоту съ употребленіемъ различныхъ уплотняющихъ веществъ (напр. HCl): 7 кил. винной к. нагрѣваютъ съ 3 кил. полимернаго CH^2O (параформалдегида, тріоксиметилена) при 140—150° до тѣхъ поръ, пока не получится прозрачный растворъ. Продуктъ реакціи при 60° обрабатываютъ 15 кил. сѣрной к. Такъ какъ эта обработка сопровождается нагрѣваніемъ, то для уменьшенія наступающаго обугливанія массы, не слѣдуетъ, чтобы температура переходила за 80°. Потомъ охлажденный вполне растворъ смѣшиваютъ со льдомъ, послѣ чего выдѣляется соединеніе: оно отсасывается и промывается водою. Въмѣсто тріоксиметилена, можно пользоваться 40%-нымъ формалдегидомъ. Растворяютъ винную кислоту въ растворѣ формалдегида и потомъ прибавляютъ столько H^2SO^4 , чтобы связать содержащуюся въ формалдегидѣ воду. Въ остальномъ поступаютъ такъ, какъ уже описано. Въмѣсто H^2SO^4 , можно брать P^2O^5 . Ди-метилень-тартратъ образуетъ тонкія иглы, которыя плавятся при 120° гладко безъ разложенія. Точ. кипѣнія соединенія 296°.

Совершенно иначе протекаетъ конденсація при дѣйствіи молекулы CH^2O на молекулу ацетоуксуснаго эфира въ присутствіи уксуснонатріевой соли, а именно: получается метилень-ацетоуксусный эфиръ:



(D. R. P. № 80216; 74885).

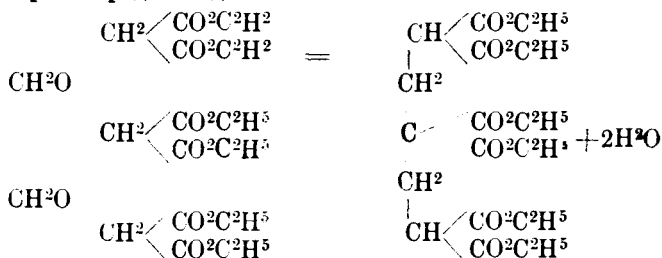
По Гаворту и Перкину (младш.) ¹⁾ изъ малоноваго эфира и CH^2O

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 1897 (8,189,46).

образуется главнымъ образомъ пропанъ-тетра-карбоновый эфиръ, кипящій при 235° $[\text{H}^5\text{C}^2\text{O}^2\text{C}]^2.\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CH} [\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5]^2$.

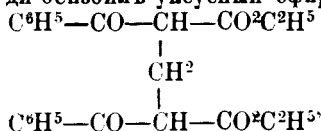
Кнѣвенагель (Ber. 1894, 2345) конденсируетъ малоновый эфиръ съ CH^2O въ присутствіи незначительнаго количества ді-этиламина или пиперидина въ метилень-дималоновый эфиръ; масло, кипящее при $197-198^{\circ}$; при кипяченіи съ разбавленною HCl переходитъ въ глутаровую к.

Боттомлей и Перкинъ ¹⁾ (младш.) сдѣлали сообщеніе о пентанъ-гекса-карбоново-этиловомъ эфирѣ, съ т. пл. 154° , точка к. 255° , полученномъ ими при конденсаціи 2 мол. формалдегида и 2 мол. малоноваго эфира при посредствѣ ди-этиламина



Смѣсь малоноваго эфира и CH^2O въ растворѣ охлаждають льдомъ и прибавляютъ 1,5 гр. ди-этиламина; на слѣдующій день смѣсь нагрѣвалась въ продолженіи 7 часовъ и была поставлена въ охладительную смѣсь для кристаллизаціи. Отфильтрованный и отсосанный продуктъ фракціонируютъ при давленіи 15 мм. Длинныя иглы съ т. плавл. $53-55^{\circ}$.

Изъ бензоиль-уксуснаго эфира $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ и CH^2O происходитъ итиленъ-ди-бензоиль-уксусный эфиръ:



плавящійся при 86° (Кнѣвенагель, Ann. 281, 25, 126).

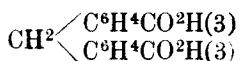
Если дѣйствовать 1 мол. CH^2O на 2 мол. карбоновой кислоты ароматическаго ряда въ присутствіи H^2SO^4 или конц. HCl , то реакція протекаетъ иначе, а именно такъ, какъ она имѣетъ мѣсто для ароматическихъ углеводовъ, феноловъ, оксифеноловъ и т. д. (см. § 18,19)

Примѣры:

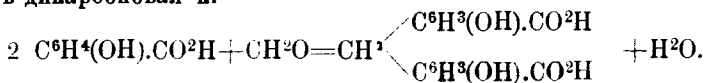
Бензойная кислота и формалдегидъ послѣ 3—4 дневнаго стоянія въ

¹⁾ J. Ch. Soc. London, 73, 330; 77, 294—309; Centrbl. 1900, BdI, 802; Proceedings 1897—98, 189. 46.

присутствіи H^2SO^4 образуетъ дифениль-метанъ-*m*-дикарбоновую кислоту, съ точ. плавл. 254° (Вейль ¹⁾, Шэпфъ ²⁾:



Изъ салициловой кислоты и CH^2O образуется ді-окси-дифениль-метанъ-дикарбоновая к.

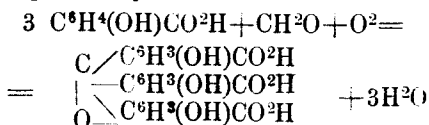


Бѣлый порошокъ съ т. пл. 238° .

Орто-крезотиновая к. и CH^2O при такой же конденсаціи даетъ ді-окси-дитолил-метанъ-дикарбоновую к., съ т. плавл. 290° . Конденсирующими веществами могутъ служить какъ H^2SO^4 , такъ и HCl .

Послѣднія два соединенія составляютъ промежуточные продукты конденсаціи слѣдующихъ карбоновыхъ производныхъ.

3 мол. салициловой к., или 2 мол. ея и 1 мол. крезотиновой к. и 1 мол. метиловаго спирта (или формалдегида, или метилала) съ помощью концентр. H^2SO^4 , при одноврем. окисленіи происходящаго продукта нитритомъ натрія, конденсируется въ ауринъ-трикарбоновую к. по равенству:



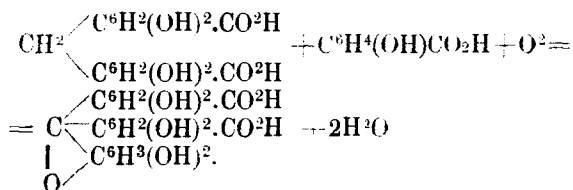
(Герман. пат. № 49970. Способъ полученія протравныхъ трифенилметановыхъ пигментовъ. Научно былъ разработанъ онъ изслѣдователемъ Каро, Вег. 25, 939).

Но можно получить этотъ препаратъ иначе: сначала готовятъ метиленъ-ди-салициловую кислоту: смѣшиваютъ ее съ салициловой к. и вводятъ въ нитрозу. [2 вѣс. ч. метиленъ-ди-салициловой к., 1 ч. салициловой при тщательномъ помѣшиваніи въ ступкѣ вводятъ въ нитрозу, приготовленную изъ 13 ч. концентр. сѣрной к. и 1 ч. NaNO^2]. Густая, отливающая металлическимъ блескомъ реакціонная масса выливается въ холодную воду, отсасывается, повторно кипятится съ водою, растворяется въ щелочахъ и осаждается соляною кислотою. Осажденный продуктъ очищается по способу Цулковскаго (выработан-

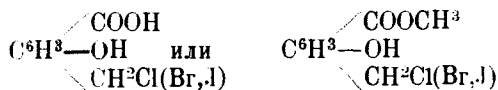
¹⁾ Вег. 1894, 3394.

²⁾ Вег. 1894, 23—24.

ному имъ для аурина; [Анн. 202, 200]. Для этого соединеніе растворяется въ щелочи, растворъ смѣшивается съ бисульфитомъ натрія до обезцвѣчиванія и усредняется соляною кислотою. При этомъ прежде всего осаждается сѣрнистое соединеніе ауринтрикарбоновой кислоты въ формѣ свѣтлаго, аморфнаго порошка, между тѣмъ какъ смолы остаются въ растворѣ. При лежаніи на воздухѣ, сѣрнистое соединеніе теряетъ отчасти свою сѣрнистую кислоту, при чемъ она краснѣетъ. Нагрѣваніемъ до 100° сѣрнистая кислота вполне удаляется, при чемъ ауринтрикарбоновая кислота остается въ видѣ краснаго, отливающего металлически порошка. Изъ горячаго 50%-наго спирта выдѣляется кислота въ чистомъ состояніи при охлажденіи. Этотъ способъ добыванія и очищенія примѣнимъ для всѣхъ ауриновъ. Такъ получаютъ, напр., діокси-ауринъ-трикарбоновую кислоту конденсаціей 1 мол. метилень-дирезорциловой кислоты съ 1 мол. салициловой к. при одновременномъ окисленіи.



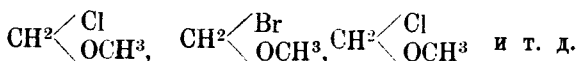
Каро получилъ и другіе ауриновые пигменты, пользуясь въ качествѣ исходнаго матеріала, отчасти вышеупомянутою діоксидифениль-метандикарбоновой к., отчасти метилень-дигалловой к. (Ваеуег, Вег. 5, 1094), которая также способна при конденсаціи съ шавелевою к. и феноломъ образовать ауриновые пигменты. Въ герман. патентѣ № 113723 описанъ опытъ полученія галогенъ-метильныхъ производныхъ ароматическихъ оксикарбоновыхъ к., а также ихъ эфировъ. напр.



1,5 кил. салициловой к. въ видѣ порошка перемѣшивается на холоду со смѣсью $\frac{3}{4}$ кил. формалдегида и 10 кил. крѣпкой бромистоводородной кисл.: чрезъ смѣсь пропускаютъ струю сухого бромистаго водорода до тѣхъ поръ, пока въ началѣ разогрѣвшаяся жидкость вполне не охладится. Продуктъ реакціи отфильтровываютъ, освобождаютъ струей сухого воздуха отъ находящейся въ кристаллахъ НВг и перекристаллизовываютъ изъ бензола. Получаются блестящіе листочки, которые плавятся при 187° и содержатъ группу —CH²Br. Аналогичнымъ

образомъ можно ввести и группу— CH^2J и добыть продуктъ, плавящийся при 184° и кристаллизирующийся въ слабо желтоватыхъ табличкахъ; также получаютъ и другіе галогенъ-метилловые продукты.

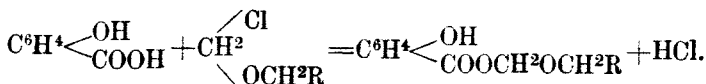
Реакцію можно объяснить такъ: при дѣйствіи концентр. галоидо-водородовъ на формалинъ образуется рядъ продуктовъ въ родѣ метилалловъ, напр.: окси-хлоръ-метилловый эфиръ и др., очень способныхъ къ реакціямъ замѣщенія:



Если къ 1600 ч. сухого салициловаго натрія, суспендированнаго въ 5000 ч. бензола, будемъ мало-по-малу примѣшивать смѣсь 805 моно-хлоръ-ди-метиловаго эфира (см. § 9) въ 800 ч. бензола, при чемъ наблюдать, чтобы температура не поднималась выше 40° и все время перемѣшивать, то, по окончаніи реакціи, въ растворъ бензола перейдетъ образовавшійся продуктъ.

Онъ промывается очень разбавленнымъ содовымъ растворомъ для удаленія происшедшаго NaCl и малыхъ количествъ непрореагировавшей салициловой кислоты. Затѣмъ бензоловый растворъ высушивается надъ хлористымъ кальціемъ, бензолъ отгоняется и осадокъ перегоняется въ вакуумѣ. Полученный такимъ образомъ ω -метиль-окси-метиль-салицилатъ образуетъ жидкость, безцвѣтную и безъ запаха, кипящую при 32 мм. давленія при 153° . Если эфиръ нагрѣвать при обыкновенномъ давленіи, то отщепляется формалдегидъ. При обработкѣ разбавленными кислотами происходитъ гидролитическое расщепленіе на салициловую кислоту, формалдегидъ и метиловый алкоголь. Аналогично поступаютъ и для полученія другихъ алкиль-оксиметиловыхъ эфировъ.

Реакцію можно представить такъ:

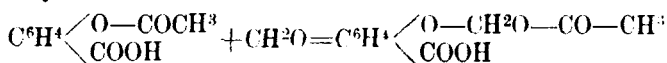


(Герм. патентъ № 137585 выданъ фабрикамъ Байеръ и К°).

Приготовленіе ацетиль-метиленъ-салициловой кислоты (Rev. de chimie industr. 1905, 231):

Смѣшиваютъ салицилоуксусную кислоту, плавящуюся при 135° . свободную отъ салициловой и уксусной кислотъ, съ половиной своего вѣса (1 мол.) 40% —раствора формалдегида и смѣсь нагрѣваютъ въ песчаной банѣ въ колбѣ, пока все не растворится. Тогда содержимое реторты выливаютъ въ фарфоровую чашку, измельчаютъ кристаллич

сплавъ и перекристаллизовываютъ изъ воды. Получается новое соединеніе, мало растворимое въ водѣ на холоду, но легко при нагрѣваніи, растворимое въ спиртѣ, но мало въ эфирѣ. Кристалл. въ мелкихъ иглахъ, съ пріятнымъ запахомъ, плавится при 108°. Вещество имѣетъ составъ C¹⁰H¹⁰O⁵. Слѣдовательно реакція протекаетъ по слѣдующему равенству:



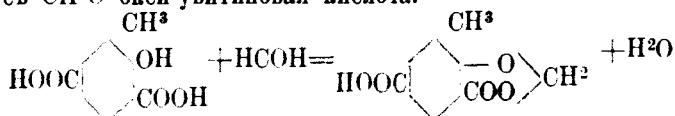
Въ фармаціи соединеніе нашло примѣненіе подъ названіемъ *индоформа* (*ценоформа*): прописывается при ревматизмѣ и ломотахъ.

Уже давно было извѣстно, что ангидриды органическихъ кислотъ реагируютъ съ алдегидами аналогичнымъ способомъ, но до сихъ поръ не знали (и этого нельзя было предвидѣть), что салициловоуксусная кислота (или ея эфиръ) дѣйствуетъ такимъ же образомъ на алдегиды.

Полученное вещество имѣетъ возстановительныя свойства: если кипятить его нѣкоторое время съ амміачнымъ растворомъ серебра, то образуется на стеклѣ серебряное зеркало (Франц. патентъ 350,623; сводъ привилегій, выдан. въ Россіи № 11395).

Если β-оксинафтоевую кислоту въ уксусной (ледяной) кислотѣ вмѣстѣ съ CH²O и нѣкоторымъ количествомъ HCl довести до кипѣнія то выдѣляется желтоватое вещество, въ видѣ иголь; это—метилень-ди β-оксинафтоевая к.

Подобно оксикислотамъ въ родѣ лимонной и винной к., реагируетъ съ CH²O окси-увитиновая кислота:



Образуется метилень-окси-увитиновая к. (Z. f angew. Ch. 1907, 648).

§ 16. Формалдегидъ и ароматическіе углеводороды.

Изъ бензола и формалдегида образуются 3 тѣла, между которыми найденъ дифенилметанъ. Вмѣсто CH²O, Байеръ бралъ уксуснокислый метилень и метилаль. При употребленіи послѣдняго, въ числѣ продуктовъ конденсаціи былъ ясно открытъ дифенилметанъ ¹⁾.

Также изъ CH²O и дифеннла происходятъ углеводороды, подобные дифенилметану. При этихъ реакціяхъ въ качествѣ уплотняющаго

¹⁾ Ber. 6, 221.

средства необходимо присутствіе концентрированной H^2SO^4 . Изъ мезитилена и уксуснокислаго метилена происходитъ ди-мезитилень-метанъ, плавящійся при 130^0 ¹⁾.

При дѣйствиі метилала въ присутствіи H^2SO^4 (ковц.) на толуоль въ ледяномъ уксусѣ въ продолженіи 12 часовъ, получена была безцвѣтная жидкость, кипящая при 291^0 : ди-метиль-дифениль-метанъ $\text{C}^{15}\text{H}^{16}$ или $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4$ $\left\langle \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^4\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right.$. Известны его производныя: ди-бромъ-ди-метиль-дифениль-метанъ $\text{C}^{15}\text{H}^{14}\text{Br}_2$, плавящійся при 115^0 ; ди-нитро-диметиль-дифениль-метанъ $\text{C}^{15}\text{H}^{14}(\text{NO}^2)_2$, плавящійся при 164^0 (Вейлеръ, Ber. VII, 1181).

Если дѣйствовать метилаломъ и H^2SO^4 на растворенный въ хлороформѣ нафталинъ, то получаютъ динафтиль-метанъ, плавящійся при 109^0 ; призмы; растворимъ въ растворителяхъ. Составъ: C_6H_4 (C^{10}H^7)₂. [Грбовскій, Ber. VII, 1605].

Дифениль фениль-метанъ, $\text{C}^{25}\text{H}^{20}$, образуется изъ дифенила, раствореннаго въ уксусной к.; При дѣйствиі на него метилаломъ и сѣрной к. плавится при 162^0 .

Дихлоръ-диметиль-фениль-метанъ, плавящійся при 106^0 ; изъ хлористаго бензола $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}_2\text{Cl}$, метилала и концентр. H^2SO^4 .

Въ послѣднее время появилась работа А. Настюкова относительно конденсаціи бензола съ CH^2O . Для полученія дифенил-метана изъ бензола и формалина (а не метилала), онъ поступаетъ такъ: 100 куб. с. формалина (40%) смѣшиваются при охлажденіи съ 200 куб. с. крѣпкой сѣрной к., затѣмъ прибавляются 200 куб. с. ледяной уксусной к. и 200 куб. с. бензола. Вся смѣсь взбалтывается въ колбѣ и осторожно подогревается на водяной банѣ 15—20 минутъ; затѣмъ выливается въ воду; получающееся при этомъ на днѣ сосуда съ водою тяжелое масло промывается водою и содой, затѣмъ извлекается эфиромъ, сушится CaCl_2 и, по отгонкѣ эфира и бензола, фракціонируется. При фракціонировкѣ получено было около 20 гр. дифенилметана, выдѣленнаго изъ фракціи $255—280^0$.

Затѣмъ Настюковъ замѣтилъ, что при нагрѣваніи смѣси дольше и сильнѣе, получается другой продуктъ, названный имъ фениль-формоломъ, а количество дифениль-метана сильно уменьшается.

Что же касается фениль-формола, Настюковъ получилъ его такъ: при охлажденіи смѣшивается одинъ объемъ формалина (40%) съ двумя объемами концентр. H^2SO^4 и прибавляется къ смѣси 2 объема

¹⁾ Ber. 5, 1098.

бензола; при взбалтываніи начинается реакція, сопровождающаяся сильным саморазогрѣваніемъ смѣси, такъ что смѣсь необходимо по временамъ охлаждать.

Черезъ нѣкоторое время масса разбавляется водою, твердый продуктъ отфильтровывается и промывается водою, амміакомъ, опять водою и, наконецъ, спиртомъ и эфиромъ. Твердый продуктъ реакціи бензола съ формалиномъ, названный фениль-формоломъ, аморфенъ, пеплавокъ, нерастворимъ во всѣхъ обычныхъ растворителяхъ, имѣетъ свѣтложелтый цвѣтъ. Очень постояненъ относительно окислителей, даже хромовой к., такъ что въ этомъ отношеніи онъ напоминаетъ нафталинъ. При сухой перегонкѣ его, Настюковъ въ отдѣльныхъ фракціяхъ подвергнутого фракціонировкѣ тяжелаго масла (продукта перегонки) выдѣлилъ нѣсколько ароматическихъ углеводородовъ (Настюковъ. „О конденсаціи циклич. углеводородовъ“, 1906).

§ 17. Формалдегидъ и другіе углеводороды (не ароматические).

О конденсаціи ацетиленовыхъ углеводородовъ съ CH_2O .

Извѣстно, что прибавленіе формалдегиднаго раствора къ карбиду кальція, облитому водою, замедляетъ выдѣленіе ацетилена (*Ch. S.* 1900, II, 1150). Это уже наводитъ на предположеніе, что между C_2H_2 и $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ возникаютъ нѣкоторыя устойчивыя отношенія. Первые Муранъ и Демо обратили вниманіе на конденсацію ацетиленовыхъ углеводородовъ съ CH_2O , приготовивъ изъ натріеваго соединенія углеводорода $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CCNa}$ и CH_2O гексиль-прониоловый спиртъ, вниащій при 115° (*Bull. Soc. Chim.* 27, 360). Въ журн. Рус. Ф. Х. О. за 1906 появилась статья Юича подъ названіемъ: „Полученіе моно-магній-ацетилена и синтеза при его помощи“. Исходными матеріалами для синтеза пропаргилового спирта, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$, и γ -двуиервичнаго гликола, $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2(\text{OH})$, съ т. плав. 58° , Юичъ бралъ ди-бромъ-ди-магній-ацетиленъ и триоксиметиленъ. Такъ какъ реакція идетъ медленно, то для предохраненія магніеваго соединенія отъ вліянія воздуха, все время въ колбу, въ которой велась реакція, пропускался токъ ацетилена. Такимъ образомъ въ продолженіе пяти сутокъ продуктъ реакціи находился въ атмосферѣ ацетилена. Послѣ этого продуктъ былъ разложенъ водою, и сдѣлано экстрагированіе эфиромъ въ продолженіе однихъ сутокъ; эфиръ отогнанъ на водяной банѣ, оставшійся продуктъ перегнанъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ; при чемъ пріемникъ охлаждался охладительною смѣсью.

Выдѣлены два продукта: первый съ темп. кипѣнія 110—113°; онъ представляетъ пропаргиловый спиртъ, и второй, съ т. плавл. 58°, γ -двупервичный гликоль. (Продолженіе изученія этой реакціи см. Ж. Р. Ф.-Х. О. (1907) 39, вып. 4).

О дѣйствіи CH_2O на нефть, ея погоны и терпены.

Надъ дѣйствіемъ формалина на нефть и ея погоны занимался А. М. Настюковъ (Ж. Р. Ф.-Х. О., 1904 (36) стр. 881; диссерт. его: „О конденсаціи циклическихъ углеводородовъ“). Реакція производилась въ вислой средѣ (концентр. H_2SO_4): „если мы возьмемъ какую-либо нефть, очищенную крѣпкой сѣрной к. и ѣдкимъ натромъ, или какой-либо изъ ея погоновъ, смѣшаемъ съ равнымъ объемомъ концентр. сѣрной кислоты, и будемъ осторожно прибавлять къ этой смѣси формалинь въ количествѣ $\frac{1}{2}$ объема, то въ большинствѣ случаевъ сейчасъ же, при взбалтываніи, начинается реакція: смѣсь чернѣетъ и дѣлается настолько густой, что можно бываетъ безопасно опрокинуть сосудъ. Формалинь приливается по частямъ, чрезъ извѣстные промежутки времени и т. д.“. Послѣ реакціи, продуктъ разбавлялся большимъ количествомъ воды, приливался избытокъ амміака, твердый продуктъ отфильтровывался и промывался сперва водой, затѣмъ бензиномъ. Осадокъ отжимался при помощи прессы. Получающееся вещество имѣло желтый и желто-бурый цвѣтъ, аморфно, неплавно, нерастворимо, насколько пока извѣстно, въ обычныхъ растворителяхъ. Названо оно *формолитомъ*. Оказывается, что образцы нефти различнаго происхожденія, очищенные сѣрною кислотой, даютъ неодинаковыя количества формолита, такъ напр., тегаская нефть (Сѣверная Америка) даетъ лишь незначительное количество формолита, менѣе 1%; сураханская и тифлисская менѣе 5%, челекенская около 17%—18%; грозненская 23—24%; биби-ѣйбатская 37—38% и т. д.

Затѣмъ Настюковымъ продѣланы были пробы не надъ сырой нефтью, а надъ фракціями одной и той же нефти, при этомъ имъ установлено, что формолита получается изъ даннаго образца нефти или керосина тѣмъ больше, чѣмъ выше точка кипѣнія взятой изъ нихъ фракціи.

На основаніи своихъ изслѣдованій, Настюковъ установилъ, что въ реакціи нефти и ея погоновъ съ формалиномъ принимаютъ участіе циклическіе непредѣльные и ненасыщенные углеводороды; предѣльные и насыщенные углеводороды, какъ алифатическіе, такъ и циклическіе

въ реакцію съ формалиномъ не вступаютъ, не реагируютъ также и этиленовые углеводороды.

Что касается терпеновъ и дигидротерпеновъ, таковые съ ациклической или полуциклической двойной связью не должны были бы, согласно теоріи, реагировать съ формалиномъ: на самомъ же дѣлѣ нѣкоторые изъ нихъ все-таки реагируютъ, такъ, напр., установлено это для ментена Δ^4 : объясняется послѣднее явленіе изомеризаціей такихъ углеводородовъ подѣ дѣйствіемъ крѣпкой H^2SO^4 въ углеводороды съ циклической связью. По крайней мѣрѣ, такое объясненіе надо признать наиболѣе вѣроятнымъ. Впрочемъ, для углеводородовъ съ ациклической двойной связью ряда (C_nH^{2n-2}) , вопросъ, будутъ ли они реагировать или нѣтъ съ формалиномъ въ присутствіи крѣпкой H^2SO^4 , остался неразрѣненнымъ Настюковымъ.

Реакція, предложенная послѣднимъ, представляетъ въ техническомъ отношеніи интересъ не только въ тѣхъ пунктахъ, на которые указываетъ самъ авторъ ея, но гораздо шире, и къ техническому значенію ея я еще вернусь позже во 2-й части моей книги.

§ 18. Формалдегидъ и фенолы (оксиалдегиды), ихъ эфиры (и ароматическіе гликолы).

Изъ феноловъ съ формалдегидомъ образуются, смотря по выбору уплотняющихъ веществъ ($NaOH$, $Ca(OH)^2$, Na^2CO^3 , ZnO , PbO), цинковая пыль, ціанистое кали, уксуснонатріевая соль, кислоты и пр.):

а) Фенолалкоголи.

(Ледереръ ¹⁾, Манассе ²⁾, Байэръ ³⁾, Гейденъ ⁴⁾).

Въ щелочной средѣ формалдегидъ реагируетъ, какъ метиленъ-гликоль: $CH^2 \begin{matrix} < OH \\ < OH \end{matrix}$

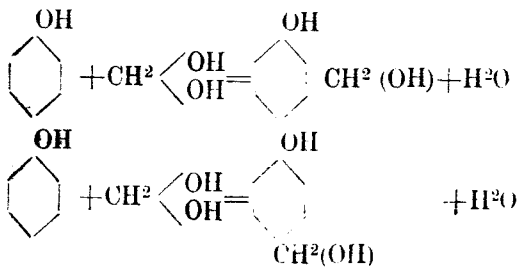
Въ результатъ получаютъ орто- или паразамѣщенные производныя, при чемъ водородъ фенола и гидроксильная группа метиленъ-гликола выдѣляются въ видѣ мол. воды. Процессъ между формалдегидомъ и феноломъ протекаетъ, напр., по слѣдующей схемѣ:

¹⁾ J. f. pr. Ch. 50, 223—226.

²⁾ Ber. 1894, 2409.

³⁾ D. R. P. № 85588.

⁴⁾ D. R. P. № 56397.



При соответственных условиях может получиться некоторое количество соответственного анизола. Наблюдение, сделанное Пихте и Бреслауэромъ (см. Ж. Р. Ф.-Х. О, 1907 (39), вып. 5, стр. 69; Вег. 40, 3785).

Для синтеза поступают такъ: растворяют феноль въ количествѣ 1 моля въ 2 моляхъ натра, нѣсколько больше, чѣмъ 1 мол., прибавляютъ 1 мол. продажнаго формалдегиднаго раствора (40%) и оставляютъ стоять, пока не исчезнетъ запахъ формалдегида. Тогда усредняютъ продуктъ реакціи уксуною кислотою и, встряхивая съ эфиромъ, извлекаютъ изъ жидкости смѣсь фенолалкоголей и непрореагировавшаго фенола. Послѣдній удаляютъ водянымъ паромъ или при помощи растворителя. Фенолалкоголи могутъ быть раздѣлены между собою при помощи бензола, который на холоду растворяетъ по преимуществу орто-соединеніе. Въ нѣкоторыхъ же случаяхъ, какъ напр. при дѣйствіи на тимоль и *o*-оксихинолинъ, достаточно простого усредненія на холоду, такъ какъ продуктъ реакціи здѣсь выдѣляется въ твердой формѣ. Такимъ образомъ изъ гваякола и CH_2O образуется ваниллиновый алкоголь; если же примѣнять больше CH_2O , чѣмъ 1 мол. на 1 мол. фенола, получаютъ продукты не съ одной группой $\text{CH}_2(\text{OH})$ въ мол., а съ большимъ количествомъ ихъ (2 мол. и т. д.).

Изъ крезола и CH_2O получаютъ гомосалегининъ съ т. п. 105°. Равнымъ образомъ образуются *o*- и *m*-окси-бензиловые алкоголя: *o*-съ т. пл. 82°; *m*-съ т. пл. 110°.

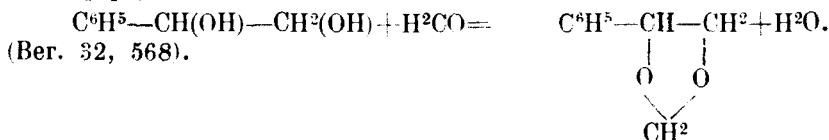
1. 2—метоксибензиловый алкоголь съ т. пл. 110°.
1. 3—метоксибензиловый алкоголь " " " 107; 133°.
1. 5. 2—оксиметиль-пропиль-бензиловый алкоголь 86°.
1. 2. 4—оксиметоксалиль-бензиловый алкоголь 37°.

Эти окси-алкоголи очень легко полимеризуются подъ дѣйствіемъ кислотъ въ аморфныя, высокомолекулярныя ангидросоединенія, вторыя нерастворимы въ растворителяхъ и находятъ примѣненіе какъ антисептики для ранъ (Клесбергъ, Апп. 283).

Геншке (Герм. пат. № 157553) добылъ продуктъ конденсаціи фе-

вола съ формалдегидомъ въ видѣ пороникообразнаго тѣла, растворимаго въ спиртѣ и ѣдкихъ щелочахъ; для этого онъ нагрѣвалъ 200 гр. фенола съ 100 гр. ѣдкаго калиеваго щелока въ 40% и съ 400 гр. формалдегиднаго раствора въ автоклавахъ до 100°. Происходить **сильная** реакція, и поднимается давленіе до $\frac{1}{2}$ —1 атм. По окончаніи реакціи, получаютъ бурюю жидкость, которая при смѣшиваніи съ водою, даетъ муть, однако, по прибавленіи ѣдкой щелочи, растворяется **вполнѣ** въ водѣ. Продуктъ реакціи нагрѣвается на водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ до исчезновенія запаха фенола, разбавляется водою и осаждается соляною кислотою. Для очищенія растворяется въ спиртѣ и осаждается изъ раствора подкисленною водою.

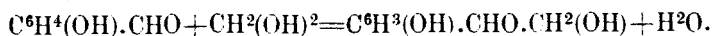
б. Какъ на примѣръ конденсаціи подъ вліяніемъ кислотъ, съ которой мы уже познакомились раньше въ §§ 14 и 15, здѣсь я укажу на слѣдующій синтезъ искусственнаго жасминоваго масла (Герм. пат. 109176): Верлей для этого нагрѣвалъ на водяной банѣ 5 гр. фенилгликола, 500 гр. воды, 125 гр. сѣрной кислоты 66% и 100 гр. формалдегида (40%). Спустя нѣкоторое время, на поверхность реакціонной смѣси всплываетъ масло, состоящее изъ метилсѣвъ-фениль-гликоловаго эфира, съ т. кип. 218°.



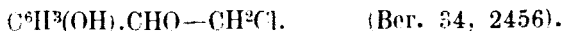
(Вег. 32, 568).

в) Окси-алдегиды.

Штѣрмеръ и Вэнъ приготовили изъ салициловаго алдегида и CH_2O при помощи соляной кислоты алдегидо-алкоголь:



Оксиалдегидбензиловый алкоголь представляетъ длинныя иглы, бѣлыя, съ т. плав. 108°. Съ HCl —газомъ онъ образуетъ хлористое соединеніе, съ т. плавл. 88°:



Изъ гомосалициловаго алдегида, CH_2O и соляной кислоты происходитъ также алкоголь, съ т. плавл. 83°.

Аверсъ и Губеръ получили изъ салициловаго алдегида, CH_2O и HJ иодистое соединеніе съ т. пл. 125°: $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH}).\text{CHO}.\text{CH}_2\text{J}$; изъ того же алдегида, CH_2O и HBr —бромистое соединеніе $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH}).\text{CHO}.\text{CH}_2\text{Br}$,

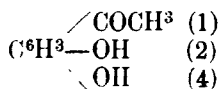
бѣлыя иглы, съ т. пл. 103° (Ber. 35, 124—131; Centralbl. 1902, I, 465).

О добываніи нараамидоалдегидовъ и ихъ производныхъ см. дальнѣе § 28. (Герм. пат. №№ 103578, 105103, 105798).

Изъ о-нитрофенола, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CHO}$, соляной кислоты происходитъ оксинитро-бензиловый алкоголь, съ т. пл. 97°.

Изъ о-хлорфенола, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})\text{CHO}$ и соляной кислоты происходитъ алкоголь, который плавится при 123°; хлористое производное его плав. при 93°.

К. Гольднимидту удалось получить также алкогольное производное изъ резацетофенона:



Такимъ образомъ мы видимъ, что конденсаціонная способность формалдегида очень велика и простирается не только на фенолы, но и на нитро-, amino-, хлорфенолы, оксикислоты и т. д.

Заслуживаютъ вниманія слѣдующіе частные способы получения формалдегидныхъ соединенийъ изъ феноловъ, нафтоловъ, формалдегида и амміака, предложен. Шпейеромъ (Герман. пат. № 99570).

Рѣстворяютъ 50 гр. резорцина въ 100 куб. с. формалина и постепенно вливаютъ смѣсь безъ всякаго охлажденія при постоянномъ помѣшиваніи въ водный растворъ амміака (100 куб. с. амміака уд. в. 0,91 и 100 куб. с. воды); происходитъ тотчасъ количественное выдѣленіе аморфно-кристаллическаго, нерастворимаго во всѣхъ извѣстныхъ растворителяхъ, содержащаго $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ и NH_3 резорциноваго производнаго съ выдающимися антисептическими свойствами. Послѣ промыванія водою и высушиванія при умеренной температурѣ, продуктъ легко истирается въ ступкѣ въ мельчайшій поронюкъ желтовато-коричневаго цвѣта. При кипяченіи съ щелочами вещество разлагается съ выдѣленіемъ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. Оно находитъ примѣненіе, какъ антисептикъ. Аналогичная реакція протекаетъ съ пирогаллоломъ, бетанафтоломъ и т. д. Составъ резорциноваго производнаго Шпейеръ не указываетъ.

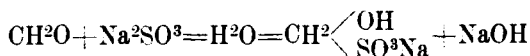
Геннингъ взялъ привиллегію на іодъ-тимол-формалдегидъ, какъ антисептикъ. (Герм. пат. 99610).

При помѣшиваніи нагрѣваютъ смѣсь 100 гр. тимола съ 100 куб. с. формалина и, по прошествіи нѣкотораго времени, прилива-

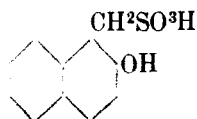
ють 100 гр. концентр. соляной кислоты, тотчас же наступает сильная реакция, и выдѣляется тягучее (густое) масло, затвердѣвающее при охлажденіи въ твердую кристаллич. массу; измельчаютъ ее, тщательно промываютъ для удаленія избытка CH_2O водою и высушиваютъ на воздухѣ. Растворяютъ 41,6 гр. тимоль-формалдегида въ 50 куб. с. спирта, прибавляютъ къ этому раствору 12 гр. измельченного въ порошокъ KJ и 32,8 гр. іода и слабо нагреваютъ смѣсь въ продолженіе часа съ обратнымъ холодильникомъ. Можно примѣнить также и другой изъ извѣстныхъ способовъ іодирования (JCl_3). По истеченіи этого времени, реакционная жидкость охлаждается и затѣмъ обрабатывается аммиакомъ въ избыткѣ, при чемъ выдѣляется новое іодное соединеніе въ видѣ аморфно-кристаллическаго продукта съ количественнымъ выходомъ; отсасываетъ его при помощи насоса и основательно промываетъ. Составъ соединенія Геннингъ не указываетъ.

Геншке (Герм. пат. 157554) производитъ іодированіе продукта конденсаціи фенола съ формалдегидомъ въ щелочной средѣ при помощи раствора іода въ іодистомъ калии. Составъ продукта имъ не указанъ.

Извѣстно, что при смѣшиваніи CH_2O въ растворѣ съ растворомъ сѣрнистонатрѣвой соли происходитъ слѣдующая реакція:



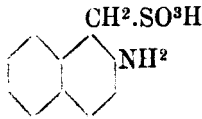
Количество ѣдкаго натра выдѣляется почти молекулярное, т. е. на 1 мол. CH_2O и 1 мол. Na_2SO_3 происходитъ 1 мол. NaOH ; реакція настолько протекаетъ гладко, что по колич. ѣдкаго натра можно судить о количествѣ формалдегида. Если теперь этой смѣсью мы будемъ дѣйствовать на β -нафтоль (и другіе фенолы), то выдѣляется 2-окси-1-нафтиль-метанъ-сульфо-кислота состава:



(Герм. пат. № 87335, Байеръ въ Эльберфельдѣ).

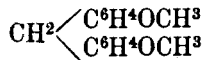
Но образовавшаяся кислота въ красочной промышленности не имѣла значенія, такъ какъ съ діазосоединеніями она не вступаетъ въ сочетаніе. Если эту кислоту обработать сѣрнистыми щелочами и аммиакомъ по способу патента № 111771 (обрабатывать можно какъ одно-

временно, такъ и послѣдовательно), то она переходитъ съ большою легкостью въ соответственное амидопроизводное, не отщепляя и не обмѣнивая сульфогруппы. Получается амидо-нафтиль-метанъ-сульфоно-вая кислота строения:



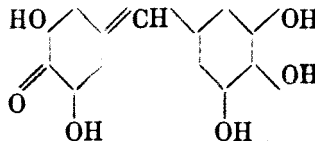
Послѣднее соединеніе уже можно примѣнить для добыванія красокъ, переводя его въ діазорастворъ и сочетая съ азопигментами или восстанавливая послѣдній въ соответственный гидразинъ: 100 гр. 2-окси—1—нафтиль-метанъ-сульфоновой к. обрабатываютъ 135 ч. воды и замѣшиваютъ въ тѣсто съ 90 ч. амміака, потомъ въ смѣсь пропускаютъ до усредненія сѣрнистую кислоту; послѣ этого еще прибавляютъ 70 ч. амміака (20%о-наго), нагреваютъ впродолженіе 8 час. до 150—160°. Происшедшее тѣсто разбавляютъ водою, потомъ послѣ отгонки NH³ (избытокъ) фильтруютъ горячій растворъ и осаждаютъ соляной к. 2—амидо—1—нафтиль-метанъ-сульфоновая к. получается въ формѣ слабожелтовато окрашеннаго кристаллич. порошка, который для очищенія растворяютъ въ горячей водѣ съ прибавленіемъ щелочи и снова осаждаютъ. Онъ трудно растворимъ въ водѣ и спиртѣ и образуетъ щелочныя соли, которыя легко растворимы въ горячей водѣ, соответст. трудно въ холодной; желто-окрашенное діазосоединеніе достаточно легко растворимо въ водѣ (герм. пат. № 132421).

Изъ анисоваго масла, метилала и концентр. H²SO⁴ образуется диметоксифениль-метанъ, съ плавл 52°, состава:



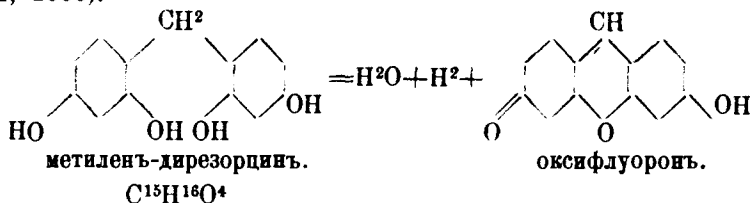
Каро приготовилъ метилень-ди-пирогаллолъ изъ CH²O, пирогаллола и конц. HCl (Ber. XXV, 947).

При раствореніи метилена-ди-пирогаллола въ холодной концентр. H²SO⁴, наблюдается окрашиваніе раствора въ коричнево-красный цвѣтъ и выдѣляется SO². При разбавленіи водою выпадаетъ чернѣйшій пигментъ **формо-пиро-галлауринъ**.



О конденсаціи гидрохинона съ формальдегидомъ подѣ дѣйствиемъ концентр. соляной кислоты въ 3, 6, 3.¹ 6¹—тетраоксибензилмантанъ см. ст. Шарыгина, Ж. Р. Х. О, 39 (1907), 1107 стр.

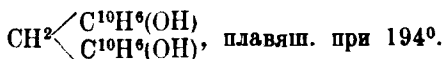
По даннымъ Каро метилень-ди-резорцинъ происходитъ изъ резорцина, CH_2O и соляной к. (Вег. 25, 947): при дѣйствии ZnCl_2 превращается онъ въ оксифлуоронъ, кристаллизующійся изъ ацетона (Вег. 1894, 2888):



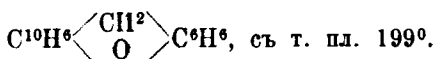
Метилень-ди-гидрорезорцинъ $\text{CH}_2(\text{C}^6\text{H}_4\text{O}^2)^2$, съ т. пл. 132° , получается изъ гидрорезорцина и формальдегида, даетъ при кипяченіи съ укусунымъ ангидридомъ октогидроксиавтендионъ, а съ амміакомъ декагидроакридиндионъ (Ann. 309, 356).

Изъ формальдегида и нафторезорцина образуется метилень-динафторезорцинъ: $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{C}^{10}\text{H}^5(\text{OH})^2 \\ \text{C}^{10}\text{H}^5(\text{OH})^2 \end{array} \right\rangle$, безцвѣтный, плавящійся при 165° порошокъ; образуетъ оксинафтофлуоронъ (Жаль. Вег. 1898, 144).

β -нафтолъ образуетъ въ щелочномъ растворѣ съ CH_2O ди-2-нафтолметанъ, состава:



Онъ при дѣйствии ROCl^3 отщепляетъ воду и переходитъ въ ди-нафтоксантенъ (Вольфъ, Вег. 26, 83), состава:



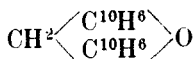
При кипяченіи β -нафтола съ CH_2O въ ледяномъ укусуѣ происходитъ такое же соединеніе. Пикратъ плавится при 178° : дикусуный эфиръ при 214° (Гозеусъ ¹⁾; Абель ²⁾; Вольфъ ³⁾.

Полученіе ди-2-нафтолметана описано въ Вег. 1906. 439 по слѣдующему новому способу: 100 гр. β -нафтола въ 100 куб. с. спирта при обыкновенной температурѣ смѣшиваютъ съ 20 гр. кристаллич. укусунонатріевой соли и 55 гр. 40%-наго формальдегиднаго раствора. Поелѣ 4-хъ дневнаго стоянія, отсасываютъ выдѣлившуюся кристалли-

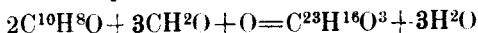
¹⁾ Вег. 1892, 3213. ²⁾ Вег. 25, 3478. ³⁾ Вег. 26, 83.

чесвую кашку, которая состоитъ изъ чистаго динафтолметана. Изъ ма- точнаго раствора вода осаждаетъ еще часть конденсаціоннаго продук- та. Перекристаллизованный изъ ледяного укуса продуктъ плавится при 200° ¹⁾ (способъ Фриса и Гюбнера). О превращеніи этого тѣла въ 1-метиль-2-нафтоль и въ его производное метилень-хинонь см. вышеуп. ст.

О конденсаціи α -нафтола съ CH^2O въ растворѣ ледяного укуса см. Вег. 1902. Если нагревать α -динафтолметанъ съ POCl_3 до 110° , то получаютъ динафтоксантенъ, съ т. плав. 199° , состава:



Нагрѣвая 28,8 гр. α -нафтола съ 22,5 гр. формалдегиднаго раст- вора (40%) и 10 гр. углекалеевой соли въ теченіе 1 часа на водяной банѣ, растворяя въ спиртѣ образовавшийся черныи продуктъ реакціи, отфильтровывая растворъ и осажая послѣдній водою, получаютъ свѣтлоокрасное тѣло, которое послѣ высушиванія представляетъ темно- коричневый, аморфный, неплавкій порошокъ, растворимый въ спиртѣ, хлороформѣ и бензолѣ съ краснымъ цвѣтомъ, а въ щелочахъ съ си- нимъ. Составъ этого тѣла соотвѣтствуетъ формулѣ: $\text{C}^{23}\text{H}^{16}\text{O}^3$. Реак- цію образованія можно представить такъ:



[Бреслауеръ и Пихте, Вег. 40 (1907), 3789].

Пара-феноль-сульфокислота, CH^2O и концентр. соляная к. въ избыткѣ даютъ при одночасовомъ нагреваніи высокомолекулярный ангидроалкоголь, при чемъ соляная кислота отщепляетъ сульфогруппу (Герм. пат. № 101191. К. Гольшиmidtъ).

1 вил. феноль-сульфокислаго натрія (смѣсь *o*-и-*m*-) впро- долженіи часа поддерживается при кипѣніи съ 3 кил. 40%-наго фор- малдегиднаго раствора и 0,5 кил. соляной кислоты. Происходитъ сильная реакція: прозрачная въ началѣ жидкость мутнѣетъ, выдѣляется аморфный осадокъ, осадокъ отфильтровывается, промывается кипящимъ алкогolemъ и въ сухомъ видѣ представляетъ бѣлый порошокъ, кото- рый при долгомъ лежаніи на воздухѣ краснѣетъ и притягиваетъ влаж- ность. Соединеніе нерастворимо въ щелочахъ въ противоположность конденсаціоннымъ продуктамъ изъ формалдегида и фенола въ присут- ствіи щелочей. Примѣняется какъ антисептикъ при лѣченіи ранъ; сос-

¹⁾ Вег. 1906 (39), 439.

тава его Гольдшмидтъ не указываетъ; во всякомъ случаѣ соединеніе это не содержитъ сѣры.

О приготовленіи новыхъ искусственныхъ смоль читаемъ мы въ Rev. de chimie industr. 1904, 263, а также въ Герман. пат. № 172877 [Zeitsch. F. angew Ch; 1907, 112] конденсаторомъ здѣсь служить винная кислота. I) Слабо нагрѣвають въ приемникѣ, обложеннымъ свинцомъ, 155 кил. винной кисл. (продажной) съ 150 кил. формалдегида (40%-наго) до полного растворенія.

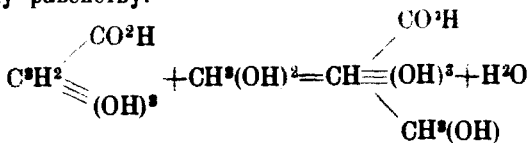
Прибавляютъ 195 кил. фенола, поддерживая легкое нагрѣваніе до начала реакціи. Тогда вся смѣсь начинаетъ сильно кипѣть въ продолженіи 10 минутъ. На поверхность всплываетъ смола въ видѣ маслянистой массы; ее снимаютъ декантацией и кипятятъ съ амміакомъ для освобожденія отъ фенола и формалдегида, которые упорно удерживаются массой. Потомъ промываютъ водою и получаютъ бѣлую массу.

II) Растворяютъ, какъ выше было упомянуто 155 кил. винной к. въ 150 кил. формалдегида (40%) и прибавляютъ 200 кил. α -нафтола. Происходитъ сильная реакція и быстро образуется красная смола, которая всплываетъ на поверхность и застываетъ. Она въ водѣ при нагрѣваніи не плавится, а для очищенія превращается въ порошокъ и промывается теплымъ разбавленнымъ амміакомъ: элементарный анализъ полученной бѣлой смолы изъ фенола даетъ слѣдующія числа: С—76, 40—76, 48%; Н—6,25—6,78%; О—16,94—17,3%. Кажется, полученное соединеніе отвѣчаетъ формулѣ $C^{21}H^{20}ON^4$. И другія кислоты, какъ напр. павелевая, сѣрная, соляная и т. д. даютъ аналогичные результаты, при условіи, чтобы кислота была взята въ большомъ избыткѣ относительно массы обрабатываемыхъ продуктовъ.

Полученныя смолы легко растворимы въ обычныхъ для лакового и политуражнаго приготовленія растворителяхъ и даютъ прозрачныя политуры, которыя сохраняютъ натуральный цвѣтъ дерева и моются не только мыломъ, но и содою.

§ 19. Формалдегидъ и галловая кислота, таннинъ.

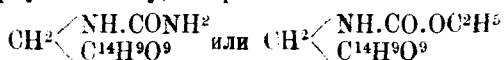
Первый Бэйеръ показалъ, что формалдегидъ и галловая кислота дѣйствуютъ другъ на друга въ присутствіи концентр. сѣрной кислоты по слѣдующему равенству:



Соединенія танина формалдегида съ бѣлковыми веществами составляютъ предметъ привиллегій. полученныхъ Бэйеромъ и Кюлемъ (D. R. P. №№ 99617, 104237).

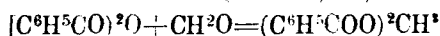
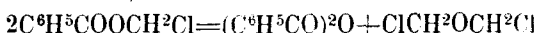
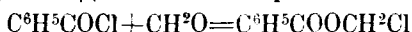
Висмутовая соль метилень-ди-галловой к. представляетъ очень цѣнный назожный антисептикъ (Герм. пат. 87099).

Фосвинкель (Герм. пат. № 160273) получилъ продуктъ конденсаціи танина съ формалдегидомъ и мочевиной или съ формалдегидомъ въ уретанами; въ качествѣ уплотняющихъ веществъ онъ употребляетъ соляную и сѣрную кислоту; напр.



§. 20. Формалдегидъ и хлорангидриды кислотъ.

Отношеніе между CH^2O и хлорангидридами кислотъ было предметомъ изученія Декюде. Оно выражается слѣдующими уравненіями:



(M. Descudé Compt. rend. 134. 1065—1067; Centrablatt. 1319 (1902 г.); Bull. soc. ch. 27, 867).

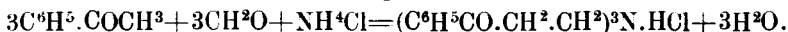
§. 21. Совершенно особнякомъ должна быть поставлена работа Шефера и Толленса: **Образованіе основаній изъ ацетофенона, формалдегида и хлористаго аммонія.** (Ber. 39 (1906) 2181).

При нагрѣваніи въ широкихъ пробиркахъ на водяной банѣ смѣси изъ 25 гр. ацетофенона, 37,5 гр. 33%-наго формалдегида и 7,5 гр. сублимированнаго, истертаго въ порошокъ NH^4Cl (при чемъ CH^2O и NH^4Cl были взяты въ избыткѣ сравнит. съ $\text{C}^6\text{H}^5\text{COCH}^3$) съ помѣшиваніемъ содержимаго, наблюдается очень сильная реакція со вскипаніемъ; реакцію приходится умѣрять, вынимая трубки изъ ванны; по прошествіи часа, операція кончается. Продуктъ реакціи обрабатывается водою и оставляется до слѣдующаго дня, при чемъ время отъ времени смѣсь помѣшивается. Затѣмъ масса отсасывается на фарфоровомъ фильтрѣ (при помощи фарфоровой пластинки съ дырочками). Послѣ этого продуктъ реакціи въ стеклянвѣ подвергается промыванію эфиромъ для освобожденія отъ маслянистыхъ частей; кристаллическая кашка нагрѣвается съ нѣкоторымъ количествомъ спирта до плавленія и послѣ застыванія помѣщается на пористую глиняную пластинку.

Продуктъ реакціи содержитъ главнымъ образомъ: симм. трифена-

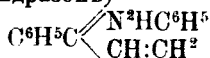
цилометиламинъ-хлоргидратъ $(C^6H^5COCH^2CH^2)^3N.HCl$, рядомъ съ нимъ содержатся также хлористоводородныя соли ди- и - моно-аминовъ; хлористоводородный три-аминъ: $(C^6H^5CO.CH^2CH^2)^3NHCl$, выкристаллизов. изъ $CHCl^3$, представляетъ бѣлую кристаллич. массу, состоящую изъ мелкихъ бѣлыхъ иголь, плавится при $200-201^{\circ}$, мало растворимъ въ водѣ, легче въ спиртѣ, нерастворимъ въ эфирѣ и хорошо растворимъ въ C^6H^6 и хлороформѣ.

Реакцію образования можно представить такъ:

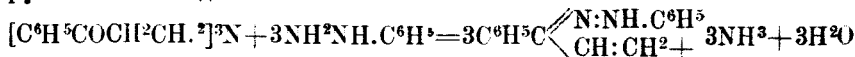


Растворъ хлористоводороднаго три-амина въ разбавленномъ спиртѣ даетъ съ $KJ, 2KJ.PgJ^2; ^2PtCl^4$ и фосфорновольфрамовой к. осадки (подобно алколоидамъ). Свободное основаніе, $(C^6H^9O)^3N$, симм. трифенацилометиламинъ осаждается изъ суспендированнаго въ водѣ хлористоводороднаго три-амина дѣйствіемъ раствора ѣдкаго натра въ видѣ масла; масло это подвергалось непродолжительной перегонкѣ въ присутствіи Na^2CO^3 въ струѣ водяного пара; послѣднимъ уносились нѣкоторыя летучія части, мѣшающія кристаллизаци; при встряхиваніи этого масла съ эфиромъ, въ послѣдній перешла нѣкоторая часть, которая, по испареніи растворителя, выдѣлилась въ видѣ тонкихъ иголь. Основаніе едва растворимо въ водѣ, но въ тепломъ спиртѣ, эфирѣ и хлороформѣ легко, пока оно не кристаллизуется; кристаллическое же основаніе, напротивъ въ эфирѣ трудно растворимо.

Приготовлены были $(C^6H^9O)^3N.H^2SO^4$, $(C^6H^9O)^3N.HNO^3 + 1/2H^2O$ въ видѣ красивыхъ микроскоп. иголь; хлоронлатинатъ: $[(C^6H^9O)^3N.HCl]^2.PtCl^4$. Съ фениль-гидразиномъ оно даетъ фениль-гидразонъ (фениль-виниль-кето-фениль-гидразонъ)



Такимъ образомъ, при дѣйствіи фениль-гидразона основаніе разрушается съ выдѣленіемъ NH^3 :



Фениль-гидразонъ мало растворимъ въ спиртѣ, эфирѣ и лигрои-нѣ, легче въ бензолѣ и очень легко въ $CHCl^3$. Растворы въ эфирѣ, лигрои-нѣ и бензолѣ обнаруживаютъ синюю флуоресценцію; растворы же въ спиртѣ—флуоресцируютъ зеленовато-сине.

Полученіе чистаго фениль-виниль-кетона, $C^6H^5COCH:CH^2$.

Если хлористоводородный трифенацилометиламинъ, а также сырой продуктъ перегонять съ водянымъ паромъ, то получаютъ дисти-

лять въ видѣ молочной жидкости, съ запахомъ, раздражающимъ елзвистыя оболочки; изъ жидкости отстаиваются капли масла. При взбалтываніи дистиллята съ эфиромъ, въ послѣдній переходитъ масло, которое и остается, по испареніи эфира. Опыты закристаллизовать это масло не удалось. Масло способно давать съ Br^2 продукты присоединенія, напр. $\text{C}^6\text{H}^5\text{COCNBr} \cdot \text{CH}^3\text{Br}$, кристалл. тѣло. Получены также фениль-гидразонъ состава



При перегонкѣ водянымъ паромъ солянокислой соли три-амина до тѣхъ поръ, пока не станетъ получаться вполне прозрачный дистиллятъ, въ колбѣ остается растворъ, содержащій двѣ соли моно-амина и ди-амина. При упариваніи остатка въ ретортѣ, получаютъ обѣ соли въ кристалл. видѣ. Приготовленъ былъ хлороплатинатъ состава



Этотъ §, изложенный подробно, находится въ связи съ § 23, а потому было бы лучше отнести его туда.

Азотосодержащіе конденсаціонные продукты формалдегида.

§ 22. Амміакъ, аммоніевыя соли и формалдегидъ.

Гексаметилентетраминъ, $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{N}^4$, (въ фармац. уротропинъ).

Добываніе. Пропускаютъ формалдегидные пары въ концентр. водный растворъ NH^3 , растворъ упариваютъ до сиропа (онъ все время реагируетъ слабо амміачно) и выливаютъ въ горячій абсолютный спиртъ (Воль ¹⁾); изъ спирта онъ кристаллизуется въ блестящихъ ромбоэдрахъ и сублимируется въ вакуумъ безъ разложенія; нерастворимъ въ эфирѣ, легко растворимъ въ водѣ и хлороформѣ, нѣсколько менѣе растворимъ въ сѣрнистомъ углеродѣ. При кипяченіи съ растворомъ KOH не измѣняется (Толленсъ ²⁾). Однокислотное основаніе, не реагирующее на лакмусъ ³⁾. При кипяченіи съ разбавленною соляною кислотою распадается на NH^3 , CH^2O и метиламинъ. А также при обработкѣ азотистою кислотою, въ присутствіи ледяного уксуса, образуется NH^3 , CH^2O и CH^3NH^3 .

При обработкѣ небольшимъ количествомъ HNO^2 , получается тѣло $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{N}^6\text{O}^2$, труднорастворимыя иглы, плав. при 203° , избытокъ HNO^2

¹⁾ Вег. 19, 1892.

²⁾ Вег. 17, 653.

³⁾ Вег. 22, 1929.

даетъ *тринитрозотриметилентриаминъ* $C^3H^6N^6O^3$, желтыя иглы, плавящіяся при 105^0 . Оба нитрозосоединенія возстановляются въ амидотѣла цинкомъ и натровымъ щелокомъ (Дудень и Шофъ ¹⁾).

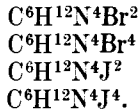
При пропусканіи SO^2 въ растворъ $C^6H^{12}N^4$ въ кипящемъ бензолѣ, образуется $C^6H^{12}N^4SO^2$; въ кипящемъ спиртѣ получается $C^5H^{11}N^3SO^3$.

Съ H^2S при нагрѣваніи происходитъ тиоформалдегидъ.

Гексаметилентетраминъ былъ открытъ Бутлеровымъ при пропусканіи NH^3 надъ тріоксиметиленомъ. Гофманомъ это соединеніе было добыто изъ CH^2O и избытка амміака. Толленсъ опредѣлилъ плотность его паровъ, а также двойную платиновую соль.

Гексаметилентетраминъ получается также изъ хлористаго метилена и амміака при 125^0 .

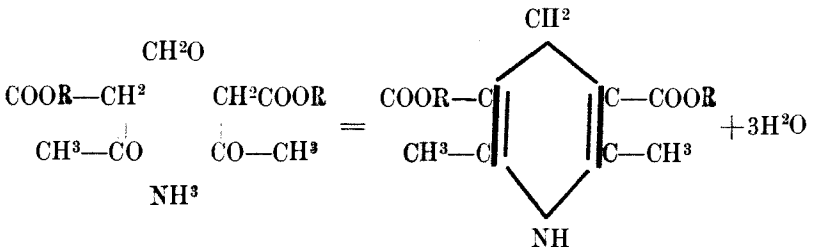
Основаіе присоединяетъ 2 и 4 брома, а равно и J:



Если нагрѣвать гексиметилентетраминъ въ трубкѣ впродолженіи 10 мин. при температурѣ 100^0 съ 1 мол. CH^3J и абсолютнымъ спиртомъ, то происходитъ $C^6H^{12}N^4$. CH^3J (длинныя иглы, плавящіяся при 90^0). Соединеніе растворимо въ водѣ, нерастворимо въ эфирѣ (Воль ²⁾).

При нагрѣваніи $C^6H^{12}N^4$ съ избыткомъ хлороуксусной (сухой) К. до $110-140^0$, происходитъ тѣло состава $C^{14}H^{25}N^8OCl$.

Если оставить стоять ацетоуксусный эфиръ, CH^2O и спиртовый растворъ NH^3 впродолженіи 12 часовъ и потомъ нагрѣть на водяной банѣ, то происходитъ дигидролутидиндикарбоновый эфиръ $C^{13}H^{19}NO^4$, плавящ. при 176^0 ; окисляющими веществами легко переводится въ лутидиндикарбоновый эфиръ, съ т. плав. 72^0 (Шиффъ ³⁾). Реакцію полученія дигидролутидиндикарбоноваго эфира можно такъ изобразить:



¹⁾ Ann. 288, 220.

²⁾ Ber. 19, 1843.

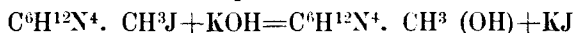
³⁾ Gazz. Chim 25, 2⁶⁵/₉₀.

Дигидролутидиндикарбоновый эфиръ происходитъ также при нагрѣваніи $C^6H^{12}N^4$ съ ацетоуксуснымъ эфиромъ и хлористымъ цинкомъ.

Съ іодистымъ этиломъ получается $C^6H^{12}N^4$. C^2H^5J , съ т. пл. 133^0 (Воль).

Съ CN^2J^2 получается $(C^6H^{12}N^4) \cdot 2CN^2J^2$, иглы съ т. пл. 165^0 , растворимыя въ водѣ, нерастворимыя въ спиртѣ. Гексаметилентетраминъ конденсируется въ бензольномъ растворѣ съ бромэтилфталимидомъ, іодэтилфталимидомъ въ твердыя тѣла (въ видѣ бѣлаго поронка). (Герм. пат. № 164510).

При обработкѣ алкиламмоніевыхъ производныхъ гексаметилентетрамина концентрированными ѣдкими щелочами (KOH) получаютъ свободныя алкиль-гексаметилентетраминовыя основанія, такъ напр.:



1 ч. гексаметилентетраминъ-іодъ-метана растворяется въ равномъ почти по вѣсу количествѣ воды и потомъ обрабатывается 1—2 ч. концентр. ѣдкаго кали или ѣдкаго натра и нагрѣвается непродолжительное время. Затѣмъ приливаютъ еще столько же раствора NaOH или KOH для выдѣленія основанія въ видѣ маслянистаго слоя. Смотря по продолжительности дѣйствія, получаютъ или въ видѣ гидрата, или въ безводномъ видѣ. Гидратъ можно, нагрѣвая съ твердымъ KOH или NaOH, сдѣлать безводнымъ и перевести въ растворъ при помощи эфира. Чистое основаніе—бесцвѣтное, растворимое въ водѣ масло, своеобразнаго запаха. Съ іодистымъ метиломъ, іодистымъ этиломъ, хлористымъ бензоломъ, сѣрнистымъ метиломъ оно даетъ красиво кристаллизующіяся аммоніевыя соединенія. Если чистое основаніе осторожно нагрѣвать, то получаютъ гексаметилентетраминъ, немного амміака и кипящее при $160—164^0$ масло, соотвѣтствующее по составу $(CN^2)^3N^3$ $(CN^3)^3$ —триметилтриметилентетрамину. Полученіе свободныхъ основаній привилегировано Гоккомъ (Герм. пат. 139394).

Гексаметилентетраминовыя соли:

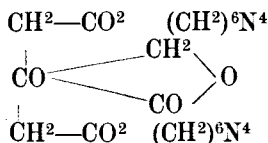
$C^6H^{12}N^4 \cdot HCl$, иглы, т. п. 188^0 (Бутлеровъ); раств. въ водѣ, трудно раствор. въ спиртѣ.

Хлороплатинатъ желтаго цвѣта, состава $(C^6H^{12}N^4 \cdot HCl)^2 PtCl^4 + 4H^2O$.

Получены также:

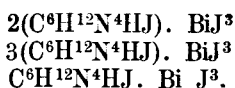
$C^6H^{12}N^4 \cdot 2HNO^3$; $2C^6H^{12}N^4 \cdot 2Ag \cdot NO^3$; $C^6H^{12}N^4 \cdot H^3PO^4$, иглы; $C^6H^{12}N^4 \cdot C^4H^8O^6$ (виннокислая с., тартратъ); $C^6H^{12}N^4 \cdot 2HgCl^2 \cdot H^2O$ плавится при 208^0 ; $C^6H^{12}N^4 \cdot 2Ag \cdot J^2 \cdot H^2O$ плавится при 165^0 .

Метиленлимонная кислота съ гексаметилентетраминомъ даетъ соединеніе, названное въ фармаці *новымъ уротропиномъ* или *гельмитоломъ*, состава:



Гексаметилентетраминъ образуетъ конденсаціонные продукты съ хлораломъ (D. R. P. 87953); съ іодоформомъ—*іодформинъ* (D. R. P. 87812; 89243); подобное же соединеніе съ іодоломъ; съ хинадубильною кислотой *хиноформъ*; съ салициловою кислотой *салиформъ*; съ бромистынъ этиленомъ (C¹H⁴Br²) *бромалинъ*; съ діоксибензоломъ—*тетралинъ*, съ кавансанталомъ—*уроизанъ* (антигонорроикъ). Всѣ эти препараты имѣютъ медицинское значеніе.

Іодистовиснутовые соли:



Съ фенолами соединяется: C⁶H¹²N⁴. 3C⁶H⁶O, иглы (Толленсъ ¹⁾)

По Эшвейлеру (Ann. 278, 230) C⁶H¹²N⁴ и HCN съ небольшимъ количествомъ соляной к. даютъ *имидо-ацетонитрилъ* C⁶H¹²N⁴+6HCN=3NH(CH²CN)²+NH³. Кристаллиз. изъ эфира въ листочкахъ, плавящ. при 75°.

Ъдкимъ баритомъ это соединеніе омыляется въ тригликоламидокислоту.

Дѣйствуя значительнымъ количествомъ крѣпкой HCl на HCN и C⁶H¹²N⁴ получаютъ нитриладетонитрилъ N(CH²CN)³, плавящійся при 126° и омыляемый Ёдкимъ баритомъ въ тригликоламидокислоту.

Деленинъ получилъ C⁶H¹²N⁴ изъ хлористаго метилена NH³, CH⁴O при 100°.

Тотъ же изслѣдователь опредѣлилъ теплоту горѣнія въ 1005 К (Compt. rend. 123, 650—653).

Теплота растворенія равняется 4,8 К.

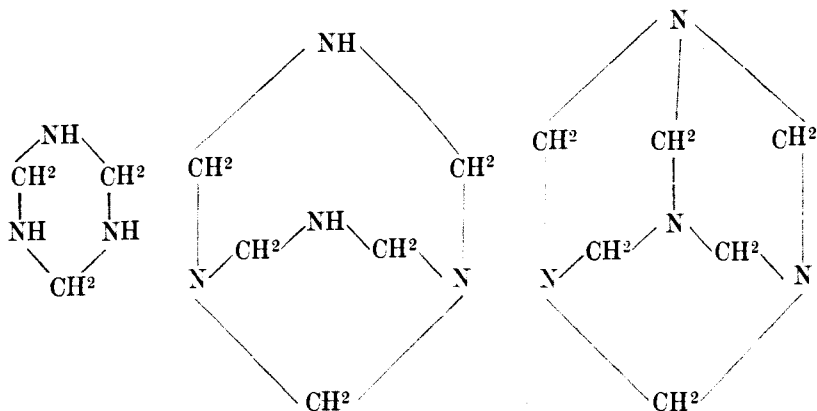
Геннингъ (Герм. пат. № 104280) приготовилъ нитросоединеніе гексаметилентетрамина. Сначала готовятъ азотнокислую соль его, растворяя C⁶H¹²N⁴ въ 3 ч. воды и охлажденный при 0° растворъ вливая въ охлажденную крѣпкую азотную кислоту; тотчасъ же наступа-

¹⁾ Ann. 272, 280.

еть богатая кристаллизаціи азотнокислой соли $C^6H^{12}N^4$. $2 HNO^3$. От-
 фильтровавъ и быстро промывъ се ледяною водою и холоднымъ спир-
 томъ, высунивають по возможности быстро (такъ какъ соль эта раз-
 лагается при этомъ). 10 ч. вполнѣ сухой соли помѣщаютъ малыми
 порціями въ 50 ч. охлажденной до -5^0 азотной кислоты уд. в. 1,52
 (кислота не должна содержать бурыхъ окисловъ азота). Прежде чѣмъ
 вводитъ новое количество соли, даютъ возможность, при помѣшиваніи,
 пройти реакціи. Послѣ введенія всей соли, оставляютъ стоять виро-
 продолженіи $\frac{1}{2}$ часа и затѣмъ медленно выливають смѣсь въ ледяную
 воду. Выдѣляются безцвѣтные кристаллы, которые послѣ промыванія
 водою высуниваются на воздухѣ. Новое нитросоединеніе не имѣетъ ни
 запаха, ни вкуса, но подѣ дѣйствіемъ возетановительныхъ и окисли-
 тельныхъ веществъ легко отдаетъ формалдегидъ. Геннингъ полага-
 етъ, что это вещество должно найти техническое и медицинское при-
 мѣненіе.

При дѣйствіи формалдегида на NH^3 , раньше всего образуется
 триметилентриаминъ; получено производное послѣдняго, трибензоилтри-
 метилентриаминъ съ т. п. 22^0 ; затѣмъ пентаметилентетраминъ, на-
 конецъ гексаметилентетраминъ (Дуденъ и Шаффъ, Ann. 288, 220; Ber.
 1895, 939).

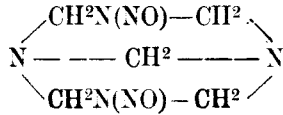
Такому отношенію къ NH^3 соотвѣтствуютъ формулы строенія (по
 Дудену и Шаффу):



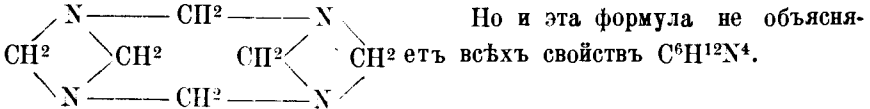
Триметилентриаминъ. Пентаметилентетраминъ. Гексаметилентетраминъ.

Впрочемъ эта формула строенія $C^6H^{12}N^4$ не объясняетъ реакціи
 присоединенія 2 Вг., 2 J, 4 Вг., 4 J и многихъ другихъ свойствъ
 соединенія.

Камбье и Броше (Compt. rend. 120, 105) для динитропентаметилентетрамина предложили такую формулу строения:



Деленинъ для гексаметилентетрамина предложилъ другую формулу строения, именно:



При возстановленіи гексаметилентетрамина цинкомъ, получается метиламинъ (Герм. пат. № 73812; Trillat, Compt. rend. 117, 128): 100 ч. $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{N}^4$ (или смѣсь соотвѣтствующаго количества NH^3 и CH^2O) разбавляютъ водою, потомъ прибавляютъ необходимое количество цинковой пыли и соляной кислоты; введеніе цинковой пыли продолжается малыми порціями въ продолженіе 5—4 часовъ; послѣ сутокъ стоянія усредняютъ жидкость щелочью, прибавляютъ избытокъ послѣдней и отгоняютъ аминовое основаніе водянымъ паромъ. Для полученія диметиламина подвергаютъ возстановленію смѣсь формальдегида и метиламина и т. д.

Возстановленіемъ нитропроизводныхъ гексаметилентетрамина полученъ гидразинъ (способъ, предлож. Дуденомъ, Герм. пат. 80466): 1 ч. динитропентаметилентетрамина суспендируютъ въ 50-кратномъ количествѣ алкоголя и къ раствору, доведенному почти до кипѣнія, прибавляютъ 3—4 процентную амальгаму натрія, пока проба при охлажденіи перестанетъ выкристаллизовывать непрореагировавшій нитрозаминъ. Растворъ, отдѣленный отъ ртути, разбавляютъ водою и отгоняютъ большую часть спирта. По прибавленіи сѣрной кислоты и бензалдегида (бензойяго алдегида), образовавшійся діамидъ выдѣляется въ видѣ бензалазина. — Смѣсь 1 ч. триметилентринитрозамина съ 6 ч. цинковой пыли, при постоянномъ тщательномъ перемѣшиваніи, вводятъ въ 40 кратное количество охлаждаемаго льдомъ 10%-наго раствора ѣдкаго натра, при чемъ стараются, чтобы температура лишь мало по малу поднималась до 20°. Какъ только нитрозотѣло исчезнетъ, фильтратъ отъ цинковой пыли подкисляютъ сѣрной кислотой и выдѣляютъ содержащійся въ растворѣ гидразинъ или тотчасъ въ видѣ сѣрнокислой со-

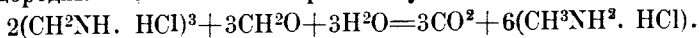
ли, или въ видѣ той же соли послѣ упариванія раствора. Подобнымъ же образомъ поступаютъ и при переработкѣ динитрозопентаметилентетрамина.

Интересное соединеніе представляетъ гексаметилентетраминъ съ четырехоксиью хрома; получено оно К. Гофманомъ ¹⁾: растворяютъ 0,5 гр. хромовой кислоты и 1,5 гр. гексаметилентетрамина въ 17 куб. с. воды, потомъ охлаждають льдомъ, фильтруютъ и прибавляютъ 1 куб. с. чистой 30%-ной перекиси водорода. Тотчасъ выдѣляются красновато-коричневые кристаллы, Cr O^4 . $\text{C}^6\text{H}_{12}\text{N}^{12}$; подъ микроскопомъ они имѣютъ видъ толстыхъ шестизубчатыхъ колесиковъ. При нагрѣваніи сухихъ кристалловъ, они не очень сильно взрываютъ. Въ водѣ обыкновенной температуры вещество это очень мало растворимо, при кипѣніи образуется красножелтый растворъ съ выдѣленіемъ кислорода. Амміакъ въ растворѣ переводитъ Cr O^4 въ хромокислую соль, при чемъ наблюдается выдѣленіе газа. То же производитъ сѣрная кислота, т. е. разрушаетъ соединеніе съ сильнымъ выдѣленіемъ кислорода.

Въ медицинѣ гексаметилентетраминъ нашелъ примѣненіе подъ названіемъ *уротропина*, какъ растворитель мочевоы кислоты; также наблюдалось благопріятное дѣйствіе его на ростъ растений (герм. п. № 83058). Вышеупомянутый *новый уротропинъ* находитъ аналогичное примѣненіе въ качествѣ растворителя мочевоы к.

§ 23. О метилированіи амміака съ помощью формалдегида и добываніи триметиламина появились двѣ работы въ *Ver.* 38 (1905), 880—882.

Если дѣйствовать на холоду на NH^4Cl формалдегидомъ, то выдѣляется HCl ; по усредненіи, получается растворъ гексаметилентетрамина. Если реакція протекаетъ при нагрѣваніи, то въ растворѣ образуется триметилентриаминъ, который избыткомъ CH^2O преобразуется въ хлористоводородный метиламинъ по равенству:



Это наблюденіе было сдѣлано раньше Камбье и Броше (*Compt. rend.* 120, 557). Точно также при нагрѣваніи CH^2O съ $(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$ происходитъ сѣрнокислый триметиламинъ рядомъ съ CO^2

Въ первой изъ упомянутыхъ выше и помѣщенныхъ въ *Ver.* работъ, Энвейлеръ, ссылаясь на заявленный имъ еще въ 1893 г. патентъ № 80520 подъ названіемъ: „Способъ полученія метилированныхъ при азотѣ діаминовъ, отличающійся тѣмъ, что діаминъ или ихъ соли нагрѣваются съ CH^2O и водою, или безъ нея“ и оговариваясь, что ограниченіе этимъ классомъ соединеній воспослѣдовало съ его стороны изъ-за патентныхъ соображеній,—сообщаетъ, что первоначальный способъ

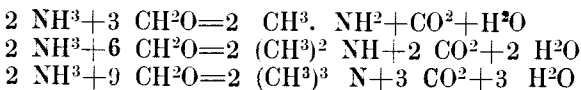
¹⁾ *Ver.* 1906, 3183.

относится не только къ діаминамъ, но и также къ амміаку, аммоніевымъ солямъ и цѣлому ряду азотистыхъ соединеній, какъ напр. этиламину, пинеридину, бензиламину и т. д.

Многочисленныя изслѣдованія (Колотовъ, Генри, Трилла) показали, что CH_2O съ первичными и вторичными аминами уже на холоду соединяется съ выдѣленіемъ воды въ ангидросоединенія. Иначе протекаетъ реакція, если тѣ же самыя основанія, или ихъ соли, или самыя основанія въ присутствіи избытка кислотъ нагрѣвать съ избыткомъ формальдегида до высокихъ температуръ. Тогда легко и гладко происходитъ замѣщеніе водородныхъ атомовъ, связанныхъ съ N, на метиль. Соответственно возстановленія CH_2O въ метиль, часть формальдегида при этомъ окисляется въ CO_2 .

Реакція замѣщенія начинается при простомъ нагрѣваніи, но идетъ медленно, для лучшаго окончанія рекомендуется нагрѣвать въ закрытыхъ сосудахъ (трубкахъ или автоклавахъ) до температуры 120—160°, при этомъ метилированіе оканчивается въ нѣсколько часовъ. И гексаметилентетраминъ даетъ съ избыткомъ формальдегида въ качествѣ окончательнаго продукта триметиламинъ. Этимъ же самымъ обстоятельствомъ объясняется появленіе запаха аминовыхъ основаній при добычаніи гексаметилентетрамна.

Способъ добычанія триметиламина крайне удобенъ и доступенъ, если брать хлористый аммоній и CH_2O ; такъ напр.:



Аналогично можно метилировать:

этиламинъ въ диметиламинъ
 бензиламинъ въ диметилбензиламинъ
 этилендіаминъ въ тетраметилэтилендіаминъ
 пиперазинъ въ диметилпиперазинъ
 пиперидинъ въ метилпиперидинъ.

Формальдегидъ рекомендуется Эшвейлеромъ употреблять въ видѣ 40%-наго продажнаго раствора. Можно употреблять для метилированія и другія полимерныя видоизмѣненія формальдегида.

Во второй изъ вышеупомянутыхъ работъ, Кеппенъ съ подробностями описываетъ способъ приготовленія триметиламина изъ NH_4Cl и формальдегиднаго раствора. Въ автоклавъ (вмѣст. 1 л.), испытанный на 100 атм. давленія, помѣщенный для нагрѣванія въ масляную ванну,

загружено было 50 гр. NH^2Cl и 440 гр. 40%-наго формалина, и тщательно свинтивъ крышку автоклава (со свинцовымъ кольцомъ), нагрѣвали сосудъ сначала при помощи 1 бунз. горѣлки (въ 16 свѣчекъ), а потомъ (когда температура поднялась до 110°) при помощи 4-хъ свѣчной горѣлки. По прошествіи 2—4 часовъ, термометръ на крышкѣ показывалъ 120° , манометръ же, отмѣчавшій 4—5 атм., въ какихъ нибудь 10 минутъ поднялся до 35—40 атм. При дальнѣйшемъ нагрѣваніи давленіе больше не измѣнялось, т. обр. реакція, когда необходимая температура была достигнута, необыкновенно быстро дошла до конца; естественно предполагается, что формалдегидъ находится въ избыткѣ. Поэтому нагрѣваніе было прервано, какъ только получился максимумъ давленія. Послѣ охлажденія, осторожно былъ открытъ клапанъ, выпущенъ весь газъ (CO^2), и продуктъ реакціи по прибавленіи небольшого количества соляной кислоты былъ упаренъ на водяной банѣ, при одновременномъ перемѣшиваніи турбиною. Изъ 50 гр. NH^2Cl въ среднемъ получилось 70—80 гр. солянокислаго триметиламина. Можно перевести послѣдній въ свободное основаніе, обрабатывая NaOH или KOH (въ видѣ поронка) и т. д.

Этотъ способъ метилированія амміака заслуживаетъ вниманія въ техническомъ отношеніи. Очень возможно, что онъ играетъ нѣкоторую роль и въ жизни растений (Пихте, Bull. [3] 35, I—XXIII; Ж. Р. Ф. X. O. 39, 2 от. 53 стр.).

§ 24. Метиламинъ, этиламинъ и т. д. и CH^2O .

При дѣйствіи CH^2O на метиламинъ происходитъ по Генри ¹⁾ кипящій при 166° метиленметиламинъ $\text{CH}^3\text{N}:\text{CH}^2$. По Комбье и Броше ($\text{CH}^2:\text{NCH}^3$) даетъ съ пикриновою кислотою пикратъ, плавящійся при 128° , который при кипяченіи распадается на CH^2O и метиламинъ-пикратъ съ т. пл. 206° .

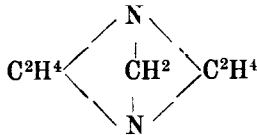
Съ этиламиномъ CH^2O даетъ метиленэтиламинъ, кипящій при 208° . Съ пропиламиномъ получается метиленпропиламинъ кипящій при 248° .

Также относятся къ CH^2O диметиламинъ и діэтиламинъ. Полученныя метиленовыя соединенія нерастворимы въ щелочахъ; присоединяя воду, распадаются на основанія и CH^2O (Генри, Bull. Acad. Belg. 8, 200—208). Тетраэтилметилендиаминъ масло съ т. в. 168° .

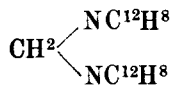
Пиперазинъ, $\text{NH} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}^2. \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2. \text{CH}^2 \end{array} \right\rangle \text{NH}$ съ CH^2O образуетъ метиленпиперазинъ (Вег. 29. R. 384); *пиперидинъ*,

¹⁾ Bull. Acad. Belg. 8, 200.

$\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}^*\text{C} \quad \text{C}^*\text{H}^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}^*\text{C} \quad \text{C}^*\text{H}^2 \\ | \\ \text{NH} \end{array}$ образует метиленипиперидинъ (Henry, J. f. рг. Ch. 53, 20). Метилениперазину приписывают строеіе



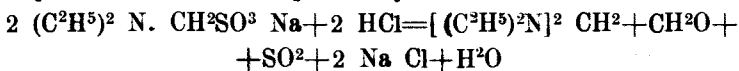
Карбазоль в CH^2O образуютъ при 10 часовомъ нагрѣваніи въ трубкѣ при 100° метиленкарбазоль:



Кристаллизуется изъ анилина въ видѣ иголь; постояненъ; слабое основаніе, даетъ съ концентр. H^2SO^4 синее окрашиваніе. Полученъ также тетранитрометиленкарбазоль $\text{CH}^2\text{N}^2\text{C}^2\text{H}^{12}(\text{NO}^2)^4$ (Пульвермахеръ, Вег. 1892, 2766).

Аспарагинъ по Шиффу даетъ два продукта съ CH^2O : моно и диметиленовое соединеніе.

Клѣвенагель и Мерклинъ въ статьѣ: „Объ алкилированнѣхъ аминно-ацетонитрилахъ“ предлагаютъ новый способъ введенія въ амины метиленовой группы, состоящей въ слѣдующемъ: сначала они приготавливаютъ діэтиламинометансѣрнстокислый натрій: $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{N} \cdot \text{CH}^2\text{SO}^3\text{Na}$; для этого 1 мол. формальдегидъ-бисульфита была смѣшана съ 1 мол. діэтиламина; при значительномъ выдѣленіи тепла, образуется діэтиламинометансѣрнстокислый натрій. Изъ спирта кристаллизуется совершенно чистая соль; при нагрѣваніи съ разбавленною HCl , происходитъ расщепленіе соли по равенству:



Образуется солянокислая соль тетраэтилметилендіамина, которая послѣ перекристаллизаціи изъ ацетона получена въ тонкихъ иглахъ съ т. плав. $222-223^{\circ}$. Свободное основаніе представляетъ масло, съ т. к. 168° ; получается оно дѣйствіемъ на сухую діэтиламинометансѣрнстонатріевую соль пятихлористымъ фосфоромъ и дальнѣйшей обработкою полученнаго соединенія абсолютнымъ спиртомъ.

Изъ высушенной тщательно соли $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{N} \cdot \text{CH}^2\text{SO}^3\text{Na}$ при нагрѣваніи съ укуснымъ ангидридомъ (съ обратнымъ холодильникомъ)

и при послѣдующей обработкѣ сухимъ этиловымъ эфиромъ, по испареніи послѣдьяго, получено масло, состава $(C^2H^5)^2 N. CH^2OCOSCH^2$, уксуснокислый діэтиламинометилоый эфиръ, съ точ. кип. $81-82^\circ$ при уменьшен. давл. $14,5$ мм.

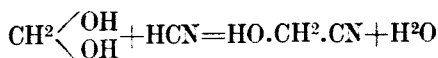
При смѣшиваніи воднаго раствора діэтиламинометансѣрнистокислаго натрія (1 мол.) съ вычисленнымъ количествомъ KCN (1 мол.) въ концентрированномъ водномъ растворѣ, выдѣляется діэтиламиноацетонитрилъ въ видѣ масла, состава $(C^2H^5)^2 N. CH^2. CN$. Масло кипитъ при $62,5^\circ$ подъ уменьшеннымъ давленіемъ 14 мм. Хлорогидратъ его маленькіи бѣлыя иглы съ т. пл. 186° .

Этиламиноацетонитрилъ, $C^2H^5NH. CH^2CN$ полученъ слѣдующимъ способомъ: 60 гр. 40% -наго раствора $Na HSO^3$, 17 гр. 40% -наго формалдегиднаго раствора и 10 гр. этиламина были смѣшаны. Образовался легко въ водѣ растворимый этиламинометаносѣрновислый натрій. Прибавленіемъ KCN, высаливаемъ поваренной солью и экстрагированіемъ эфиромъ получено было около 13 гр. нитрила. Масло кипящее при $81-83^\circ$, при уменьшенномъ давленіи 29 мм., а при обыкновенномъ давленіи около $166-167^\circ$.

Этиламино-ди-ацетонитрилъ, $NC. CH^2. N (C^2H^5). CH^2.CN$. 1 мол. этиламина (10 гр.) была обработана 2 мол. формалдегидъ-бисульфита (добытаго изъ 33 гр. 40% проц. CH^2O и 122 гр. 40% -наго $NaHSO^3$). Затѣмъ былъ прибавленъ KCN, и полученный динитрилъ былъ выдѣленъ высаливаніемъ и экстрагированіемъ при помощи эфира. Фракционированной перегонкой въ вакуумѣ было получено безцвѣтное масло съ т. к. 141° при 13 мм. давленія. Солянокислая соль динитрила была приготовлена, пропусканіемъ HCl въ растворъ нитрила въ абсолютномъ эфирѣ. Бѣлыя иглы съ т. пл. $110-112^\circ$.

Ціанистая кислота и CH^2O .

Между тѣмъ какъ HCN при нагреваніи съ CH^2O на водяной банѣ даетъ нитрилъгликолевой кислоты по равенству:

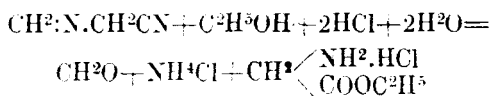


(Henry ¹⁾, ціанистый аммоній и CH^2O въ одномъ растворѣ образуютъ при самонагрѣваніи метиленамидацетонитрилъ: $NH^4.CN + 2CH^2O = CH^2.N.CN^2.CN + 2H^2O$, изъ воды кристаллизующійся въ првзмахъ, плающ. при 130° (съ частич. разлож.) ²⁾.

¹⁾ Compt. rend 110, 760.

²⁾ Ber: 1894, 59.

Въ присутствіи спиртового раствора соляной кислоты, при кипяченіи, распадается на NH^+Cl , CH^2O и хлористоводородную соль глининоваго эфира:



§ 25. CH^2O и гидразинъ, фенилгидразинъ и т. д.

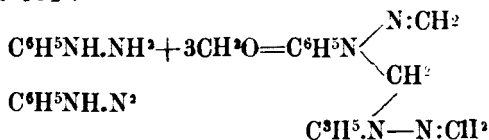
Гидразинъ CH^2O даетъ соединеніе состава, $\text{C}^2\text{H}^4\text{N}^2$: $\text{N}^2\text{H}^4 + 2\text{CH}^2\text{O} = \text{CH}^2=\text{N}-\text{N}=\text{CH}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. $\text{C}^2\text{H}^4\text{N}^2$ названо Пульвермахеромъ формалазиномъ; представляетъ оно бѣлую, аморфную, нѣсколько гигроскопичную массу (Пульвермахеръ ¹⁾, въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ нерастворимую. Столлѣ ²⁾ въ надеждѣ, что при конденсаціи гидразинъ-гидрата съ формалдегидомъ въ молекуляр. отношеніи удастся получить триамидо-триметилентриаминъ, полученный Дудномъ и Шафромъ въ формѣ конденсаціоннаго продукта съ салициловымъ алдегидомъ, предпринялъ въ измѣненномъ видѣ соответственные опыты. Но они не увѣнчались ожидаемымъ успѣхомъ, а получился продуктъ иного строенія, а именно: полимерный формалгидразинъ, принадлежащій къ открытому Курціусомъ классу, несимметричныхъ алдегидъ-гидразиновъ $\text{R}:\text{CH}:\text{N}:\text{NH}^2$; судя по серебряному соединенію полученнаго продукта, ему надо приписать утроенную формулу $(\text{CH}^2:\text{N}:\text{NH}^2)^3$. Формалдегидъ-гидразинъ-легко растворимъ въ водѣ, трудно растворимъ въ горячемъ спиртѣ, нерастворимъ въ эфирѣ. При упариваніи водныхъ конденсаціонныхъ растворовъ отчасти образуется нерастворимый въ водѣ формалазинъ, что аналогично крайне легкому переходу бензалгидразина въ бензалазинъ. Двойное соединеніе съ азотно-серебряною солью $(\text{CH}^2:\text{N}:\text{NH}^2)^3$. 2AgNO^3 представляетъ бѣлый сухой порошокъ, который при нагреваніи воспламеняется. *Добываніе* $(\text{CH}^2:\text{N}:\text{NH}^2)^3$: если 1 мол. гидразинъ-гидрата приливать по каплямъ къ формалдегидному (40%) раствору ($\frac{4}{5}$ мол. CH^2O) м смѣсь затѣмъ упаривать на водяной банѣ, то остается бѣлый, аморфный остатокъ болѣе или менѣе растворимый въ водѣ.

¹⁾ Ber. 26 (1893), 2360.

²⁾ Ber. 40 (1907), 1505.

Формальдегидъ и бензидразины.

Веллигтонъ и Толленсъ получили ¹⁾ изъ фенилгидразина и избытка CH_2O —ангидро-формальдегидъ-фенилгидразинъ, $\text{C}^{15}\text{H}^{16}\text{N}^4$, съ т. п. л. 184°:



Если дѣйствовать 1 мол. CH_2O на двѣ мол. въ фенилгидразина, то происходитъ гидразонъ, который полимеризуется въ $(\text{C}^7\text{H}^8\text{N}^2)^2$, съ т. плав. 211° (Валькеръ ²⁾).

Изъ солянокислаго фенилгидразина и метилала получается плавящееся при 112° тѣло, состава: $\text{C}^{15}\text{H}^{16}\text{N}^4$.

Изъ того же солянокислаго фенилгидразина и избытка формальдегида происходитъ кислородо-содержащее тѣло, кристаллиз. ромбическими табличками изъ лигроина $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{N}^3\text{O}$ съ т. плав. 128°.

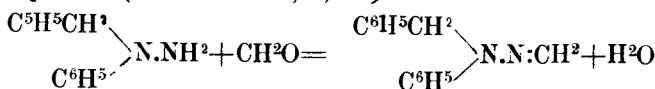
Асс.-метилфенилгидразинъ даетъ съ метилаломъ въ солянокисломъ растворѣ зеленую краску и плавящееся при 217° тѣло, состава $\text{C}^{17}\text{H}^{20}\text{N}^4$. Для полученiя темно-зеленой краски по К. Гольдшмидту растворяють 24,4 кил. ассим. метилфенилгидразина въ 10 кил. соляной кислоты (вонцентрир.) и 50 кил. воды и медленно прибавляютъ 22,8 кил. метилала при охлажденiи ледяною водою. Смѣсь оставляють стоять при комнатной температурѣ впродолженiи 24 часовъ. Окрашенная сначала въ коричнево-зеленый цвѣтъ жидкость послѣ стоянiя выдѣляетъ густое тѣло (кашку) съ темнозеленымъ цвѣтомъ; кашка отсасывается и промывается разбавленною соляною кислотою, водою и эфиромъ. Изъ фильтрата осаждается растворенная въ немъ краска поваренною солью. Краска растворима въ горячей водѣ и спиртѣ, нерастворима въ эфирѣ; изъ раствора въ спиртѣ можно осадить ее эфиромъ, а изъ водныхъ растворовъ поваренною солью. Она окрашиваетъ шелкъ и шерсть изъ кислыхъ растворовъ, а хлопчатую бумагу, предварительно танированную, въ зеленый цвѣтъ; особенно пригодна она для окрашиванiя шерсти; окраска постоянна относительно свѣта и воздуха. Щелочами изъ растворовъ солей выдѣляется непостоянное желто-коричневое основанiе (Jahresher. Ch. Techn. 1897, 640.)

¹⁾ Ber. 18, 3300.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 69, 1280.

Бензилиденгидразинъ даетъ съ избыткомъ формалина соединеніе:
 $C^{27}H^{24}N^4$.

Формалдегидфенилбензилгидразонъ кристаллическое тѣло, плавя-
 щееся при 41° (Centrbl. 1900, I, 19):

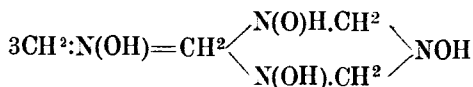


Изъ CH_2O и ацетофенонгидразина образуется $C^{23}H^{24}N^3O$, плав.
 при 185° (Валькеръ).

Формалфенилуксуснокислый гидразидъ ¹⁾ состава: $C^9H^{10}N^2O = C^6H^5$
 $CH^2CONH.N:CH^2$, плавится при 64° ; получается изъ формалдегида и
 гидразида фенилуксусной к. (Курщусъ).

§ 26. Формалдегидъ и гидроксиламинъ, фенилгидро- ксиламинъ и т. д.

Водный растворъ формалдегида смѣшивается съ растворомъ со-
 льянокислаго гидроксилamina, содержащимъ достаточное количество,
 NaOH, чтобы связать HCl, происходитъ разогрѣваніе; продуктъ извле-
 каютъ изъ раствора эфиромъ; по испареніи послѣдняго, получаютъ
 формоксимъ, который легко полимеризуется въ триформоксимъ: $CH^2O +$
 $NH^2(OH) = CH^2:N(OH)$.



Триформоксимъ при 140° превращается снова въ мономеръ $CH^2:N(OH)$
 (Камбье и Броше ²⁾).

При нагрѣваніи съ концентр. HCl соединеніе распадается на фор-
 мамидъ, NH^3 и HCO^2H ³⁾.

Формоксимъ, $CH^2N:(OH)$ кипитъ при 84° солянокислая его соль
 плавится при 136° ; ацетильное соединеніе при 133° ; бензоильное—при
 168° .

Формоксимъ дѣйствуетъ восстанавливающе. Съ іодистымъ метиломъ
 въ эфирномъ или спиртовомъ растворѣ превращается въ $CH^2:N(OH)$
 CH^2J (Шолль ⁴⁾).

По Баху (Compt rend. 128, 363 365) формоксимъ можетъ служить для:

¹⁾ Centrbl 1901, II, 1057.

²⁾ Compt. rend. 120, 450.

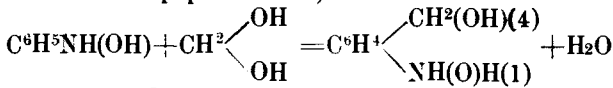
³⁾ Chem. News. 69, 199; Proceedings Chem. Soc. 177, 55;

⁴⁾ Ber. 1891, 575.

доказательства мѣди въ видѣ слѣдовъ: съ CuSO_4 и KOH онъ вызываетъ фиолетое овраиваніе.

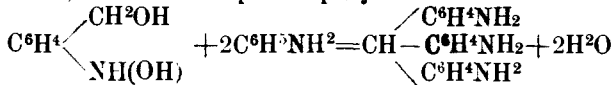
CH_2O и *фенилгидроксиламин* (ср. § 40).

Формальдегидъ съ ароматическими гидроксиламиновыми производными даетъ продукты уплотненія; при дальнѣйшемъ дѣйствіи на эти продукты анилиномъ, о-толуидиномъ можно получить паралейванилины (лейко-основаніе парарозанилина):



$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{CH}_2(\text{OH}) \\ \text{NH}(\text{OH}) \end{array}$ гидроксиламинбензиловый алкоголь; хлористоводородная его соль получается въ видѣ пороника виричнаго цвѣта; это

не что иное, какъ полимерный продуктъ этого алкоголя.



На этихъ свойствахъ гидроксиламинбензиловаго алкоголя основанъ способъ полученія розанилиновыхъ пигментовъ, патентир фирмою Калле и К. (Герм. пат. 87972).

О введеніи группы $-\text{CH}_2\text{O}$ въ бензольныя основанія и фенолы при помощи сульфокислотъ ароматическаго гидроксиламиноваго соединенія или при одновременномъ образованіи во время реакціи гидроксиламина новаго основанія см. дальше § 28.

Формгидроксамова к., $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{NOH} \\ \text{OH} \end{array}$: исходными матеріалами служатъ

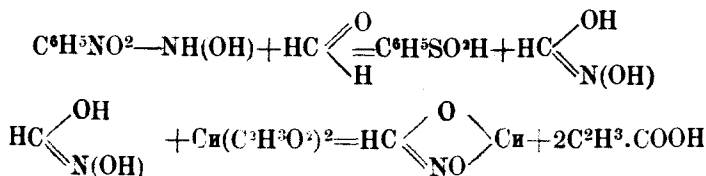
формальдегидный растворъ, ѣдкое кали или ѣдкій натръ) и бензолсульфогидроксамова к. $\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}_2\text{NH}(\text{OH})$.

Последняя готовится такъ: ¹⁾ растворяютъ 130 гр. хлористоводороднаго гидроксиламина въ 45 куб. с. горячей теплой воды и приливаютъ къ этому раствору растворъ 42,5 гр. маталич. Na въ 600 куб. с. абсолютнаго спирта. приливаніе ведутъ медленно, такъ чтобы никакого кипѣнія не происходило, и по охлажденіи, отфильтровываютъ смѣсь отъ выдѣлывающагося NaCl . Этотъ растворъ разбавляютъ слѣдующими 600 куб. с. спирта и вводятъ въ него мало-по-малу при помѣшываніи 100 гр. бензолсульфхлорида $\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}_2\text{Cl}$, причемъ наступаетъ газообразованіе и довольно сильное разогрѣваніе. Не обращая вниманія на выдѣлывнійся хлористый гидроксиламинъ, упариваютъ растворъ

¹⁾ Ber 16 (1898) 730, 29 (1896) 1556.

на водяной банѣ. Кромѣ солянокислой соли, остатокъ содержитъ главнымъ образомъ бензолсульфокислый гидроксиламинъ и бензсульфогидроксамовую кислоту. Для изолированія послѣдней, бѣлое кристаллическое тѣсто трижды перемѣнивается съ 200 куб. с абсолютнаго эфира, и фильтруется. Послѣ отгонки эфира, остается безцвѣтная кристаллизующаяся въ листочкахъ масса, которая отличается острымъ запахомъ. Послѣдній обусловливается незначительными количествами примѣси, отъ которой вещество легко освободить промываніемъ при помощи хлороформа на глиняномъ дырчатомъ фильтрѣ. Еще разъ перекристаллизовавное изъ воды вещество вполне чисто. Выходы въ среднемъ составляютъ около 75% по теоріи при перечисленіи чхъ на $C^6H^5SO^2Cl$. Кислота кристаллизуется изъ воды въ толстыхъ треугольныхъ табличкахъ съ тупыми углами или въ компактныхъ призматич. кристаллахъ. Легворастворима въ спиртѣ, эфирѣ, уксусномъ эфирѣ, ацетонѣ, въ теплой водѣ, и въ холодной трудно, очень трудно въ толуолѣ, бензолѣ и $CHCl_3$. Запахъ ея слабый, напоминающій запахъ ароматич. меркаптана; плавится она около 126° , немного разлагаясь. Въ водныхъ растворахъ при стояніи подвергается разложенію. (Воль ¹⁾). Полученная сульфогидроксамовая к. $C^6H^5SO^2N(OH)$ иногда носить названіе кислоты Пилоти.

Приготовленіе формидроксамовой кислоты ²⁾ растворяютъ въ колбочкѣ 1 мол. формальдегида въ небольшомъ количествѣ чистаго спирта, прибавляютъ 2 мол. КОН и затѣмъ при перемѣшиваніи, вводятъ 1 мол. кислоты Пилоти. Если растворъ прозраченъ, то прибавляютъ еще молекулу КОН. Даютъ постоять $\frac{1}{2}$ часа, отгоняютъ спиртъ охлаждають, усредняютъ разбавленную уксусною кислотой и осаждаютъ образовавшуюся гидроксамовую кислоту уксусномѣдной солью; реакцію образованія формидроксамовой к. можно представить такъ:



Кислота Пилоти также реагируетъ и съ другими алдегидами. Мѣдная соль промывается водою, ацетономъ или эфиромъ, суспендируется въ небольшомъ количествѣ воды, разбавляется слабою HCl до разложенія

¹⁾ Ber. 26(1893), 730 29 1896, 1559:

²⁾ Centrbl 1901, 11,100.

соли; фильтруется и повторно обрабатывается эфиромъ. Оставшаяся гидроксамовая кислота, послѣ удаленія эфира испареніемъ, лучше всего очищается раствореніемъ въ ацетонѣ и взбалтываніемъ съ животнымъ углемъ. Гидроксамовая кислота въ кисломъ и нейтральномъ растворахъ окрашивается хлорнымъ желѣзомъ въ интенсивно—красный цвѣтъ. Возстановляетъ фелинговъ растворъ.

$\text{HC} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{N}(\text{OH}) \end{matrix}$ представляетъ жирные на ощупь листочки, растворимые легко въ водѣ, алкогольѣ и ацетонѣ, трудно въ эфирѣ; плавится около 80°; выше точки плавленія наступаетъ сильное разложеніе, которое происходитъ мало-по малу уже при обыкновенной температурѣ. Ея ртутная соль взрываетъ въ сухомъ состояніи при треніи.

§ 27. **Формалдегидъ и мочеви́на, мочева́я в., трифениламиногуанидинъ.**

§ 27. **Формалдегидъ и мочеви́на, мочева́я в., трифениламиногуанидинъ.**

Если избыткомъ CH_2O въ кисломъ растворѣ подѣйствовать на мочеви́ну, то получается нерастворимое, бѣлое тѣло состава: $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{N}^4\text{O}^3$; при чемъ конденсація идетъ такъ, что изъ 2 мол. мочеви́ны и 3 мол. CH_2O выдѣляются 2 мол. воды. На основаніи этого К. Гольдшмидтъ ¹⁾ предложилъ примѣнить послѣдній способъ для осажденія мочеви́ны формалдегидомъ при ея количественномъ опредѣленіи.

Томсъ ²⁾ оспариваетъ предложеніе Гольдшмидта, указывая, что мочеви́на не осаждается количественно формалдегидомъ, и къ соотвѣтственному продукту реакціи не подходитъ предложенная К. Гольдшмидтомъ формула, но скорѣе формула Толленса-Гельпера, а именно: $\text{NH}^2\text{CON}:\text{CH}^2$.

Семиварбазидъ $\text{NH}^2\text{CO.NH.NH}^2$ реагируетъ подобнымъ же образомъ при чемъ, вѣроятно, происходитъ $\text{NH}^2.\text{CO. N.N}:\text{CH}^2$ (Тиле ³⁾; Томсъ ⁴⁾ Но К. Гольдшмидтъ настаиваетъ на своемъ допущеніи, что продукту конденсаціи соотвѣтствуетъ формула $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{N}^4\text{O}^3$.

Въ щелочкомъ растворѣ мочеви́на реагируетъ иначе съ формал-

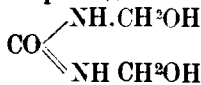
¹⁾ Ber. 29, 2438 (188); Ch. Zeit. 21, 586 (1897);

²⁾ Ber. der. pharm Gesellsch. 7, 161, 1897.

³⁾ Ann. 303, 92.

⁴⁾ Ber. pharm Gesell. 7, 5;

легиломъ (К. Гольдшмидтъ, герм. пат. 97164¹), именно: она даетъ продукты присоединенія состава:



послѣднее соединеніе, теряя воду, переходитъ въ ангидридъ $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^4\text{N}^3$, выпадающій въ видѣ бѣлаго порошка, растворимый въ теплой водѣ съ частичнымъ разложеніемъ, изъ раствора осаждается спиртомъ въ видѣ желе. На воздухѣ бѣлый порошокъ разлагается медленно съ выдѣленіемъ CH_2O . По мнѣнію Гольдшмидта препаратъ долженъ найти примѣненіе какъ дезинфекціонное вещество. Съ ацетоуксуснымъ эфиромъ и мочевиной формалдегидъ образуетъ *формурамидо-кротоновый эфиръ* (Gazz. chim. italian. 23, 1, 360).

Формалдегидъ и мочева кислота.

Формалдегидъ и мочева кислота при нагрѣваніи образуютъ нѣсколько соединеній [Веберъ и Толленсъ, Lieb Ann. 299, 340—346]:

$\text{C}^7\text{H}^8\text{N}^4\text{O}^5$ —бѣлые кристаллы, получаютъ изъ 1 мол. мочевоы к. и 2 CH_2O , такъ называем. ди-формалдегидъ-мочева кислота; она разлагается при кипяченіи съ водою. Рядомъ происходитъ аморфный продуктъ. Въ герм. патентѣ № 102158 описанъ способъ добыванія моноформалдегидныхъ соединеній мочевоы кислоты и ихъ алкогольныхъ производныхъ [Берингеръ и С-ья). 1 ч. мочевоы кислоты растворяется съ 1 ч. ($2\frac{1}{2}$ мол.) ѣдкаго каля (80%) въ 15 ч. воды при незначительномъ нагрѣваніи, растворъ охлаждають до комнатной температуры, смѣшиваютъ съ 1,5 ч. концентриров. формалдегиднаго раствора, и оставляють стоять при комнатной температурѣ. Послѣ нѣсколькихъ часовъ прозрачный растворъ подкисляется соляною кислотою и обрабатывается углемъ.

Изъ почти безцвѣтнаго раствора—фильтрата выдѣляется при стояніи оксиметиленова к. въ блестящихъ призмахъ. Послѣ промывки спиртомъ и эфиромъ и высушиванія на водяной банѣ при анализѣ ея получены были числа, указывающія на составъ: $:\text{C}^6\text{H}^6\text{N}^4\text{O}^4 + \text{H}_2\text{O}$. При нагрѣваніи до 120—130°, кристаллизаціонная вода очень медленно испаряется. Продолжительное кипяченіе съ водою ощепляетъ CH_2O , и получается мочева к. Новое соединеніе легко растворимо въ щелочахъ; но изъ крѣпкихъ послѣ нѣкотораго времени выпадають соотвѣтст. соли, состоящія изъ безцвѣтныхъ иголь, собирающихся въ шарообразные агрегаты. Также получается изъ (1—3) диметилмочевоы в. (1 ч.) и $\frac{2}{1}$ норм. раствора КОН (3,5 об. ч.) и 1 ч. концентр. формалино-

¹) Jahresl. v. L. d. Ch. Techn. 1898, 519, Ch. Zeit 21 (1897) 96,

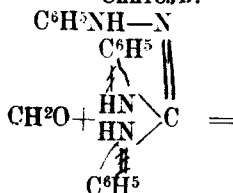
²) Работу Эйнгорна и Гамбургера см. Ber. 1908, 24.

ваго раствора калиевая соль (1—3) диметилноксиметилмочевой к. въ видѣ бѣзцвѣтной кристаллич. массы.

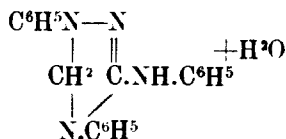
Всѣ эти соединения должны найти себѣ примѣненіе въ качествѣ фармацевтическихъ препаратовъ.

Трифениламиногуанидинъ и формальдеидъ (Вег. 38 (1905), 4054)..

Синтезъ:



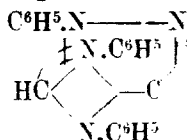
трифениламино-
гуанидинъ.



1,4—дифенил—3—анилидо-дигидротри-
азоль.

5 гр. гуанидина въ видѣ мелкаго поронка суспендируютъ въ 25 куб. с. алкоголя и 5 куб. с. формальдегиднаго (40%—наго) раствора и кипятятъ до тѣхъ поръ съ обратнымъ холодильникомъ, пока красноватый съ начала растворъ не приметъ свѣтложелтой окраски. При охлажденіи, жидкость состоитъ изъ массы иголь. Перекристаллизацией изъ бензолъ-газолина получаютъ продуктъ конденсаціи въ чистыхъ, бѣлыхъ блестящихъ иглахъ, съ т. пл. 128°. Тѣло легко растворимо въ хлороформѣ, эфирѣ и бензолѣ мало въ холодномъ но значительно легче въ горячемъ спиртѣ. При нагрѣваніи съ разбавленной кислотою отщепляется формальдегидъ.

Спиртовый растворъ полученнаго такъ 1,4—дифенила—3—анилидо-дигидротриазола смѣшивается съ концентрир. растворомъ FeCl_3 ; жидкость, сначала темная, начинаетъ свѣтлѣть; окисленіе оканчивается, какъ только жидкость при слѣдующемъ прибавленіи FeCl_3 перестанетъ измѣнять свой цвѣтъ. Если работать съ неслишкомъ разбавленнымъ растворомъ, то при охлажденіи выдѣляется хлористоводородная соль продукта окисленія, хлористоводородный *дифениль-енданимиди-тро-триазоль* („нитронъ“).

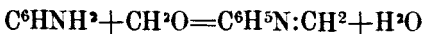


Разбавляютъ жидкость почти двойнымъ объемомъ воды насыщаютъ амміакомъ и экстрагируютъ основаніе хлороформомъ. Послѣ высушиванія вытяжки потаномъ, отгоняютъ растворитель. По прибавленіи нѣвоторого количества газолина или петролейнаго эфира, выкристаллизуется основаніе въ желтыхъ иглахъ. Если дѣло идетъ объ окисле-

ни большихъ количествъ, то рекомендуется въ качествѣ окислителя не FeCl_3 , а нитритъ въ уксусномъ растворѣ, именно: смѣшиваютъ уксуснокислый спиртовый растворъ триазола съ воднымъ растворомъ нитрита, пока прилигнѣ слѣдующей капли послѣдняго раствора не перестанетъ вызывать синефиолетовое окрашиваніе, наступающее въ первую стадію операціи. Изъ водного раствора, при избыткѣ нитрита, вскорѣ начинаетъ выкристаллизовываться нитронъ-нитритъ рядомъ съ нитронъ-нитратомъ; по прибавленіи амміака, получается лимонножелтый осадокъ изъ котораго нитронъ возможно добыть вышеупомянутымъ способомъ въ кристаллической формѣ. „Нитронъ“ принадлежитъ къ самымъ чувствительнымъ реактивамъ на HNO_3 , съ которой онъ даетъ осадокъ, замѣтный при содержаніи 1:0,000015 гр. HNO_3 въ 1 куб. с. послѣ 2 часового стоянія, а при содержаніи 1:0,000075 гр., послѣ 5 часовъ стоянія.

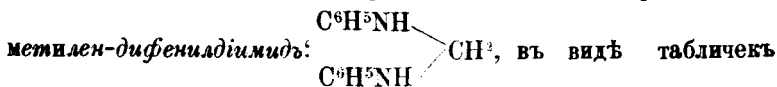
§ 28. Формалдегидъ и анилинъ (замѣщенные ани- лины).

Толенсъ добытъ изъ 1 мол. CH_2O и 1 мол. анилина *анидро-формалдегиданилинъ*.

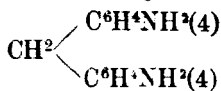


нерастворимый въ водѣ, но разлагающійся при кипяченіи съ водою (Вег. 17(1884), 652; а также Веллингтонъ и Толенсъ, Вег. 18(1885), 3309). Полимеръ формулы $(\text{C}^6\text{H}_5\text{N}:\text{CH}_2)^3$ плавится при 140° и образуетъ блестящія иглы.

Если дѣйствовать въ щелочномъ растворѣ на 2 мол. анилина 1 молекулой CH_2O въ присутствіи спиртоваго KOH то происходитъ



плавящихся при 65° , растворим. въ эфирѣ и алкоголь; при нагреваніи съ хлористоводороднымъ анилиномъ происходитъ перегруппировка диимида въ *диамидофенилметилъ (пара)*:



(Герм. пат. 53937, 55565; 61146; Вег. 17657; 18,3309; Ch. Zeit 1899, 1089).

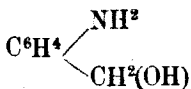
При нагреваніи съ алкогольемъ *диимидъ* превращается въ *анидро-формалдегиданилинъ* (Ебергардтъ и Вельтеръ, Вег. 1894, 1805).

Если дѣйствовать на кислый растворъ солянокислаго анилина

избыткомъ CH_2O , то изъ 2 мол. $\text{C}^6\text{H}_5\text{NH}_2$ и 3 мол. CH_2O выдѣляется 2 мол. воды и образуется основаніе $\text{C}^{15}\text{H}^{16}\text{N}^2\text{O}$, въ растворителяхъ водѣ, эфирѣ и спиртѣ нерастворимо; растворяется въ хлороформѣ, изъ котораго осаждается эфиромъ (Райковъ, Ch. Zeit. 20, 307).

Если дѣйствовать формальдегидомъ на анилинъ въ молекулярныхъ количествахъ въ присутствіи минеральныхъ кислотъ, то происходитъ ангидро-*n*-амидобензиловый алкоголь; онъ также происходитъ при дѣйствіи на ангидроформальдегиданилинъ сильными кислотами на холоду (Герм. пат. №№ 95184; 95600, 96851, 96852). Вотъ какъ описано добываніе *ангидро-*n*-амидобензилалкоголя* по пат. 95600 (Калле и К^о): если дѣйствовать на 1 мол. формальдегида 1 мол. анилина или *o*-толуидина въ присутствіи крѣпкихъ минеральныхъ кислотъ, то гладко происходитъ ангидро-*n*-амидобензиловый алкоголь, соотв. ангидро-*m*-амидо-*m*-толуидиловый алкоголь. Они отличаются отъ метановыхъ основаній своей нерастворимостью въ органическихъ растворителяхъ (алкоголѣ, бензолѣ и т. д.), а также тѣмъ, что они при обработкѣ нитритомъ не диазотируются, но даютъ только нитрозамины.—Смѣсь 107 кил. *o*-толуидина, 75 кил. 40%-наго раствора CH_2O . 500 кил. соляной (сѣрной к.) смѣшиваются на холоду, пока взятая проба перестанетъ показывать CH_2O и *o*-толуидинъ. Тогда разбавляютъ, усредняютъ и выдѣлившійся *m*-амидо-*m*-толуидиловый алкоголь отфильтровываютъ и высушиваютъ. Въ доп. пат. (къ 95184) № 96851 уже вмѣсто избытка минеральныхъ кислотъ примѣнено эквивалентное или недостаточное количество минеральной или *органической* кислоты. (В. 31, 2037: 33, 250, С. 1898 II, 159; Ch. Zt. 24, 284).

Переведеніе ангидро-*n*-амидобензиловаго (соотвѣт. толуидоваго) алкоголя въ основанія дифенилметановаго ряда описано Калле и К^о въ пат. 96762: для этой цѣли замѣшанное въ тѣсто съ водою основаніе нагревается съ солянокислымъ анилиномъ и просто анилиномъ до перехода нерастворимаго соединенія въ растворъ, при чемъ происходитъ дифенилметановое основаніе. Калле и К^о предполагаютъ, что полученныя ими новыя основанія представляютъ смѣсь полимолекулярныхъ, отчасти актиризованныхъ формъ первичнаго алкоголя



Такие ангидро-амидо-бензиловые алкоголи получаютъ

также изъ кислотныхъ анилидовъ, моноалкилфенилгидроксиламинныхъ соединеній, CH_2O и соляной к.; большею частью раньше обра-

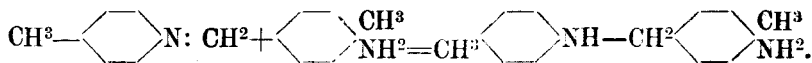
зуется хлористоводородная соль, которая щелочами переводится въ аморфный, съ высок. т. плавленія, полимолекулярный, алкоголь. Они растворимы только въ хлороформѣ, а въ другихъ растворителяхъ нерастворимы вовсе.

Способъ свой Калле и К^о распространили и на моноалкилированные основанія (вторичные амины) (герм. патент. № 97710): метил-этил-, бензиланилинъ, дифениламинъ, фенил-, толил-, нафтиламинъ, такъ напр. для полученія метиламидобензиловаго алкоголя 10,7 кил. метиланилина растворяютъ въ 12 кил. соляной к. (21° Б.) и 50 л. воды и, при охлажденіи льдомъ, смѣшиваютъ съ 7,5 кил. формальдегида (49%). Начавшаяся кристаллизація солянокислаго метиламидобензиловаго алкоголя оканчивается по прошествіи 24 ч. Отфильтровывая, прессуя и обрабатывая соль ѣдкимъ щелокомъ (NaOH), получаютъ метиламидобензиловый алкоголь въ видѣ аморфнаго бѣлаго порошка. Для полученія кристаллическаго препарата солянокислую соль цѣлесообразно обработать спиртомъ и усреднить спиртовымъ растворомъ NH³. Получаются тонкія иглы, легко растворимыя въ бензолѣ, но трудно въ эфирѣ, плавятся при 210°. Полученъ также моноэтиламидобензиловый алкоголь съ т. плавл. игловатыхъ кристалловъ 86°; бензиламидобензиловый алкоголь, тоже въ видѣ иглы, съ т. плавл. 161°.

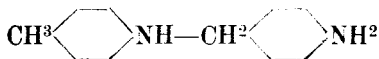
Въ нѣсколько другомъ направленіи производилась работа фирмой „Красочныя фабрики бывш. Meisterъ, Люциусъ и Брюнингъ“ (герм. пат. 87934, 104230, 105797, 108064) надъ еочетаніемъ основаній съ СН²O.

Именно: на смѣсь основаній въ присутствіи солей этихъ основаній дѣйствуютъ при обыкновенной температурѣ ангидроформальдегиданилиномъ или ангидроформальдегидъ-*n*-толуидиномъ и получаютъ соединенія или въ видѣ густого масла, легко растворимаго въ эфирѣ, бензолѣ и горячемъ спиртѣ, или въ видѣ кристаллич. массы. Такъ, напр., въ смѣсь 400 ч. *n*-толуидина, 300 ч. *o*-толуидина и 286 ч. солянокислаго *n*-толуидина вводятъ при постоянномъ помѣшиваніи 120 ч. ангидроформальдегидъ-*n*-толуидина. Масса начинаетъ окрашиваться въ желтый цвѣтъ и изъ кашнеобразной мало-по-малу становится жидкой, и въ заключеніе образуется интенсивно окрашенное масло. Послѣ 48 часовъ реакціонная масса вводится въ холодный растворъ ѣдкаго натра и подвергается перегонкѣ водянымъ паромъ. Смѣсь *o*-в *n*-толуидина отгоняется и въ остаткѣ остается масло, легко растворимое въ эфирѣ, которое по охлажденіи начинаетъ кристаллизоваться и застывать въ кристаллическую массу. Перекристаллизаціей изъ спирта, полу-

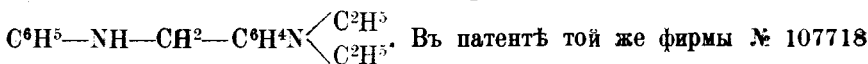
чаются кристаллы съ т. пл. 93°. Растворимы въ эфирѣ, бензолѣ и горячемъ алкогольѣ. Въ разбавленныхъ кислотахъ растворяются съ желтымъ цвѣтомъ. Образование основанія слѣдуетъ по равенству:



Въ этомъ примѣрѣ *o*-толуидинъ можетъ быть замѣненъ анилиномъ; тогда получается продуктъ въ видѣ не летучаго съ парами воды масла:



Вмѣсто первичныхъ основаній, можно взять алкилозамѣщенные основанія, метиль-,этиль-,діэтиланилины, такъ напр.: діэтил-*n*-амидобензил-*n*-толуидинъ изъ горячаго спирта выкристаллизовывается въ видѣ слабо желтыхъ призмъ съ т. плавл. 58°. Онъ легко растворимъ въ эфирѣ, бензолѣ и горячемъ алкогольѣ. Аналогичнымъ образомъ получаютъ диметил-*n*-амидобензилъ-*n*-толуидинъ, съ т. плавл. 103°, и діэтиламидобензиланилинъ, желтое не кристаллизующееся масло, состава:

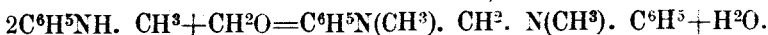


описанъ способъ превращенія вышеупомянутаго амидобензиланилина и его гомологовъ въ производныя дифенилметана нагрѣваемъ съ *o*-толуидиномъ, этиль-*o*-толуидиномъ и диметиланилиномъ въ присутствіи соляной к. (Вег. 29, R. 746, С. 1900 I, 1112).

Диметиланилинъ при нагрѣваніи съ CH_2O въ уксусномъ растворѣ превращается въ тетраметилдіамидодифенилметанъ; съ избыткомъ же CH_2O происходитъ тотъ же самый продуктъ, какъ изъ CH_2O и тетраметилдіамидодифенилметана ($\text{C}^{18}\text{H}^{22}\text{N}^2$)² (Пинновъ. Вег. 1894, 3166). Въ Вег. 40 (1907), 762 напечатана статья Э. Фрелиха: „Добываніе N,N^1 -діалкил-метилень-діариль-діаминивъ и гомологовъ“, наприи. N,N^1 -диметилметилендіамина

„ „ діэтил- „ „ и т. д.

48,8 гр. метиланилина (1 мол.) тщательно смѣшивали съ 20 гр. воднаго формальдегида (34%) въ закрытомъ сосудѣ. Реакція протекала съ значительнымъ выдѣленіемъ теплоты:

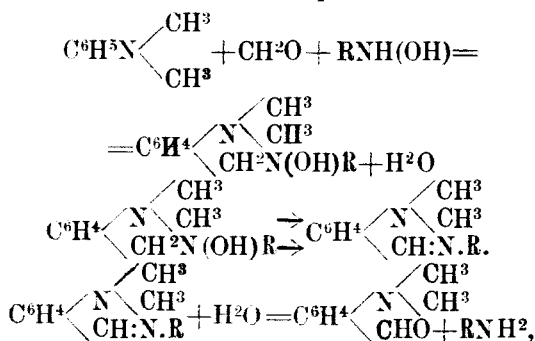


Послѣ охлажденія первоначальная эмульсія образовала два слоя: масляный слой былъ снятъ, высушенъ и перегнанъ въ вакуумѣ.

Точка внивія 227° при 33 мм. давленія. Свѣтложелтое, густое масло. Выходы 19 гр. Полученъ маслянистый пикратъ.

N,N¹-дѣтилметилендіанилинъ—твердый продуктъ, легко растворимый въ спиртѣ, эфирѣ, ацетонѣ, бензолѣ, хлороформѣ и соляной к. Призмы изъ горячаго лигроина съ т. плавл. 76—77°.

Интересенъ способъ добыванія параамидоалдегидовъ и ихъ производныхъ по герм. пат. №№ 103578, 105103 и 105798, выданнымъ фирмѣ Гейги и К^о: въ кислой или нейтральной средѣ на незамѣщенные или замѣщенные въ ядрѣ или въ амидной группѣ элементомъ или группой первичные, вторичные или третичные ароматическіе амины съ свободнымъ парамѣстомъ дѣйствуютъ одновременно формалдегидомъ и ароматическимъ гидроксиламиновымъ соединеніемъ или сульфокислотою такого и происшедшія при этомъ ангидросоединенія алдегидовъ съ аминами разлагаютъ при нагрѣваніи съ свободными щелочами или разбавленными кислотами. Такъ напр. 36 кил. диметиланилина растворяютъ въ 45 кил. соляной к. въ 21°Б. Къ охлажденному раствору прибавляютъ 22,5 кил. 40%-наго формалдегида и тотчасъ же подкисленный растворъ *m*-сульфопаратолілгидроксилamina (около 6 гектал.). Реакцію можно представить такъ для краткости:



гдѣ R=C⁶H⁵, C⁶H⁴(SO³H) и т. д.

Одновременно съ прилитіемъ смѣсь окрашивается въ желтый, потомъ въ глубокооранжевый цвѣтъ, послѣ чего начинается выдѣленіе ангидросоединенія въ видѣ желтаго кристаллическаго осадка. Послѣ двухъ дней стоянія, послѣдній отфильтровывается, промывается, растворяется въ амміакѣ и нагрѣвается до кипѣнія; алдегидъ выдѣляется въ видѣ масляныхъ капель, которыя при охлажденіи кристаллизуются. Послѣ отфильтровыванія и перекристаллизаціи изъ воды, соединеніе плавится при 73° и имѣеть всѣ другія свойства извѣтнаго диметиль-*n*-амидобензалдегида.

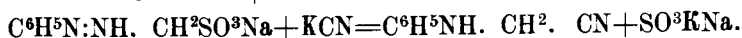
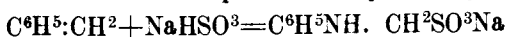
Вмѣсто гидроксиламиновыхъ производныхъ или ихъ сульфоквслоть въ герм. пат. № 105103 предложено брать смѣсь нитробензол- или нитротолуолсульфокислоты, CH_2O и амина въ кислой средѣ и подвергать возстановленію или при помощи цинковой пыли, алюмишіевого пороника, желѣзныхъ опиловъ, или элевтричесвннхъ токомъ, при чемъ въ моментъ возстановленія образуются гидроксиламиновыя производныя; въ пат. 105798 (по дальнѣйшимъ прибавленіямъ фирмы Гейги и К⁰) эта реакція протекаетъ съ одинаковымъ резулътатомъ и съ одно- и многоатомными фенолами бензольнаго или нафталиноваго ряда, при чемъ въ качествѣ продукто въ реакціи происходятъ ароматическіе окси- алдегиды или въ свободной формѣ, или въ соединеніи съ аминами и амидосульфокислотами.

При дѣйствіи на ангидроформалдегиданилинъ сѣрнистой кислотой, Эйбнеръ получилъ сѣрнистый ангидроформалдегиданилинъ $(\text{CH}_2:\text{NHC}^6\text{H}_5)^2$ H_2SO_3 съ т. плав. 130° . (Lieb. App. 376, 89).

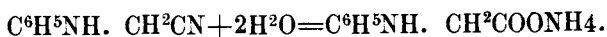
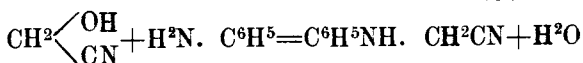
Полученіе ω -сульфовыхъ и ω -цианистыхъ ароматическихкхъ аминовъ.

Добываніе ω -ціанметиланилина и его производныхъ выработано было баденскимъ анилиново-содовымъ заводомъ (герм. пат. 132621) и состоитъ въ слѣдующемъ: ангидроформалдегиданилинъ или ангидро- формалдегидныя соединенія другихъ аминовъ обрабатываются бисульфитомъ (NaHSO_3), а затѣмъ растворомъ ніанистаго калия. Напр. 105 ч. ангидроформалдегиданилина вводятъ въ 500 ч. бисульфитнаго раствора въ 40° Б. Смѣсь нагрѣвають на водяной банѣ до $80-90^\circ$ до тѣхъ поръ, пока не просвѣтлѣетъ растворъ. При охлажденіи изъ него выдѣляется продуктъ присоединенія въ бѣлыхъ, блестящихъ кристалличе- скихъ листочкахъ. 209 ч. бисульфитнаго соединенія ($\text{C}^6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$) вводятъ въ растворъ 70 ч. KCN въ 300 ч. воды при помѣшиваніи, и смѣсь нагрѣвають на водяной банѣ до $40-50^\circ$. Послѣ двухчасового нагрѣванія смѣсь раздѣляется на два слоя: водный и маслянистый. Послѣдній представляетъ расплавленный нитрилъ и можетъ быть отдѣ- лень или тотчасъ отъ теплаго воднаго раствора, или послѣ затвердѣ- ванія, отсасывая твердые кристаллы отъ сульфитнаго раствора. Полу- ченный такимъ образомъ нитрилъ является почти чистымъ продуктомъ. Также получены гомологи ω -ціанметиланилина: ω -ціанметил-*o*-толуидинъ, ω -ціанметилметилсилидинъ, ω -ціанметил-*n*-толуидинъ, ω -ціанметил- антраниловая к.

Реакцію получения ω -сульфоновыхъ кислотъ и ω -ціанистыхъ ароматическихъ аминовъ можно изобразить слѣдующими равенствами:

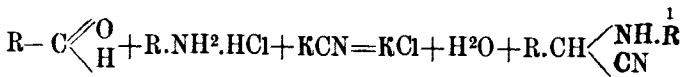


Въ герм. пат., выданномъ красочнымъ фабрикамъ бывш. Мейстера, Люшіуса и Брунинга, № 135332, описанъ способъ получения фенилглицина и его гомологовъ, состоящій въ томъ, что молекулярныя количества анилина, соотвѣтств. его гомологовъ, формалдегида и щелочныхъ или щелочноземельныхъ солей ціанистой кислоты нагрѣвають имѣетъ въ водномъ или водноспиртовомъ растворѣ. Реакцію можно изобразить такъ: $CH^2O + KCN + H^2O = CH^2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CN} \end{matrix} + KOH$



Напр. въ сосудъ, снабженный обратнымъ холодильникомъ и мѣшалкою, при тщательномъ охлажденіи, помѣщаютъ 75 ч. формалдегида (40%) съ воднымъ растворомъ 50 ч. ціанистаго натрія (98%), соотвѣт. эквивалент. количества другого ціанистаго щелочнаго и щелочноземельнаго металла; прибавляютъ сюда 93 ч. анилина и столько виннаго или древеснаго спирта, чтобы получилась однородная жидкость. Для окончанія реакціи, цѣлесообразно смѣсь нагрѣвать на водяной банѣ. Если реакція началась, то она идетъ съ выдѣленіемъ NH^3 быстро и гладко. Когда прекратится выдѣленіе NH^3 , то спиртъ отгоняютъ и оставшійся водный растворъ фениламидоуксусонатріевой соли упариваютъ досуха. Прибавлять спиртъ необязательно. Въмѣсто анилина, можно употреблять эквивалентныя количества толуидина, ксилидина и нафтиламина; получаютъ соли соотвѣтственныхъ амидоуксусныхъ кислотъ. Но способъ этотъ тѣмъ неудобнѣе, что выходы нельзя поднять выше 60%. Въ нѣсколько измѣненномъ видѣ этотъ же способъ добыванія былъ опубликованъ базельской химич. фабрикой въ пат. 145376. Въ Вег. 39 (1906), 987 появилась статья Бухерера и Гроле о добываніи нитриловъ: по ихъ способу нитрилообразование ведется въ присутствіи индифферентныхъ растворителей, которые въ отношеніи ціанистыхъ солей, а также въ общемъ относительно амидосоединеній проявляютъ очень незначительную растворяющую способность или вовсе не служатъ растворителями ихъ. Самыя амидосоединенія употребляются въ видѣ ихъ солей, если онѣ сами по себѣ не содержатъ вислой группы, напр. антраниловая в. Соль амидосоединенія суспендируется въ растворителѣ

есть цианистым калиемъ и обрабатывается алдегидомъ или кетономъ. Реакція протекаетъ по схемѣ:



здѣсь $R=H, CH^3$ и т. д.; $R=C^6H^5-$, $C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CO^2H$ и т. д.

По этому способу конденсація антралиловой кислоты съ формалдегидомъ и KCN въ ω -цианметилантралиловую кислоту производится такъ: къ 13,7 гр. антралиловой кислоты и 7 гр. KCN, измельченнаго въ порошокъ, суспендированнымъ въ эфирѣ, мало-по-малу и при охлажденіи приливаютъ $\frac{1}{10}$ мол. вѣса формалдегида.

Реакція протекаетъ бурно; при охлажденіи выдѣляются кристаллы нерастворимой въ эфирѣ калиевой соли. Последняя отфильтровывается, растворяется въ водѣ и обрабатывается соляною или уксусною кислотою, при чемъ кислота выдѣляется. Многократной перекристаллизацией изъ спирта получаютъ желтоватыя иглы съ т. плавл. 165° .

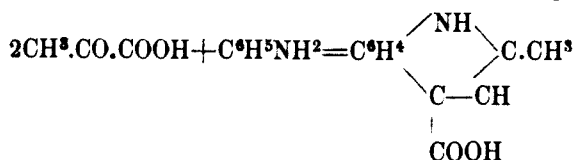
Способъ полученія конденсаціоннаго продукта изъ 1 мол. CH^2O и 2 мол. антралиловой к. привилегированъ былъ Геллеромъ (герм. пат. № 138393) и въ сущности представляетъ только что описанный способъ Бухерера и Швальбе. Растворителемъ взятъ былъ винный спиртъ.

Въ Вег. 39 (1906), 2796 появилась статья Бухерера и Швальбе: „Относительно ω -сульфоновыхъ кислотъ и ω -цианистыхъ ароматическихъ аминовъ“. Между прочимъ въ ней авторы даютъ слѣдующую историческую справку о первомъ изслѣдователѣ дѣйствія цианистыхъ солей на ω -сульфоновыя соли: изъ Pli Cacheté № 1170, положеннаго 6 марта 1900 при промышленномъ обществѣ въ Мюльгаузенѣ, — явствуетъ, что первый Робертъ Лепти (Lepetit) изслѣдовалъ вышеупомянутое дѣйствіе цианистыхъ солей на ω -сульфоновыя кислоты. Въ своей статьѣ Бухереръ и Швальбе представляютъ богатый опытный матеріалъ на счетъ полученія цѣлаго ряда ω -сульфоновыхъ кислотъ и ω -цианистыхъ ароматич. аминовъ, при чемъ приводитъ и данныя о выходахъ, которые въ большинствѣ случаевъ простираются до 90 и выше процентовъ.

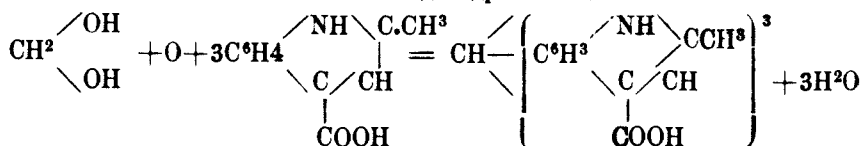
Изъ кислотныхъ анилидовъ, соляной кислоты и CH^2O происходятъ ангидробензиловые алкоголи. Напримѣръ изъ форманилида $C^6H^5NH.CO.NH$, HCl и CH^2O образуется ангидро-п-формамидобензиловый алкоголь (Chem. Zeit. 1900, 24, 11, К. Гольдшmidtъ), состава:

Далѣе также въ Chem. Zeit. 1901, 178, напечатано сообщеніе К. Гольдшмидта: о дѣйстви формалдегида на п-формилфенетидинъ. При этомъ получается ангидро-п-оксэтиламидобензиловый алкоголь, такое же соединеніе, какое получается изъ п-фенетидина, формалдегида и соляной кислоты.

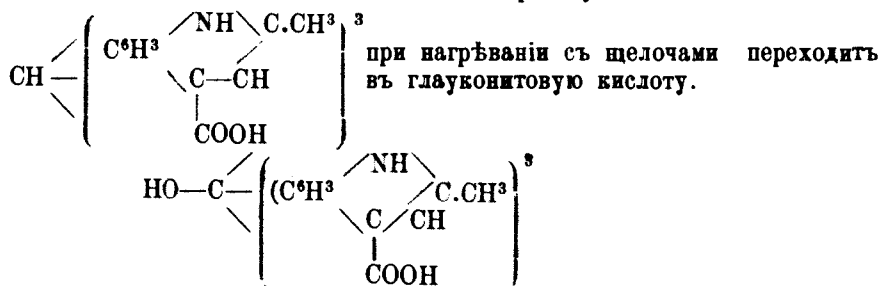
Къ основнымъ краскамъ группы трифенилметана причисляются также глауконитовыя кислоты О. Дебнера; это голубовато-фіолетовыя краски; образуются при послѣдовательномъ дѣйстви пировиноградной кислоты и формалдегида на первичные ароматическіе амины (анилинъ, п-толуидинъ, п-фенетидинъ, β-нафтиламинъ) и при окисленіи получающагося въ результатѣ лейкосоединенія, напр.



дигидрометилцинховиновая кислота.



гидроглауконитовая кислота.



Соли этихъ кислотъ представляютъ синефіолетовыя протравныя пигменты, которые непрочно относительно свѣта и подвергаются дѣйстви кислотъ подобно хинолиновымъ пигментамъ, въ особенности циннамъ и хинолиновой красной; поэтому какъ пигменты, эти соли не имѣютъ значенія. Болѣе интенсивныя тоны, чѣмъ глауконитовая кислота изъ аналлина, даютъ соответственныя красочныя кислоты изъ м-толуидина, м-фенетидина и β-нафтиламина. Но въ отношеніи мыла и эти краски не прочны. Примѣненіе неравной протравы даетъ болѣе постоянную синюю (Jahresber. f. L. Ch. Techn. 1898, 616).

О полученіи монометиланилина изъ продукта конденсаціи анилина съ CH_2O при дѣйствіи Zn -пыли въ щелочной сферѣ мы читаемъ въ патентѣ, выданномъ фирмѣ Гейги и К^о (№ 75854), слѣдующее: 20 кил. анилина смѣшиваются съ 22 кил. 30%-ного сырого, содержащаго метиловый спиртъ формалдегида и 5 кил. ѣдкаго натра въ 40° В., послѣ чего, по прошествіи короткаго времени, въ началѣ прозрачный растворъ начинаетъ вдругъ мутнѣть, разогрѣваться и раздѣляется на два слоя, при чемъ на днѣ собирается тяжелое масло. Теперь вся смѣсь тотчасъ вводится съ 30 кил. цинковой пыли и 200 л. воды въ автолавъ, снабженный мѣшалкою, и, по прибавленіи 45 вил. ѣдкаго натра въ 40° В., нагрѣвается до 70—90°, пока проба, послѣ отстаиванія цинковой пыли, не станетъ прозрачно растворяться. Образовавшійся монометиланилинъ отгоняется съ водянымъ паромъ и отдѣляется отъ оставшагося анилина извѣстнымъ образомъ.

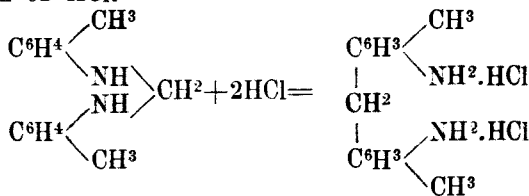
Сульфаниловая кислота даетъ съ CH_2O метиленсульфаноловую кислоту (Шиффъ, Вег. 1892, 1736). Ортоамидобензиланилинъ и CH_2O даютъ по Бушу среди другихъ соединений и *тетрагидрохиназолинъ* (J. f. rg. Ch. 53, 420).

§ 29. Формалдегидъ и толуидины, нафтиламины и ихъ производныя.

Ортотолуидинъ и паратолуидинъ въ своемъ отношеніи въ CH_2O во многомъ напоминаютъ анилинъ.

По Эбергардту и Вельтеру *o*-толуидинъ съ CH_2O образуетъ плавящійся при 52° метиленъ-ди-*o*-толилдимидъ; ангидроформалдегидъ-

толуидинъ C^6H^4 $\begin{cases} \text{CH}_3^{(2)} \\ \text{N:CH}_2^{(1)} \end{cases}$ образуетъ блестящіе листочки, плавящіеся при 100°; первое основаніе превращается въ діамидоди-*o*-толилметанъ при выпяченіи съ HCl :

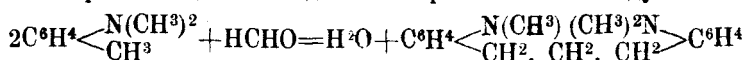


Метилендипаратолуилдимидъ представляетъ листочки, плавящіеся около 86°; при кипяченіи съ HCl превращается въ діамидодитолуилметанъ.

Ангидропараформалдегидтолуидинъ состоитъ изъ двухъ модификацій, съ т. плавл. 125° и 209°.

Метиленди—*n*—толилдiимидъ имѣеть сильно основныя свойства; при долгомъ кипяченiи со спиртомъ переходитъ въ ангидрооснованiе. Для реакцiи достаточно по Эбергардту и Вельтеру очень малаго количества КОН: присутствiе калиевой щелочи ослабляетъ конденсацiонную способность второго амиднаго водорода, такъ что для реакцiи требуются 2 мол. амина.

Относительно дѣйствiя формалдегида на ортодиметилтолуидинъ сдѣлалъ сообщенiе Александеръ въ Вег 25(1892), 2408: въ надеждѣ, что CH_2O съ *o*—диметилтолуидиномъ въ присутствiи воды будетъ конденсироваться такъ же, какъ съ гомологичными пиридинами, т. е. безъ выдѣленiя воды, авторъ сообщенiя нагрѣвалъ основанiе съ CH_2O и водою въ запаянной трубкѣ. Даже при продолжительномъ нагрѣванiи съ CH_2O до высокой температуры не происходило конденсацiи. Въ присутствiи хлористаго цинка конденсацiя произошла по слѣдующей схемѣ:



По патенту Берингера (Герм. пат. № 105345), а также на основанiи работъ Прюдома (Bull. soc. chim. 23, 69), формалдегидъ можетъ служить для метилированiя толуидиновъ въ присутствiи цинковой пыли и кислотъ.

Что же касается до полученiя изъ толуидиновъ и формалдегида ангидроамидотолиловаго алкоголя, отсылаемъ къ описанному уже ранѣе (§ 28) способу фирмы Калле и К^о.

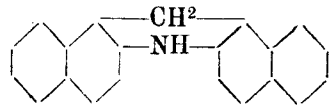
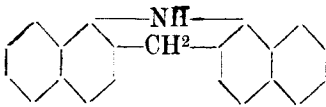
О добыванiи гомологовъ амидобензиланилива было уже указано тамъ.

О введенiи въ толуидины группы— CH_2O см. тамъ же.

Ангидроформалдегидтолуидины имѣють всѣ свойства таковыхъ, указанные въ § 28.

Превращенiе метил—*o*—толуидина или смѣси его съ диметил—*o*—толуидиномъ при помощи CH_2O въ симметр. диметилдiамидо-ди-*o*-толилметанъ см. § 40, *полученiе аураминовъ*.

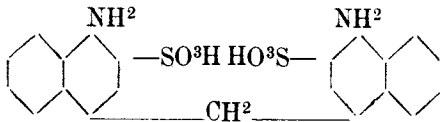
Между тѣмъ какъ анилинъ и *o*-толуидинъ съ CH_2O конденсируются гладко и количественно въ присутствiи HCl въ дiамидодифенилметанъ, соотвѣт. дiамидодитоллилметанъ (Герман. пат. 53937 и 55565), какъ извѣстно, до сихъ поръ не удалось тѣмъ же путемъ добыть дiамидодинафтилметанъ: оба нафтиламина реагируютъ съ формалдегидомъ такъ, что 2 мол. основанiя съ 1 мол. алдегида соединяются съ выдѣленiемъ 1 мол. воды и 1 мол. NH_3 , метанный остатокъ всегда встаетъ въ орто-положенiе къ амидной группѣ:



Но оказывается, что α -нафтаминъ— β -моносульфокислота (получен. по Герман. пат. № 56563), въ которой ортомѣсто относительно

амидогруппы занято группой— SO^3H , т. е. SO^3H , даетъ, при

конденсаціи съ CH^2O легко и гладко $\alpha^1\alpha^1$ -діамидо— $\alpha^2\alpha^2$ -динафтилметанъ— $\beta^1\beta^1$ -дисульфокислоту слѣдующаго строения:



(Герм. пат. 84379).

Примѣръ: 45 кил. α -нафтиламинъ— β -сульфокислоты въ видѣ натріевой соли растворяютъ въ 1000 л. кипящей воды, прибавляютъ потомъ 7,5 кил. CH^2O (40% раствора) и тотчасъ же подкисляютъ соляной к. (30 кил. въ 22° Б.). Послѣ нѣсколькихъ минутъ начинается выдѣляться діамидодинафтилметандисульфокислота и выдѣленіе оканчивается съ охлажденіемъ жидкости. Кислота отфильтровывается, промывается водою и сунится. Для полученія чистаго препарата, растворяютъ кислоту въ разбавленномъ растворѣ уксусонатріевой соли, фильтруютъ и осаждаютъ соляною кислотою. Кислота кристаллизуется въ слабо желтоватыхъ иглахъ съ 1 мол. кристаллизационной воды. Элемент. анализъ даетъ формулу $\text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{N}^2\text{S}^2\text{O}^6 + \text{H}^2\text{O}$. Ея соли безцвѣтны или слабожеловаты, въ водѣ хорошо растворимы. Кислота на воздухѣ окисляется медленно, быстро при дѣйствіи окислителей въ синеголубой цвѣтъ съ образованіемъ діамидо-нафт-гидродисульфокислоты. Очень характерно отношеніе кислоты къ HNO^2 : при дѣйствіи послѣдней происходитъ одновременное діазотированіе и окисленіе группы— CH^2 —въ гидроль, т. е. въ— $\text{CH}(\text{OH})$.

1—7 окснамидонафталин—3—сульфокислота или такъ назыв. γ -амидонафтолсульфокислота, состава , при обработкѣ фор-

малдегидомъ даетъ конденсаціонный продуктъ, который можетъ быть разсматриваемъ какъ метилень— γ -амидонафтосульфокислота (Герм. пат. 84379). Анализъ продукта соответствуетъ или формулѣ:



Вслѣдствіе значительной трудности добыть вещество въ чистомъ видѣ, вопросъ нельзя разрѣшить элементарнымъ путемъ. Нѣкоторыя свойства скорѣе говорятъ за II-ю формулу. Метиленъ— γ —кислота легко образуетъ нитрозосоединеніе и съ діазотѣлами, которыя происходятъ не отъ парадиаміна, вступаетъ въ сочетаніе съ образовавшемъ красокъ. Лучшій способъ получить метиленъ— γ —кислоту слѣдующій: растворъ 26,1 ч. γ —амидонафтолсульфокислота натра въ 70 ч. воды смѣшиваютъ съ теорет. количествомъ соляной к. для выдѣленія свободной γ —кислоты. Прибавляютъ 150 ч. воды, смѣсь нагрѣваютъ открытымъ паромъ до 50—60° и при тщательномъ помѣшиваніи приливаютъ 12 ч. 41%-наго раствора формалдегида, всего лучше такъ, чтобы жидкости смѣшивались подъ поверхностью; приливать слѣдуетъ быстро.

Сѣрвато-бѣлый цвѣтъ массы, находящейся во вавѣшенномъ состояніи, переходитъ въ коричневато-красный. Образованіе γ —метиленъ кислоты оканчивается въ нѣсколько минутъ. [Въ окончаніи реакціи убѣждаются слѣдующей пробой: къ прореагировавшей смѣси приливаютъ соляной к. и немного нитрита (NaNO_2), потомъ содоваго раствора; если получается слабо-желтоватый цвѣтъ, признакъ, что реакція окончилась; если же получается фіолетовое окраиваніе, это указываетъ на присутствіе неизмѣнившейся γ —кислоты]. Затѣмъ охлаждають смѣсь прибавленіемъ воды до обыкновенной температуры, усредняютъ содой и получаютъ растворъ натріевой соли метиленъ— γ —кислоты, годный къ употребленію для сочетанія съ діазо-растворами. Свободная же кислота, взболтанная съ водою, имѣетъ склонность къ образованію желе и только прибавленіемъ поваренной соли можетъ быть приведена въ фильтруемое состояніе ¹⁾.

Въ Вег. 40 (1907) 859 напечатано сообщеніе Бухерера и Зейде: „объ отношеніи арилированныхъ нафтиламиновъ къ CH_2O и азотистой кислотѣ“.

Если прибавить къ горячему спиртовому раствору арилзамѣщеннаго нафтиламина, въ присутствіи небольшого количества концентр. HCl , формалдегидъ, то происходитъ при внезапномъ нагрѣваніи конденсація, которая различно протекаетъ смотря по природѣ взятаго для реакціи арилированнаго нафтиламина. Изъ арилированныхъ β —нафти-

¹⁾ Неушп. II т. 2 ч. 480 стр.

ламиновъ, которіе въ арильномъ ядрѣ, а именно въ α -положенія къ имидной группѣ замѣнены,—происходятъ дигидро-нафтакридиновыя производныя; напр. изъ n -толил- β -нафтиламина получается 2'-метил-9-10-дигидрофенонафтакридинъ, $C^{10}H^6 \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{CH} \end{matrix} C^6H^3 \cdot CH^3$, тождественный съ продуктомъ, полученнымъ раньше Ульманномъ [Вег. 33 (1900), 905].

Вслѣдствіе реакціонной краткости (смотря по способу прибавленія формалдегида—конденсація оканчивается въ 8—10 минутъ) и вслѣдствіе болѣе низкой температуры, получаютъ исключительно эти гидропродукты, и только незначительныя ихъ количества окисляются во время реакціи въ соответственныя акридиновыя тѣла.

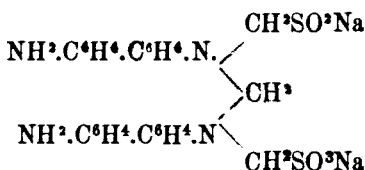
Напротивъ, если дѣйствовать формалдегидомъ на арил- β -нафтиламины съ свободнымъ n -мѣстомъ въ арильномъ ядрѣ, наприм. $C^{10}H^7NH \cdot C^6H^5 + CH^2O$, или на арил- α -нафтиламины, такъ образомъ даже на n -толил- α -нафтиламинъ, то при соответственно одинаковыхъ реакціонныхъ условіяхъ происходятъ совершенно другіе конденсаціонные продукты. Хотя они и не получены въ кристаллическомъ видѣ, вслѣдствіе неудовлетворительной кристаллизаціонной ихъ способности, однако анализъ, а также ихъ свойства говорятъ за основной ихъ характеръ и за принадлежность къ динафтилметаннымъ производнымъ.

Объ акридиновыхъ краскахъ см. § 40.

Въ Герм. пат. № 179020, выданн. красочнымъ заводамъ бывш. Ф. Байера и К^о, излагается способъ добыванія окрашенныхъ конденсаціонныхъ продуктовъ нафталиноваго ряда, состоящій въ томъ, что дѣйствуютъ на 1—3 нафтиламинъ—, соотв. 1—3 нафтолсульфокислоты или производныя этихъ кислотъ формалдегидомъ, при чемъ дѣйствіе на нафтоловыя производныя предпринимается въ щелочной, а на нафтиламиновыя—въ вислой средѣ. Судя по способу, получаютъ новые окрашенные продукты, которые или суть сами краски, или могутъ быть употреблены для приготовленія красокъ. Реакція—вѣроятно—протекаетъ такимъ образомъ, что прежде всего 1 мол. CH^2O соединяется съ 2 мол. соответственнаго нафталиноваго производнаго въ промежуточный продуктъ, который потомъ дальнѣйшимъ дѣйствіемъ CH^2O переводится въ краску. Окраска новыхъ тѣлъ варьируетъ отъ желтаго, коричневаго, оранжеваго, краснаго до фіолетоваго.

§ 30. Конденсація бензидина, толидина, ооотъ. діани- видина съ формалдегидомъ

При дѣйствіи на *m*-діамини, напр. бензидинъ, толидинъ, азок-снтолуидинъ и т. д. формалдегидомъ и кислой сѣрнистонатріевою солью (NaHSO_3), соотвѣт. SO_3 , происходятъ особыя вещества, содержащія сульфогруппу и отличающіяся повышенной растворимостью въ водѣ, напр.:



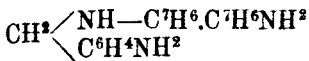
Но особенно важна ихъ диазотирующая способность, вслѣдствіе чего они годятся для полученія азокрасокъ, которыя хотя принадлежатъ только къ моноазокраскамъ, однако владѣютъ свойствомъ прямо красить хлопчатую бумагу. А также для шерсти онѣ пригодны лучше обыкновенныхъ бензидиновыхъ красокъ. Что касается до приписываемой имъ формулы М. Прюдомомъ, получившимъ ихъ, на основаніи позднѣйшихъ изслѣдованій, она подлежитъ еще вопросу. (М. Прюдомъ. *Pli sacheté* № 1004, ²⁴/₁₁ 1897, положенный къ Мюльгаузен. промышленномъ обществѣ. *Zeitsch. f. angew. Ch.* 1906, 435).

Конденсація CH^2O съ толидиномъ, бензидиномъ и пр. составляетъ содержаніе патентовъ, выданныхъ въ Германіи за №№ 66737, 96104, 72431, 74642 (73123). Полученіе метиналь-толидина, бензидина и т. д. Нагрѣвають на водяной банѣ смѣсь 21,2 толидина, 24,8 хлористоводороднаго толидина, 10 ч. 96⁰/₀-наго алкоголя и 7,5 ч. формалдегиднаго раствора (40⁰/₀). Массу оставляютъ на 12 часовъ, потомъ ее нагрѣвають въ продолженіе 12 часовъ до 100⁰ и выше. Для полученія метиналь-бензидина берутъ 18,4 кил. бензидина и 22 кил. основн. солянокислаго бензидина, прибавляютъ такое количество алкоголя ($\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$), чтобы произошло густое тѣсто, и потомъ прибавляютъ 7,5 кил. 40⁰/₀-наго формалдегиднаго раствора. Массу оставляютъ стоять въ продолженіе 12 часовъ, при чемъ она твердѣетъ и окрашивается въ свѣтло-желтый цвѣтъ; по прошествіи этого времени, нагрѣвають ее въ продолженіе 12 часовъ до 100⁰ и выше. Сплавъ представляетъ смолистую, зеленовато-желтую массу, которая по охлажденіи становится твердой и хрупкой. Затѣмъ продуктъ реакціи обрабатываютъ больше чѣмъ теоретич. количествомъ разбавленной горячей H^2SO^4 ; новое основаніе пере-

ходить вполне въ растворъ, между тѣмъ какъ бензидинъ, не вступившій въ реакцію, даетъ трудно растворимую сѣрнокислую соль; ее отдѣляютъ филтраціей. Изъ сѣрнокислаго раствора основаніе осаждается щелочами въ видѣ свѣтло-зеленаго хлопчатого осадка. Новое основаніе плавится между 84—100° Ц. Его сѣрнокислая соль хорошо растворима въ водѣ. Дѣйствуя на солянокислый растворъ нитритомъ, готовятъ трудно растворимое въ водѣ діазосоединеніе, которое съ нафтиламинсульфокислотами образуетъ субстантивные хлопчато-бумажные пигменты.

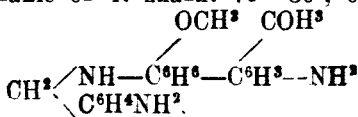
Для конденсаціи діанизидина съ CH_2O берутъ 24,4 кил. діанизидина и 28 кил. основн. солянокислаго діанизидина и столько спирта ($\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$), чтобы произошло густое тѣсто; затѣмъ прибавляютъ 7,5 кил. 40% формалдегиднаго раствора. Въ остальномъ поступаютъ такъ, какъ это указано при толидинѣ и бензидинѣ. Новое основаніе плавится между 75—90° Ц. Солянокислая и сѣрнокислая соль его легко растворима въ водѣ.

Конденсируя такъ, чтобы на 1 мол. толидина и 1 мол. CH_2O , вмѣсто 1 мол. основнаго солянокислаго толидина, приходилась 1 мол. солянокислаго анилина и 1 мол. солянокислаго орто-амидофенола, готовятъ новое несимметричное основаніе состава:



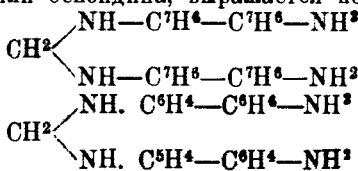
Плавящееся при 50—55° Ц.

Если вмѣсто толидина употреблять діанизидинъ, то мы получимъ основаніе съ т. плавл. 75—80°, состава:



Сочетаніе діазотированныхъ новыхъ основаній съ нафтиламинсульфокислотами, нафтолсульфокислотами и окси-корбоновыми к. даетъ пигменты (№ 73123). Подробности см. *Traité des matières colorants*. par Lefèvre (1896).

Составъ вонденсаціонныхъ продуктовъ, полученныхъ изъ одного толидина или бензидина, выражается по пат. слѣдующими формулами:



Кромѣ этихъ литературныхъ данныхъ о конденсаціи бензидина съ CH^2O , имѣется еще одно указаніе, а именно въ Ber. 11,831 на основаніе Шиффа.

§ 31. Формалдегидъ и амидофенолы.

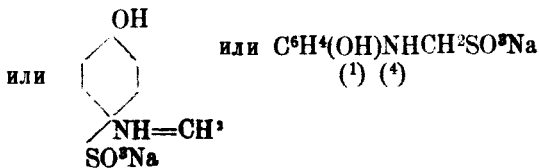
О полученіи діэтоксидиамидоди-фенилметана изъ ортофенетидина и CH^2O находимъ мы въ герман. патентѣ № 68583 слѣдующее описаніе: къ 27,4 в. ч. о-фенетидина и 8 в. ч. 40%-наго формалина прибавляютъ 25 в. ч. концентр. HCl (соотвѣт. H^2SO^4), разбавленной предварительно до 100 в. ч. водою, и нѣкоторое время нагрѣваютъ на водяной банѣ; потомъ разбавленный водою продуктъ реакціи сливаютъ въ разбавленный растворъ уксусноаммоніевой или натріевой соли; при охлажденіи льдомъ выдѣляется густое масло, (діамидо-діэтоксидифенилметинъ), которое достаточно легко растворимо въ алкогольѣ, эфирѣ, бензолѣ и при продолжительномъ стояніи твердѣетъ. Прибавл. къ герм. пат. 53937).

Орто-анизидинъ, $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{NH}^2 \text{ (1)} \\ \text{OCH}^3 \text{ (2)} \end{cases}$ съ CH^2O въ кислотѣ растворѣ даетъ ангидрометокси-*m*-амидобензиловый алкоголь (ср. § 28).

Пара-амидофенолъ въ солянокисломъ растворѣ конденсируется съ CH^2O въ аморфный ангидроанидо-алкоголь (ср. § 28).

Нѣсколько иначе идетъ его конденсація въ щелочной средѣ (герм. пат. 68707): 21 вѣс. ч. *m*-амидофенола растворяютъ въ 1000 ч. воды. Растворъ отфильтровываютъ, охлаждаютъ льдомъ до 5—10° и смѣшиваютъ съ 40 в. ч. 30%-наго раствора ѣдкаго натра. Потомъ при помѣшываніи вливаютъ 16 в. ч. 40% формалдегиднаго раствора и оставляютъ стоять въ продолженіе 1—2 часовъ, при чемъ образуется легко растворимая въ водѣ натріевая соль метилен-*m*-амидофенола. Изъ воднаго раствора свободное метиленовое соединеніе выдѣляется въ нерастворимомъ видѣ при пропусканіи CO^2 или еще проще при внесеніи въ растворъ Na^2CO^3 . Оно осаждается въ формѣ бѣлыхъ хлопьевъ, которые при стояніи на воздухѣ темнѣютъ и послѣ высушиванія вслѣдствіе полимеризаціи становятся нерастворимыми въ растворѣ кислой сѣрнистонатріевой соли (NaHSO^3).—Для переведенія непостояннаго метиленоваго соединенія въ постоянное, хорошо кристаллизующееся бисульфитное соединеніе, свѣже добытый метилен-*m*-амидофенолъ тщательно промывается водою и еще влажный истирается вмѣстѣ съ 50 ч. 40%-наго натріеваго или калиеваго бисульфитнаго раствора при

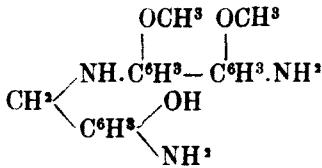
обыкновенной температурѣ, потомъ нагревается на водяной банѣ до растворенія, и профильтрованный растворъ въ заключеніе упаривается до кристаллизаціи. При охлажденіи растворъ затвердѣваетъ въ кристаллическую кашку; кристаллы отпрессовываются и высушиваются. Маточный растворъ при дальнѣйшемъ упариваніи выдѣляетъ снова кристаллы соединенія. Натріевое бисульфитное соединеніе метилеи-*n*-амидофенола образуетъ мелніе, бѣлые (или слегка желтоватые) листочки, въ водѣ растворимые очень легко, въ спиртѣ нѣсколько труднѣе. Растворы этихъ соединеній очень постоянны и въ щелочной средѣ употребляются въ качествѣ проявителя „Еврекина“, вѣроятно состава:



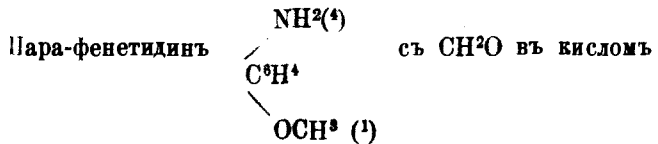
Если въ вышеприведенномъ примѣрѣ, вмѣсто *n*-амидофенола, примѣнить *n*-амидо-*o*-крезолъ то происходитъ метилеи-*n*-амидо-*o*-крезолъ и его бисульфитное соединеніе, которое по свойствамъ очень похоже на *n*-амидофенольное производное и должно найти примѣненіе въ фотографической практикѣ.

На способъ добыванія основаній конденсаціей толидина, соотвѣт. діанизидина и *o*-амидофенола съ CH^2O взятъ былъ патентъ въ Германіи подѣ № 74642 (Durand, Huguenin et C^o). Способъ состоитъ въ слѣдующемъ: 21,2 кил. толидина и 14,5 кил. соляновислаго *o*-амидофенола затираютъ въ тѣсто со спиртомъ и потомъ прибавляютъ 7,5 вил. 40%-наго формалина. Тотчасъ начинается реакція съ значительнымъ выдѣленіемъ тепла; масса густѣетъ и становится коричнево-красной. Послѣ многочасового нагреванія на водяной банѣ реакціи приходитъ къ концу, и почти весь толидинъ и *o*-амидофенолъ расходуются на образованіе новаго основанія. Для удаленія незначительнаго количества толидина, не вступившаго въ реакцію, сплавъ обрабатываютъ разбавленною горячею сѣрною кислотою, при чемъ большая часть его переходитъ въ растворъ, между тѣмъ какъ трудно растворимый сѣрнокислый толидинъ отдѣляется фильтраціей. Послѣ много часового стоянія сѣрнокислаго раствора на днѣ сосуда выдѣляется нѣкоторое количество черной смолы. Растворъ сливается, и новое тѣло осаждается прибавленіемъ амиака въ видѣ свѣтло-желто-воричневыхъ хлопьевъ

Если въ названномъ примѣрѣ, вмѣсто 21,2 кил. толидина, употребить 24,4 кил. хланизидина, то получается основаніе слѣдующаго состава:



Оно представляетъ чернокоричневую смолистую массу, трудно растворимую въ алкогольѣ, нерастворимую въ эфирѣ и бензолѣ, его солянокислая и сѣрнокислая соль растворима въ водѣ; кислые водные растворы солей отличаются сильно зеленой флюоресценціей. Основаніе начинаетъ плавиться при 75° Ц. и при температурѣ кипѣнія водяной ванны представляетъ тягучую смолу; выше 100° пѣнится и разлагается. Холодный кислый растворъ, при обработкѣ NaNO^2 , выдѣляетъ тетра-зосоединеніе, въ видѣ коричнево-желтыхъ хлопьевъ; оно образуетъ напр. съ нафтѣоновою кислотою красный субстантивный хлопчатобумажный пигментъ. Израсходованное для діазотирования количество нитрита соотвѣтствуетъ приблизит. двумъ амиднымъ группамъ принятой формулы. Растворимое въ водѣ тетра-діазосоединеніе образуетъ съ α -нафтолѣ α -сульфовислотою синюю субстантивную хлопчатобумажную краску.

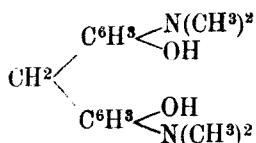
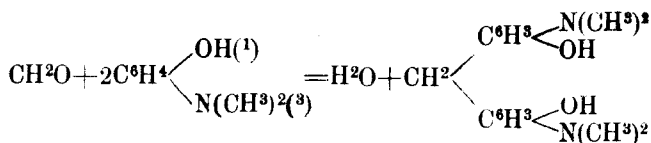


растворѣ даетъ плавящееся при 140° основаніе, кристаллизующееся въ перламутровыхъ листочкахъ; образуетъ съ нею двѣ хлористоводородныхъ соли; очевъ постоянныя.

Въ качествѣ салициловой соли примѣняется, какъ анестезирующее средство.

Съ мета-амидофенолами CH^2O образуетъ производныя дифенилметана; желтыя кристаллическія тѣла (Велу. Вег. 1894, 1894).

При дѣйствіи формальдегидомъ на замѣщенные *m*-амидофенолы, въ присутствіи минеральной кислоты, образуются производныя дифенилметана (герм. пат. № 5528, выдан. фирмѣ Леонардтъ и К^о), напр.:



тетраметилдіамидодіоксидифенілметанъ, крист.
тѣло съ т. п. 178° (J. pr. Ch. 54, 217)

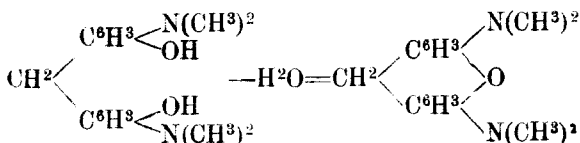
Тетразтилдіамидодіоксидифенілметанъ съ т. п. 168°. Вотъ какъ напр. готовится діамидодіоксидитолілметанъ съ т. плав. 225° изъ амидокрезола и CH_2O : 12 кил. *m*-амидокрезола растворяють въ 12 л. соляной к. (30%) и 200 л. воды; полученный раствор смѣшиваютъ съ 3,8 кил. 40%-наго формалдегида; послѣ продолжительнаго стоянія на холоду исчезаетъ запахъ формалдегида. Нагрѣвають растворъ до 60° и осаждаютъ водою постороннія вещества, находящіяся въ растворѣ; отфильтровываютъ; изъ фильтрата осаждаютъ діамидодіоксидитолілметанъ (герм. пат. 75373).

Для получения конденсаціоннаго продукта изъ диметил-*m*-амидокрезола и формалдегида поступаютъ слѣдующимъ образомъ: растворяють 30 кил. диметил-*m*-амидокрезола въ 300 л. воды и смѣшиваютъ съ 24 кил. натріеваго щелока (NaOH) въ 40° Б., къ раствору приливаютъ 7,6 кил. 40%-наго формалдегида. Растворъ нагрѣваютъ до кипѣнія, пока не исчезнетъ запахъ формалдегида. Фильтруютъ и усредняютъ растворъ уксусною кислотою, при чемъ осаждается продуктъ конденсаціи въ видѣ бѣлаго осадка. Если 10 кил. этого конденсаціоннаго продукта прокипятить съ 19 кил. солянокислаго нитрозодиметиланилина и 50 л. спирта въ сосудѣ съ обратнымъ холодильникомъ до исчезновенія нитрозосоединенія, потомъ разбавить 500 л. воды, осадить прибавленіемъ уксусонатріевой соли примѣси, отфильтровать и фильтратъ обработать хлористымъ цинкомъ и солью, то выдѣляется краска сначала въ видѣ мягкой массы, а потомъ она постепенно затвердѣваетъ. Полученная такъ образомъ краска въ отношеніи воды, концентрируетъ HCl и H_2SO_4 , NaOH, а также своими красящими свойствами совпадаетъ съ краской, соотвѣтст. патенту № 62367. Слѣдоват. реакція съ нитрозодиметиланилиномъ протекаетъ такъ, что отъ конденсаціоннаго продукта снова отщепляется CH_2O .

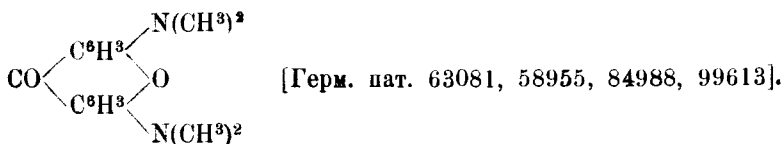
Изъ этиламидокрезола и CH^2O полученъ дѣтилдіамидодіоксидитолметанъ съ т. пл. 169° .

(Подробн. герм. пат. 58955; 59003; 75138; 75378).

Если нагревать полученные продукты, напр. тетраметилдіамидодіоксидифенилметанъ, съ водоотнимающими веществами до 100° , то происходитъ выдѣленіе воды, и масса окрашивается въ желтый цвѣтъ. Реакцію можно изобразить такъ:



При дальнѣйшей обработкѣ этихъ соединеній окисляющими веществами образуются *пиронины*:



Полученіе пирониновъ см. § 40.

Изъ β -амидоализарина, $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{c} \nearrow \text{CO} \\ \searrow \text{CO} \end{array} \text{C}^6\text{H}(\text{OH})^2 \text{NH}^2$ при конденсаціи съ CH^2O образуется *голубой пигментъ*:

(Герм. пат. № 68649, прибавл. къ № 62703).

Для полученія его готовятъ смѣсь изъ 1 ч. β -амидоализарина, 5 ч. спирта (95%), 1 ч. формалина и къ смѣси мало-по-малу въ продолженіи часа при 100° приливаютъ 7 част. концентр. H^2SO^4 (для конденсаціи можно употреблять HCl и безводную щавелевую кислоту). Затѣмъ массу разбавляютъ небольшимъ количествомъ воды и кипятятъ, при чемъ пигментъ переходитъ въ растворъ въ видѣ сѣрнокислой соли, жидкость фильтруютъ и разбавляютъ большимъ количествомъ воды. По прошествіи нѣкотораго времени, выдѣляется изъ жидкости краска въ видѣ коричневыхъ хлопьевъ. Последніе нѣкоторое время кипятятся съ достаточно концентрированной жидкою щелочью, при чемъ въ растворъ переходитъ непрореагировавшій β -амидоализаринъ и немного голубой краски. Фильтруютъ и обрабатываютъ натріевую соль пигмента, остающуюся на фильтрѣ, нѣсколько разъ горячею водою. При охлажденіи изъ фильтрата выдѣляется снова растворенная соль краски; ее отфильтровываютъ. Повторнымъ осажденіемъ изъ разбавленнаго сѣрно-

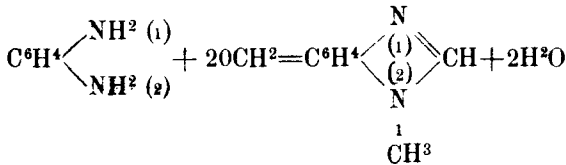
кислаго раствора и промываніемъ выдѣлившейся соля до исчезновенія кислой реакціи, получаютъ пигментное основаніе, такъ какъ сѣрнокислая соль водою разлагается. Пигментъ растворимъ въ горячей водѣ.

§ 32. Формалдегидъ и діаминны.

O—діаминны.

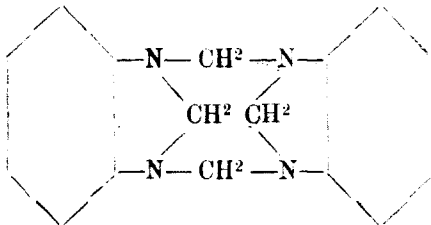
Если на солянокислый растворъ ортодіаминовъ подѣйствовать формалдегидомъ, то образуются третичные имидазолы; такъ изъ 1. 3. 4 толуилендіамина получается вещество, кипящее при 279°: метилметенил-толуиламидинъ [O. Fischer und Wreszinski. Ber. 25, (1892) 2711].

Изъ *o*—фенилендіамина образуется плавящееся при 33° тѣло, метилметенилфениленамидинъ:



Полученъ такой же продуктъ изъ ортонафтилендіамина (см. Kühling. Stickstoffhaltige Orthocondensationsproducte, стр. 177—210).

Въ нейтральномъ растворѣ образуются основанія изъ 2 мол. діамипа и 4 мол. CH_2O , при чемъ выдѣляются 4 мол. H_2O . Такъ происходитъ изъ *o*—фенилендіамина тѣло: $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{N}^4$, плавящееся при 144° въ видѣ табличекъ; при осторожномъ нагрѣваніи оно сублимируется. Составъ его:



хлористоводородная соль его $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{N}^4 \cdot 2\text{HCl}$, бѣлыя иглы. Хлороилатинатъ плавится при 240°. Это основаніе принадлежитъ къ такъ назыв. основаніямъ Шиффа [O. Fischer, Ber. 32 (1899), 245].

1.3.4—толуелендіаминъ образуетъ $\text{C}^{18}\text{H}^{20}\text{N}^4$, бѣлыя листочки съ т. пл. 222°.

O—нафтилендіаминъ + $4\text{CH}_2\text{O}$ образуетъ $\text{C}^{24}\text{H}^{20}\text{N}^4$, кристаллиз. въ кубахъ изъ алкоголя; точ. пл. 165° (O Fischer. Ber. 1894, 2777).

Аналогичное основаніе получено Бкшофомъ изъ формалдегида и

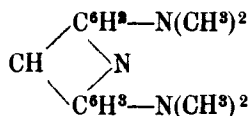
этилендіамина и ему также слѣдуетъ приписать соотвѣтственную формулу. [Bischoff, Ber. 31 (1898) 3254].

M—діаминъ.

Конденсируя CH_2O съ замѣщенными аромат. метадіаминами, но лучають замѣщенные тетраимидотѣла дифенилметаннаго ряда общей формулы:



При отщепленіи NH^3 и окисленіи, образуются пигменты авридиноваго ряда. Такъ напр. *m*—діаминъ даетъ уже на холоду съ CH_2O дифенилметанное производное, которое превращается въ акридиновую краску при нагрѣваніи до 150° и окисленіи хлорнымъ желѣзомъ. Акридиновая оранжевая, полученная изъ *m*—фенилендіамина, имѣетъ составъ:

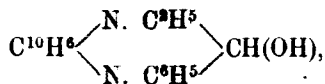


Реакція образованія акридиновыхъ красокъ безъ сомнѣнія имѣетъ нѣкоторое сходство съ тою, по которой получаютъ пиронины.

Объ акридиновыхъ краскахъ см. дальше § 40.

О продуктахъ конденсаціи иного типа:

α —этилфенилнафтилендіаминъ при нагрѣваніи съ CH_2O переходитъ въ соединеніе:

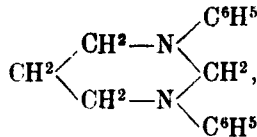


плавящееся при 161° .

Подобное же нафтимидазоловое производное происходитъ также изъ хлорала и муравьиной к. при ихъ конденсаціи съ основаніемъ.

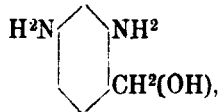
n-толилнафтимидазолъ полученъ изъ *n*-толилнафтилендіамина и CH_2O , состава: $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{N}^2$, съ точ. пл. 200° ; этил-*n*-толилдигидронафтиимндазолъ приготовленъ изъ симм. этил-*n*-толил-*o*-нафтилендіамина при конденсаціи его съ CH_2O , состава: $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{N}^2$, съ т. пл. 178° . Бензилтолилдигидронафтимидазолъ изъ CH_2O и бензилтолилнафтилендіамина, съ т. плав. 125° (Фишеръ).

Дифенилтриметилеядіаминъ образуетъ съ CH^2O



между тѣмъ какъ *m*-дитолилтриметилендіаминъ по Битофу не реагируетъ (Шольць).

Изъ 1 мол. *m*-діамина и 1 мол. CH^2O въ водномъ растворѣ образуются діамидобензиловый алкоголь, состава:



также образуются и его гомологи.

Въ герм. пат. № 74386 описанъ способъ получения основаній конденсаціей толидина, соотвѣт. діанизидина и *m*-или *n*-фенилендіамина съ формалдегидомъ. Примѣръ: 24,4 кил. діанизидина 14,4 кил. основного солянокислаго *m*-фенилендіамина замѣшиваются въ густое тѣсто съ 10 кил. алкоголя, и къ смѣси прибавляютъ 7,5 кил. 40⁰/₀-наго формалдегиднаго раствора. Тотчасъ наступаетъ реакція съ самонагрѣваніемъ реакціонной массы; послѣ многочасового нагрѣванія на водяной банѣ реакція доводится до конца.

Продуктъ реакціи обрабатываютъ горячею разбавленною соляною кислотою; побочный продуктъ, нерастворимый въ соляной кислотѣ, отдѣляютъ фильтраціей, между тѣмъ какъ новое основаніе переходитъ въ растворъ въ видѣ солянокислой соли и осаждается изъ фильтрата прибавленіемъ NH^3 въ видѣ коричневаго порошка.

Выше 130° Ц. новое основаніе представляетъ тягучую густую массу, которая при болѣе высокой температурѣ разлагается. Въ горячемъ спиртѣ и бензолѣ она мало растворима, въ эфирѣ нерастворима. Солянокислая и сѣрнокислая соли легко растворимы въ водѣ.

Употребляемое для діазотирования количество азотистонатріевой соли (NaNO^2) соотвѣтствуетъ приблизительно двумъ амиднымъ группамъ упомянутой формулы. Растворимое въ водѣ діазосоединеніе образуетъ съ α -нафтоль- α -сульфокислотою субстантивную хлопчатобумажную краску, которая окрашиваетъ хлопчатую бумагу въ чистый зеленовато-синій цвѣтъ; краска въ концентр. кислотѣ растворяется съ зеленовато-синимъ цвѣтомъ. Этии и отличается полученное вновь основаніе отъ

конденсаціоннаго продукта изъ формалдегида и діанизидина [герм. пат. № 66737, см. §§ 30] и конденсаціоннаго продукта изъ формалдегида, діанизидина и анилина (допол. герм. пат. № 72431); оба послѣднія тѣла послѣ діазотированія даютъ съ α -нафтол- α -сульфокислотою красноватый сивій пигментъ, который въ концентриров. сѣрной к. растворяется съ сѣровато-синимъ цвѣтомъ.

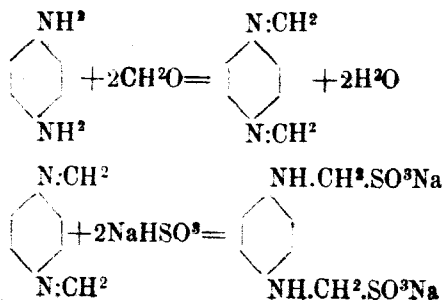
Вмѣсто 24,4 кил. діанизидина можно взять 21,2 кил. толидина. Новое основаніе послѣ діазотированія при сочетаніи съ нафтіоновою кислотою образуетъ красный субстантивный хлопчатобумажный пигментъ.

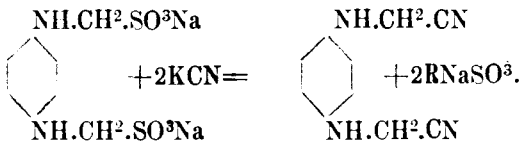
Основной солянокислый *m*-февилендіаминъ можно замѣнить равнымъ количествомъ основного солянокислаго *n*-фенилендіамина. Діазосоединенія изъ послѣдняго полученнаго основанія образуютъ съ α -нафтола- α -сульфокислотою субстантивный пигментъ, окрашивающій непротравленную хлопчатую бумагу въ синевато-фіолетовый цвѣтъ; растверъ въ концентр. сѣрной кислотѣ сѣроватосиній.

П—діаминъ

Солянокислый *n*-діаминъ и CH_2O образуютъ желеобразную хлористоводородную соль, содержащую кислородъ. Ёдкая щелочь выдѣляетъ основаніе.

По патенту, выданному красочнымъ заводамъ бывш. Мейстеръ Людіусъ и Брюнингъ подъ № 145062, *n*-фенилендіаминъ соотвѣт. *n*-толуилендіаминъ, при дѣйствіи на нихъ нитрила гликолевой кислоты, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CN} \end{matrix}$, соотв. составныхъ его частей, т. е. формалдегида и HCN или солей послѣдней кислоты, а также формалдегидъ-бисульфитныя соединенія конденсаціонныхъ продуктовъ *n*-фенилен. соотвѣт. *n*-толуилендіаминовъ, при дѣйствіи KCN (NaCN) на нихъ, превращаются въ динитрилы, а послѣдніе омыляются и переходятъ или въ соотвѣт. діамидоацетамиды, или диглицины, напр.:





Напр. готовятъ изъ 11 в. ч. *n*-фенилендиаминъ и 15 в. ч. 40%-наго формалдегида конденсационный продуктъ; приливаютъ 60 в. ч. 35—40%-наго технического раствора NaHSO_3 ; при незначительномъ нагреваніи, ангидро-формалдегидное соединеніе растворяется въ бисульфитѣ, прибавляется насыщенный растворъ изъ 14 в. ч. KCN (96%), и смѣсь нагревается нѣкоторое время на водяной банѣ. Выдѣляется въ кристаллич. видѣ динитрилъ, и кипяченіемъ онъ превращается въ *n*-диглицинъ (кипятить лучше всего съ воднымъ растворомъ NaOH , KOH), а при обработкѣ холодной концентриров. H_2SO_4 въ діацинамидъ.

Точка плавл. фениленъ-*n*-динитрила 170—171°

” ” толуилен-*n* ” 100—103°

Добытые диглицины находятъ примѣненіе въ качествѣ исходныхъ матеріаловъ для добыванія пигментовъ и въ фотографіи, какъ провители.

Въ Вел. 40 (1907), 204 напечат. статья Фреунда и Вирзиига. „Къ знанію ди-*n*-диметиламино-индиго“; работа сводится къ полученію нитрила-*n*-диметиламинофенилглицина (CH_3)₂N.C₆H₄.CH₂.CN и пре-

(4) (1)

вращенію послѣдняго въ глицинъ, а замѣнъ въ ди-*n*-диметиламино-индиго.

9 гр. *n*-диметилфенилендиаминъ, раствореннаго въ 50 куб. с. алкоголя, нагреваютъ съ вычисленнымъ количествомъ HCN (16,5 куб. с. HCN съ 11% содержаниемъ послѣдней) и формалдегидомъ (5,5 куб. с. 37%-наго содержанія) въ сосудѣ подъ давленіемъ въ продолженіе 2 часовъ до 100°. При охлажденіи выдѣляется нитрилъ въ коричнево-окрашенныхъ кристаллахъ, которые, очищенные перераствореніемъ, представляютъ собою безцвѣтныя иглы съ т. плавл. 80—81°. Легко растворимы въ спиртѣ, эфирѣ и большинствѣ органическихъ растворителей, нерастворимы въ водѣ.

n-диметиламино-фенилглицинь. $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}.$

10 гр. чистаго нитрила кипятятъ съ молекул. количествомъ воднаго калиеваго щелока (21.2 куб. с. щелока, содержащаго въ 1 куб. с.

0,1512 гр. КОН) впродолженіе 40 мин., при чемъ съ улечувачиваніемъ NH^3 наступаеъ освѣтленіе раствора. Упаренный до сиропа, онъ за-твердѣваеъ въ массу листочковъ. Изъ разбавленнаго щелочнаго раствора, по прибавленіи спирта, выкристаллизовываются серебристо-блестящія пластинки. Около 280° вещество начинаеъ разлагаться, при 308° вполнѣ плавится.

ди—и—диметиламидоиндиго.

5 ч. натріеваго амида въ никкелевомъ тиглѣ плавятъ, удаляютъ горѣлку и въ расплавленную массу вводятъ 3 ч. сухой калиевой соли и—диметиламидо-февилглицина.

Потомъ нѣсколько минутъ переѣшиваютъ и, послѣ полнаго охлажденія, обрабатываютъ продуктъ водою. Тотчасъ полученный растворъ отфильтровываютъ, продуваютъ воздухъ чрезъ фильтратъ, при чемъ новое тѣло выдѣляется въ зеленыхъ хлопьяхъ. Выходы незначительны, но продуктъ очень чистъ, такъ что онъ прямо можетъ быть взятъ для анализа. Продуктъ не имѣеъ точки плавленія и даже въ вакуумѣ не сублимируется. Въ спиртѣ растворимъ съ трудомъ съ грязнокоричневозеленымъ цвѣтомъ. Нѣсколько лучше вещество растворимо въ амиловомъ спиртѣ и толуолѣ. Довольно хорошо растворимъ въ CHCl_3 , $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{\text{O}2}$ и $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ съ зеленымъ цвѣтомъ. Въ разбавленныхъ кислотахъ и въ конц. H^2SO^4 растворяется съ голубымъ цвѣтомъ. Укусный растворъ окрашиваетъ шерсть въ свѣтло-зеленый цвѣтъ; изъ солянокислой или сѣрнокислой ванны пигментъ не выбирается волокномъ. Гидросѣрнистый натрій легко возстановляетъ пигментъ; возстановленный пигментъ послѣ окисленія производитъ я шерсти зеленое окрашиваніе.

З А К Л Ю Ч Е Н І Е.

Сдѣлаемъ теперь обзоръ всѣхъ конденсаніонныхъ продуктовъ, которые получаютъ при дѣйствіи CH^2O на ароматическіе амины.

При дѣйствіи CH^2O на послѣдніе образуются слѣдующія тѣла (смотри по условіямъ):

1. Метиленовыя производныя: ангидроформалдегидъ-анилины.
2. Дифенилметановыя производныя.

3. Соединенія дѣпмиднаго тина CH^2 $\begin{matrix} \diagup \text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

4. Авгидро-амидо-алкоголи.

5. Амидобензиланилинъ и его гомологи.

6. Кислородосодержащія основанія изъ 2 мол. анилина и 3 мол. CH_2O .

7. Въ нѣкоторыхъ частныхъ случаяхъ другіе продукты (основанія Шиффа).

8. Въ присутствіи KCN (NaCN и т. д.), нитрилы.

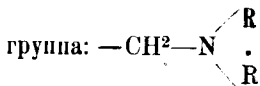
9. Въ присутствіи NaHSO_3 — ω —сульфоновыя кислоты ароматическихъ аминовъ.

§ 33. Добываше ароматическихъ феноловъ,

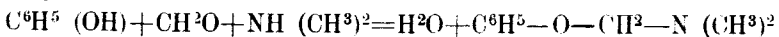
съ находящейся въ ядрѣ группой $-\text{CH}_2\text{N} \begin{matrix} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{R} \end{matrix}$, гдѣ R —алкилу:

CH_3 , C^2H_5 и т. д. [герм. пат. 89979, 92309].

Въ пат. 89979 сообщается, что фенолы, нафтолы съ формальдегидомъ и диметиламиномъ, $\text{NH}(\text{CH}_3)^2$ [соотвѣт. гомологичными или аналогич. основаніями] реагируютъ такимъ образомъ, что 1 мол. воды выдѣляется и вмѣсто водороднаго атома гидроксильной группы встаетъ

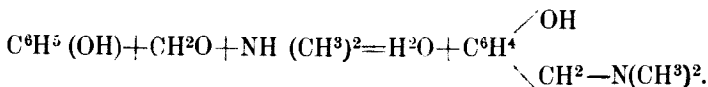


При употребленіи феноловъ, реакція протекаетъ по слѣдующему равенству:



Образуется диметил-амидо-метилфеноловый эфирь.

При дальнѣйшемъ изученіи этой реакціи оказалось, что при нѣкоторыхъ фенолахъ реакціонный процессъ уклоняется отъ вышеупомянутаго равенства, а именно: группа $-\text{CH}_2-\text{N} \begin{matrix} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{R} \end{matrix}$ замѣщаетъ водородъ не гидроксильной группы, а водородъ въ углеводородномъ ядрѣ, и реакція тогда протекаетъ въ смыслѣ слѣдующаго равенства:



Къ феноламъ, реагирующимъ такимъ образомъ, принадлежать отчасти феноль, но главнымъ образомъ ацетамидофенолы и *o*-оксихинолинъ.

Между тѣмъ какъ эта реакція при ацетамидофенолахъ и оксихинолинѣ протекаетъ согласно послѣдняго равенства, въ случаѣ фенола образуется и вышеупомянутый феноловый эфирь: $\text{C}^6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)^2$, который легко отдѣлить отъ оксидиметилбензиламина

$$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)^2 \end{array}$$
 : последнее соединеніе легко растворимо какъ въ кислотахъ, такъ и въ щелочахъ; первое же соединеніе (какъ эфиръ) не имѣеть кислаго характера, а потому въ щелочахъ нерастворимо; вслѣдствіе этого, продуктъ реакціи обработкою щелочами можно раздѣлить на два соединенія.

Примѣры:

Иолученіе оксидиметилбензиламина

$$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)^2 \end{array}$$

9,4 кил. фенола растворяютъ въ 10 кратн. количествѣ спирта и смѣшиваютъ съ 8 кил. 40⁰/₀-наго формалдегида и 9 кил. 50⁰/₀-наго диметиламинового раствора. Растворъ кипятить 4—6 часовъ съ обратнымъ холодильникомъ; спиртъ отгоняютъ; остающееся масло обрабатываютъ крѣпкой щелочью, которая растворяетъ только оксидиметилбензиламинъ. Изъ щелочнаго раствора основаніе выдѣляется при усредненіи кислотами. Оксидиметилбензиламинъ представляетъ безцвѣтное масло, легко растворимое въ кислотахъ и щелочахъ, перегоняющееся около 200⁰ съ частичнымъ разложеніемъ.

Точно также полученъ *n*-ацетамино-оксидиметилбензиламинъ

$$\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{NH. CO. CH}_3 \end{array} \text{—CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)^2$$
, съ т. пл. 110⁰.

Изъ ацетаминофенола, формалдегида и пиперидина въ спиртѣ былъ полученъ *n*-ацетаминооксипентаметилевбензиламинъ:

$$\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{NH. COCH}_3 \end{array} \text{—CH}_2 \text{N}(\text{CH}_2)^5$$
, съ т. пл. 159⁰.

Изъ оксихинолина, формалдегида и пиперидина былъ приготовленъ пентаметилеиамидометиленоксихинолинъ съ т. пл. 117⁰.

Изъ 3-нафтола + CH²O + пиперидина получается основаніе съ т. пл. 96⁰.

Введеніе группы —CH²—N $\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R} \end{array}$, вмѣсто водорода, въ бензольное ядро можно произвести не только съ фенолами, нафтолами и т. д., но также работая съ азопигментами, содержащими гидроксильную группу, напр. беззол-азо-феноломъ, *n*-амидофенол-азо-3-нафтоломъ; напр. 26,4 кил. иослѣдняго растворяютъ въ 250 л. алкоголя и къ этому раствору приливаютъ 27 кил. 33⁰/₀-наго воднаго диметиламинового раствора и

7,4 кил. CH_2O (40% раствора) и нагрѣваютъ смѣсь въ продолженіе дня съ обратнымъ холодильникомъ. Потомъ отгоняютъ спиртъ, обрабатываютъ разбавленною HCl , фильтруютъ и отсаливаютъ. Пигментъ-темнокоричневый ворошокъ, окрашиваетъ таннированную бумагу въ свѣтлые, прочные въ отношеніи кислотъ шарлаховые тоны.

Бензол-азо-феноль + CH_2O + пиперидинъ даютъ пигментъ, окрашивающій таннированную хлопчатую бумагу въ желтый цвѣтъ. (Герм. пат. № 95546).

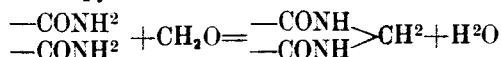
§ 34. Формалдегидъ и имиды, аниды кислотъ и аминокислоты.

Изъ фталимида при 1—2 часовомъ нагрѣваніи его въ трубкѣ до 100° съ воднымъ растворомъ CH_2O происходитъ оксиметилфталимидъ,

состава: $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{N} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

Новое соединеніе при охлажденіи выкристаллизовывается. Для перекристаллизаціи сначала его растворяютъ въ алкогольѣ, потомъ въ толуолѣ; бѣлые листочки съ точкой плавл. $141\text{—}142^\circ$. Въ холодной водѣ нерастворимо, въ алкогольѣ и толуолѣ очень трудно на холоду, при нагрѣваніи довольно легко. При кипяченіи съ водою, вещество начинаетъ растворяться, во при этомъ появляется формалдегидный запахъ, слѣд. соединеніе разлагается. При нагрѣваніи въ сухомъ видѣ, распадается на свои составныя части; точно также щелочь, но не NH_3 ,—отщепляетъ даже въ разбавленномъ растворѣ формалдегидъ. Новое соединеніе должно найти примѣненіе, какъ травматическій антисептикъ (Герм. пат. 104624, Самсъ, Вег. 31, 3230, Jahresb. f. Leist. Ch. Techn. 1899, 556). При нѣкоторомъ измѣненіи опыта, Бреслауэръ и Пехте получили метилфталимидъ. [Вег. 40 (1907), стр. 3784].

При дѣйствіи формалдегида на амиды кислотъ, 1 мол. CH_2O реагируетъ съ 2 мол. кислотныхъ амидовъ, замѣщая 2 водорода въ амидныхъ группахъ:



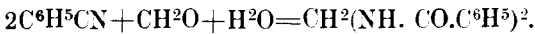
(Пульвермахеръ, Вег. 1893, 955, 1892, 310).

Изъ малонамида и сукцинамида *) получаютъ сиропобразныя тѣла, изъ оксаниловой к.-смола.

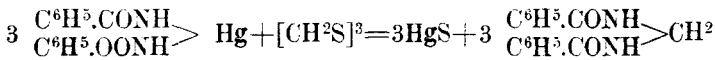
*) Бреслауэръ и Пихте при нѣкоторыхъ иныхъ условіяхъ получили метилен-ди-сукцимидъ, кристал. тѣло, съ т. плавл. $200\text{—}202^\circ$. [Вег. 40 (1907), 3784].

Съ бензолсульфонамидомъ формалдегидъ образуетъ трибензолсульфонтриметилентримидъ, который изъ ледяной уксусной к. кристаллизуется въ кристаллахъ состава: $(C^7H^7NSO^2)$, плавящихся при 217^0 ; рядомъ происходитъ соединеніе $(C^7H^7NSO^2)^2$, которое плавится при 132^0 ; нерастворимо въ щелочахъ (Магнусъ, Вег. 1893, 2148).

Метилендіацетамидъ (Пульвермахеръ) образуется изъ CH^2O , ацетамида и соляной к.; точно также и метилендибензамидъ съ т. п. 220^0 (Вег. 25,304). Въмѣсто бензамида можно брать бензонитрилъ; реакцію можно представить такъ:



Оба вещества могутъ были получены также изъ тритіо-формалдегида, ртутнаго ацетамида или бензамида, напр.:



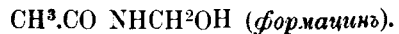
$CH^2(NHCOCH^3)^2$ съ т. пл. 196^0 .

$CH^2(NHCO^6H^5)^2$ " " " 219^0 .

Если нагрѣть фталамидъ съ CH^2O до 100^0 , то онъ переходитъ въ растворъ; образуется $C^6H^4 \begin{array}{l} CONCH^2 \\ COOH \end{array}$, метиленфталаминовая к., которая переходитъ при кипяченіи съ водою обратно во фталимидъ, и выдѣляется CH^2O .

Добываніе продуктовъ конденсаціи формамида или ацетамида съ формалдегидомъ составляетъ предметъ привилегіи (Герм. пат. № 164610, 164611) фирмы Калле и К^о.

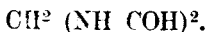
Сущность способа по пат. 164610 сводится къ тому, что на упомянутые кислотные амиды при нагрѣваніи дѣйствуютъ формалдегидомъ, преимущественно въ видѣ тріоксиметилена или параформалдегида, не прибѣгая къ конденсирующимъ веществамъ (напр. HCl); полученныя соединенія имѣютъ слѣдующія формулы: $HCONHCH^2OH$



При нагрѣваніи происходитъ отщепленіе CH^2O .

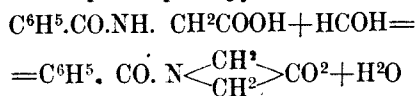
Сущность способа по пат. 164611 состоитъ въ томъ, что тріоксиметилень дѣйствуетъ продолжительное время, при повышенной температурѣ, на формамидъ или ацетамидъ, при чемъ берутъ 2 мол. кислотнаго амида на 1 мол. полимернаго формалдегида:

Получаютъ продукты:



По мнѣнію фирмы Калле и К^о, полученные продукты должны найти терапевтическое примѣненіе, какъ антисептики и растворители мочевоы к.

Своеобразно реагируетъ съ CH^2O бензоилгликоколь, а именно:



Полученный продуктъ (метилен-бензоилгликоколь (*интол*)) находить примѣненіе какъ неядовитый антисептикъ при заболѣваніяхъ мочевыхъ путей. Хорошо переносится желудкомъ и почками.

Конденсаціей амидовъ ароматич. карбоновыхъ кислотъ съ формалдегидбисульфитомъ занимался въ послѣднее время Кнѣвенагель и Лебахъ (Вег. 1904, 4095). Для успѣшности конденсированія бензамида съ воднымъ растворомъ формалдегидъ-бисульфита приходится придерживать точной температуры, определенной продолжительности нагрѣванія и употребленія точныхъ колич. молекулярныхъ смѣсей формалдегида и раствора NaHSO^3 . Оказывается, что формалдегидъ-бисульфитъ нагрѣтый до температуры выше 210° , самъ по себѣ разлагается вполне съ образованіемъ сѣры и сѣроводорода, соотвѣт. сѣрнистой кислоты: при продолжит. нагрѣваніи разложеніе слѣдуетъ уже при болѣе низкой температурѣ въ значительной мѣрѣ. Какъ свободная SO^2 такъ и употребленіе больше 1 мол. NaHSO^3 на 1 мол. CH^2O при конденсаціи дѣйствуютъ вредно, такъ какъ свободная сѣрнистая кислота обратно разлагаетъ образовавшійся бензамидометансульфокислый натрій на бензамидъ и CH^2O . Избытокъ CH^2O препятствуетъ конденсаціи въ извѣстномъ направленіи, такъ какъ благодаря ему часть бензамида превращается въ гиппарафинъ $[\text{C}^6\text{H}^5\text{CONH}]^2 \text{CH}^2$.

Сначала точно опредѣляютъ содержаніе CH^2O и NaHSO^3 въ употребляемыхъ для реакціи растворахъ.

Напр. Кнѣвенагель и Лебахъ при своихъ работахъ пользовались растворами со слѣдующимъ содержаніемъ: 100 куб. с. формалина содержали 38 гр. CH^2O и 100 куб. с. бисульфита—43,6 гр. NaHSO^3 .

Эти оба раствора точно смѣшиваются въ молекулярныхъ количествахъ и для дѣйствія на бензамидъ употребляются въ избыткѣ.

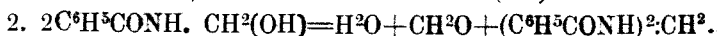
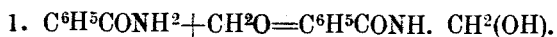
5 гр. бензамида (1 мол) нагрѣваютъ съ 25 куб. с. (вмѣсто 13,2 куб. с.—I мол.) формалдегидъ-бисульфитнаго раствора въ запаянной трубкѣ до $195-205^\circ$, при чемъ трубка подвергалась нагрѣванію при этой температурѣ въ продолженіе $\frac{1}{4}-\frac{1}{2}$ часа. Тогда содержимое трубки

почти вполне затвердело в бѣлую кристаллическую массу. Вь случаѣ удачнаго опыта, она состоитъ изъ 15—20% неизмѣнившагося бензамида, изъ слѣдовъ гиппарафина и бензамидометансульфокислаго натрія. Всю массу растворяютъ вь водѣ, кипятятъ съ прибавленіемъ животнаго угля и послѣ фильтраціи упариваютъ до кристаллизаціи. При сгущеніи и охлажденіи выдѣляется прежде всего бензамидъ, къ которому примѣшивается немного гиппарафина. Затѣмъ растворъ упаривается до полной кристаллизаціи на водяной банѣ и кристаллическая масса перекристаллизовывается изъ 60—70%-наго алкоголя. При этомъ вь алкоголь остаются растворенными послѣдніе слѣды бензамида, гиппарафина и бензойной кислоты. При охлажденіи отъ алкогольнаго растворителя отдѣляется насыщенный растворъ бензаминометансульфокислаго натрія, который, кромѣ того, содержитъ еще формалдегидъ-бисульфитъ и неорганическія соли. Изъ этого раствора послѣ нѣкотораго времени кристаллизуется конденсаціонный продуктъ и для очищенія еще разъ перекристаллизовывается. Онъ растворимъ вь водѣ, трудно—вь абсолютномъ спиртѣ и не растворимъ вь эфирѣ. Баріевая и свинцовая соли трудно растворимы вь водѣ. Замястить группу—SO³Na на—CN не удалось.

При дѣйствіи пятихлористаго фосфора на сухую натріевую соль конденсаціоннаго продукта, получается жидкое тѣло, которое, при долгомъ соприкосновеніи съ водою при комнатной температурѣ, мало-помалу переходитъ вь твердое, уже вь теплой водѣ плавящееся вещество (слѣды вѣроятно солянокислаго гиппарафина) и твердое, бѣлое тѣло, имѣющее составъ по анализамъ гиппарафина.

Гиппарафинъ образуется также изъ N—метилбензамида, C⁶H⁵CONH. CH³OH. легко получающагося по способу Эйнгорна, если C⁶H⁵CONH. CH³OH кипятить нѣкоторое время вь спиртовомъ растворѣ съ разбавленною соляною кислотою и потомъ для выдѣленія обработать горячею водою до появленія мути, тогда при охлажденіи выкристаллизовывается гиппарафинъ вь характерныхъ переплетенныхъ иглахъ съ т. плавл. 216—217°.

Образованіе гиппарафина по Пульвермахеру взбалтываніемъ бензамида вь спиртовомъ растворѣ съ формалдегидомъ и нѣкоторынъ количествомъ соляной кислоты можно выразить слѣдующими двумя стадіями реакціи:



Полученъ также анизамидометансульфокислый натрій CH^3O . $\text{C}^6\text{H}^4\text{CONHCH}^2\text{SO}^3\text{Na}$ при нагрѣваніи анизида съ избыткомъ формалдегид-бисульфита въ запаянныхъ трубкахъ при 200° впродолженіи $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ ч. Дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора въ эфирномъ растворѣ на анизамидометансульфокислый натрій приготовленъ метилендіанизамидъ:

$$[\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4. \text{CONH}]^2:\text{CH}^2.$$

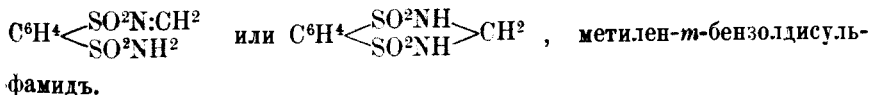
Изъ бензолсульфамида подобнымъ же образомъ былъ приготовленъ бензолеульфамидометансульфокислый натрій, $\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^2\text{NH}.\text{CH}^2\text{SO}^3\text{Na}$; сухая соль съ PCl^5 реагируетъ такъ же, какъ вышеописанныя соли (амидометансульфокислыя с.); однако подобнаго гиппарэфину соединенія не было получено; а равно и способъ Пульвермахера даетъ соединенія состава:



Полученъ былъ и соответственный нитрилъ $\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^2\text{NH}.\text{CH}^2\text{CN}$ объёмной группы— SO^3Na на— CN . Плавится онъ при 76 — 77° . Изъ нитрила получена соответственная кислота $\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^2.\text{NH}.\text{CH}^2\text{COOH}$ и бензолсульфамидоацетонитрилкалій, $\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^2\text{NK}.\text{CH}^2\text{CN}$.

Наконецъ изъ *m*-бензолдисульфамида по этому способу былъ приготовленъ *m*-бензолдисульфамидометансѣрнистокислый натрій $\text{C}^6\text{H}^4(\text{S}^2\text{O}^2.\text{NH}.\text{CH}^2\text{SO}^3\text{Na})^2$; изъ послѣдняго соответственный нитрилъ; $\text{C}^6\text{H}^4(\text{SO}^2\text{NHCH}^2\text{CN})^2$ и соотвѣт. кислота, $\text{C}^6\text{H}^4(\text{SO}^2\text{NH}.\text{CH}^2\text{COOH})^2$ съ т. пл. 181° и ея этиловый эфиръ съ т. пл. 110° (длинные блестящ. иглы).

Наконецъ, когда *m*-бензолдисульфамидъ былъ обработанъ формалдегидомъ съ прибавленіемъ нѣсколькихъ капель діэтиламина (около 1 капли на каждый граммъ), то уже на холоду происходитъ раствореніе, между тѣмъ какъ безъ конденсаціоннаго вещества раствореніе происходитъ только при нагрѣваніи. По прошествіи короткаго времени, выдѣляется количественно аморфное тѣло. Оно было растворено въ алкогольѣ, и растворъ упаренъ до начала появленія мути. При охлажденіи снова собирается продуктъ въ видѣ масла, которое отвердѣваетъ въ аморфное вещество. Точку плавленія его нельзя было опредѣлить, такъ какъ выше 180° оно разлагается, но безъ выдѣленія формалдегида. Растворимо въ щелочахъ, имѣетъ слабокислыя свойства; въ разбавленныхъ кислотахъ нерастворимо. Составъ этого тѣла



Теперь обратимся къ способу Эйнгорна, по которому получаютъ

соединенія амидовъ односложныхъ кислотъ съ формалдегидомъ (N—метиллолбензамида и т. д.). Способъ основанъ на наблюдении, что конденсація формалдегида съ кислотными амидами въ соединенія общей формулы $K.CO.NH.CH^2OH$ протекаетъ гладко, если примѣняются основныя конденсаціонныя средства, какъ напр. сода, ѣдкая щелочь, тріэтил-аминъ и т. д.

Такія соединенія получены изъ бензамида, толуиламида, салицил-амида, *n*-оксибензамида, гваяколацетамида и т. д.

Примѣръ:

Нагрѣваютъ 70 част. бензамида съ 45 ч. 40⁰/₀-наго формалдегиднаго раствора, 2 ч. поташа и 70 част. воды на кипящей водяной банѣ, пока не воспослѣдовало раствореніе; при охлажденіи тогда выкристаллизовывается N-метиллолбензамидъ (герм. п. 157355).

Формалдегидъ и аминокислоты.

(Шиффъ, Centrallbl. 1901, II, 1333).

Шиффъ для аспарагина нашель, что его аминогруппа реагируетъ съ CH^2O очень легко, и что въ результатъ получается сильная одноосновная кислота, между тѣмъ какъ аминокислоты вообще слабокислотны; ихъ кислыя свойства увеличиваются отъ присутствія группы CH^2O .

Гликоколль $NH^2.CH^2.COON$ —слабокислотенъ; въ присутствіи CH^2O онъ является одноосновной кислотой.

Метилаланинъ, $CH^3.N$. $\begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ CH \\ \diagdown COON \end{array}$ получается изъ 1 ч. аланина и 2 ч. CH^2O ; представляетъ бѣлую аморфную массу.

Такъ какъ аминокислоты уже сами по себѣ одноосновныя кислоты, то CH^2O не вызываетъ никакого измѣненія въ кислотности (т. е. усиливанія кислотности).

Изъ формалдегида и аминокислотъ происходятъ соединенія строенія:



(Менеръ, Ердманъ ¹⁾).

§ 35. Формалдегидъ и бѣлковыя вещества.

Левъ ²⁾, изучая отношеніе CH^2O къ бѣлковымъ веществамъ и

¹⁾ Journ. pr. Ch. 65; 533; 63; 244;

²⁾ Münch. Chem. Geselisch. Sitzung 1 Mai 1888; Maly's Jahresber. für. Thierchem. 1888, 272.

пептонамъ, сдѣлалъ наблюденіе, что бѣлокъ и пептонъ различно относятся къ CH^2O . Имъ растворялось по 2 гр. вещества въ 20 куб. с. воды и къ фильтрату прибавлено было по 1 гр. формалдегида (въ видѣ 10 0/0-наго раствора). Пептонъ далъ тотчасъ-же большой хлопчатый осадокъ, бѣлокъ же-лишь опалесцирующую муть, которая даже послѣ нѣсколькихъ дней не измѣнилась. Однако совершенно чистый пептонъ не даетъ осадка; такимъ образомъ то, что даетъ осадокъ, это не пептонъ, а пропептонъ. Осадокъ отличается постоянствомъ относительно соляной к. и ѣдкой калиевой щелочи. Блюмъ и Бенедиченти въ позднѣйшихъ изслѣдованіяхъ показали, что бѣлковыя растворы прибавленіемъ формалдегида измѣняются такимъ образомъ, что они теряютъ способность свертываться при нагрѣваніи. Это явленіе обусловливается тѣмъ обстоятельствомъ, что CH^2O вступаетъ въ амидную группу (Блюмъ; Бахъ; Бенедиченти, Шварцъ ¹⁾). Прозрачные профильтрованные растворы яичнаго бѣлка въ водѣ теряютъ свою способность свертываться послѣ прибавленія нѣсколькихъ капель формалина; при упариваніи этихъ растворовъ, происходитъ протогенъ (Блюмъ ²⁾). Изученіемъ дѣйствія формалдегида на пищевые пептоны, состоящіе въ сущности изъ альбумозъ (по преимуществу), а именно: I) на пептонъ неизвѣстнаго происхожденія и II) на пептонъ Витте, въ послѣднее время занимался Л. Шпигель (Бег. 1905, 2698). Особенно онъ обратилъ вниманіе на вещества, остающіяся въ растворѣ послѣ отфильтровыванія свернувшихся при дѣйствіи CH^2O пептоновъ. На основаніи своихъ изслѣдованій, онъ сдѣлалъ такой выводъ: подъ вліяніемъ и дѣйствіемъ формалдегида альбумозы отчасти переходить въ нерастворимыя въ водѣ подобныя альбуминатамъ вещества, отчасти въ глобулиноподобныя бѣлковыя тѣла. Опыты съ чистымъ пептономъ (очищеннымъ при помощи сѣрноаммоніевой соли) подтвердили по Шпигелю результаты, полученные Лёвомъ. Кромѣ того, растворы чистаго пептона различно относятся къ формалдегиду зимой и лѣтомъ. При зимней температурѣ медленно происходитъ тѣла со свойствами первичныхъ и вторичныхъ альбумозъ, вѣроятно, слѣды альбуминоподобнаго вещества; лѣтомъ-же происходитъ быстрѣе тѣ же вещества и еще вещества альбуинатнаго типа.

Дѣйствіе CH^2O на альбумины было предметомъ изученія Баха (Mon. Sc. 11, 1157).

¹⁾ Arch. für Physiol. 1897, 219; Centralbl. 751, 1901, I.

²⁾ Ztg. für Physiol. Ch. 22 (1896), 127.

Отношеніе CH_2O къ казеину составляетъ предметъ герм. патента № 136565, выданнаго на способъ полученія формалдегидъ-казеиноваго соединенія: казеинъ въ видѣ порошка послѣ настаиванія съ формалдегидомъ высушивается, обрабатывается разбавленною ѣдкою щелочью и настаивается продолжительное время при обыкновенной температурѣ съ концентрированнымъ формалдегиднымъ растворомъ. Такъ напр. настаиваютъ 1 кил. пороникообразнаго продажнаго казеина въ продолженіи 24 часовъ съ растворомъ 250 куб. с. 40⁰/₀-наго формалдегида въ 2,25 кил. воды. Остоявшійся твердый продуктъ высушивается и измельчается въ порошокъ, и послѣдній вводится въ 4 л. воды, къ которой предварительно прибавлено 50 гр. ѣдконатріевой щелочи. Послѣ 24 часового стоянія, жидкость декантируется, и къ осадку прибавляется 2 л. воды и 500 куб. с. продажнаго, 40⁰/₀-наго формалдегиднаго раствора. Казеинъ въ этомъ растворѣ остается въ продолженіе 8—10 дней, потомъ жидкость декантируется, и остатокъ промывается въ большюмъ сосудѣ который содержитъ до 20 л. воды и 100 гр. ѣдкой натровой щелочи. Послѣ этого жидкость удаляется декантацией и окончательно высушивается.

Въ Rev. de chimie industr. 1905, 7 появилось краткое сообщеніе о дѣйствиіи CH_2O на галалитъ [продуктъ, получаемый дѣйствиємъ щелочей, буры на казеинъ снятого молока и дальнѣйшимъ осажденіемъ твердаго вещества изъ раствора при помощи солей BaCl_2 , $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ и т. д.]. Прессованіемъ обработанному такъ галалиту можно сообщить такую твердость и плотность, что изъ него можно готовить издѣлія, какъ изъ целлюлоида, рога и даже кости.

Отношеніе CH_2O къ бѣлковымъ веществамъ является предметомъ нѣмецкаго патента № 102455 (D. R. P.), по которому если подвергнуть растворенный бѣлокъ дѣйствию формалдегида, то получается растворъ, изъ котораго не осаждается бѣлокъ даже при многодневномъ стояніи; но если высушить этотъ растворъ, то оставшійся слой становится уже вполне нерастворимымъ; отсюда такой выводъ: смѣшанный съ CH_2O растворъ бѣлковыхъ веществъ можетъ быть переработанъ на годный для медицинскихъ цѣлей препаратъ. Для этого смѣшиваютъ 4 кил. яичнаго бѣлка съ 25 гр. 40⁰/₀-наго CH_2O и смѣсь оставляютъ стоять нѣкоторое время; затѣмъ сюда прибавляютъ воды и кипятятъ для удаленія съ парами воды формалдегида, потомъ растворъ фильтруютъ и упариваютъ или до желательной концентраціи, или до-суха при средней (невысокой) температурѣ. Если растворъ не былъ

упаревъ до-суха, то кислотами изъ него осаждается новое бѣлковое соединеніе, снова растворимое въ водѣ. Растворъ соды или NH^3 не вызываетъ осажденія. Крѣпкій спиртъ осаждаетъ продуктъ въ растворимой въ водѣ формѣ. То же самое происходитъ и послѣ обработки ацетономъ. Но если упарить растворъ до-суха на водяной банѣ, то бѣлокъ настолько измѣняется, что онъ теряетъ вполне свою растворимость въ водѣ. Растворъ новаго бѣлковаго соединенія—прозраченъ, желтоватаго цвѣта; онъ вращаетъ поляризованный лучъ налѣво и даетъ біуретовую и ксантогеновую реакцію. Осадокъ, вызванный уксусною кислотою, снова растворимъ въ ея избыткѣ. Растворъ желтой кровяной соли производитъ осадокъ. Продуктъ, полученный высушиваніемъ раствора, представляетъ желтоватое, порошкообразное вещество, растворимое вполне въ холодной водѣ, въ кипящей же легко.

Полученіе нерастворимой въ водѣ желатины.

(Герм. пат. № 88114, 104365).

Какъ желатина подѣйствіемъ формалдегида пріобрѣтаетъ свойство превращаться въ нерастворимое въ горячей или теплой водѣ вещество, такъ точно и клеевыя вещества, напр. клей, рыбій клей, отличаются тѣмъ же свойствомъ. По патенту, выданному химическ. заводу на акціяхъ бывш. Шерингъ, это свойство нашло практическое примѣненіе при пропиткѣ тканей, бумаги клеємъ или желатиновымъ растворомъ и при дальнѣйшей обработкѣ подготовленнаго такъ матеріала газообразнымъ формалдегидомъ. Ткань или бумага, послѣ такой обработки, могутъ найти примѣненіе тамъ, гдѣ требуется непроницаемость ткани относительно воды, напр. для антисептическихъ лентъ, вмѣсто гуттаперчевой бумаги и т. п. Но можно и не подвергать дѣйствію паровъ формалдегида; а просто смѣшивать растворъ желатины и клея съ растворомъ формалдегида, пропитать смѣсью ткань и высушить до-суха при болѣе высокой температурѣ (100°Ц.) (паровая сушка), и тогда получается на ткани нерастворимое въ водѣ соединеніе (герм. пат. № 99509 и 107637).

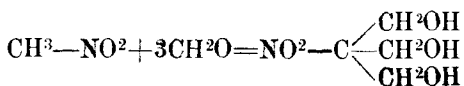
Въ герм. пат. № 104237 Кноль и К^о описываютъ способъ добыванія таннинъ-формалдегидъ-бѣлковыхъ веществъ, мало подвергающихся дѣйствію желудочнаго и кишечнаго соковъ.

Опытъ полученія формалдегидныхъ соединеній нуклеиновыхъ кислотъ или солей этихъ кислотъ, а также продуктовъ ихъ распада, содержащихъ фосфорную кислоту (по герм. патенту № 139907), состоитъ въ томъ, что дѣйствуютъ формалдегидомъ на вышеупомянутыя

кислоты, соотвѣт. ихъ соли. 50 гр. нуклеиновокислаго натра любого происхожденія, напр. изъ селедочной спермы, растворяютъ въ 250 куб. с. воды, прибавляютъ 25 куб. с. 40⁰/₀-наго воднаго формалдегиднаго раствора и нагрѣваютъ смѣсь въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ незначительно на водяной банѣ. Тогда осаждается продуктъ реакціи спиртомъ, промывается абсолютнымъ алкоголемъ до тѣхъ поръ, пока не удалится весь избытокъ формалдегида, и потомъ высушивается въ вакуумъ надъ сѣрною кислотою. Въмѣсто натріевой соли можно примѣнить и другія соли или употреблять свободную кислоту. Напр. 50 гр. тиминової кислоты растворяютъ въ 250 куб. с. воды, прибавляютъ 25 куб. с. 40⁰/₀-наго воднаго формалдегиднаго раствора и смѣсь оставляютъ стоять нѣсколько часовъ при умѣренномъ нагрѣваніи. Послѣ этого осаждаютъ спиртомъ, отмываютъ избытокъ СН²О и высушиваютъ полученный продуктъ реакціи въ вакуумъ надъ сѣрною к.—Вмѣстѣ тиминової кислоты можно примѣнить также ея соли. Аналогично поступаютъ при употребленіи нуклеотиминової кислоты и ея солей.

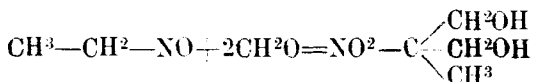
§ 36. Формалдегидъ и нитротѣла.

Если дѣйствовать СН²О на нитрометанъ въ присутствіи К²СО³, то образуется $\text{NO}^2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}^2\text{OH} \\ \text{CH}^2\text{OH} \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{matrix}$, нитроизобутилглицеринъ; призмы, пла-
влящ. при 158—159⁰, растворимыя въ водѣ и спиртѣ, но труднѣе въ эфирѣ. Генри смѣшивалъ нитрометанъ и продажный формалдегидный растворъ въ отношеніи 3 мол. СН²О на 1 мол. СН³(NO²) въ присутствіи малаго количества КНСО³; происходила крайне сильная реакція по равенству:



Нитроизобутилглицеринъ, происходящій при этомъ, выкристаллизуется въ безцвѣтныхъ призмахъ.

Аналогично реагируетъ нитроэтанъ. Реакція протекаетъ столько же гладко, какъ и при добываніи нитрометана:



Происшедшій при этомъ нитроизобутилглицоль подобенъ предъидущему соединенію; имѣеть т. пл. 140⁰

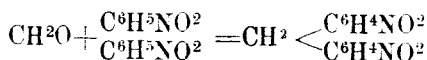
Вторичный нитропропанъ реагируетъ менѣе сильно съ формальдегидомъ, чѣмъ вышеупомянутые низшіе гомологи; получается третичный

нитроизобутиловый алкоголь: $\text{NO}^2-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2(\text{OH}) \end{array}$, бѣлыя иглы съ т.

пл. 82° ; онѣ мало въ водѣ растворимы, легче въ эфирѣ, чѣмъ вышеупомянутыя соединенія (Henry, Compt. rend. 121, 210; Ber. 28, В. 774).

Нитропродукты ароматическихъ углеводородовъ могутъ съ CH^2O соединяться въ присутствіи H^2SO^4 въ нитропродукты дифенилметана.

Если въ ядрѣ находится гидроксильная группа, то конденсаціонная способность повышается.



Изъ нитробензола $+\text{CH}^2\text{O}$ получается метадинитродифенилметанъ, съ т. плавл. 174° (Шёпфъ¹⁾; герм. пат. 67001).

Точно также происходятъ два динитродитолилметана, плавящ. при 170° и 153° .

Пара-нитрофенетолъ съ CH^2O даетъ динитро-дэтилоксидифенилметанъ (герм. пат. 73946).

Мета-нитрофенолъ $+\text{CH}^2\text{O}$ = динитродіоксидифенилметанъ, съ т. пл. 110° .

Мета-нитрофенетолъ $+\text{CH}^2\text{O}$ = динитродіэтилоксидифенилметанъ, съ т. пл. 90° .

Точно также реагируютъ о-нитрофенолъ и о-нитрофенетолъ (герм. пат. 73951, 72490).

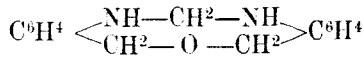
Напр. вводятъ въ 200 ч. концентр. H^2SO^4 при ледяномъ охлажденіи и тщательномъ перемѣшиваніи приблизительно 56 ч. (2 мол.) о-нитрофенола и потомъ мало-по-малу 15 ч. формальдегида (въ видѣ 40%-наго воднаго раствора). Послѣ продолжительнаго настаиванія при 50° реакціонная масса выливается въ воду, неизмѣнившійся о-нитрофенолъ отгоняется парамъ воды, а оставшееся твердое тѣло желтаго цвѣта (динитродіоксидифенилметанъ) отфильтровывается и послѣ этого перекристаллизовывается изъ ксилола (Jahresb. ü L. Ch. Techn. 1893, 580).

Въ способѣ полученія нитро-оксибензилгалондовъ, привилегир. красочными заводами бывш. Фр. Байэръ и К^о (герм. пат. 132475),

¹⁾ Ber. 1894, 2321.

Составъ этвхъ соединеній: $\text{CH}^2 (\text{NH}.\text{C}^6\text{H}^4\text{NO}^2)^2$.

Конденсаціонные продукты формалдегида съ возстановленными ароматич. нитротѣлами могутъ быть получены, если смѣсь CH^2O и нитротѣла въ солянокисломъ растворѣ подвергнуть электролизу при незначительной плотности тока и при темп., лежащей ниже 30° . Такъ изъ $\text{C}^6\text{H}^5\text{NO}^2$ получено тѣло:



(Герм. пат. № 99312, Лёвъ; № 100610).

Электролит. возстановленіе *n*-нитротолуола въ солянокисломъ растворѣ въ присутствіи CH^2O изслѣдовалъ Е. Гёкке (Z. Electr. 1903, 470); возстановленіе нитробензола съ CH^2O —Лёвъ (Centralb. 1899, I, 159, 765); нитротолуола и CH^2O —Вейль (Ber. 1894, 3314).

Нельзя не упомянуть здѣсь о работѣ Генри (Ber. 1905. 2027) надъ конденсаціей съ одной стороны соединенія $\text{NO}^2\text{CH}(\text{CH}^2\text{N}.\text{C}^5\text{H}^{10})^2$ съ CH^2O , а съ другой—пиперидинметанола съ нитроэтиловымъ спиртомъ: а) такъ какъ стремленіе нитрометана соединиться съ 3 мол. CH^2O необыкновенно велико, то слѣдуетъ ожидать, что соединеніе $\text{NO}^2.\text{CH}(\text{CH}^2\text{N}.\text{C}^5\text{H}^{10})^2$, содержащее свободный водородный атомъ, способно присоединить еще 1 мол. CH^2O .

Такъ оказалось и на самомъ дѣлѣ. Къ разбавленному спиртовому раствору упомянутого вещества приливаютъ водный растворъ формалдегида. Получается тѣло, которое выкристаллизованное изъ бензола, плавится при $101-102^\circ$ и имѣетъ составъ $\text{NO}^2\text{C} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}^2\text{OH} \\ \text{CH}^2.\text{N}.\text{C}^5\text{H}^{10} \end{array} \right\rangle^2$;

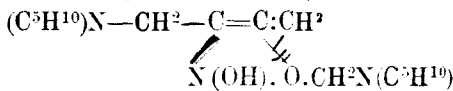
б) точно такое же вещество получается, если пиперидиномъ въ кол. 1 или 2 мол. дѣйствовать на продуктъ реакціи изъ 3 мол. CH^2O на 1 мол. $\text{CH}^3(\text{NO}^2)$;

в) третій способъ полученія того же самого вещества состоятъ въ дѣйствіи пиперидинметанола $(\text{HO})\text{CH}^2\text{NC}^5\text{H}^{10}$ на нитро-этиловый спиртъ $\text{NO}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2(\text{OH})$ и т. д.

Въ другой работѣ Дудена и Понндорфа: „Относительно *ами-динитро-алкоголей*“, напеч. въ Ber. 1905, 2031, сообщается о конденсаціи калиеваго *ами-динитрометана* съ CH^2O : 3 гр. калиеваго *ами-динитрометана* суспендируютъ въ 5 куб. с. воды и смѣшиваютъ съ 3 куб. с. 40%-наго формалдегиднаго раствора. Растворъ окрашивается въ интенсивно желтый цвѣтъ, одновременно температура поднимается до 40° , соль переходитъ въ растворъ: при охлажденіи быстро выкристал-

лизовывается лимонно-желтая метаноловая соль. Для лучшего осаждения, раствор нагревают до кипения и осаждают спиртомъ. Изъ соли получают динитроэтиловый спиртъ въ видѣ масла; при стоянii изменяется, а также при кипяченii разрушается съ выдѣленіемъ NO , CO_2 и т. д. Но соли постоянны.

Тѣми же изслѣдователями полученъ пиперидометиловый эфиръ
1—пиперидал—2—изонитро—3—*ами*—бутанола



10%-ный водный растворъ изонитроацетона смѣшивается съ 2 мол. 40%-наго формальдегиднаго раствора. При помѣшиванii и охлажденii льдомъ по каплямъ приливаютъ 2 мол. пиперидина, раствореннаго въ небольшомъ количествѣ воды. Всякій разъ по прилитii пиперидиноваго раствора смѣсь моментально даетъ муть, потомъ снова растворъ становится прозрачнымъ, и въ заключеніе выдѣляется значительное количество масла. Одновременно цвѣтъ раствора становится слабо-красноватымъ. По окончанii реакціи, въ продолженii короткаго времени нагреваютъ до 30—40° Ц. Теперь послѣ охлажденii продуктъ выкристаллизовывается въ красновато-окрашенныхъ кристаллахъ; послѣ перекристаллизаціи изъ спирта, онъ имѣетъ составъ: $\text{C}^{15}\text{H}^{27}\text{O}_2\text{N}^3$.

При кипяченii съ водою происходитъ разложеніе продукта. Разбавленныя кислоты растворяютъ его съ образованіемъ солей, а также и щелочи растворяютъ кристаллы, но не съ желтымъ цвѣтомъ, характернымъ для солей изонитроацетонатовъ.

§ 37. Формальдегидъ и хинолины, пиридины и т. д.

Кёнигсъ изъ лепидина и CH_2O получили γ —хинолилэтаноль, $\text{C}^9\text{H}^6\text{NCH}^2.\text{CH}_2(\text{OH})$ и γ —хинолилпропандіоль $\text{C}^9\text{H}^6\text{NCH}(\text{CH}_2\text{OH})^2$.

Метнеръ изъ α —метилхинолина и CH_2O получилъ α —хинолилэтаноль, а Кёнигсъ— α —хинолилпропандіоль и α —хинолилбутантриоль $(\text{C}^9\text{H}^6\text{N})\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})^3$.

Дальше Метнеръ установилъ, что въ хиналдинѣ все три атома Н метильной группы и въ W—бензилхиналдинѣ $\text{C}^9\text{H}^6\text{NCH}^2.\text{CH}_2.\text{C}^6\text{H}_5$ оба атома Н метиленной группы, соедней съ хинолиновымъ кольцомъ, замѣщаются метилолами (Вег. 32, 3599).

М. Гофманъ конденсировалъ вычисленные количества α —метилхиналдина съ воднымъ растворомъ CH_2O въ запаянныхъ трубкахъ при

темпер. 140—150° и получилъ соотвѣтств. метилоль въ видѣ густого, тягучаго масла, разлагающагося уже въ вакуумѣ при перегонѣ (Ber. 38, 3713).

Бестгорнъ и Ибеле ¹⁾ въ статьѣ: „Къ знанію хиналдиновой кислоты“ такъ описываютъ приготовленіе метилолхиналдина: 30 гр. чистаго хиналдина (отъ Кальбаума) и 30 гр. покупнаго 40% формальдегида нагрѣвались въ запаянной трубкѣ въ теченіе 48 часовъ въ кипящей водяной банѣ. При открываніи охлажденной трубки не наблюдалось никакого давленія. Густое, окрашенное въ коричневый цвѣтъ содержимое трубки было удалено изъ послѣдней (и счистки ея были промыты спиртомъ) и было подвергнуто перегонкѣ съ водянымъ паромъ до тѣхъ поръ, пока въ перегонѣ нельзя было доказать болѣе хиналдина (проба перегона концентр. NaOH не должна давать муть). Оставшееся масло, состоящее изъ метилоловыхъ соединеній хиналдина, нагрѣваніемъ на водяной банѣ по возможности освобождалось отъ примѣси воды. Для приготовленія изъ продукта хиналдиновой кислоты, Бестгорнъ и Ибеле, взяли 29 гр. приготовленнаго масла и растворяли въ 450 куб. с. чистой азотной к. (уд. в. 1.4). Этотъ растворъ распредѣлили въ двѣ объемистыя круглыя колбы. Непродолжительное разогреваніе на водяной банѣ вызываетъ реакцію въ обѣихъ колбахъ; реакція протекала очень бурно, съ выдѣленіемъ бурыхъ паровъ NO². По окончаніи бурной части реакціи, обѣ жидкости были соединены въ одну колбу и нагрѣвались до тѣхъ поръ, пока больше не выдѣлялось бурыхъ газовъ, и проба, послѣ разбавленія водою, смѣшанная съ избыткомъ содоваго раствора, оставалась достаточно прозрачной, что обыкновенно требовало 8—10 часового нагрѣванія. Послѣ этого азотнокислый растворъ былъ упаренъ до-суха на водяной банѣ. Сухой, коричнево-красный кристаллич. остатокъ (азотнокислая хиналдиновая к.) былъ обработанъ достаточнымъ количествомъ воды при нагрѣваніи. При этомъ растворилось все, кромѣ незначительнаго количества коричневой смолы. Отъ послѣдней растворъ былъ отфильтрованъ и свѣтло-коричневый фильтратъ упаренъ былъ на голомъ огнѣ до 100 куб. с. Затѣмъ было прибавлено 150 куб. с. концентр. чистой азотной к. уд. в. 1,4, и смѣсь быстро охлаждена при помѣшиваніи: случилась густая кристаллич. кашка азотнокислой соли хиналдиновой кислоты, трудно растворимой въ азотной к. Отсасываніемъ и промываніемъ раз-

¹⁾ Ber. 1906(39).2329.

бавленною азотною к. (1,1), была получена почти совершенно чистая соль. Эта соль была суспендирована въ чанкѣ съ водою, прибавленіемъ амміака въ незначительномъ избыткѣ переведена въ растворъ, и послѣдній на водяной банѣ былъ упаренъ до-суха. Остатокъ сухихъ солей (хиналдиноокислаго и азотноокислаго аммонія) растворили въ водѣ, подкислили уксуною кислотою до слабо-кислой реакціи и потомъ при нагрѣваніи обработали растворомъ уксуносвинцовой соли (1:5). Хиналдиновоокислый свинецъ осаждается въ видѣ объемистаго бѣлаго осадка, который при дальнѣйшемъ нагрѣваніи уплотнялся и отсасывался при помощи водяного насоса. Для полного осажденія хиналдиновой к. требовалось 100 куб. сант. уксуносвинцовой соли (1:5). Отсасываемая свинцовая соль тщательно промывалась теплою водою, въ которой она нерастворима. Послѣ этого, она была суспендирована въ водѣ и обработана при нагрѣваніи сѣроводороднымъ газомъ. Образовавшійся сѣрнистый свинецъ приходилось кипятить 5—6 разъ съ водою, такъ какъ хиналдиновая кислота упорно имъ удерживалась. Экстрагированіе сѣрнистаго свинца можно считать оконченнымъ, если фильтратъ отъ него съ растворомъ желѣзнаго купороса не давалъ краснаго окрашиванія (реакція на хиналдиновую кислоту). Соединенные фильтраты отъ PbS упаривались на водяной банѣ до-суха. Выходы въ видѣ сырой соли 18 гр. перекристаллизовавшей изъ воды съ прибавленіемъ животнаго угля получилось 16 гр. чистой соли съ т. п. 156° (при начинающемся разложеніи).

При 48-часовомъ нагрѣваніи въ трубкѣ до 100° формалдегида и α -этилхинолина полученъ былъ диметилоль— α -этилхинолинъ $C^9H^eNC(CH^2OH)^2.CH^3$, иглы съ т. плавл. 95°; хлористоводородная соль образуетъ иглы съ т. пл. 178°.

Метилоль— α -этил— β -метилхинолинъ $CH^3.C^9H^5NCH(CH^2OH).CH^3$ получается изъ α -этил— β -метилхинолина (Вег. 34, 4322—4327).

При 45-часовомъ нагрѣваніи β -метилхиналдина съ CH^2O полученъ диметилоль— β -метилхиналдинъ, съ т. плавл. 85—86°; хлористоводородная соль его имѣетъ т. пл. 200—201°.

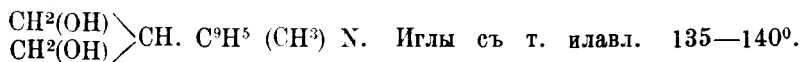
Изъ хиналдинъ— β -карбоновой к. и формалдегиднаго раствора при нагрѣваніи въ трубкѣ до 100° полученъ былъ лактонъ триметиллолхиналдинъ— β -карбоновой к.

Пзъ гомоникотиновой к. и CH^2O въ растворѣ при нагрѣваніи образуется лактонъ триметиллогмоникотиновой к.; иглы съ т. пл. 148° (Вег. 34, 4330—4336).

Конденсаціей монометиллодиметилхинолина $\text{CH}^2(\text{OH}) \cdot \text{CH}^2 \text{C}^9\text{H}^5$ $(\text{CH}^3)\text{N}$, съ т. п. 91—92° занимались Кенигсъ и Менгель (Вег. 37, 1326). Они нагрѣвали 10 гр. α -диметилхинолина съ 5,5 гр. 30%-наго раствора CH^2O и 10 гр. абсолютнаго спирта впродолженіе 24 часовъ на водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ; непрорегировавший α -диметиллодиметилхинолинъ былъ отогнанъ съ водянымъ паромъ, а остатокъ обработанъ эфиромъ.

Высушенный препаратъ надъ обезвоженной Na^2SO^4 былъ растворенъ въ горячемъ уксуномъ эфирѣ и изъ послѣдняго выкристаллизованъ. Окисляя его азотною кислотою уд. в. 1,4 была получена лепадин- α -карбоповая кислота.

При нагрѣваніи съ двойнымъ количествомъ 35%-наго формальдегиднаго раствора въ присут. абсолютнаго спирта (равное количество съ основаніемъ) и въ запаянной трубкѣ, полученъ былъ диметиллопроизводное α -диметилхинолина:

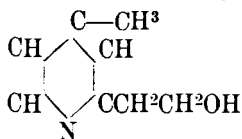


Приготовлена была и двойная соль этого производнаго.

О конденсаціи CH^2O съ α -пиколиномъ и α -этилпиридиномъ и α -метил- β -этилпиридиномъ см. Вег. 35, 1349, Вег. 36, 2904.

$\text{C}^5\text{H}^4 \text{NCH} (\text{CH}^2\text{OH})^2$ —диметиллопиколилъ (алкинъ) и $\text{C}^5\text{H}^4 \text{NCH}^2 \cdot \text{CH}^2\text{OH}$ — α -пиколилалкинъ получены были Ладенбургомъ (Апп. 301, 144).

α -лутидинъ и CH^2O даютъ α -лутидиналкинъ (О. Энгельсъ, Вег. (1900) 33, 1087):



Формаяевкъ (Вег. 38, 944), нагрѣвая пиридинъ впродолженіе нѣсколькихъ часовъ на водяной банѣ съ избыткомъ 40%-наго формальдегиднаго раствора, приготовилъ соединеніе въ видѣ кристалл. тѣста; перекристаллизовывая кристаллы изъ воды, получилъ ихъ въ видѣ иглъ, состава $\text{C}^5\text{H}^4\text{N} \cdot \text{CH}^2(\text{OH})$. Соединеніе—очень непрочное, уже при обыкновенной температурѣ разлагается на свои составныя части, а тѣмъ болѣе при нагрѣваніи. Получена двойная платиновая соль.

Конденсаціи α -пиколина съ эквивалент. количествомъ 40%-наго формальдегиднаго раствора при нагрѣваніи въ теченіе продолжительнаго времени до 130—135°, удалось получить не только монометиллопико-

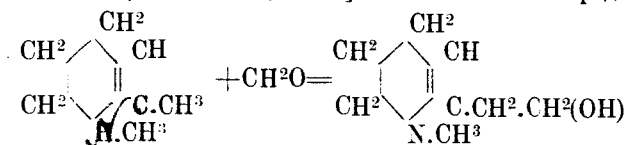
линъ, но и его диметилоль. Приготовлены нѣкоторыя двойныя соли, напр. хлороплатинатъ, хлорауратъ и т. д.

Липпъ и Рихардъ (Вег. 1904, 741) получили дибензоиловый эфиръ диметиллопиколина съ т. пл. 90—91°; хлороплатинатъ его съ т. пл. 112—114°; уксусный эфиръ метиллопиколина безцвѣтное, безъ запаха масло, хлороплатинатъ этого эфира плавится при 157—155°. При перегонкѣ диметиллопиколина въ вакуумѣ происходитъ отщепленіе 1 мол. воды, и образуетъ соединеніе $C^5H^4NC \begin{matrix} \diagup CH^2(OH) \\ \diagdown CH^2 \end{matrix}$, метен-метиллол- α -пиколинъ; онъ присоединяетъ 2Br. и даетъ дибром-ацетил-метен-метиллопиколинъ:

$C^5H^4N. CBr \begin{matrix} \diagup CH^2O.CO.CH^3 \\ \diagdown CH^2 Br \end{matrix}$, призмы съ т. пл. 89—90°. Приготовлены бензоиловый эфиръ этого соединенія: $C^5H^4NC \begin{matrix} \diagup CH^2OCOC^6H^5 \\ \diagdown CH^2 \end{matrix}$ съ т.пл. 60—61° и уксусный эфиръ: $C^5H^4NC \begin{matrix} \diagup CH^2OCOC^6H^3 \\ \diagdown CH^2 \end{matrix}$, представляющей масло, кипящее подъ давл. 13 мм. между 140—144°; хлороплатинатъ этого соединенія—ромб. листочки съ т. пл. 159—161°.

О полученіи триметиллол- α -пиколина $C^5H^4NC (CH^2OH)^3$ изъ монометиллол-и-диметиллопиколина нагрѣваніемъ съ теорет. количествомъ 40%-наго формалдегиднаго раствора въ запаянныхъ трубкахъ до 135—140° и его производныхъ сдѣлали сообщеніе Липпъ и Цирригблъ, стр. 1045, Вег. 39 (1906).

Изученіемъ дѣйствія CH^2O на *N*-метил- Δ^2 -тетрагидропиколинъ занимались Липпъ и Видиманъ [Вег. 25 (1892), 2197; Апп. 294. 135; Вег. 38 (1905), 2277; 38, 2471]. Реакцію можно представить такъ:



Полученный продуктъ при нагрѣваніи съ дымящейся HCl до 180° отщепляетъ воду и превращается въ безкислородное соединеніе. О строеніи этого соединенія см. оригинальн. статью.

Дѣйствіе формалдегида на *пирроль* изучали въ послѣднее время Амѣ Пиктѣ и Риллье [Вег. 40 (1907), 1166].

Извѣстная легкость, съ которою гомологи пиррола подъ вліяніемъ теплоты и кислоты, а равно самый пирроль при дѣйствіи $CHCl^3$,

C^6H^5COCl и т. д. превращаются въ производныя пиррола, побудила одного изъ этихъ изслѣдователей обратить вниманіе на конденсацію пиррола съ CH^2O . Опытъ далъ слѣдующее: съ 40%-нымъ формалдегиднымъ растворомъ при взбалтываніи пирроль реагируетъ уже на холоду, послѣ нѣсколькихъ минутъ, очень сильно; реакція сопровождается сильнымъ выдѣленіемъ теплоты.

Образуется твердое, нерастворимое въ водѣ, темноокрашенное тѣло, котораго изслѣдователи не изучали дальше. При употребленіи болѣе разбавленнаго формалдегиднаго раствора (4%), реакція на холоду больше не протекаетъ, но послѣ короткаго времени на водяной банѣ, жидкость даетъ муть и выдѣляетъ бѣлое тѣло, которое по прибавленіи нѣсколькихъ капель щелочи или содоваго раствора вполне отстаивается и можетъ быть отфильтровано. Еще лучше протекаетъ конденсація, если оставить смѣсь пиррола и разбавленнаго формалдегиднаго раствора, по прибавленіи 1 капли сѣрной кислоты, на холоду. Послѣ нѣсколькихъ минутъ начинается выдѣляться твердый бѣлый продуктъ, идентичный съ предыдущимъ.

Полученное тѣло нерастворимо во всѣхъ обычныхъ растворителяхъ, а также въ кислотахъ и щелочахъ; въ кристаллическомъ видѣ не могло быть получено; не обнаруживаетъ т. плавл., на воздухѣ мало-помалу окрашивается въ красный цвѣтъ; при нагрѣваніи разлагается. Анализъ его указываетъ на формулу: $C^{11}H^{12}N^2O$. Образование тѣла можно объяснить слѣдующимъ равенствомъ: $2C^4H^5N + 3CH^2O = C^{11}H^{12}N^2O + 2H^2O$.

Другихъ основныхъ продуктовъ конденсаціи рядомъ съ этимъ тѣломъ, которое ими названо формалдегидъ-пирроломъ (довольно неудачно), не наблюдалось. При перегонкѣ формалдегидъ-пиррола, въ числѣ другихъ продуктовъ, получается масло, перегоняющееся между 140—150° и, на основаніи нѣкоторыхъ свойствъ, содержащее α - и β -пиколины.

Итакъ непосредственной конденсаціей пиррола съ CH^2O не удалось получить болѣе простаго продукта, чѣмъ вышеупомянутый формалдегидъ-пирроль. [О роли CH^2O въ механизмѣ образованія алкалоидовъ въ растеніяхъ Никтѣ высказалъ гипотезу въ сообщеніи: „Изслѣдованіе алкалоидовъ табака“ см. Bull. [3]35, I—XXIII: Ж. Р. Х. О (39) 1907, вып. 5].

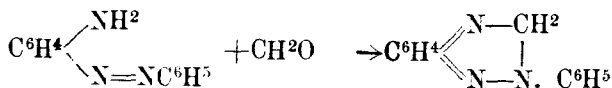
Отношеніе формалдегида къ морфину и кодеину.

По Фонгерихтену, CH_2O при реакціи съ морфиномъ и кодеиномъ встаетъ въ положеніе пара въ бензольномъ ядрѣ этихъ алкалоидовъ; отсюда обнаруживается аналогія этихъ тѣлъ съ диметиланилиномъ. Получаются диморфинметанъ и дикоеинметанъ (Ber. 1896, 65. Герм. пат. №№ 90207 и 89963), напр.: 3 ч. морфина съ 0,2 ч. 40%-наго формалдегида растворяютъ въ многократномъ объемѣ воды и равномъ колич. HCl , нагрѣваютъ короткое время на водяной банѣ. По прибавленіи соды, растворъ выдѣляетъ конденсированное основаніе (въ формѣ хлопьевъ), которое отфильтровывается и промывается водою.

§ 38. Конденсація CH_2O съ различными тѣлами.

Образованіе триазиновъ.

Фендигидро- α -триазины (близкіе по составу къ фен- α -триазинамъ) получаютъ изъ *o*-амидосоединеній при ихъ конденсаціи съ алдегидами (Ber. 24, 1002, R. 948):



Фендигидро- α -триазины безцвѣтныя, слабо основныя, стойнія тѣла, которыя безъ разложенія могутъ быть нагрѣты съ соляною кислотою.

Такъ напр. бензол-азо- β -нафтиламинъ, при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ до 140° съ воднымъ растворомъ CH_2O , образуетъ фендигидро- β -нафтотриазинъ $\text{C}^{17}\text{H}^{13}\text{N}^3$: $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{CH}^2 \\ \diagdown \text{N}-\text{N} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$, съ т. пл. 164° ;

хлористоводородная соль триазина образуетъ иглы съ т. п. 254° .

o-амидо-азотолуоль съ CH_2O образуетъ *m*-толлдигидротолутриазинъ C^{17}H^6 [CH_2N^3 (C^{17}H^7)], съ т. п. 178° ; хлористоводородная его соль образуетъ иглы съ т. пл. 220° .

Формалдегидъ и алоинъ (Меркъ, герм. пат. 86449).

Алоинъ съ CH_2O конденсируется въ присутствіи H_2SO_4 въ объемистый желтый осадокъ, состава $\text{C}^{17}\text{H}^{16}\text{O}^7$. CH_2 . Менѣе горекъ, чѣмъ алоинъ.

Формалдегидъ и амаринъ образуютъ продуктъ конденсаціи $\text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{N}^2$. CH_2O , бѣлыя, плавящіяся при 145° иглы; разлагается ея выдѣленіемъ CH_2O (Делепинъ, *Висл. soc. chim.* 17, 864).

Формалдеидъ и антипиринъ образуютъ формопиринъ $C^{23}H^{24}N^4O^2$ изъ 2 мол. антипирина и 1 мол. CH^2O ; бѣлое кристаллич. тѣсто; по Шуфтерну плавится при 177° .

Маркуръ получили плавящееся при 141° , съ 1 мол. H^2O , кристалл. тѣло (Штольцъ, Пелицарри; Centralbl. 1900, II, 383).

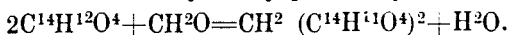
Формалдеидъ и индиго.

При дѣйствиі формалдегида на бѣлое индиго въ нейтральномъ растворѣ образуется соединеніе, которое отличается свойствомъ сохраняться на воздухѣ и легко превращаться обратно въ синее индиго; можетъ быть пригодно для полученія индиго на волокнѣ при узорчатой расцвѣткѣ ткани (Centralbl. 1901, I, стр. 1186; герм. пат. № 120318).

Формалдеидъ и котоинъ.

(Герм. пат. №№ 104362; 104903; Jahresb. u. L. ch. Techn. 1899, 571).

Котоинъ, $C^6H^5CO. C^2H^2(OH)^2(ONH^3)$, примѣняемый въ медицинѣ, имѣеть тотъ недостатокъ, что очень сильно пахнетъ и отличается острой на вкусъ. Цѣль полученія метиленовыхъ производныхъ котоина—полученіе такихъ препаратовъ, которые сохраняютъ медицинскія свойства котоина, но не имѣють ни вкуса, ни запаха. Конденсаціи котоина съ CH^2O протекаетъ по слѣдующему равенству:



Смотря по условіямъ, можно получить мономолекулярный метилендикотоинъ или его полимерную модификацію. Конденсація производится на холоду или при нагрѣваніи. Напр. растворяютъ 5 кил. котоина въ 30 кил. спирта и 20 кил. воды, приливаютъ къ раствору 15 кил. 35% формалдегиднаго раствора и 15 к. дымящейся HCl и нагрѣвають на водяной банѣ, пока осадокъ не перестанетъ увеличиваться. По охлажденіи, фильтруютъ, промываютъ алкогolemъ и высушиваютъ.

Въ метиленкотоинѣ можно одинъ котоиновый остатокъ замѣнить остаткомъ одно- или многоатомнаго фенола, вслѣдствіе чего получаютъ смѣшанныя тѣла, которыя могутъ быть отмѣчены какъ метиленкотоинфенолы; такъ были добыты метиленкотоинъ-резорцинъ, метиленкотоинъ-гидрохинонъ и т. д.

§ 39. Сѣристыя производныя формалдегида.

Дитіотріоксиметиленъ $(C^3H^6S^2O)^2$. H^2O получается при пропусканіи H^2S въ растворъ тріоксиметилена, аморфенъ, плавится при $80-82^{\circ}$;

т. кип. 80° ; растворимъ въ горячей водѣ, нерастворимъ въ эфирѣ и алкогольѣ (Repaud).

Тритіометилень $(\text{CH}^2\text{S})^3$ (Ваинапи, Вег. 23, 65).

При пропусканиі H^2S чрезъ растворъ CH^2O образуется $\text{C}^3\text{H}^6\text{S}^3 + \text{CH}^2\text{O}$. Кипячение этого двойного соединенія съ концентриров. HCl разрушаетъ его, при чемъ происходитъ тритіометилень. Это тѣло образуется также при обработкѣ CS^2 роданистымъ калемъ, алиловымъ горчичнымъ масломъ съ Zn и HCl , а равно изъ CH^2J^2 и H^2S (Газеманъ, Апп. 126, 294—Гоффманъ, Вег. 1, 176).

Для приготовления тритіоформалдегида, названнаго Гоффманомъ тритіометиленомъ, насыщаютъ смѣсь изъ 1 об. формалдегиднаго 40% -наго раствора и 2—3 объем. конц. HCl сѣководородомъ при незначительномъ нагрѣваніи и полученный осадокъ перекристаллизовываютъ изъ бензола (Бауманъ, Вег. 23, 67). Фанино предложилъ другой способъ полученія $(\text{CH}^2\text{S})^3$, именно: дѣйствуя на растворъ CH^2O сѣрноватистонатріевой солью въ присутствіи соляной кислоты, Вег. 35 (1902), 3251.

Тритіоформалдегидъ образуетъ призмы и сублимируется при нагрѣваніи; плавится при 216° ; при нагрѣваніи съ сѣрносеребряною солью происходитъ тріоксиметилень (Жирардъ, Ж. 1870, 591).

Если нагрѣвать съ ртутнымъ ацетамидомъ, то происходитъ метилендиацетамидъ: $\text{CH}^2(\text{NHCOCH}^3)^2$ см. § 34.

При окисленіи образуется сульфонъ $\text{C}^3\text{H}^6\text{S}^3\text{O}^6$ и сѣрнистый триметилендисульфонъ: $\text{C}^3\text{H}^6\text{S}^3\text{O}^4$.

Соли $\text{C}^3\text{H}^6\text{S}^3$. 2AgNO^3 , иглы

$2\text{C}^3\text{H}^6\text{S}^3$. PtCl^4 , иглы

$2\text{C}^3\text{H}^6\text{S}^3$. PtCl^2

$\text{C}^3\text{H}^6\text{S}^3$. HgCl^2 , иглы.

Соли эти выдѣляются изъ раствора тритіоформалдегида въ спиртъ при дѣйствіи соответственными солями въ спиртовыхъ растворахъ.

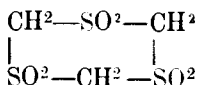
Тиометаформалдегидъ $(\text{CH}^2\text{S})\text{X}$ образуется при 10 часовомъ пропусканиі H^2S въ кипящій насыщенный амміакомъ растворъ гексаметилентетрамина; плавится при 175° (Воль, Вег. 19, 2345).

Триметилентіодисульфонъ $\text{C}^3\text{H}^6\text{S}^3\text{O}^4$ или $\text{CH}^2-\text{S}-\text{CH}^2$ образуется
 $\text{SO}^2-\text{CH}^2-\text{SO}^2$ при окисленіи марганцовокалиевою солью тритіометилена; иглы съ т. пл. 300° ; растворимъ въ водѣ и щелочахъ.

Сѣрнистый дибромтриметилендисульфонъ $C^3H^4Br^2S^3O^4$ полученъ изъ сѣрнистаго триметилендисульфона, раствореннаго въ горячей уксусной кислотѣ при дѣйствіи брома; блестящія, какъ стекло, призмы (Вег. 25, 256).

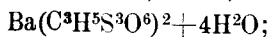
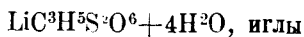
Сѣрнистый гексабромтриметилендисульфонъ, $C^3Br^6S^3O^4$ (Вег. 25, 257) получается дѣйствіемъ избытка Br на водный растворъ сѣрнистаго триметилендисульфона; т. пл. 132° .

Триметилентрисульфонъ, $C^3H^6S^3O^6$:



происходитъ при окисленіи сѣрнистаго триметилена $C^3H^6S^3$ (Бауманнъ, Compt. Вег. 23, 70; 25, 234).

Плавится выше 350° ; нерастворимъ въ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ, ледяномъ уксусѣ, разбавленныхъ кислотахъ, растворимъ въ щелочахъ.

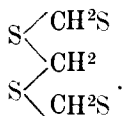


Гексахлортриметилентрисульфонъ $C^3Cl^6S^3O^6$ происходитъ при пропусканіи хлора на солнечномъ свѣтѣ чрезъ взболтанный въ водѣ триметиленсульфонъ; распадается при плавленіи около 252° ; образуетъ призмы (Вег. 25, 247).

Изъ метиламина, CH^3O и H^2S Воль получилъ метилгіоформальдинъ $(CH^2)^3S^2NCH^3$.

Гексабромтриметилентрисульфонъ, $C^3Br^6S^3O^6$ плавится при 146° .

Тетрагіотриметиленъ:



Насыщаютъ нейтральный растворъ CH^3O сѣроводородомъ (H^2S)-прибавляють HCl и обрабатываютъ осадокъ спиртовымъ растворомъ іода. Точка пл. соединенія 83° (Бауманнъ, Вег. 23, 1870).

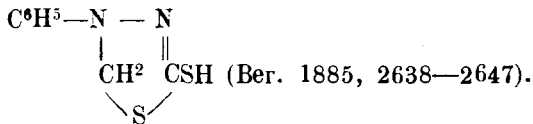
Діэтилдиметилентрисульфонъ $C^6H^{14}S^3O^6$. Продуктъ, полученный насыщеніемъ формальдегида сѣроводородомъ, обрабатываютъ ѣдкимъ натромъ и C^2H^5J и окисляютъ при помощи $KMnO^4$. Листочки съ т. пл. 149° , трудно растворимые въ холодной водѣ. Метилгіоформальдинъ $C^4H^8HS^2$ по Волю (Вег. 19, 2346) получается такъ: насыщаютъ

формалдегидный растворъ еѣроводородомъ и растворомъ CH^3NH^2 ; онъ образуетъ непріятно пахнуція иглы съ т. плавл. 65° . $\text{C}^4\text{H}^9\text{NS}^2.\text{HCl}$ иглы, плавящіяся при 188° .

Изъ метилтіоформалдина и CH^3I получается іодистый метилать состава $\text{C}^4\text{H}^9\text{NS}^2.\text{CH}^3\text{I}$; свѣтложелтые кристаллы.

По Аутенриту и Геннигеу (Ber. 35, 1388—1400) изъ CH^2O и *о*-ксилиленеульфидрата и конц. HCl происходит *о*-ксилиленмеркапталъ формалгеида; призмь съ т. пл. 153 .

Бушъ изъ CH^2O и фенилсульфокарбазиновокислаго калия получилъ фенилтіодіазолинсульфидратъ, состава:



Соединеніе кристаллизуется въ видѣ бѣлыхъ листочковъ, плав. при 112° ; легко отдаетъ CH^2O . Метилловый эфиръ его плавится при $35—34^\circ$.

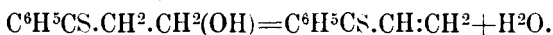
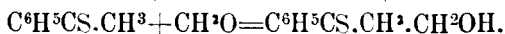
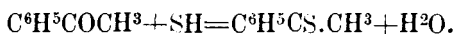
Пара-толуолсульфокислота даетъ съ CH^2O пара-толилоксиметилсульфонъ $\text{C}^7\text{H}^7\text{SO}^2.\text{CH}^2\text{O}$ (Meyer, J. f. pr. Ch.).

Фирма Казелла и К^о патентировала способъ добыванія сѣрнисто-содержащихъ соединеній изъ формалгеида, состоящій въ томъ, что дѣйствуютъ формалгеидомъ на сѣрнистыя щелочи въ водномъ растворѣ. Примѣръ: 10 кил. кристалл. сѣрнистаго натрія растворяютъ въ 40 л. воды и при $20—80^\circ$ вводятъ 20 л. 35%-наго формалгеиднаго раствора. Температура раствора нѣсколько поднимается и начинается выдѣленіе безвѣтныхъ кристалловъ. Въ заключеніе получается масса въ видѣ густого тѣста, и въ растворѣ нельзя обнаружить большіе сѣрнистой щелочи. Тогда отфильтровываютъ, кристаллы промываютъ водою и употребляютъ ихъ или въ видѣ тѣста, или осторожно высушиваютъ въ вакуумѣ. Новое соединеніе очень постоянно по отношенію къ окислителямъ и на холоду химически недѣятельно, но при болѣе высокихъ температурахъ, именно: въ присутствіи щелочей, сѣрнисто-кислыхъ солей, а также другихъ,—легко расщепляется. Вслѣдствіе такого отношенія новыя соединенія пригодны для фиксированія сульфидныхъ (сѣрнистыхъ) красокъ на ткани въ еитцепечатаніи; наприм., раньше можно напечатать нейтральное и стойкое соединеніе съ механически распредѣленной краской, и потомъ послѣ печатанія запариваютъ ткань; тогда сѣрнистая щелочь начинаетъ дѣй-

ствовать въ моментъ выдѣленія растворяющимъ и фиксирующимъ способомъ (Герм. пат. № 164506). Подробностей примѣненія фирма не сообщаетъ.

Полученіе сѣрнистыхъ углеводородовъ.

Если реагировать на кетоны алдегидами въ присутствіи растворовъ сѣрнистыхъ солей, полусѣрнистыхъ, сульфидратовъ или сѣрнистаго аммонія, то въ кетонѣ происходитъ замѣна кислорода сѣрою и въ то же время конденсація съ группой CH^2O при выдѣленіи 1 мол. H^2O ; напр.:



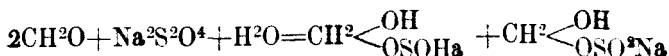
Если на 120 гр. ацетофенона дѣйствовать 100 гр. раствора формалдегида (40%) въ присутствіи раствора 400 гр. сѣрнистаго натра или 200 гр. сѣрнистаго калия или раствора 140 гр. сульфидрата калия въ 3 кил. воды, то получаютъ густое (вязкое) масло, слабо окрашенное въ желтый цвѣтъ, соответствующее формулѣ $\text{C}^9\text{H}^8\text{S}$; это масло нелетуче съ парами воды и слѣдовательно легко можетъ быть отдѣлено отъ ацетофенона, если часть послѣдняго не вступила въ реакцію. Масло нерастворимо въ водѣ, эфирѣ и лигронинѣ; трудно растворимо въ спиртѣ, легко—въ бензолѣ. Кипитъ оно подъ давленіемъ 20 мм. между 130—140° Ц. безъ разложенія. Выходы составляютъ 65% отъ израсходованнаго ацетона.

Если вмѣсто 120 гр. ацетофенона взять 180 гр. бензофенона, сохранивъ остальные условія, то получаютъ бѣлыя иглы, легко растворимыя въ спиртѣ, плавящ. при 36° и соотвѣт. формулѣ $\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{S}$. Выходы составляютъ 55% отъ бензофенона (Revue de ch. ind. 1905, 236. Француз. привил. № 349833).

О соединеніяхъ тиосѣрной кислоты съ алдегидами (въ частности съ CH^2O).

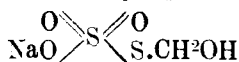
Объ отношеніи тиосѣрной кислоты къ CH^2O появились два сообщенія О. Шмидта въ Ber. 39 (1906), 2413 и 40 (1907), 865.

До сего времени извѣстны двѣ неорганическія кислородныя кислоты сѣры, которыя соединяются съ алдегидами, а именно: сѣрнистая и сульфоксиловая к.; молекулярная смѣсь формалдегидсѣрнитооксила и формалдегидсульфоксиловоксила натрія происходитъ, какъ извѣстно, при дѣйствіи CH^2O на $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4$ по равенству:



и представляет большой технической интерес въ качествѣ вытравно-го вещества въ ситцепечатаніи. Формалдегидсѣрнистая кислота служить для добыванія цѣлаго ряда технически важныхъ ω -сульфо-выхъ кислотъ и входитъ въ составъ этихъ производныхъ (см. § 10).

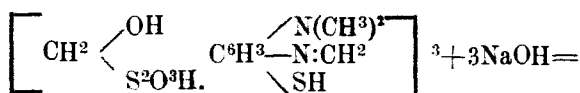
Соединенія же алдегидовъ съ тиосѣрной к. до сего времени не были изолированы. Изъ изслѣдователей Фанино, изучавшій въ 1902 г. дѣйствіе CH_2O и кислотъ на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и установившій при этомъ гладкое образованіе тиоформалдегида, полагалъ, что для объясненія этого образованія надо допустить промежуточное существованіе натріе-ваго оксиметилентіосульфата:

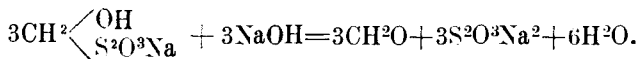
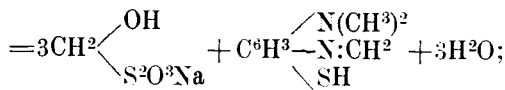


Но ему однако не удалось изолировать этотъ промежуточный продуктъ. Шмидту удалось получить соединеніе формалдегидтиосѣрной к. съ полимернымъ ангидро-формалдегид-диметил-*n*-фенилендіаминмер-каптаномъ въ видѣ великолѣпно кристаллизующей соли. Что это веще-ство въ дѣйствительности представляетъ формалдегидтиосѣрнокислую соль, можно доказать слѣдующимъ образомъ:

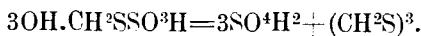
1. Соль происходитъ, если солянокислый растворъ вышеупомяну-таго ангидросоединенія соединяютъ съ подкисленнымъ и предвари-тельно смѣшаннымъ съ CH_2O растворомъ сѣрноватистонатріевой соли ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), но не происходитъ въ отсутствіе CH_2O или при замѣнѣ по-слѣдняго другимъ алдегидомъ, напр. ацеталдегидомъ.

2. Соль съ большою легкостью обратно расщепляется на CH_2O и тиосѣрную к., напр., при обработкѣ разбавленными щелочами на холо-ду. Ова показываетъ всѣ реакціи свободнаго ангидрооснованія и тот-часъ упомянутой обработкой переводится въ полимерное основаніе β -ди-метиламидобензотіазола. Этимъ самымъ доказывается по Шмидту суще-ствованіе формалдегидтиосѣрной кислоты. Другія же соли формалде-гидтиосѣрной к. до сего времени не могли быть изолированы. Формал-дегидтиосѣрная к. очень мало постоянна; уже при кристаллизаціи вы-шеупомянутой соли изъ горячей воды происходитъ частичное распада-ніе съ образованіемъ H_2S . О разложеніи этой соли щелочью уже было упомянуто; при этомъ формалдегидтиосѣрная к. распадается еще даль-ше на CH_2O и тиосѣрную к.:





Между тѣмъ какъ формалдегидтіосѣрная кислота въ нейтральномъ или щелочномъ растворѣ (кажется) не способна къ существованію, въ кислому растворѣ она существуетъ и въ немъ достаточно постоянна. Подкисленные смѣшанные съ CH_2O растворы $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ послѣ часового стоянія начинаютъ выдѣлять тритіоформалдегидъ. При кипяченіи такихъ растворовъ въ присутствіи достаточнаго количества формалдегида наступаетъ разложеніе (почти количественное) въ смыслѣ слѣдующаго равенства:

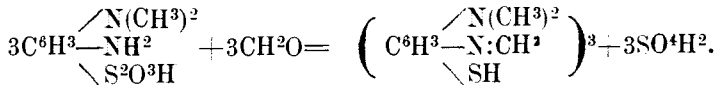


Образующіяся количества H^2SO^4 составляютъ 97,3—97,07% по теоріи.

Во 2-мъ сообщеніи Шмидтъ касается условій существованія формалдегидтіосѣрной к. въ растворахъ, вліянія концентрацій и соляной к. на стойкость ея; отношенія этого соединенія къ $1/10$ нор. л.

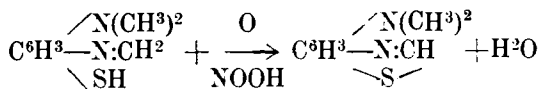
Исходнымъ пунктомъ для взглядовъ Шмидта на существованіе въ растворахъ соединеній тіосѣрной кислоты съ формалдегидомъ послужило его изслѣдованіе „дѣйствія формалдегида на *асс.*-диметил-*п.*-фенилендіаминтіосульфоновую кислоту, въ результатъ котораго онъ предложилъ новый способъ образованія *бензотіазоловъ*. (Вег. 39 (1906), 2406).

Если въ нейтральномъ или кислому растворѣ формалдегидомъ дѣйствовать на *асс.*-диметил-*п.*-фенилендіаминтіосульфоновую кислоту, какъ исходный матеріалъ фабрикаціи метиленоваго голубого, то происходитъ образованіе сѣрной к. и тримолекулярнаго метиленмонамина по слѣдующему равенству:

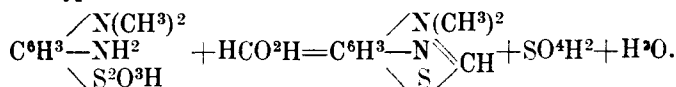


Полученный такъ образомъ ангидроформалдегидъ-диметил-*п.*-фенилендіаминмеркаптанъ въ свободномъ состояніи непостояненъ, аморфенъ; но въ видѣ хорошо кристаллизующихся солей можно получить его; изъ кислаго раствора онъ осаждается щелочью. Мономолекулярную формулу въ свободномъ состояніи не удалось изолировать; очевидно: она принадлежитъ къ первымъ продуктамъ дѣйствія формалдегида на

диметил-*n*-фенилендіаминтіосульфоновою к., потому что если обработать реакционную жидкость вскорѣ послѣ наступленія реакціи азотистой кислотой, то образуется въ значительномъ количествѣ β -диметиламинобензотіазоль:



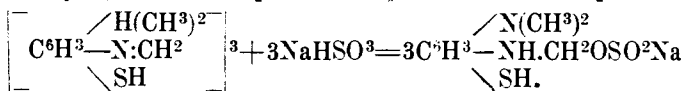
Это же самое соединеніе получается на основаніи реакціи Гоффманна изъ *асс*-диметил-*n*-фенилендіаминтіо-сѣрной к. при ея нагрѣваніи съ муравьиной кислотой:



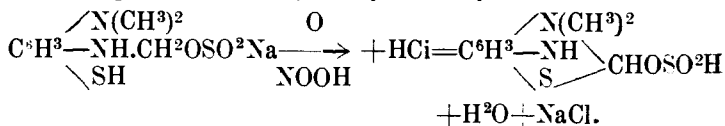
Такимъ способомъ образованія доказывается строеніе вышеупомянутаго диметиламиндобензотіазола.

Такъ какъ свободный полимерный ангидроформальдегидъ-диметил-*n*-фенилендіаминмеркаптанъ прямо окислить въ β -диметиламинобензотіазоль нельзя, то кажется на самомъ дѣлѣ правильнымъ допущеніе Шмидта, что происходящій въ началѣ реакціи и переводимый въ бензотіазоль продуктъ есть мономолекулярное ангидросоединеніе.

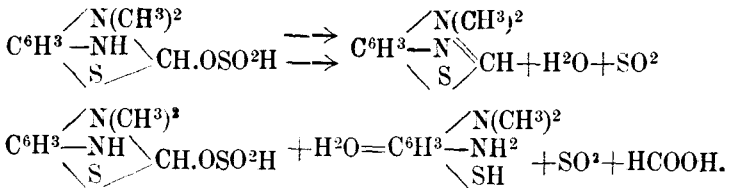
Переведеніе полимернаго метиленоваго соединенія въ β -диметиламинобензотіазоль возможно выполнить косвеннымъ путемъ. Такъ: при дѣйствии NaHSO^3 на упомянутое полимерное ангидросоединеніе образуется ω -сульфовая к. тринетил-*n*-фенилендіаминмеркаптана



Окисляющими веществами это соединеніе переводится въ β -диметиламинодигидробензотіазоль- μ , ω -сульфовую к.



Послѣдняя при нагрѣваніи сама по себѣ или при дѣйствии щелочей легко переводится въ β -диметиламиндобензотіазоль (отщепляется вода и SO^2). При омываніи ω -сульфовой к. щелочью, вслѣдствіе расщепленія тіазоловаго кольца, рядомъ съ главнымъ продуктомъ образуется диметил-*n*-фенилендіаминмеркаптанъ Бернтсена. Реакцію можно такъ изобразить:



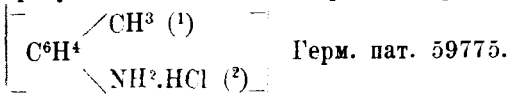
Окисленіе *o*-метиленаминоаминмеркаптановъ въ бензотіазолы до сего времени было неизвѣстно; въ предложенной Шмидтомъ реакціи данъ новый способъ образованія этого послѣдняго класса тѣлъ.

§ 40. Формалдегидъ въ производствѣ органическихъ красокъ.

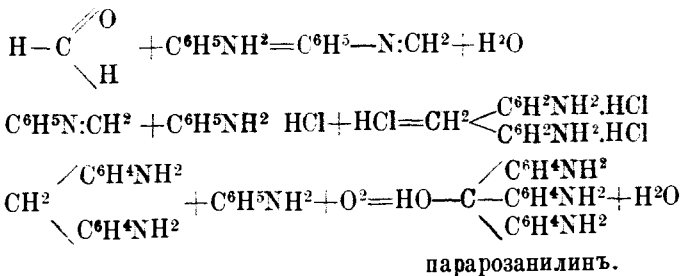
Синтезы красокъ трифенилметаннаго ряда при помощи CH^2O составляютъ предметъ привилегій, выданныхъ въ Германіи подъ №№ 53937; 55565; 61146; 67013.

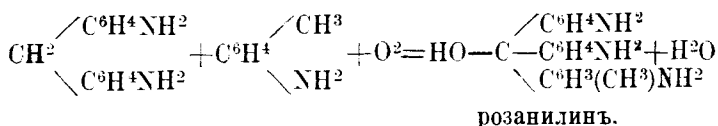
Такъ напр. изъ ангидроформалдегиданилина (см. § 28) получаютъ діамидодифенилметанъ; послѣдній въ колич. 1 мол. съ молекулой анилина въ присутствіи окисляющихъ веществъ превращается въ трифенилметанное производное. Такъ получается парарозанилинъ изъ діамидодифенилметана, анилина и кислорода окислителя: точно также вторичные амины съ CH^2O и окислителями производятъ трифенилметановыя производныя.

Единственный гомологъ парарозанилина получается, если окисленію подвергается или діамидотоллилметанъ съ ортотолуидиномъ, или формалдегидное соединеніе ортотолуидина вмѣстѣ съ ортотолуидиномъ въ присутствіи избытка хлористоводородной соли того же основанія



Процессъ полученія парарозанилина и розанилина можно представить такъ:





Вмѣсто діамидодитолилметана могутъ вступать въ реакціи всѣ соединенія, которыя при нагрѣваніи съ солянокислымъ *o*-толуидиномъ даютъ діамидодитолилметанъ, подобно тому какъ это происходитъ съ ангидроформалдегиданилиномъ.

Полученіе трисульфокислоты трифенил—*n*—розанилина (Герм. пат. Гейги и К^о № 73092) производится такъ: дифениламинсульфокислота переводится формалдегидомъ въ слабокислое растворѣ въ дифенилдіамидодифенилметавдисульфокислоту, которая въ присутствіи слѣдующей молекулы дифениламиносульфокислоты окисляется въ трисульфокислоту трифенилпарарозанилина, синій пигментъ. Напр. 180 л. раствора дифениламиносульфонатріевой соли, содержаніе 8,1 кил. безводной соли (3 мол.) впродолженіе 1/2 часа нагрѣвались до кипѣнія съ 10 л. соляной к. и 0,75 кил. 40%-наго СН²О (1 мол.) въ аппаратѣ съ обратнымъ холодильникомъ; послѣ этого къ жидкости медленно приливаютъ впродолженіе часа смѣсь 16 кил. раствора хлорнаго желѣза, содержащаго 47% Fe Cl³ и 100 л. воды. Образовавшаяся краска, при охлажденіи, выдѣляется, отфильтровывается, промывается водою, растворяется для очищенія въ содѣ и осажденія изъ раствора, отфильтрованного отъ окиси желѣза, при помощи соляной кислоты. Краска представляетъ порошокъ, трудно растворимый въ холодной, но легко въ горячей водѣ съ красивымъ синимъ цвѣтомъ; красить шелкъ, шерсть и татнированную бумагу съ оттѣнкомъ метиленовой голубой.

Въ качествѣ окислителя можно употреблять бертолетозую соль, азотистонатріевую соль, хромпикъ, хлорную мѣдь и т. д.

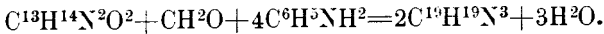
Этилбензиланилинсульфокислота конденсируется съ СН²О въ симметрическую ди-этилдибензилдіамидо-дифенилметандисульфокислоту, изъ которой легко приготовить трифенилметановыя краски окисленіемъ.

Въ противоположность α - и β -нафтиламинамъ, α -нафтиламин— β -сульфокислота съ СН²О даетъ гладко динафтиламиновое производное, именно: $\alpha^1\alpha^1$ —діамидо— $\alpha^2\alpha^2$ —динафтилметанъ— $\beta\beta$ —дисульфокислоту (Герм. пат. № 84379), см. § 29.

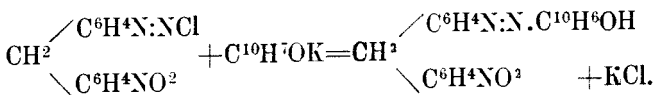
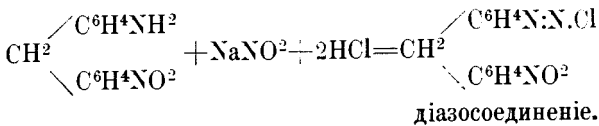
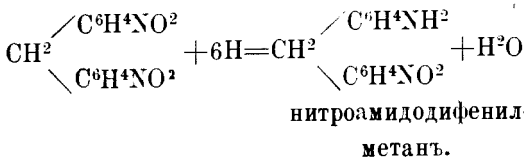
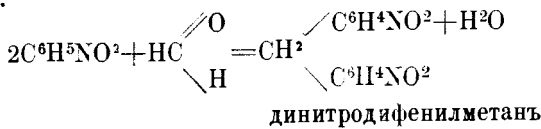
Фирма Калле и К^о (Герм. п. 93699) получаетъ паралеяканилинъ, конденсируя: 1) метилендифенилгидроксиламинъ въ присутствіи или

отсутствии формальдегида и 2) фенилгидроксиламинъ и формальдегидъ съ анилиномъ и солянокислымъ анилиномъ (см. § 26).

Примѣръ: 115 кил. метилendifенилгидроксиламина вводится въ смѣсь изъ 400 кил. анилина и 37,5 кил. формальдегида (40%); послѣ происшедшаго растворенія отдѣляется выдѣлившаяся вода (можетъ быть по прибавленіи поваренной соли) и примѣшивается 130 кил. анилиновой соли. При незначительномъ самонагрѣваніи сплавъ окрашивается въ сильно оранжевый цвѣтъ; нагрѣвають до перехода цвѣта въ фуксиновокрасный: такъ получаютъ паралеиканилинъ, который при охлажденіи выкристаллизовывается. Кристаллы, содержаніе анилинъ, подвергаются отжатию, нагрѣваются съ водою и наконецъ высушиваются. Реакція протекаетъ такъ:



Байеръ и К⁰ въ Эльберфельдѣ воспользовались CH^2O для приготовления азокрасокъ (Герм. пат. № 67001). Они въ своемъ способѣ выходятъ изъ нитроуглеводородовъ, между тѣмъ какъ въ герм. пат. № 72490 берутся нитрофенолы. (Фирма Мейстеръ Люціусъ и Брюнингъ). Напр.



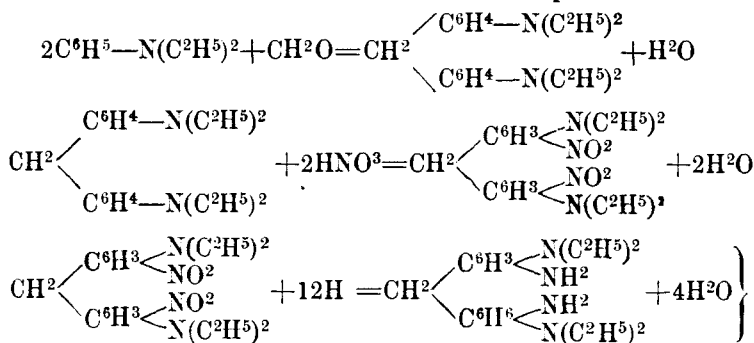
Изъ салициловой к., формальдегида и соляной к. происходитъ діоксидифенилметанкарбоновая к., которая съ 1 мол. крезотиновой кислоты при окисленіи переходитъ въ *ауриновый пигментъ* (Герм. пат. № 49970; Каро, Бег. 25,940). Срав. § 15.

Акридины (сравн. § 32) происходятъ при конденсаціи ароматическихкихъ метадіаминовъ съ CH^2O и при нагрѣваніи конденсаціоннаго

продукта съ HCl и окисленіи его (Леонардтъ и К^о, Герм. пат. 52324). За Леонардтомъ и К^о взяли патенты многія другія фирмы, какъ то: Акціонерное общество для анилиновой фабрикаціи, Казелла и К^о, Ульманвъ, бывш. Фр. Байеръ и К^о и пр. Здѣсь приведенъ рядъ **М.М.**-овъ патентовъ для добыванія красокъ акридинового ряда: 52324; 52724; 59179; 67126; 67609; 103645; 104677; 104748; 107517; 118075; 118076; 125627; 129479; 130721; 130943; 131289; 131365; 132116; 135771; 136617; 141297.

По числу патентовъ можно судить о томъ интересѣ, который возбуждали эти краски въ технику. Здѣсь я приведу содержаніе нѣкоторыхъ патентовъ.

Къ полученію *оранжевой краски по Леонардту и К^о* (М.М. 67609 и 70935) 5 кил. тетраэтилтетраамидодифенилметана приготавливаемого переводеніемъ тетраэтилдиамиодифенилметана въ дунитросоединеніе и возстановленіемъ его при помощи цинковой пыли и сѣрной к. и осажденіемъ амиднаго оеованія избыткомъ ѣдкаго натра:



нагрѣвають съ 25 кил. 12%-ной соляной кислоты въ автоклавѣ до 140° впродолженіе нѣсколькихъ часовъ. По охлажденіи содержимое сосуда растворяется въ водѣ, фильтруется; фильтратъ, по прибавленіи кислоты, окисляется растворомъ FeCl³. Полученная краска осаждается поваренной солью и хлористымъ цинкомъ (допол. къ пат. № 59179). Растворъ диметилтетраамидо-*о*-толилметана въ 50 ч. 10%- сѣрной кислоты упаривается въ открытомъ сосудѣ, и жидкость въ заключеніе нагрѣвается еще нѣкоторое время до 130°. Масса окрашивается при упариваніи въ интенсивно-оранжевый цвѣтъ. Потомъ разбавляютъ водою и осаждаютъ краску хлористымъ цинкомъ и поваренной солью. Или растворъ діэтилтетраамидо-ди-*о*-толилметана въ 10 ч. 8%-ной соляной кислоты нагрѣвается въ автоклавѣ нѣсколько часовъ до 130—

140°. По охлажденіи и открытіи автоклава, растворяютъ содержимое въ водѣ, а, въ случаѣ надобности, прибавляютъ соляной кислоты и окисляютъ лейкосоединеніе, содержащееся въ жидкости рядомъ съ нѣкоторымъ количествомъ краски,—проще всего прибавленіемъ требуемаго количества раствора хлорнаго желѣза. Полученная краска осаждается и, если нужно, то очищается перераствореніемъ. Способъ получения краски акридинового ряда Казеллы и К⁰ (№ 131365) состоитъ въ томъ, что акридиновая желтая (3,6-діамидо-2,7-диметилакридинъ) или ея лейкосоединеніе конденсируется съ формалдегидомъ и *m*-діаминами.

Примѣръ I: 27 кил. акридиновой желтой суспендируютъ въ 150 кил. соляной кислоты, содержащей 7,3% HCl, и вводятъ при 40° — 8 кил. формалдегиднаго раствора (38%) и 12,1 кил. порошкообразнаго *m*-толуилендіамина. Нагрѣваютъ смѣсь въ продолженіе 36 часовъ съ обратнымъ холодильникомъ при пропусканіи струи воздуха до температуры кипѣнія. При этомъ получаютъ прозрачный темнокоричневый растворъ, разбавляютъ послѣдвій водою и осаждаютъ краску поваренной солью, цѣлесообразно съ прибавленіемъ $ZnCl^2$.

Примѣръ II: 36,6 кил. *m*-толуилендіамина растворяютъ съ 180 л. разбавленной соляной кислоты, содержащей 21,9 к. HCl и прибавляютъ при 45° 17,6 кил. 38%-наго формалдегиднаго раствора. Послѣ 6 часовъ прибавляютъ 1/2 кил. хлорнаго желѣза, потомъ кипятятъ въ продолженіе 36 часовъ съ обратнымъ холодильникомъ и при этомъ пропускаютъ воздушную струю черезъ растворъ. Образовавшуюся сырую краску осаждаютъ изъ разбавленнаго раствора и удаляютъ примѣсь акридиновой желтой раствореніемъ въ разбавленной соляной к.; акридиновая желтая гораздо труднѣе растворима въ послѣдней, а потому и остается въ остаткѣ.

Вмѣсто работы въ открытомъ сосудѣ, можно процессъ вести также въ автоклавѣ при болѣе высокой температурѣ, при чемъ реакція быстрѣе протекаетъ. Аналогичнымъ образомъ получаютъ краски при употребленіи другихъ метадіаминовъ; такъ, напр., краска изъ 1) *m*-фенилендіамина окрашиваетъ въ коричнево-желтый тонъ и 2) діалкил-*m*-фенилендіамина окрашиваетъ въ оранжевый.

Новыя краски легко растворимы въ водѣ съ коричневымъ цвѣтомъ.

По дополнит. пат. № 132116 лучшіе результаты получаютъ при употребленіи анилина, его моно-и діалкилпроизводныхъ, а также гомологовъ этихъ производныхъ. Примѣръ I: 25,5 кил. тетраамидодито-

лилметана нагрѣваютъ съ 90 кил. соляной кисл. въ 21° Б. и 270 л. воды въ автоклавѣ въ продолженіе 7 часовъ до 145—150°. Потомъ охлаждають и къ раствору прибавляютъ 9,3 к. анилина и 8,2 кил. 38%-наго формалдегиднаго раствора. Сосудъ снова закрывается и нагрѣвается около 2 часовъ до 105—110°. Изъ раствора краска выдѣляется высаливаніемъ. При этомъ ее получаютъ отчасти въ формѣ лейкосоединенія, которое уже на воздухѣ быстро окисляется въ краску. Последняя легко растворима въ водѣ съ желтымъ цвѣтомъ безъ флуоресценціи. Таннированная хлопчатая бумага и кожа окрашиваются въ прочные красновато-желтые тоны. Примѣръ II: Къ раствору акридиновой желтой, добытой по примѣру I, прибавляютъ 6,3 кил. диметиланилина и 8,2 кил. 38%-наго формалдегиднаго раствора и нагрѣваютъ съ въ закрытомъ сосудѣ въ продолженіе 6 часовъ до 130°. Краска изъ раствора высаливается солью. Она въ водѣ легко растворима и окрашиваетъ таннированную хлопчатую бумагу, а также кожу въ немного болѣе красноватый желтый цвѣтъ, чѣмъ краска въ I примѣрѣ. Краски одинаковыхъ красочныхъ свойствъ получены изъ *o*- и *m*-толуидина, ксилдиива, монометил- и моноэтил-, а также діетиланилина, монометил- и моноэтил-*o*-толуидина. Пропорціи между акридиномъ, основаніемъ и и формалдегидомъ могутъ варировать въ предѣлахъ, данныхъ въ главномъ патентѣ.

По пат. фирмы Казелла и К^о № 135771 получаютъ новыя желтыя или оранжевыя краски акридиноваго ряда, отличающіяся интенсивностью и свѣтлою прочностью, если акридиновыя краски, содержащія свободныя или алкилированныя амидныя группы, или ихъ лейкопроизводныя нагрѣвать подѣ давленіемъ съ СН²О. Наиболѣе цѣнные продукты получены при употребленіи акридиновой желтой и ея замѣщенныхъ производныхъ. При техническомъ добываніи продукта изъ акридиновой желтой не требуется выдѣлять послѣдняго, а возможно выходить изъ тетраамидодитолилметана и, послѣ того какъ нагрѣваніемъ въ кислотѣ растворѣ подѣ давленіемъ уже образовалось акридиновое кольцо, прибавивъ формалдегида, нагрѣвать дальше.—25,6 вил. тетраамидодитолилметана растворяють въ 270 л. воды и 90 кил. соляной к. въ 21° Б. и нагрѣваютъ въ автоклавѣ въ продолженіе 7 часовъ до 145—150°. Охлаждають, открываютъ автоклавъ, прибавляютъ 8,1 кил. 38%-наго формалдегиднаго раствора, снова закрываютъ и нагрѣваютъ въ продолженіе 6 часовъ до 125°. Охлаждають до 80° и и содержимое автоклава переводятъ въ 2000 л. раствора поваренной соли.

Краска вполне выдѣляется. Она отфильтровывается и высушивается. Въ высушенномъ состояніи краска представляетъ краснокоричневый порошокъ, легко растворимый въ водѣ съ коричнево-желтымъ цвѣтомъ; растворъ показываетъ лишь очень незначительную флуоресценцію. Въ концентр. H^2SO^4 краска растворяется съ коричневымъ цвѣтомъ въ противоположность акридиновой желтой, которая растворяется желтозеленымъ цвѣтомъ. Она краситъ танированную хлопчатую бумагу и кожу въ живые красновато-желтые тоны. Выкраски очень прочны къ свѣту и мытью.

Съ одинаковыми свойствами краску готовятъ также изъ діамидоакридина. Аналогичные продукты съ нѣсколько болѣе красноватымъ оттѣнкомъ получены изъ триалкилдіамидоакридина и діалкилдіамидометилакридина. Наилучшіе результаты получаются, если дѣйствовать 1 мол. формалдегида на 1 мол. акридиновой краски. При употребленіи большихъ количествъ формалдегида, добываются одинаковыя краски, но одновременно и трудно растворимые побочные продукты. Оттѣнки самыхъ главныхъ, полученныхъ по предложенному рецепту красокъ слѣдующіе:

Краски изъ діамидоакридина	окрашиваютъ танированную хлопчат. бумагу въ желтый.
акридиновой желтой .	” ”
тетраметилдіамидоакридина	въ оранжевый.
тетраэтилдіамидоакридина .	” ”
несимметрич. диметилдіамидометилакридина .	желтовато-оранжевый.
несимметрич. діэтилдіамидометилакридина .	” ”

Способъ добыванія акридиновыхъ красокъ Общества для химической индустрии (Герм. пат. № 136617) состоитъ въ слѣдующемъ: продукты конденсаціи, полученные соединеніемъ 1 мол. формалдегида и 1 мол. *m*-діамина въ нейтральномъ водномъ растворѣ, нагреваются съ разбавленными кислотами въ автоклавахъ или безъ оныхъ.—25 кил. *m*-толуилендіамина растворяютъ въ 3 л. воды и потомъ при перемѣшиваніи прибавляютъ 15 кил. 40%-наго раствора формалдегида при температурѣ 30°. Даютъ раствору стоять въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ, прибавляютъ около 20 кил. поваренной соли и нагреваютъ до 60—70°, при чемъ продуктъ конденсаціи выдѣляется въ легко фильтруемой формѣ. Отфильтровываютъ. Онъ представляетъ аморфный

порошок сѣровато-коричневаго цвѣта, но растворимый въ обычныхъ органич. растворителяхъ. Азотистонатріевая соль дѣйствуетъ на солянокислый растворъ конденсированнаго продукта такимъ образомъ, что 1 мол. NaNO^2 гладко реагируетъ на основаніе съ образованіемъ коричнево-желтаго діазораствора; при дальнѣйшемъ прибавленіи NaNO^2 происходитъ газовыдѣленіе. Уже при незначительномъ нагрѣваніи кислыхъ водныхъ растворовъ конденсационнаго продукта наступаетъ образованіе краски съ отщепленіемъ NH_3 . Для переведенія въ краску отфильтрованный продуктъ растворяютъ въ 120 л. воды съ прибавленіемъ 30 кил. концентр. сѣрной кислоты и нагрѣваютъ около 3 часовъ въ автоклавѣ до 150° . Полученное содержимое автоклава разбавляютъ почти 600 л. воды и изъ профильтрованнаго раствора краску высаливаютъ при помощи поваренной соли съ прибавленіемъ нѣкотораго количества ZnCl^2 . По высуниваніи, краска образуетъ коричневочерный порошокъ, который легко растворяется въ водѣ съ коричневымъ цвѣтомъ. Въ концентрированной сѣрной к. онъ растворяется съ коричневокраснымъ цвѣтомъ. Щелочами осаждается основаніе въ оранжевожелтыхъ хлопьяхъ. Таннировающую хлопчатую бумагу, а также кожу краска окрашиваетъ въ коричнево-оранжевые цвѣта. вмѣсто сѣрной к., въ приведенномъ примѣрѣ можно примѣнить и другія кислоты, напр. соляную к. А равно добываніе краски можно производить и въ открытомъ сосудѣ (не прибѣгая къ автоклаву).

Нафтакридиновые краски.

По Ульману (герм. пат. № 104567) β -нафтоль вступаетъ въ конденсацию, если его нагрѣвать съ тетраамидодитолілметаномъ (изъ *m*-толуилендіамина и формалдегида), и даетъ желтую краску, которая по своимъ свойствамъ представляетъ амидотолунафтакридинъ. Реакцію можно представить такъ: β -нафтоль, при своемъ дѣйствіи на тетраамидодитолілметанъ, вытѣсняетъ *m*-толуилендіаминъ и превращается въ β -діоксидинафтилметанъ послѣдній конденсируется съ *m*-толуилендіаминомъ въ лейкосоединеніе съ выдѣленіемъ воды. Лейкосоединеніе кислородомъ воздуха окисляется въ краску. По дополнит. патенту № 104748, таже самая краска можетъ быть получена, если, вмѣсто нагрѣванія тетраамидодитолілметанъ съ β -нафтоломъ, вводятъ въ реакцію діоксидинафтилметанъ (изъ β -нафтола и формалдегида) съ *m*-толуилендіаминомъ. 30 ч. β -діоксидинафтилметана вводятъ при 150° въ 15 ч. *m*-толуилендіамина, соотвѣт. въ смѣсь изъ 10 ч. солянокислаго *m*-толуилендіамина и 10 ч. *m*-толуилендіамина, поддерживаютъ продолжи-

тельное время при этой температурѣ, а въ заключеніе короткое время нагрѣвають до 200°. По охлажденіи красножелтую, густую массу обрабатываютъ алкоголемъ, который не растворяетъ лейкосоединенія. Алкогольный растворъ упариваютъ и растворъ насыщаютъ ѣдконатріевою щелочью, при чемъ не прореагировавшій *m*-толуилендіаминъ, а также регенированный β -нафтолъ остаются въ растворѣ, между тѣмъ какъ образовавшаяся новая краска осаждается въ желтыхъ хлопьяхъ. Переведеніе лейкосоединенія въ краску достигается обработкой полученнаго продукта, смѣшаннаго съ разбавленною HCl, такими окислителями, какъ напр. хлорное желѣзо. Изъ раствора краска осаждается поваренной солью въ видѣ хлористоводородной соли.

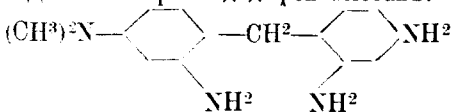
Способъ полученія желтой краски нафтакридинового ряда по герм. пат. № 130721 состоитъ въ томъ, что продуктъ, полученный при конденсаціи 1 мол. формалдегида и 2 мол. *m*-толуилендіамида въ щелочномъ растворѣ, нагрѣвають съ β -нафтоломъ, и полученное лейкосоединеніе переводится окислителями въ краску. Маслянистый продуктъ конденсаціи, полученный изъ 25 ч. *m*-толуилендіамина, 5 ч. алкоголя 4—5 ч. ѣдкаго кали и 7,7 ч. 40%-наго формалдегида и вѣроятно, образующій соотвѣтственное метиленовое производное, вводится въ 20 ч. яагрѣтаго до 150° β -вафтола и въ заключеніе впродолженіе короткаго времени нагрѣвается до 200°. И здѣсь также образуется, какъ въ пат. 104667, рядомъ съ гидропродуктомъ, отчасти пигментное основаніе, которое отдѣляется отъ обоихъ тѣлъ указаннымъ въ патентѣ № 104748 способомъ и переводится въ пигментъ.

Способъ добыванія желтаго производнаго нафтакридинового ряда по герм. пат. 130943 (выд. Ульману) состоитъ въ томъ, что продуктъ, пронеодящій при дѣйствіи 1 мол. формалдегида на 1 мол. *m*-толуилендіамина въ нейтральномъ растворѣ нагрѣвають съ β -нафтоломъ и переводятъ лейкосоединеніе при помощи окислителей въ краску.— 14 ч. продукта дѣйствія формалдегида на *m*-толуилендіаминъ, происходящаго по одному изъ трехъ вышеупомянутыхъ способовъ, вводятъ при перемѣшиваніи въ 20 ч. расплавленнаго β -нафтола и смѣсь нагрѣвають до 200°. Повторнымъ кипяченіемъ съ разбавленнымъ растворомъ ѣдкаго натра охлажденный измельченный сплавъ освобождается отъ непрореагировавшаго β -нафтола, оставшійся продуктъ растворяется въ очень разбавленной соляной кислотѣ, при помощи воздуха или соотвѣтственныхъ другихъ окислителей вполне окисляется и профильтрованный желтоватокрасный растворъ краски осаждается поваренной солью.

Точка плавления пигментнаго основанія, выкристаллизованнаго изъ спирта (C^2H^6O) или ксилола, лежитъ при 240° . Соответственное ацетильное производное почти нерастворимо въ спиртѣ и очень хорошо кристаллизуется изъ нитробензола (т. пл. $320-321^{\circ}$). Краска окрашиваетъ танированную хлопчатую бумагу, а также кожу въ желтые тоны. Краска тождественна съ продуктомъ, полученнымъ по способу пат. 104667.

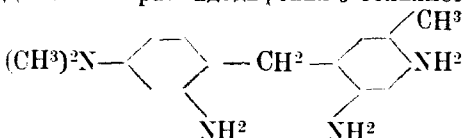
Алкилированныя діамидоакридиновыя краски (Герм. пат. 133709). Но наблюдению фирмы бывш. Фр, Байеръ и К^о, ассиметрическія акридиновыя производныя въ красильныхъ свойствахъ совершенно отличны отъ извѣстныхъ симметрически построенныхъ производныхъ, а именно: такія краски отличаются желтымъ оттѣнкомъ, имѣющимъ значеніе въ крашеніи кожъ, легко растворимы, красятъ ровно; словомъ, имъ присущи всѣ свойства, которыя требуются для цѣлей кожевеннаго крашенія, и тѣмъ самымъ онѣ очень выгодно отличаются отъ симметрично построенныхъ акридиновъ (акридиновой желтой, акридиновой оранжевой). Для добыванія этихъ красокъ, выходятъ изъ извѣстныхъ несимметрически діалкилированныхъ или тріалкилированныхъ тетраамидодифенилметановыхъ основаній. Последнія могутъ быть добыты комбинированіемъ 1 мол. формалдегида съ 1 мол. ассиметрически діалкилированнаго *m*-діамида и 1 мол. неалкилированнаго или моноалкилированнаго *m*-діамина. Можно также для ихъ полученія выходить изъ соответствующихъ алкилированныхъ діамидофенилметановыхъ основаній, переводя послѣднія въ динитросоединенія и подвергая уже ихъ восстановленію.—Находящія примѣненіе ассиметрически алкилированныя тетраамидодифенилметановыя основанія въ чистомъ состояніи безцвѣтны и хорошо кристаллизуются. Въ водѣ они нерастворимы. Изъ этихъ основаній цѣнными слѣдуетъ считать слѣдующія:

1. Диметилтетраамидодифенилметанъ:



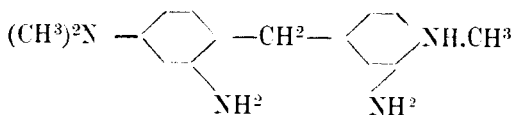
(плавится, послѣ перекристаллиз. изъ толуола, при $188-190^{\circ}$.)

2) Диметилтетраамидодифенил-*o*-толилметанъ:

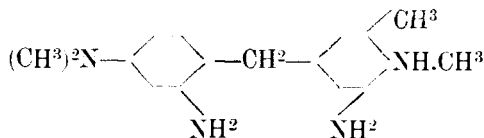


(кристаллиз. изъ хлороформа въ листочкахъ съ т. п. 177°)

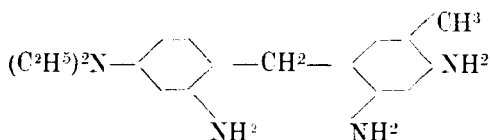
3. Триметилтетраамидофенилметанъ:



(перскристалл. изъ толуола плавится при 95°).

4. Триметилтетраамидофенил-*o*-толилметанъ.

(Изъ толуола въ листоч. съ т. пл. 155°)

5. Діэтилтетраамидофенил-*o*-толилметанъ:

(Кристаллиз. изъ спирта въ зернистыхъ кристаллахъ съ т. п. 122°). Соли названныхъ несимметрически алкилированныхъ тетраамидометано-выхъ основанийъ уже при кипяченіи съ водою въ открытыхъ котлахъ или въ автоклавахъ подъ давленіемъ превращаются въ акридияовыя производныя. Однако прибавленіе кислоты или другого средства, отщепляющаго NH_3 , какъ напр. ZnCl_2 и т. п., ускоряетъ реакцію. Окисленіе полученныхъ такимъ образомъ основанийъ въ соотвѣт. краску начинаеся уже на воздухѣ. Съ цѣлю же полнаго окисленія въ большинствѣ случаевъ выгодно примѣнять какой нибудь окислитель, напр., хлорное желѣзо.

Пиرونинъ.

Эти пигменты въ первый разъ получены фирмой Леонартъ и К^о. изъ замѣщенныхъ-*m*-амидофеноловъ дѣйствиємъ формалдегида (первые пат. въ Герм. №№ 5705, 5766, сравн. § 31). Затѣмъ взяты были дополнит. патенты той же фирмы, напр. № 75138, и другими № 99613) Напр., вотъ какъ готовится основная краска пирониновой группы по пат. № 75138.

Пигментъ съ аналогичными свойствами, какъ пигментъ главнаго

пат. № 59003, получается окислением диамидодитолилметановой окиси. Последняя же добывается конденсацией формальдегида с *m*-амидокрезолом ($\text{CN}^3:\text{NH}^2:\text{CN}=1:2:4$) и отщеплением воды от образовавшегося диамидодисксидметана, напр. нагреваемым с концентрированной серной кислотой на водяной бане. Раствор 2,5 кил. окиси диамидодитолилметана в 70 кол. 15%-ной серной кислоты обрабатывается 12 л. раствора хлорного железа уд. в. 1,14, 12 л. раствора хлористого цинка уд. в.са 1,45 и 25 л. воды, насыщенной нов. солью. Для окончания окисления достаточно продолжительного стояния при обыкновенной температуре при частом помешивании. По окончании его, образовавшаяся краска отфильтровывается, растворяется в горячей воде и из отфильтрованного и охлажденного раствора осаждается хлористым цинком и поваренной солью.—При растворе окиси диамидодитолилметана в разбавленной серной кислоте, отработанный раствором ZnCl_2 и поваренной соли, окисляется 5%-вым раствором хромпика на холоду при помешивании до тех пор, пока не окончится осаждение двойной цинковой соли краски. Для этого требуется приблизительно 0,8 кил. хромпика. Дальнейшая обработка следует, как выше указано.—Новая краска растворяется в воде или в спирте с желтокрасным цветом, и отличается сильно зеленой флуоресценцией. Раствор в концентрированной серной кислоте желтый с зеленой флуоресценцией и переходит при разбавлении водою в желтокрасный. Водный раствор дает с раствором бикарбоната натрия красный осадок, с пикриновой кислотой оранжевокрасный. Выкраски на прокрашенной хлопчатой бумаге отличаются выдающейся прочностью.

Дополнит. герм. пат. № 75373: конденсируют, вместо замещенных *m*-амидофенолов главного патента № 58855, незамещенный *m*-амидокрезол ($\text{CN}^3:\text{NH}^2:\text{OH}=1:2:4$) с формальдегидом при соответственных условиях; реакция протекает гладко и проходит новое диамидодифениметановое производное, которое может служить, как исходный материал для технически ценных красок.

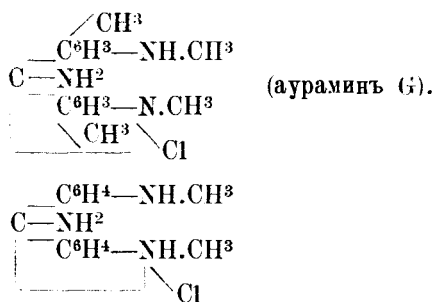
Содержание пат. № 99613 сводится к следующему: нагревают конденсационной продукт из 1 мол. $\text{CN}^2\text{O} + 2$ мол. диметил-*m*-амидокрезола с 9 ч. концентрированной серной к. до 120° , в результате получается желтокрасный сплав, который в сущности содержит соответствующую окись. Для получения из него краски осажденный сплав выливают в 15 ч. воды, обрабатывают 9 ч. соляной к. и 1 ч.

раствора хлорнаго желѣза уд. вѣса 1,14 и нагрѣваютъ на водяной банѣ. Краска выдѣляется въ кристаллахъ; она отфильтровывается, промывается подкисленною соляною кислотою, прессуется и высушивается. Водный растворъ краски не обнаруживаетъ флуоресценціи. На хлопчатой бумагѣ, протравленной таниномъ и закрѣпленной рвотнымъ камнемъ, получаютъ свѣтлые красно-фіолетовые тоны.

Аураминъ.

Желтый основной пигментъ аураминовой группы полученъ баденскимъ анилиново-содовымъ заводомъ (Герм. п. 67478) изъ симметрическаго диметилдіамидоди-*о*-толилметана. Для полученія послѣдняго въ смѣсь 1 мол. формалдегида (40% раствора) и 2 мол. монометил-*о*-толуидина (или смѣсь монометиль-*о*-толуидина и диметиль-*о*-толуидина въ кол., соответствующемъ содержанию въ смѣси монометил-*о*-толуидина) при охлажденіи пропускаютъ 1 мол. солянокислаго газа и массу нагрѣваютъ впродолженіе 10 часовъ на водяной банѣ, или же обрабатываютъ при тѣхъ же условіяхъ смѣсь изъ 1 мол. солянокислаго монометил-*о*-толуидина, 1 мол. монометил-*о*-толуидина и 1 мол. формалдегида. Послѣ этого разбавляютъ водою, усредняютъ содою до щелочной реакціи и отгоняютъ воднымъ паромъ избытокъ (вепрореагир.) основанія. При охлажденіи и долгомъ стояніи новое основаніе отвердѣваетъ въ кристаллическую массу, которая перекристаллизациею изъ алкоголя или лигровина получается въ чистомъ видѣ.—Въ закрытомъ, снабженномъ мѣналкою и прогрѣваемомъ при помощи масляной ванны эмалированномъ котлѣ сплавляются 25,4 кил. симметрическаго диметилдіамидотоллилметана (точка плавл. 86—87°) съ 6,4 кил. сѣры и смѣшиваютъ съ разбавляющими веществами, напр. смѣсью 240 кил. повареной соли и 14 кил. хлористаго аммонія. Потомъ пропускаютъ въ теченіе 6—7 часовъ при незначительномъ давленіи сухую струю амміачнаго газа въ массу, находящуюся въ котлѣ; температуру масляной ванны поддерживаютъ постоянной при 175° (приблизит.) По прошествіи этого времени, реакція оканчивается. Охлажденный коричневый кристаллическій сплавъ обрабатывается холодной водою для удаленія поваренной соли и нашатыря, остатокъ растворяется въ водѣ при 80° и осаждается изъ профильтрованнаго раствора прибавленіемъ поваренной соли. Онъ кристаллизуется изъ амиловаго спирта въ листочкахъ, легко растворимъ въ водѣ и спиртѣ и окрашиваетъ протравленную таниномъ и рвотнымъ камнемъ бумажную ткань въ чисто-желтый съ зеленоватымъ оттѣнкомъ тонъ (сравн. § 32).

Но патентнымъ дополненіямъ №№ 68004 и 68011 симметрической диметилдіамидоди-о-толилметанъ или диметилдіамидодифенилметанъ подвергаютъ дѣйствию сѣры въ присутствіи амміака. Симметрической диметилдіамидодифенилметанъ добывается изъ чистаго монометиланилина, нагревая смѣсь изъ 10,7 ч. монометиланилина, 14,5 ч. солянокислаго того же основанія и 7 ч. 40%-наго формалдегиднаго раствора въ продолженіе 10 часовъ до 100—120°. По прошествіи этого времени, прибавляютъ щелочь до замѣтно щелочной реакціи и отгоняютъ непрореагировавшій метиланилинъ водянымъ паромъ. Масса отвердѣваетъ послѣ долгаго времени и становится кристаллической. Отпрессовывая массу и растворяя остатокъ въ лигроиנѣ, выкристаллизовываютъ основаніе изъ послѣдняго въ бѣлыхъ при 56—57° плавящихся табличкахъ. Для добыванія аурамина 12 кил. диметилдіамидодифенилметана съ 3,2 кил. сѣры, 120 кил. поваренной соли и 7 кил. наматыря нагреваютъ въ сухой струѣ амміака. Получаемый при этомъ пигментъ образуетъ желтый въ водѣ и алкогольѣ легко растворимый порошокъ, окрашивающій протравленную танниномъ и рвотнымъ камнемъ хлопчатую бумагу въ желтый цвѣтъ съ зеленоватымъ оттѣнкомъ. Въ остальномъ показываетъ характерныя реакціи на аураминъ: съ разбавленными кислотами онъ распадается на кетонъ и амміакъ и при возстановленіи даетъ лейкосоединеніе. Солянокислымъ солямъ аурамина даютъ формулы слѣдующаго строенія:



Если самыя основанія имѣютъ строеніе имиднаго характера: $[(\text{CH}_3)^2 \text{N} \cdot \text{C}^6\text{H}_3 (\text{CH}_3)]^2 \text{C}:\text{NH}$ и $[(\text{CH}_3)^2 \text{N} \cdot \text{C}^6\text{H}_4]^2 \text{C}:\text{NH}$, то краска аураминъ, вѣроятно, есть хлорогидратъ хиноидной псевдоформы этихъ основаній (Ber. 33, 297, 318). Впрочемъ, солямъ можно придать также хиноидную формулу. Фирмой бывш. Бр. Байеръ и К^о взяты были 2 патента на добываніе антраценовыхъ пигментовъ дѣйствиемъ формалдегида на синій ализаринъ, гидроазины антрахиноннаго ряда, при чемъ

въ первомъ случаѣ получаютъ протравные отъ сѣраго до чернаго, а во второмъ—кубовые зеленовато-синіе пигменты (Герм. пат. №№ 159724, 159942).

Красочными заводами бывш. Дюрандъ, Гюгененъ и К^о въ Базелѣ взяты въ Герм. привилегіи на 1) способъ приготовленія новыхъ красокъ съ оттѣнками отъ голубого до желтозеленаго, состоящій въ томъ, что галлоціаниновые пигменты обрабатываются въ особой нейтральной или кислой средѣ формалдегидомъ, и 2) переведеніе полученныхъ по I способу красокъ въ растворимые въ водѣ пигменты, окрашивающіе въ тоны отъ голубого до зеленаго, путемъ обработки ихъ водою, а въ случаѣ надобности въ присутствіи кислотъ, при температурахъ отъ 100 до 200° (Герм. п. 167805 и 171459).

Различные галлоціаниновые пигменты не всѣ реагируютъ съ одною и тою же легкостью и скоростью. Реакціи способствуетъ болѣе высокая концентрація находящихся въ растворахъ кислотъ, а равно и нагреваніе. При реакціи происходятъ различные продукты еще не установленнаго до сего времени строенія. Лучше всего новые продукты образуются при употребленіи эквивмолекулярныхъ количествъ. Краски должны найти примѣненіе въ ситцепечатаніи и крашеніи; онѣ дають на хромовыхъ протравахъ зеленовато-голубые, желтозеленые, прочные къ свѣту и вальку тоны. Продукты, полученные изъ несulfонированныхъ галлоціаниновъ отличаются какъ кислымъ, такъ и основнымъ характеромъ. Краски, добытыя по 2 сп., должны также найти примѣненіе въ печатаніи и крашеніи. Способы 1 и 2 можно соединить и при этомъ получаютъ смѣси обоихъ родовъ красокъ, которыя въ извѣстныхъ случаяхъ могутъ съ преимуществомъ найти примѣненіе.

По патенту № 171459: краски, полученные по одному изъ способовъ, изложенныхъ въ пат. № 167805, обрабатываются кислыми, нейтральными или основными возстановителями. Полученныя краски отличаются большей растворимостью и большей эгализирующей способностью, чѣмъ краски по пат. 167805; а также окрашиваютъ въ болѣе живые тоны. Окрашиваніе производится какъ въ кислой ваннѣ, такъ и по хромированному волокну.

Въ патентѣ № 172118 излагается способъ добыванія синихъ красокъ хинолиноваго ряда (Zeitsch. f. angew. Ch. 1907, 335), характеризующійся тѣмъ, что дѣйствуютъ щелочами въ присутствіи формалдегида или веществъ, дающихъ формалдегидъ, на галогенные алкилаты хиनाлдиновыхъ основаній (одни безъ примѣсей) или въ смѣси съ гало-

генными алкилатами хинолиновыхъ оснований. Взятые и дополнительные патенты №№ 175034 и 178688. Полученныя краски отличаются непостоянствомъ къ свѣту, а потому могутъ найти примѣненіе въ фотографіи въ качествѣ сенсibilизаторовъ.

§ 41. Полученіе нѣкоторыхъ фармацевтическихъ препаратовъ.

Зуда причисляются такіе препараты, которые нельзя отнести къ опредѣленному классу веществъ или составъ которыхъ не опредѣленъ; это—скорѣе всего—смѣси различныхъ веществъ.

Содержаніе пат. № 107233. Способъ полученія препаратовъ безъ запаха и вкуса изъ веществъ, добытыхъ дѣйствіемъ сѣрной к. на минеральныя масла и тому подобныя углеводороды, содержащіе сульфидно-связанную сѣру, путемъ нагрѣванія такихъ веществъ съ формальдегидомъ въ кислотномъ растворѣ (Гельмерсъ).

Примѣръ: 2 кил. 25%-наго воднаго раствора ихтиолсульфокислоты смѣшиваютъ съ $\frac{1}{4}$ кил. 40%-наго формальдегида и смѣсь нагрѣваютъ въ теченіе 10 часовъ на водяной банѣ. По охлажденіи жидкость сливается съ осадка на дно сосуда, повторно промывается водою и въ заключеніе высушивается вполнѣ при 100° (Jahresber. 1899, 544).

Содержаніе патента № 161939 (К. Лингнеръ въ Дрезденѣ):

При смѣшиваніи древеснаго дегтя съ 40%-нымъ формальдегидомъ и при дѣйствіи соляной к., сѣрнистой и т. д. выдѣляется смолистое темное тѣло, которое растворимо въ алкогольѣ, эфирѣ, горячемъ бензолѣ, а также въ ѣдкихъ щелочахъ. По отдѣленіи отъ жидкости, это тѣло повторно кипятится съ содовымъ растворомъ и въ заключеніе многократнымъ раствореніемъ въ ѣдкой щелочи и обратнымъ осажденіемъ разбавленными кислотами очищается до такой степени, что получается вещество окрашенное въ слабо желтый цвѣтъ. Полученное вещество сохраняетъ врачевныя дѣйствія дегтя, не имѣя непріятныхъ побочныхъ его дѣйствій. Древесный деготь идетъ въ переработку въ той формѣ, какъ онъ примѣняется вообще для медицинскихъ цѣлей (Zeitsch. f. angew. Ch. 1905, 1452).

§ 42. Примѣненіе формальдегида въ кожевенной техникѣ.

Самое важное примѣненіе въ кожевенной техникѣ, на основаніи отчета химической фабрики Зеельце въ Ганноверѣ,—формальдегидъ находятъ въ выработкѣ подонивенной кожи. Отъ этого сорта

товара требуется опредѣленная жесткость, прочность и твердость. Эти свойства могутъ быть сообщены подошвенной кожѣ простымъ способомъ, съ помощью формалдегида, такъ какъ послѣднему свойственно сообщать кожѣ сохраняющуюся въ теченіе долгаго времени твердость, въ отличіе отъ твердости вызываемой кислотами и связанной съ разбуханіемъ волокна.

Путь примѣненія формалдегида для сообщенія подошвенной кожѣ твердости слѣдующій:

Кожи, заличенныя и отквашенныя или въ киселяхъ или въ искусственной бучильной ваннѣ изъ сѣрной, уксусной или молочной кислоты, послѣ того какъ кислая жидкость съ нихъ совершенно стечётъ, подвѣшиваются въ отдѣльно приготовленную формалиновую ванну. Для первой установки этой ванны берутъ на каждые 1000 л. чистой воды—2 л. 40%-наго формалдегиднаго раствора. При повторномъ употребленіи ванны прибавляютъ только 1—1¹/₄ л. формалина. Въ этой ваннѣ кожи остаются по крайней мѣрѣ 24 часа; толстыя кожи оставляются на 48 ч. Послѣ того какъ набухшія волокна кожи закрѣпятся при помощи формалина въ этомъ положеніи, можно дубить кожи любымъ способомъ. При этомъ слѣдуетъ отмѣтить, что обработанныя такимъ образомъ кожи въ состояніи выдерживать болѣе вѣркія дубильныя ванны и слѣдовательно могутъ быть выдублены гораздо быстрѣе, чѣмъ обыкновенно. Особенно рѣзко бросается въ глаза преимущество предварительной обработки кожъ формалдегидомъ при дубленіи ихъ экстрактами: послѣ 3-хъ мѣсячнаго дубленія въ экстрактахъ, получается вполне продубленная кожа, неуступающая лучшимъ сортамъ подошвенныхъ кожъ, выдубленныхъ въ пересыпку, что при другихъ способахъ работы невозможно, такъ какъ обыкновенно въ крѣпкихъ экстрактахъ кожи легко утрачиваютъ сообщенное имъ при предъидущей обработкѣ набуханіе и никогда не бываютъ столь прочны, какъ при дубленіи въ пересыпку. При быстромъ дубленіи концентрированными экстрактами съ помощью механическаго перемѣшиванія (напр. во вращающихся барабанахъ) формалдегидъ также очень полезенъ, въ виду сообщаемой имъ кожѣ большой твердости. Ежели обработанная формалдегидомъ кожа поступаетъ затѣмъ на дубленіе корьемъ въ пересыпку, то обычная предварительная операція залочки слабыми растворами дубла уже не нужна; кожа прямо подвергается дѣйствію крѣпкаго свѣжаго дубла и послѣ 3-хъ засыпокъ, по 6 недѣль каждая, уже вполне готова, обладая желаемой

сытостью и прочностью, тогда какъ обыкновенно подонивенныя кожи дубятся 1 и даже 2 года. (Der. Gerber. 1897, 68; 1899, 205).

Какъ антисептикъ, формалдегидъ, благодаря своему интенсивному дѣйствию на вещество кожи, долженъ найти въ кожевенной промышленности ограниченное примѣненіе. Такъ при обработкѣ сильно загнившихъ кожъ, рекомендуется помѣщать послѣднія и то только на короткое время (15—20 мин.) въ 0,2 %-ный формалиновый растворъ. Еще важнѣе пользоваться формалдегидомъ для дезинфекціи кожъ, которыя можно подозрѣвать въ зараженіи патогенными бактеріями; тогда ихъ смазываютъ 2,5% растворомъ формалдегида. Послѣдній такой крѣпости обезвреживаетъ даже споры сибирской язвы, такъ какъ онѣ подъ его влияніемъ затвердѣваютъ и, спустя нѣкоторое время, умираютъ. Для сохраненія сырыхъ кожъ ихъ смазываютъ смѣсью формалина съ амиловымъ спиртомъ (сивушнымъ масломъ). Послѣ смазыванья этою смѣсью кожа сохраняется безъ малѣйшихъ слѣдовъ гніенія въ теченіе нѣсколькихъ мѣсяцевъ; слѣдующій затѣмъ процессъ потѣюя протекаетъ безъ всякаго участія гнилостныхъ бактерій, отсутствіе которыхъ подтверждается микроскопическимъ изслѣдованіемъ такой кожи; при этомъ наблюдается, напротивъ, наличность всякаго рода другихъ ферментовъ. Удаленіе волоса происходитъ крайне легко.

(Jahresber. ü. l. ch. Techn. 1899, 1145; 1897, 1111; 1902, 593).

§ 43. Примѣненіе формалдегида въ проклейкѣ бумаги, обоевъ и тканей.

О дѣйствиі формалдегида на желатину и клеевыя вещества, а также о примѣненіи такого дѣйствиія въ техникѣ мы уже упоминали въ § 35 (Герм. пат. № 88114, выданный химич. фабрикамъ на акціяхъ бывш. Шеринга, въ Берлинѣ). По дополнит. патентамъ тѣхъ же фабрикъ подобнымъ же способомъ могутъ быть превращены при помощи CH_2O въ нерастворимыя соединенія казеинъ, альбумозы и жидкіе продукты превращенія клея и желатины. Для полученія непромокаемой бумаги, послѣдняя пропитывается казеиновымъ растворомъ или намазывается имъ, затѣмъ подвергается дѣйствию газообразнаго формалдегида и высушивается (см. раньше § 35).

Для полученія непроницаемыхъ для воды брезентныхъ тканей (какъ льняныхъ, такъ и бумажныхъ) заслуживаетъ вниманія способъ пропитки генер. М. М. Поморцева, нашедшій примѣненіе на одной русской мануфактурѣ (способъ привилегированъ; право на эксплуатацію

его приобретено товариществомъ новой костромской льняной мануфактуры. №№ русск. привил.: 11547—11548; 10651).

Для пропитки готовятъ два порознь раствора, которые соединяютъ вмѣстѣ для получения эмульси, застывающей въ мастику:

I. При умеренномъ нагреваніи растворяютъ 10 вѣс. ч. желатины въ 75 в. ч. воды.

10 в. ч. основной уксусноалюмишевой соли въ порошокъ замѣшиваютъ съ водой (75 вѣс. част.) въ болтушку и нагреваютъ до жидкой консистенціи. Прибавляютъ къ ней 30 в. ч. уксусной эссенціи (80%). Потомъ смѣшиваютъ приготовленную болтушку съ упомянутымъ растворомъ желатины и нагреваютъ при помощи паровой рубашки (температура не выше 60—70°), пока вся смѣсь не будетъ представлять однородной жидкости; очень важно, чтобы не произошло свертыванія желатины въ видѣ комковъ отъ прибавленія уксусноглиноземной соли (прилитіе уксусной к. уменьшаетъ свойство свертыванія желатины).

Въ это время готовятъ второй растворъ:

II. Къ 125 в. ч. денатурированного спирта (90° Тр.) прибавляютъ 25 в. ч. уксусной эссенціи (80%), нагреваютъ до 70° и растворяютъ въ смѣси 10 в. ч. парафина, 10 в. ч. ланолина (можно обойтись безъ послѣдняго) и 10 в. ч. канифоли. Такъ какъ парафинъ неразстворимъ почти въ спиртѣ, то для сообщенія жидкости однородности и молочнаго вида, прибавляютъ 10 в. ч. французскаго скинидара, и растворъ время отъ времени помѣшиваютъ. Когда оба раствора охладятся до 60—63° Ц., приступаютъ къ ихъ смѣшиванію; для этого I-й растворъ при помѣшиваніи вводится во II-й, приливать надо мало-помалу и все время тщательно мѣшать деревянной лопаткой (весломъ). Для достиженія однородности массы, необходимо соблюдать температурныя условія и во время процесса соединенія растворовъ перемѣшивать. По охлажденіи, смѣсь представляетъ однородную густую массу; раздѣленія ея на два слоя не наблюдается; безъ замѣтныхъ на ощупь крушинокъ (зеренъ); при слабомъ нагреваніи такая масса распускается въ однородную жидкость въ видѣ эмульси (консистенціи жидкой сметаны). Если сваренная масса очень густа, то прибавимъ денатурированного спирта можно довести ее до желательной консистенціи. Ту же роль играетъ и растворъ амміака.

Пропитка брезентнаго полотна, палаточнаго полотна, производится на плюсовальной машинѣ. Эмульсія поддерживается въ жидкомъ

состоянии умѣреннымъ нагрѣваніемъ (для избѣжанія потери спирта отъ улетучиванія) при помощи мѣдныхъ или свинцовыхъ трубъ, проведенныхъ по дну корыта, въ которое помѣщаютъ массу. вмѣсто плюсовальной машины, пропитку можно производить на джиггерахъ. Излишекъ эмульсіи отжимается между отжимными валами и стекаетъ обратно въ корыто. Послѣ пропитки ткань поступаетъ въ замочку въ расплавленномъ видѣ. Замочка производится въ прямоугольныхъ длинныхъ ящикахъ. Для замачиванія употребляютъ 5%-ный формалиновый растворъ (такъ какъ формалинъ обычно содержитъ около 40% CH_2O , то для замачиванія употребляется растворъ съ 2% CH_2O). Замачиваніе—очень тщательная операція, продолжающаяся болѣе сутокъ. Цѣль замачиванія сводится къ тому, чтобы желатина соединилась съ CH_2O и вся уксусная кислота перешла въ водный растворъ. Последнее обстоятельство очень важно для непроницаемости ткани. Послѣ замачиванія, ткань отжимается отъ жидкости на плюсовальной машинѣ и поступаетъ въ сушилку. Высушиваніе не менѣе важная операція, чѣмъ замачиваніе. Духовая сушилка предпочитается паровой. Въ сушилкѣ полотно развѣшивается на вѣшалахъ. Температура высушиванія 90—100°. Послѣ высушиванія товаръ подвергается прессованію на голландрахъ фабрики Гебауэръ и К^о (Берлинъ). Голландреніе сопряжено съ нецѣпнатою стороною дѣла; именно: благодаря присутствію въ пропитывающей массѣ парафина, канифоли и ланолина, нѣкоторая часть ея сходитъ съ полотна на валы голландра и наростаетъ на нихъ въ видѣ слоя, который приходится время отъ времени счищать съ нихъ. Въ виду этого голландреніе практикуется холодными, а не теплыми валами, между тѣмъ какъ при послѣднемъ способѣ работы товаръ долженъ выходить гораздо лучше по вѣшному виду.

Послѣ цѣлаго ряда операцій ткань пріобрѣтаетъ непроницаемость относительно воды.

Вмѣсто дорогой основной уксусноалюминіевой соли въ видѣ порошка (цѣнный препаратъ, выписываемый изъ-заграницы), въ послѣднее время на фабрикѣ стали употреблять гидратъ окиси алюминія или въ видѣ порошка, или въ видѣ тѣста, какъ онъ доставляется на ситценабивныхъ фабрикахъ. Гидратъ окиси алюминія, при тщательной разваркѣ въ растворѣ желатины и уксусной кислоты переходитъ въ основную уксусноглиноземную соль. Приготовленной такъ эмульсіей можно пропитывать не только льняныя и хлопчатобумажныя ткани, но и сукна, и валяные сапоги для сообщенія имъ непроницаемости. При варкѣ въ

массу можно вводить краску, напр. бензоазуринъ и др. (изъ прямокрасящихъ хлопчатобумажныхъ). Изъ пропитаннаго такъ и отдѣланнаго брезентнаго полотна можно кроить и шить обувь. Только для головокъ (гдѣ подъемъ ступни), какъ такой части сапога, которая при шитьѣ сапога требуетъ вытяжки, а въ особенности при носкѣ должна отличаться эластичностью,—употребляется не льняное брезентное полотно, а толстая бумажная ткань, приготовляемая изъ крученой нитки, (спеціальное названіе ткани „кирза“); изъ нея, послѣ пропитки эмульсіей, выкраиваются и вытягиваются *крючки*, которые и служатъ въ брезентномъ сапогѣ головкою (способъ приготовленія крючковъ привилегированъ М. М. Поморцевымъ). Когда сапогъ сшить, онъ еще разъ смазывается подогрѣтою эмульсіей, которая втирается въ него щеткою. Для чернаго сапога въ эмульсію вводятъ сажу. Подонивы для такихъ сапогъ приготовляются изъ обыкновенной подонивенной кожи.

Теперь слѣдуетъ сказать нѣсколько словъ о сущности этой пропитки. Авторъ ея не даетъ научнаго объясненія своего способа, а также не выясняетъ и роли каждаго отдѣльнаго ингредіента, вводимого при варкѣ въ составъ пропитки.

По моему мнѣнію, пропитка М. М. Поморцева есть удачное соединеніе трехъ родовъ пропитыванія тканей въ одно цѣлое: каждое изъ нихъ по отдѣльности имѣетъ свои недостатки и не удовлетворяетъ требованіямъ наивозможной непроницаемости ткани относительно воды; соединеніе же ихъ вмѣстѣ, именно такъ, какъ это предложилъ Поморцевъ, разрѣшаетъ вопросъ пропитыванія съ благопріятной стороны; три рода пропитокъ, соединенныхъ вмѣстѣ, суть слѣдующіе: 1) пропитка основными уксусноглиноземными солями; 2) парафинированіе тканей (обычно въ техникѣ, вмѣсто парафина, употребляется растворъ озокирита въ минеральныхъ маслахъ; но тогда получается грязный товаръ; въ лѣтнюю жару слой озокирита плавится, а въ зимніе холода—ломается) и 3) желатинированіе съ слѣдующей обработкой формалиномъ. О роли отдѣльныхъ ингредіентовъ: безъ уксусной кислоты, растворъ желатины въ присутствіи глиноземныхъ солей свертывается и даетъ сгустокъ; уксусная кислота препятствуетъ этому; скипидаръ вводится для растворенія парафина, такъ какъ послѣдній почти нерастворимъ въ спиртѣ; канифоль—для приданія парафину клейкости; канифоль съ гидратомъ алюминія можетъ образовать канифольное мыло, которое употребляется въ техникѣ для проклейки бумаги; вмѣстѣ съ канифолью скипидаръ сообщаетъ парафину при

пропиткѣ свойства озокирита (гибкость и мягкость); надо сказать, что скипидаръ съ веществами желатины вступаетъ въ какое то соединеніе: желатина въ растворѣ способна поглощать при перемѣшиваніи значительныя количества скипидара; продолжительное вымачиваніе водою удаляетъ уксусную кислоту, разлагаетъ основную уксусноглиоземную соль на соли съ большей основностью, облекающія волокна, и уксусную кислоту, переходящую въ растворъ; наконецъ удаленіе уксусной к. способствуетъ свертыванію желатины въ сгустокъ на самомъ волокнѣ; сгустокъ облекаетъ избытокъ основныхъ уксусноглиоземныхъ солей и механически прикрѣпляетъ его къ волокну и отчасти залѣпляетъ просвѣтъ между отдѣльными нитями и волокнами; облекающая волокно и основныя соли съ парафиномъ и канифолью желатина образуетъ непроницаемую для послѣднихъ пленку, способствующую въ растворахъ вылучшей диссоціаціи солей; формалинь дѣлаетъ желатиновый слой нерастворимымъ послѣ тщательнаго высушиванія; голландреніе подъ давленіемъ способствуетъ расплющиванію непроницаемаго слоя, плавить парафинъ и канифоль, которые равномерно распределяются на волокнахъ ткани, отчего товаръ пріобрѣтаетъ видъ кожи. Брезенты, спитые изъ пропитаннаго такъ полотна, удовлетворяютъ требованіямъ высшей непроницаемости относительно воды: оставленные въ натянутомъ видѣ со слоемъ воды въ 2 вершка, брезенты совершенно не пропускали воды въ продолженіе 3 недѣль; не набухали съ поверхности, соприкасающейся со слоемъ воды; находящійся слой парафина уничтожаетъ способность волокна смачиваться и набухать; получается впечатлѣніе, что ткань смазана тонкимъ слоемъ жира, въ родѣ гуеинаго, и вода уже не смачиваетъ ткани, а какъ бы съ нея скатывается. Удачное разрѣшеніе вопроса о выкрасиѣ болѣе легкихъ тканей, чѣмъ брезентовое полотно, напр. палаточнаго полотна, — въ носшіе цвѣта сдѣлаетъ пропитку Поморцева еще болѣе цѣннымъ завоеваніемъ техники въ првготовленіи непроницаемыхъ для воды цвѣтныхъ тканей, которыя могутъ найти примѣненіе для накидокъ и плащей. Я подробно остановился на этой пропиткѣ, потому что, будучи знакомъ съ пропитываніемъ тканей другими способами, я отдаю способу Поморцева предпочтеніе предъ всѣми другими.

§ 44. Примѣненіе формалдегида въ фотографіи.

Вмѣсто квасцовъ, употребляемыхъ раньше и понынѣ для отвердѣнія желатиновыхъ пластинокъ — способъ, имѣющій то неудобство,

что желатинный слой, обработанный этимъ растворомъ предварительно, препятствуетъ въ большей или меньшей степени проникновенію химическихъ веществъ при проявленіи,—въ настоящее время съ тою же цѣлью часто пользуются формалдегидомъ, который способствуетъ отвердѣнію желатины, при чемъ не страдаетъ прозрачность ихъ относительно свѣта. Такой же обработкѣ можно подвергать пластинки и послѣ проявленія и фиксированія изображенія на стеклѣ.

Для приготовленія такихъ, даже въ теплой водѣ трудно или со-всѣмъ нерастворимыхъ желатиновыхъ пленокъ, по патенту химической фабрики бывш. Шерингъ (Герм. пат. № 91505), поступаютъ слѣдующимъ образомъ: пленки, смотря по ихъ толщинѣ, погружаютъ въ 3—5 процентные формалдегидные растворы и оставляютъ въ нихъ въ продолженіе $\frac{1}{4}$ —1 часа. Послѣ высушиванія, пленка пріобрѣтаетъ нерастворимость и плотность,—качества, необходимыя въ послѣдующей обработкѣ пленки водными растворами при проявленіи, закрѣпленіи и промывкѣ. При чемъ слабо щелочные растворы способствуютъ отвердѣнію желатины, напротивъ кислые—понижаютъ таковое. Въмѣсто формалдегида, можно употреблять также такія вещества, которыя производятъ при взаимодействіи формалдегидъ, напр. метиловый спиртъ и перекись водорода и т. д.

Такую отвердѣвшую желатину многія фабрики ввели въ продажу подъ названіемъ *желатина*; отвердѣвшія пленки называютъ *танналин*-ками пленками; самый формалинъ называютъ танналиномъ (Eder., *Handb. d. Photogr.* III). Для отвердѣнія сухихъ пленокъ, содержащихъ свѣточувствительныя соли, пользуются формалдегидомъ. Съ этою цѣлью пленки обрабатываютъ слабымъ формалдегиднымъ растворомъ и высушиваютъ, не промывая ихъ водою; эти пленки постоянны въ теплыхъ растворахъ и не измѣняются даже при болѣе высокихъ температурахъ, что имѣетъ значеніе для работы съ ними въ тропическихъ странахъ.

По дальнѣйшему патенту (Герм. пат. № 51407) формалдегидъ можетъ служить для повышенія свѣточувствительности фотографическихъ пластинокъ. Если на короткое время пластинки или пленки погрузить въ формалдегидный растворъ и потомъ промыть ихъ, то онѣ пріобрѣтаютъ свѣточувствительность; при чемъ не происходитъ затвердѣнія желатины.

Вмѣсто того, чтобы подвергать дѣйствию формалдегида готовые пластинки, для полученія равномернаго и надежнаго результата, по другому патенту (Герм. пат. № 95270), можно еще жидкій желатиновый растворъ

обработать газообразнымъ или раствореннымъ формалдегидомъ, и изъ подготовленной такъ желатины приготовить свѣточувствительную желатиновую эмульсію для поливки пластинокъ. Напр. прибавляютъ къ 30 гр. желатины, растворенной въ 200 куб. с. воды, 0,5 куб. с. формалина (40%), потомъ немного глицерина, разливаютъ и высушиваютъ. При этомъ обнаруживается замѣчательное обстоятельство: если теплые желатиновые растворы обработать небольшимъ количествомъ формалдегида, то желатина послѣ сушки теряетъ вполнѣ свою растворимость въ теплой водѣ.

Безъ высушиванія же желатиновый растворъ, содержащій формалдегидъ, сохраняетъ свою растворимость. Прибавляя больше или меньше формалдегида, удалось приготовить формалдегидъ-желатину, растворимую въ горячей водѣ послѣ высушиванія въ большей или меньшей степени. Само собою разумѣется, къ такой желатинѣ можно прибавлять и другія вещества съ фотографическими цѣлями.

Прибавляя формалдегидъ щелочнымъ проявителямъ можно одновременно съ проявленіемъ и продубить желатиновый слой негатива. Но Эдеръ совѣтуетъ прибѣгать къ такому способу дубленія съ осторожностью, такъ какъ, вслѣдствіе окисленія проявителя, можетъ произойти окрашиваніе желатины; поэтому формалдегидъ не рекомендуется употреблять въ проявителяхъ, относящихся къ ряду феноловъ, за исключеніемъ параамидофенола и метола.

По наблюденіямъ Гельгейма и Мерклина (Phot. Vdsch. 96, 285; Phot. Arch. 96, 353), формалдегидъ даже ускоряетъ проявленіе.

Для сниманія желатиновыхъ слоевъ со стеколь, что имѣетъ значеніе въ случаѣ разбггя негатива или при полученіи обратнаго изображенія, по Ф. Джеллоу рекомендуется слѣдующій приѣмъ: негативъ опускается на 5 мин. въ растворъ 1 ч. формалина и 2 ч. 10% раствора ѣдкаго натра въ 20 ч. воды и потомъ на такой же срокъ въ растворъ 1 ч. соляной к. въ 10 ч. воды. Желатиновый слой слегка отдѣляется отъ стекла и можетъ быть перенесенъ на другую пластинку въ томъ же положеніи или перевернутый обратной стороной.

§ 45. Полученіе гипсовыхъ отливовъ, равномерно окрашенныхъ возетановленными окислами металловъ или металлами.

Замѣшиваютъ въ тѣсто жженый гипсъ (алебастръ) съ водою, содержащею формалдегидъ и нѣкоторое количество щелочи, и для за-

твердѣванія прибавляютъ необходимое количество воды, въ которой предварительно растворяютъ возстановляемую металлическую соль; тогда получается равномерно окрашенная гипсовая масса. Процесс оканчивается въ самое короткое время; на твердѣніе гипсового тѣста реакція окисленія формалина не вліяетъ.

Напр. для полученія сѣроокрашенной гипсовой массы поступаютъ слѣдующимъ образомъ: замѣшиваютъ въ тѣсто 50 гр. гипса съ 200 гр. воды, къ которымъ прибавлено предварительно нѣсколько капель формалдегида и ѣдкаго натра въ растворахъ, и къ тѣсту приливаютъ 10 капель $\frac{1}{10}$ нор. Ag NO_3 , которыя предварительно смѣшиваютъ съ необходимымъ для отвердѣнія гипса количествомъ воды. Масса тотчасъ, послѣ перемѣшиванія, окрашивается въ перловосѣрый тонъ. Для полученія красныхъ или подобныхъ мѣди тоновъ, а также черныхъ или бронзовыхъ, пользуются золотыми, мѣдными, серебряными, висмутовыми или свинцовыми солями по отдѣльности или вмѣстѣ.

Этотъ способъ окрашиванія гипса отличается отъ обычныхъ извѣстныхъ до сего времени способовъ тѣмъ, что окраска массы металлами или ихъ окислами производится въ моментъ ихъ выдѣленія, чѣмъ достигается необыкновенно тонкое распредѣленіе ихъ. Преимущество этого способа заключается въ томъ, что окраску можно вызвать при употребленіи незначительныхъ количествъ солей, и, кромѣ того, этотъ способъ окрашиванія не вліяетъ на тонніе контуры отливокъ, и масса ися вполне окрашивается въ одинъ цвѣтъ и тонъ. Способъ патентованъ былъ въ Германіи (Герм. пат. Фанино № 113456).

§ 46. Примѣненіе формалдегида для переработки остатковъ, содержащихъ благородные металлы.

Для переработки остатковъ, содержащихъ благородные металлы, формалдегидъ въ особенности пригоденъ (Pharm. C. B. 40, 1899, 53; герм. пат. № 102003; америк. пат. № 630951). Способъ крайне удобенъ; выдѣленіе происходитъ послѣ смѣшиванія названныхъ остатковъ съ растворами ѣдкаго натра и формалдегида. Реакція оканчивается въ случаѣ азотосеребряной соли и хлористаго серебра въ нѣсколько минутъ; при бромистомъ серебрѣ протекаетъ она медленнѣе, а при іодистомъ—необходимо нагрѣваніе смѣшанныхъ растворовъ.

Для извлеченія и раздѣленія золота и серебра (Ch. Ztg. Jhrg. 24, № 40, 509) изъ отбросовъ (остатковъ), получающихся въ ювелирномъ дѣлѣ (мелкіе опилки въ смѣси съ пескомъ и пемзой), послѣдніе обра-

ботываются лучше всего царской водкой; при чемъ золото, а въ случаѣ содержанія мѣди, и послѣдняя переходятъ въ растворъ, между тѣмъ какъ хлористое серебро остается въ остаткахъ. Фильтратъ, содержащій золото, обрабатывается ѣдкимъ натромъ, выпавшія окиси отфильтровываются и въ филтратѣ золото количественно осаждается формалдегидомъ. Содержащіе хлористое серебро остатки обрабатываютъ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго натра и прибавляютъ небольшое количество формалдегида, вслѣдствіе чего хлористое серебро переводится въ порошкообразное серебро. Потомъ остатки съ такииъ серебромъ промываютъ водою до исчезновенія реакціи на хлоръ и извлекаютъ серебро изъ остатковъ раствореніемъ разбавленной въ азотной кислотѣ. Серебряный растворъ можно упаривать до суха и переработать въ азотно-серебряную соль или же, по прибавленіи ѣдкаго натра и формалдегида, снова перевести въ металлическое серебро.

1 кил. хлористаго серебра для возстановленія требуетъ 300 гр. 40⁰/о-наго формалдегиднаго раствора и 300 гр. крѣпкаго натроваго щелока.

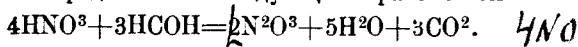
§ 47. Примѣненіе формалдегида для добыванія дымящейся азотной кислоты.

Если дѣйствовать формалдегидомъ на концентрированную азотную кислоту, то уже при обыкновенной температурѣ черезъ нѣсколько минутъ появляется желтое окрашиваніе и вскорѣ наступаетъ бурная реакція, сопровождающаяся кипѣніемъ съ выдѣленіемъ большого количества двуокиси азота и отчасти даже азота.

Эта реакція пригодна не только для добыванія двуокиси азота, но при соблюденіи нѣкоторыхъ условій также для полученія дымящейся азотной кислоты (Вег. 32, 1892).

Извѣстный способъ полученія дымящейся азотной кислоты состоитъ въ томъ, что при добываніи упомянутой кислоты стараются уменьшить слишкомъ высокую температуру, прибавляя уголь, сѣру или крахмалъ къ кислотѣ и перегоняя ее съ ними, такъ какъ эти вещества уже при сравнительно низкой температурѣ дѣйствуютъ на азотную кислоту возстановительно. Скорѣе и уже на холоду протекаетъ упомянутая реакція при употребленіи полимернаго формалдегида; именно, если смѣшать азотную кислоту съ параформалдегидомъ, то уже на холоду образуются пары двуокиси азота. Если смѣсь слабо нагрѣвать на песчаной банѣ, то тотчасъ происходитъ выдѣленіе азотноваго

ангидрида, который, насыщая азотную, образуетъ препаратъ, богатый со-
держаніемъ двуокиси азота. Благодаря этой реакціи, можно пригото-
вить дымящуюся азотную кислоту безъ всякой перегонки. Самая ре-
акція можетъ быть представлена слѣдующимъ равенствомъ:



Побочно образуется, какъ уже упомянуто было, немного азота.

§ 48. Примѣненіе формалдегида для бѣленія и отяже- ленія шелка, для обработки шерсти и др.

Способъ бѣленія шелка при помощи щелочныхъ перекисей ме-
талловъ или перекиси водорода отличается тѣмъ, что для полученія
значительнаго отдѣлочнаго эффекта къ упомянутымъ бѣлящимъ ваннамъ
прибавляютъ алкоголь, алдегидъ или кетонъ; способъ былъ въ Герма-
ніи патентованъ фирмою В. Шпидлеръ въ Берлинѣ.

Для разъясненія способа служить слѣдующій примѣръ: въ за-
крытомъ сосудѣ, снабженномъ обратнымъ холодильникомъ, нагрѣвають
5 кил. шелка сырца съ 10 кил. 3%-ой перекиси водорода, къ которой
прибавлено необходимое количество амміака для усредненія содержа-
щейся въ перекиси водорода кислоты, и 10 кил. ацетона, или спирта,
или формалдегида. Нагрѣваніе продолжаютъ около часа до кипѣнія.

Послѣ этого времени шелкъ пріобрѣтаетъ совершенно бѣлый
цвѣтъ; при чемъ во время обработки онъ не теряетъ въ вѣсѣ.

Примѣненіе формалдегида для отяжеленія шелка было въ Гер-
маніи привилегировано химической фабрикой на акціяхъ близъ Шэ-
рингъ (герм. пат. 106958). Способъ предложенный этою фабрикою,
даетъ возможность безъ употребленія обычныхъ по прежнимъ спосо-
бамъ металлическихъ протравъ производить отяжеленіе шелка до 30
—50%, при чемъ шелку сообщается необыкновенный блескъ, а также
грифъ; волокно становится значительно прочнѣе и потому легче сматы-
вается на шпули.

Способъ требуетъ или примѣненія одного альбумина, или жела-
тины и альбумина вмѣстѣ.

1. *Примѣненіе альбумина.* а) Къ раствору 300 гр. яичнаго аль-
бумина въ 5—8 литрахъ воды прибавляютъ растворъ формалдегида,
приготовленный раствореніемъ 100 гр. 40%-наго формалина въ 8 л.
воды. Вываренный и отжатый шелкъ пропускается въ этой ваннѣ 8—
10 разъ. Потомъ отжимается, оставляется въ продолженіи часа лежать, и
снова еще разъ пропускается чрезъ эту ванну, поелѣ чего окончатель-

но отжимается и высушивается. Затѣмъ слѣдуетъ оживка шелка, какъ это обычно принято дѣлать, послѣ этого онъ высушивается. Такимъ путемъ получаютъ привѣсъ до 30%.

б) При употребленіи 400 гр. яичнаго альбумина и 150 гр. формалдегида при одинаковомъ разбавленіи водою, какъ въ предыдущемъ примѣрѣ, достигаютъ увеличенія вѣса шелка до 40 проц.

с) Растворяютъ 500 гр. альбумина въ 5—8 л. воды и прибавляютъ 200 гр. формалина, разбавленнаго предварительно 4—5 л. воды; въ такой ваннѣ обрабатываютъ шелкъ-сырецъ, тогда получается до 50% привѣса къ шелку, если послѣдній послѣ третьяго и четвертаго прохода оставить въ ваннѣ лежать на часъ.

2. Примѣненіе желатины и альбумина. 1 кил. желатины кипятятъ съ 10—13 л. воды въ продолженіи 2 дней, добавляя воды по мѣрѣ выкипанія ея; послѣ этого, по охлажденіи, прибавляютъ 1 к. 10% альбуминнаго раствора, потомъ 200 граммовъ разбавленнаго формалдегиднаго раствора (какъ въ 1, с) и дальше поступаютъ, какъ въ 1-мъ случаѣ. Привѣсъ шелка составляетъ около 50%.

Можно шелкъ, пропитанный альбуминными веществами и высушенный подвергнуть дѣйствию формалдегида или въ видѣ паровъ, или въ видѣ раствора.

По сообщеніи волокну формалдегидъ-альбуминнаго (и желатиноваго) привѣса, безъ дальнѣйшаго отяжеленія высушеннаго волокна, не прибѣгая къ оживкѣ, можно шелкъ обрабатывать употребительными веществами, напр. хлорнымъ оловомъ и фосфорнатріевою солью или другими протравами, какія въ ходу въ красильныхъ заведеніяхъ.

Оказывается, формалдегидъ производитъ нѣкоторое дѣйствіе и на шерсть содержащую кератинъ и клееподобныя тѣла. Такъ напр. шерсть вымоченная въ растворѣ формалдегида или подвергнутая вліянію его паровъ, приобретаетъ извѣстную прочность. Строеніе волокна при этомъ измѣняется лишь въ незначительной степени; но замѣчательна повышенная стойкость такъ обработанной формалдегидомъ шерсти по отношенію къ продолжительному кипяченію и занариванію, а также и къ воздѣйствію щелочныхъ реактивовъ. Такую шерсть уже возможно окрашивать сѣрнистыми красками, требующими щелочной ванны. Въ практикѣ заслуживаетъ вниманіе еще тотъ фактъ, что сырую овечью шерсть, подвергавшуюся въ теченіе нѣсколькихъ часовъ дѣйствію паровъ формалдегида или обработанную 4% растворомъ его можно обезжиривать при болѣе высокой температурѣ и употреблять для этой цѣли болѣе крѣпкіи щелочныя ванны.

О примѣненіи формалдегида въ видѣ формалдегидъ-сульфоксиловыхъ солей для цѣлей вытравокъ и узорчатой расцвѣтки въ ситце-набивномъ дѣлѣ было упомянуто выше, см. § 10.

При помощи растворовъ ронгалита (или формалдегидъ-сульфокислогокислаго натрія) можно обезцвѣчивать неудачно окрашенные ткани для вторичной ихъ окраски (Мюллеръ, *Zeitsch. f. Farb. und Text. Ind.* 1905, 16), а также удалять окраску нюдди при производствѣ искусственной шерсти свѣтлыхъ оттѣнковъ. Для этого растворяютъ 5—10% ронгалита по вѣсу ткани въ теплой водѣ, подкисляютъ около 2,5—5% уксусной кислоты, вводятъ обрабатываемый товаръ и нагрѣваютъ до кипѣнія; прибавляютъ по прошествіи $\frac{1}{4}$ часа еще столько же уксусной кислоты, продолжаютъ нагрѣвать около 10 минутъ и тщательно промываютъ.

§ 49. 1. Консервированіе питательныхъ продуктовъ формалдегидомъ.

Первые опыты въ этомъ направленіи были поставлены Людвигомъ (*Zeitsh. f. Nahrgmit. und Hyg.* 8, 194). Однако примѣненія для названной цѣли формалдегида онъ не рекомендуетъ, такъ какъ онъ усматриваетъ вредное дѣйствіе формалдегида на человѣческой организмъ, что въ послѣднее время было подтверждено опытами Брунса (*Ann. di Farm.* 1899, 324).

Вейгле и Меркель сдѣлали наблюденіе, что формалдегидъ въ количествѣ 1: 500 сообщаетъ молоку стойкость при 25° на 100 часовъ, а въ количествѣ 1: 1000—на 50 ч. Мясо помѣщенное въ мѣнки, которые были пропитаны формалдегиднымъ растворомъ (1: 5000, соотв. 1: 500), въ лѣтнее время сохраняется отъ 3 до 6 дней. Самуэль Ридель (*The ap.* 20, 157) также упоминаетъ, что 1 ч. формалдегида можетъ консервировать 100000 ч. молока въ продолженіи недѣли; по мнѣнію этого наблюдателя, формалдегидъ при такомъ разбавленіи вполнѣ неядовитъ.

А также въ статьѣ Бевана (*The ap.* 20, 152) сообщается, что 4 капли формалина могутъ консервировать 100 куб. с. молока на 6 недѣль, на что при опытахъ слѣдовало бы обратить вниманіе. Козловскій (*The av.* 20, 152) утверждаетъ, что свѣжее мясо онъ не могъ консервировать формалдегидными парами, но вареное мясо, яйца, рыбу, картофель сохраняются въ очень разбавленныхъ растворахъ (0,01 гр. на 1 л.) въ продолженіе 6 дней безъ измѣненія. Прибавленіе 0,5 миллигр. формалдегида на 1 л. пива и вина предохраняетъ ихъ отъ дальнѣй-

шаго разложенія, однако большія количества CH_2O вызывают осажденіе пигмента и освѣтленіе продукта. Для вареныхъ фруктовъ рекомендуется 0,1 гр. CH_2O на 1 килогр. (Lœbisch, *Neuere Arzneim.*, стр. 9).

2. Консервированіе растений и растительныхъ частей формалдегидомъ.

Левъ сдѣлалъ наблюденіе, что формалдегидъ дѣйствуетъ на растенія консервирующимъ образомъ. (*Mitth. d. Morphol. u. Phys. Ges. in München*, 1888). Конъ сдѣлалъ попытку использовать эти свойства: онъ сталъ примѣнять формалдегидъ, вмѣсто спирта, для храненія растительныхъ препаратовъ въ немъ въ ботаническихъ коллекціяхъ и музеяхъ. Результаты получались удовлетворительные. Вортманъ сдѣлалъ опытъ продержать въ теченіи $1\frac{1}{4}$ года цвѣтки, листья, стебли красной *Prinula sinensis* въ формалдегидномъ растворѣ, и получилъ превосходные результаты; а именно: предметы оказались хорошо сохранившимися; вынутые изъ раствора, они не показывали измѣненія, плѣсневого образованія не было замѣтно, препараты были свѣжіе. Лишь зеленая окраска листьевъ, а равнымъ образомъ красная—цвѣтка не сохранилась.

3. Консервированіе анатомическихъ препаратовъ.

Для сохраненія трупныхъ частей, которыя должны служить для препарированія нервовъ и сосудовъ, по Жоресу (*Pharm. C.* 96, 636) и сообщенію нѣмецкой еженедѣл. медицинской газеты (*D. med. W.* 1900, *Vlg.* 71) рекомендуется слѣдующая смѣсь: 2—10 ч., соотв. 1—5 ч. формалина, 2 ч. сѣрнокислаго натра, 1 ч. хлористаго натрія и 100 ч. воды.

По Кейзерлингу (*D. med. W.* 96, 21 и 143) еще лучшіе результаты обезпечиваетъ слѣдующій растворъ:

25 ч. формалина, 1 ч. азотнокалиевой соли, 3 ч. уксуснокалиевой к., 100 ч. воды.

Для консервированія паразитныхъ червей (*Taenia*, *Distoma*, *Ascaris*), Барбаджилло (*Pharm. C.* 99, 709) употребляетъ 1%-ный формалдегидный растворъ съ прибавленіемъ 0,75 ч. хлористаго натрія. Сохраняемые такимъ образомъ паразиты не измѣняютъ цвѣта и хорошо сохраняются.

Мочевыя выдѣленія Гумбрехтъ (*Pharm. Ch.* 96, 680) консервируетъ 2—10 проц. формалдегидными растворами. Для крови онъ сначала примѣняетъ хлорную ртуть (1:20), а потомъ формалдегидъ.

Для консервированія, соотвѣт. фиксированія кровяныхъ пятенъ

Джюстьянино Тодечини (Bull. chim. 37, 642) усиленно рекомендует формалдегидъ. Пятна даже послѣ 2 мѣсяцевъ даютъ прекрасные геминные кристаллы.

Вообще консервирующія свойства формалдегида по Блюму (Pharm. С. 96, 534) можно обнять слѣдующимъ образомъ: формалдегидъ способствуетъ отвердѣнію животныхъ объектовъ, при чемъ они не претерпѣваютъ измѣненія въ своей микроскопической структурѣ и окраскѣ. Сохраняемые въ немъ животныя большею частью не измѣняютъ своей формы и цвѣта; что касается до глаза, онъ становится въ сущности прозрачнѣе, чѣмъ при сохраненіи въ спиртѣ. Части, содержащія муцинъ, не свертываются и сохраняютъ свою прозрачность. Кровяной пигментъ, по прибавленіи высокопроцентнаго алкоголя, снова приобрѣтаетъ свой видъ. Растительныя ткани, за исключеніемъ фруктовъ, болѣе или менѣе хорошо консервируются.

Болѣе подробный отчетъ о дѣйствиіи формалдегида, какъ консервирующаго и способствующаго отвердѣнію средства, можно найти въ книгѣ О. Гесса:

O. Hess. Der Formaldehyd. Seine Darstell., Eigenschaften und seine Verwendung, als Conservirungs,—therapeutisches und Desinfectionsmittel (1901); къ этой книгѣ я и отсылаю желающаго подробнѣе познакомиться со многими деталями вопроса по консервированію.

4. Примѣненіе формалдегида въ гистологіи.

Гаузеръ (Hauser) употребляетъ формалдегидъ для консервированія бактеріальныхъ культуръ, подвергая ихъ дѣйствию формалдегидныхъ паровъ. При этомъ онъ наблюдалъ прежде всего остановку размноженія (Nestung), потомъ смерть культуры, сопровождающуюся очень важнымъ обстоятельствомъ, что хотя смерть бактерій и происходитъ, однако впечатлѣніе, которое производила культура на глазъ при жизни, вполне остается; не менѣе важно обстоятельство еще такого рода, что желатина, которая обыкновенно разжижается вслѣдствіе роста бактерій, подъ вліяніемъ паровъ формалдегида снова вполне отвердѣваетъ.

Для консервированія микроскопическихъ препаратовъ, Гаузеръ прежде всего пластинку (стеклышко) съ культурой охлаждаетъ до отвердѣнія, затѣмъ консервируемыя части вырѣзываетъ ножомъ, снимаетъ ихъ со стекла, переноситъ на объективное стеклышко, обрабатываетъ расплавленной желатиной и покрываетъ покровнымъ стекломъ. Послѣ

этого онъ помѣщаетъ препаратъ на 24 часа въ формалиновую камеру, гдѣ желатина затвердѣваетъ и превращается въ нерастворимую.

Въ заключеніе препаратъ покрывается лакомъ.

5. Формалдегидъ какъ дезодораторъ (уничтожающее дурной запахъ средство).

Формалдегидъ является превосходнымъ средствомъ для устраненія дурного запаха разлагающихся органическихъ веществъ, такъ какъ извѣстно, что съ сѣроводородомъ онъ соединяется въ тритіоформалдегидъ, а съ амиакомъ въ гексаметилентетраминъ. Поэтому формалдегидъ слѣдуетъ рекомендовать для уничтоженія дурного запаха отхожихъ мѣстъ. Для этой цѣли можно пользоваться имѣющимися въ продажѣ гипсовыми пластинками, пропитанными формалиномъ. Пластинки приготовляются слѣдующимъ образомъ: гипсовое тѣсто помѣщаютъ въ бумажную коробочку и на отвердѣвшую пластинку наливаютъ столько формалина, сколько она можетъ его поглотить. Химическая фабрика Нёрдлингера въ Флёрсгеймѣ (около Франкфурта на Майнѣ) выработала такой способъ приготовленія такихъ гипсовыхъ массъ: 5 час. гипса замѣшиваются въ тѣсто съ 2 ч. воднаго формалиноваго раствора и отвердѣваютъ. Масса уже при обыкновенной температурѣ выдѣляетъ формалдегидъ, и употребленіе такихъ пластинокъ рекомендуется тогда когда медленное выдѣленіе формалдегида слѣдуетъ предпочесть быстрому испаренію.

Формалдегидными растворами и формалиновымъ гипсомъ можно пользоваться также для дезодорации и дезинфекціи трубъ и клозетовъ. Если хотятъ быстро очистить какое нибудь пространство отъ дурного запаха, то рекомендуется производить дезинфекцію его при помощи формалдегидныхъ лампъ, къ описанію которыхъ мы перейдемъ въ слѣдующемъ параграфѣ, или при помощи порошка „аутана“, изобрѣтеннаго Эйхенгрюномъ (см. § 50).

Для устраненія запаха трупныхъ частей, которыя хотятъ изслѣдовать химически на содержаніе органическихъ ядовъ,—формалдегидъ нельзя употреблять, такъ какъ изъ формалдегида и амиака, а равно и другихъ оснований образуются тѣла, которыя могутъ вступать въ реакціи съ алкалоидами. Но если не требуется производить изслѣдованія на алкалоиды, а дѣло идетъ лишь о нахожденіи минеральныхъ ядовъ, то изслѣдуемая части могутъ формалдегиднымъ растворомъ быстро освободиться отъ присущаго имъ запаха.

§ 50. Употребленіе формалдегида въ медицинѣ.

(Литература: O.Hess. Formaldehyd. Vaino—Seitter. Der. Formaldehyd).

1) въ качествѣ дезинфекціоннаго средства.

Антисептическіи свойства формалдегида стали быстро извѣстны. Левъ ¹⁾ и Фишеръ, затѣмъ Бухнеръ, Трилла,¹⁾ Аронсонъ своими опытами подтвердили сильно ядовитыя его дѣйствія на бактеріи, доказавъ, что тифозныя бациллы убиваются формалдегиднымъ растворомъ (1:20000).

Эти наблюденія послужили исходнымъ пунктомъ для примѣненія формалдегида въ практикѣ какъ дѣйствительнаго дезинфекціоннаго средства. Съ 1892 г. формалдегидъ допущенъ въ Германіи какъ дезинфекціонное вещество.

Въ вышеупомянутой книгѣ Гесса въ концѣ приложенъ литературный списокъ работъ, которыя трактуютъ формалдегидъ, какъ консервирующее и дезинфекціонное средство; число ихъ съ 1892 по 1901 годъ простиралось до 428 на четырехъ западно-европейскихъ языкахъ: французскомъ, нѣмецкомъ, англійскомъ и итальянскомъ. Изъ этого числа работъ явствуетъ, какой интересъ возбудилъ формалдегидъ какъ антисептикъ.

Первые практическіе опыты надъ формалдегидомъ, какъ антисептикомъ, были произведены Аронсономъ. За нимъ слѣдовали работы Блюма, который въ циркулярѣ гѣхсткихъ красочныхъ фабрикъ касается дезинфекціи больницъ и помѣщеній, гдѣ находились больные, и упоминаетъ, что при опрыскиваніи предметовъ 2-хъ процент. формалиновымъ растворомъ и при дѣйстви его, продолжающемся около 5 часовъ, вполне обезвреживаются дифтеритныя споры.—Изъ проспекта, изданнаго химическ. фабр. бывш. Э. Шерияга, въ Берлинѣ, мы заимствуемъ, что формалдегидные растворы (1:750) вполне убиваютъ черезъ $\frac{1}{4}$ ч. споры сибирской язвы. Сталь, бравшій для своихъ опытовъ бациллъ сибирской язвы, нашель, что при разбавленности 1:60000 замедляется ихъ ростъ; растворомъ же 1:10000 убиваются въ теченіи $\frac{1}{4}$ ч.

Опыты Леманна доказываютъ, что платье, кожаныя издѣлія, щетки, книги можно дезинфецировать съ полной безопасностью для нихъ, помѣщая ихъ въ мѣшки, пропитанные формалиномъ. 30 гр-

¹⁾ 1888, см. предисловіе Гесса къ его книгѣ.

формалина вполне достаточно для дезинфекции полного мужского костюма.

Фанъ-Эрменгенъ и Зуггъ подтверждаютъ быстрое дезинфекціонное дѣйствіе формалина въ маломъ масштабѣ, между тѣмъ какъ въ большомъ—расходуется слишкомъ много этого дезинфекціоннаго вещества. Также Вальтеръ подтвердилъ прекрасное дѣйствіе формалдегида противъ бактерій, констатировавъ, что въ концентраціяхъ 1:10000 совершенно прекращается ростъ бациллъ сибирской язвы, бактерій холеры, тифа, дифтерита и *Staphyloc. ruog. apg.*; еще интенсивнѣе дѣйствуетъ формалдегидъ въ спиртовомъ растворѣ.

Для мгновеннаго уничтоженія запаха испраженій, достаточно употреблять 1% растворъ, а чтобы уничтожить всякіе споры, требуется 10% растворъ впродолженіи 10 минутъ. Для дезинфекціи кожныхъ вещей и формы (мундировъ) слѣдуетъ предпочитать формалдегидъ всякому другому дезинфекціонному веществу.

Если въ настоящее время данныя объ антисептическихъ и дезинфекціонныхъ свойствахъ растворовъ формалдегида и колеблются, какъ и данныя о растворахъ хлорной ртути, то для мытья рукъ предъ хирургическими операціями особенно рекомендуется формалдегидъ въ 1%-ныхъ растворахъ, для храненія же и промывки инструментовъ 3%-ные растворы.

По даннымъ Шеринга, формалинъ заслуживаетъ предъ другими веществами предпочтеніе въ примѣненіи въ очень разбавленныхъ растворахъ для мытья и очищенія сосудовъ и аппаратовъ въ производствахъ питательныхъ веществъ, какъ напр. въ молочныхъ, сыроварняхъ, винныхъ и пивныхъ погребахъ.

Для лучшаго обзора и сравненія со свойствами прочихъ дезинфекціонныхъ веществъ, мы приводимъ таблицу Кирхнера изъ его труда: „Grundriss der Militärhygiene“:

Дезинфекціонное средство.	Концентрація.	Объектъ.	Время нужное для умерщвленія
Сулема	1:20000	Споры сиб. язвы.	10 минутъ.
	1:1000	"	1 "
Азотнокислое се-ребро	1:12000	"	70 часовъ.
	1:4000	Холер., тифоз.	2 "
	1:2500	Дифтерит. бакт.	2 "
Соляная кислота .	2:100	Споры сиб. язвы.	10 дней.
Сѣрная кислота .	2:100	"	53 "
	15:100	"	8 "

Хлорное желѣзо .	5:100	Споры сиб. язвы.	6 дней
Хлорная известь .	5:100	"	5 "
Марганцовокислое кали	5:100	"	1 "
Ѣдкое кали	0,0246:100	Холер. бацилл.	6 "
	0,0074:100	Тифозныя "	6 "
Карболовая кислота {	3:1000	Staphylococc. и Streptococc.	8—11 секундъ
	10:1000		
Лизоль	1:100	Споры сиб. язвы.	24 часа.
	1:100	"	5 минутъ.
Формалинъ (40%)	1:100	Почти всѣ пато- ген. зародыши..	30 "
	3:100		
		Споры сиб. язвы и всѣ другія па- тоген. бактеріи.	15 "
			1 "

Но чѣмъ формалдегидъ выгодно отличается отъ другихъ дезинфекціонныхъ веществъ, это возможность употреблять его въ газообразной формѣ, что особенно пригодно для дезинфекціи жилищъ.

По роду газообразованія надо различать слѣдующіе способы:

1) Газообразованіе непосредственно изъ метиловаго спирта при помощи построенныхъ особо для этой цѣли приборовъ и лампъ.

2) Газообразованіе изъ воднаго формалдегида (при помощи воднаго пара и безъ него).

3) Образованіе газообразнаго формалдегида изъ воднаго формалдегида въ присутствіи хлористаго кальція (формохлораль).

4) Газообразованіе изъ воднаго формалдегида въ присутствіи глицерина (гликоформаль).

5) Газовыдѣленіе изъ формалдегида, раствореннаго въ метиловомъ спиртѣ съ прибавленіемъ 5% ментола (гольциноль).

6) Газообразованіе изъ полимерныхъ формъ формалдегида (напр. трио кснметилена).

7) Газообразованіе изъ полимернаго формалдегида въ угольной гильзѣ (карбоформаль).

8) Газообразованіе изъ смѣси полимеризованнаго формалдегида съ перекисями металловъ („аутанъ“, изобрѣтенный Эйхенгрингомъ).

1. Трилла предложилъ для превращенія метиловаго спирта въ формалдегидъ автоклавъ, имѣющій видъ пульверизатора; въ аппаратъ

потѣщается около 5 кил. метиловаго спирта; автоклавъ нагрѣвается на водяной банѣ; пары метиловаго спирта въ четыре струи направляются на нагрѣтый платиновый конусъ и превращаются отчасти въ формалдегидъ; но выходы послѣдняго невелики. По отзывамъ Трилла, въ дезинфекціонномъ отношеніи его опыты удовлетворительны, онъ не наблюдалъ вредныхъ вліяній на металлическія части, хотя матеріи, окрашенныя анилиновыми красками, при дѣйствиіи газа теряютъ окраску.

При своихъ дальнѣйшихъ опытахъ, произведенныхъ совмѣстно съ Ру въ большомъ масштабѣ, онъ добился полной и безопасной дезинфекціи.

Слѣдующая лампа была конструирована Толленсомъ. Она представляетъ собою обыкновенную спиртовую лампу, надъ выступающимъ фителемъ которой расположенъ сдѣланный изъ платиновой сѣтки цилиндрикъ въ 2 сант. вышиною и 1 сант. діаметромъ. Въ лампу наливаютъ древесный спиртъ. Черезъ нѣсколько минутъ послѣ зажигания лампы платиновая сѣтка накаливается, тогда пламя гасеть, и поднимающійся по фитилю спиртъ, прикасаясь къ раскаленной платинѣ, окисляется въ алдегидъ.

Дьедонé производилъ раньше опыты съ нею, однако лампу Крелля, устроенную по системѣ паяльной лампы Бартеля, онъ призналъ болѣе пригодной для цѣлей дезинфекціи, такъ какъ она легче регулируется.

При расходѣ 320 гр. метиловаго алкоголя, онъ послѣ 24 часового дѣйствиіа могъ убить всѣ находящіяся въ пространствѣ патогенныя бактеріи. Благопріятные также результаты получены съ тою же лампою Пфудемъ, особенно при дезинфекціи туберкулезной мокроты. Для больничной комнаты въ 74 куб. м. пространства требуется, по его мнѣнію, 9 лампъ съ содержаніемъ въ каждой 200 куб. с. спирта.

Третья лампа Бартеля основана на слѣдующемъ принципѣ: метиловый спиртъ при помощи обыкновеннаго фитиля засасывается изъ резервуара въ трубку, гдѣ испаряется, смѣшивается съ воздухомъ и окисляется; образовавшійся формалдегидъ съ шипѣніемъ выбрасывается изъ двухъ отверстій, находящихся въ трубкѣ. На 1 куб. м. пространства достаточно 10 гр. метиловаго спирта, чтобы черезъ 24 часа были убиты всѣ болѣзнетворныя зародыши.

О способности бактерій противодѣйствовать газообразному формалдегиду Шепилевскій пишетъ, что влажная бактерія способна къ большому сопротивленію, чѣмъ сухая, между тѣмъ какъ Боекъ находитъ, что одинаково погибаютъ какъ тѣ, такъ и другіи, лишь бы на-

ходящіеся въ помѣщеніи предметы были расположены по возможности свободно.

Относительно всѣхъ этихъ лампъ Гессъ пришелъ къ слѣдующимъ выводамъ: „если мы обнимемъ дезинфекціонные результаты, которые достигаются съ этими простыми лампами, то должны признать ихъ неудовлетворительными для комнатной дезинфекціи“. Лампы могутъ въ практикѣ служить только для дезодораціи или, можетъ быть, для дезинфекціи небольшихъ инкафовъ. Болѣе благоприятные результаты получены съ аппаратомъ Камбье и Броше, а также съ автоклавомъ Трилла (Hess. Formaldehyd, 51—53 стр.).

2. Рубнеръ и Пееребумъ въ очеркѣ, напечатанномъ въ *Hug. Rdsch.* 9,265, относительно теоріи и практики формалдегидной дезинфекціи, пишутъ, что послѣдняя покоится на поглощеніи соотвѣтственныхъ соединений твердыми тѣлами съ частичной конденсаціей. При этомъ влажность воздуха играетъ большую роль, но есть предѣлъ, выше котораго содержаніе воды уже вредитъ. Это благоприятное условіе достигается очень простымъ способомъ при помощи воздухоочищающаго аппарата „Санатора“, введеннаго въ продажу химической фабрикой Зеельце, въ Ганноверѣ. Въ сущности онъ состоитъ изъ пористаго цилиндра, который вставляется въ резервуаръ съ жидкостью, содержащей формалдегидъ „марки Зеельце“. Поверхъ пористаго цилиндра двигается чехоль изъ жести, позволяющій регулировать испареніе жидкости, открывая большую или меньшую часть испаряющей пористой поверхности. При помощи этого аппарата во всякомъ любомъ пространствѣ легко удастся получить содержащую водяные пары формалдегидную атмосферу и такимъ образомъ уничтожить болѣзнетворные зародыши.

Хотя Гансъ Штрель въ своихъ опытахъ съ парообразнымъ формалиномъ пришелъ къ отрицательнымъ результатамъ, однако ихъ слѣдуетъ приписать незначительной проникающей способности газа. Формалдегидный газъ представляетъ въ своемъ родѣ единственное дезинфицирующее поверхностное средство и поэтому для цѣлей основательной дезинфекціи долженъ быть распределенъ въ пространствѣ всесторонне при помощи струи водяного пара, это явствуетъ изъ хорошихъ результатовъ, полученныхъ на основаніи собственныхъ опытовъ проф. Флюгге, въ Бреславлѣ. Свои опыты онъ производилъ при помощи специально устроеннаго имъ аппарата: при испареніи формалина производилось одновременное насыщеніе воздуха водяными парами. 250 гр.

формалина достаточно для пространства въ 100 куб. м. при семичасовомъ дѣйствіи.

Полное подтвержденіе этихъ результатовъ мы находимъ въ работахъ Брунна, который для испаренія употреблялъ разбавленные формалиновые растворы; болѣе быстрое ихъ дѣйствіе Ромейнъ старался усилить прибавленіемъ разбавленной сѣрной кислоты.

Плохіе результаты получилъ съ этимъ такъ называемымъ бреславльскимъ способомъ Новакъ, который могъ убивать только 28% посѣянныхъ споръ, что однако слѣдуетъ приписать неблагоприятнымъ условіямъ опытовъ.

Для производства дезинфекціи по этому способу химическая фабрика Зеельце, на основаніи данныхъ Эренбурга, выпустила въ продажу простой аппаратъ, сконструированный такъ, что чрезъ нагрѣтый формалиновый растворъ пропускаются водяные пары; въ результатѣ этого избѣгается полимеризаціи, и формалдегидъ начинаетъ дѣйствовать въ совершенно чистомъ и потому очень активномъ бактеріологически состояніи.

3. Съ тою же цѣлью устраненія полимеризаціи, къ формалину прибавляютъ хлористый кальцій. Смѣсь, содержащая 36—40 проц. формалина и 15 проц. хлористаго кальція, представляетъ такъ называемый формохлоролъ. Пфуль предпринялъ съ нимъ опыты и нашелъ его очень пригоднымъ для дезинфекціи стѣнъ, между тѣмъ какъ для обеззараживанія мягкихъ, волокнистыхъ предметовъ, какъ то: платя, матрацевъ ковровъ и т. п. предпочтительнѣе содѣйствіе водяного пара. Также и Гессъ подтверждаетъ благоприятное дѣйствіе формохлорола: онъ могъ 1 литромъ его произвести полную дезинфекцію въ пространствѣ 200 куб. м. въ теченіе 20 часовъ. Дунбаръ и Муншольдъ пробовали имъ дезинфецировать волосъ и щетки, подвергая ихъ дѣйствію газа иодъ уменьшеннымъ давленіемъ. Они нашли, что пакеты съ конскимъ волосомъ діам. 20 сант. были не вполне продезинфецированы, между тѣмъ какъ китайскія щетки, положенныя въ отдѣльные пакетики діам. 5 сант., и кисти діам. 10 сант. оказались вполне продезинфецированными.

4. Выходя изъ того соображенія, что при распространеніи газа въ пространствѣ онъ освобождается отъ нѣкоторой части водяныхъ частичекъ и наполняетъ пространство, какъ газъ, самостоятельно, Вальтеру и Шлеесманну пришла мысль найти средство для избѣжанія такого раздѣленія, такъ чтобы распиливаемый туманъ имѣлъ одинаковый составъ съ первоначальнымъ растворомъ.

Это средство было найдено ими в видѣ глицерина, и для дезинфекціи они употребляютъ смѣсь изъ 30 проц. формалдегида, 10 проц. глицерина и 60 пр. воды (такъ называемый „гликоформаль“). Испареніе производятъ вѣ аппаратѣ Лингнера, принципъ устройства котораго тотъ же самый, какъ прибора Эренбурга, а именно: производить распыливаніе смѣси водяного пара—гликоформала подѣ давленіемъ. Несмотря на то, что гликоформаль, невидимому, труднѣе проникаетъ внутрь волокнистыхъ веществъ, авторы получили очень благоприятные результаты какъ это подтверждено и Кауномъ. По его мнѣнію преимущество способа заключается вѣ слѣдующемъ: 1) дезинфицирующее дѣйствіе надежно; 2) способъ продолжается короткое время; 3) дешевъ; 4) при этомъ не требуется запираеть плотно двери и окна; 5) безопасенъ и 6) крайне простъ.

Такого же лестнаго мнѣнія объ этомъ способѣ Эльснеръ и Шпингъ. Отдавая преимущество ему, они упоминаютъ объ одномъ только недостаткѣ способа, а именно: предметы, благодаря примѣненію глицерина, кажутся на ощупь липкими, и трудно уничтожить неприятный запахъ. Последнее можно достигъ введеніемъ вѣ дезинфицируемое пространство амміака для чего могутъ служить распылители амміака системы Праусница. Распылитель состоитъ изъ котелокъ съ согнутой подѣ угломъ открытой трубкой, которая вводится чрезъ щель вѣ комнату. Котелокъ наполняется 25% нымъ амміакомъ (вѣ количествѣ немного большемъ, чѣмъ израсходовано было формалина) и подогревается спиртовой лампой. Введеніе амміака предпринимается чрезъ 7 часовъ послѣ дезинфекціи.

5. Куртъ Вальтеръ производилъ опыты со смѣсью 35% формалдегида вѣ метиловомъ спиртѣ съ прибавленіемъ 5 проц. ментола; этой смѣси дано названіе *юльцинола*.

Однако вѣрныхъ дезинфицирующихъ результатовъ ему не удалось добиться; такой способъ, по его предположенію, пригоденъ для дезинфекціи платья, мундировъ и т. д.

6. Практичной замѣной жидкаго формалдегида служитъ выпущенный вѣ продажу химич. фабрикой на акціяхъ бывш. Шерингъ (Берлинъ) твердый неядовитый продуктъ полимеризаціи формалдегида, тріоксиметиленъ или параформалдегидъ вѣ видѣ лепешекъ. Вѣ особо устроенныхъ для этого лампахъ „Эсвулагъ“ и „Гигія“ при нагрѣваніи лепешечки испаряются, и вѣ смѣси съ парами спирта и достаточнымъ количествомъ водяныхъ паровъ, газообразный формалдегидъ производитъ прекрасное дезинфицирующее дѣйствіе.

Для того, чтобы возможно проще удовлетворить этому требованию, та же фабрика предложила новый дезинфекционный аппарат: „комбинированный Эскулап“; при помощи его, одновременно съ образованием формальдегиднаго газа, происходит парообразование. Въ приборѣ имѣется кольцеобразное пространство, наполняемое водою, съ четырьмя трубочками для выхода водяного пара; прогрѣвается кольцеобразное пространство спиртомъ изъ находящагося подъ нимъ полога желобка. По указанію фабрики, достаточно израсходовать 250 гр. тріоксиметилена для дезинфекціи помѣщенія въ 100 куб. метр. Аронсонъ рекомендуетъ употреблять 1—2 грам. тріоксиметилена на каждый 1 куб. м. дезинфецируемаго пространства. Также О. Виттъ допускаетъ, что при употребленіи 40 лепешекъ достигается основательная дезинфекція большой комнаты. По наблюденіямъ Коберта, который также отдаетъ предпочтеніе этому способу дезинфецированія, при употребленіи 1½—2 лепешекъ на 1 куб. м. дезинфецируемаго пространства послѣ 36 часовъ дѣйствія вполнѣ уничтожаются туберкулезныя бациллы, дифтеритныя, *Streptococc. pyog.*, *Staphylcocc. pyog. анг.*, *Staphylococcus citreus, albus* и *Bact. coli*. Нѣсколько неблагоприятный отзывъ объ этомъ способѣ дали Эльснеръ и Шпирингъ: по ихъ мнѣнію, его нельзя сравнивать со способомъ Вальтеръ-Шлоссмана.

Практичную новинку представляетъ „карбоформаль съ накаливаемою гильзою“ Эльба. Онъ состоитъ изъ угольной гильзы, въ которую помѣщается тріоксиметилень или параформальдегидъ. Если гильзу немного накалить и убрать съ огня, то она спокойно продолжаетъ тлѣть; развивается вполнѣ достаточно жара, чтобы превратить тріоксиметилень въ газъ. Воздухъ въ дезинфецируемомъ помѣщеніи долженъ быть достаточно влаженъ, что достигается разливаніемъ ведра воды въ помѣщенія. 1 гр. тріоксиметилена на 1 куб. м. пространства достаточно для основательнаго уничтоженія тифозныхъ, дифтеритныхъ, холерныхъ бациллъ, а также стафилококковъ и т. д. По дешевизнѣ и простотѣ способъ, по мнѣнію Клуценко, заслуживаетъ дальнѣйшаго испытанія и разработки.

Принимая во вниманіе различныя наблюденія, для правгического осуществленія дезинфекціи въ закрытомъ помѣщеніи можно рекомендовать слѣдующія мѣры: 1) предварительная тщательная закупорка дезинфецируемаго пространства оклеиваніемъ и замазываніемъ всѣхъ щелей и отверстій въ окнахъ, дверяхъ и форточкахъ; 2) расходъ формальдегида (тріоксиметилена) въ количествѣ 5 грам. на 1 куб. м. по-

мѣщенія; 3) одновременное насыщеніе помѣщенія водяными парами (на 100 куб. м. пространства выпарить около 3 л. воды); 4) пространство съ парами воды должно оставаться закрытымъ въ теченіе 7 часовъ (по крайней мѣрѣ); эта продолжительность можетъ быть сокращена вдвое, если употреблять вдвое больше формалдегида.

Изъ описанныхъ приборовъ въ своей книгѣ Фанино - Зейттеръ отдають предпочтеніе аппарату Лингнера или Эренбурга, а также „комбинированному Эскулапу“ Шеринга; заслуживаетъ вниманія также карбоформаловая гильза Крелля. Гессъ описанію аппаратовъ, которые предназначаются для полученія формалдегида при комнатной дезинфекціи, дѣлаетъ такую предпосылку: „ни одинъ изъ нихъ не работаетъ въ совершенствѣ, всѣ они имѣютъ цѣлью получить поверхностную дезинфекцію. Идеаль жилищной дезинфекціи въ настоящее время при помощи газообразнаго дезинфекціоннаго средства еще не достигнуть“.

Для устраненія запаха, остающагося послѣ формалдегидной дезинфекціи, рекомендуется въ помѣщеніе вводить амміачный газъ. Для этой цѣли лучше всего выпаривать 25-процентный нашатырный спиртъ, при расходѣ 8 куб. сант. на каждый 1 куб. м.

Кромѣ перечисленныхъ способовъ дезинфекціи формалдегидомъ, Эйхенгрюнь на собраніи общества нѣмецкихъ химиковъ въ Нюренбергѣ 8 іюня 1906 г. предложилъ новый способъ, заслуживающій особое вниманіе въ виду тѣхъ преимуществъ, которыми обладаетъ онъ сравнительно съ другими способами дезинфекціи. Подъ названіемъ „аутана“ Эйхенгрюномъ предложенъ для употребленія порошокъ, представляющій смѣсь полимеризованнаго формалдегида съ перекисями металловъ, взятыми въ извѣстномъ отношеніи. Если нѣкоторое количество этого порошка облить равнымъ вѣсовымъ количествомъ воды, то черезъ нѣсколько секундъ начинается чрезвычайно энергичная реакція деполимеризаціи формалдегида, выдѣляющагося въ газообразномъ состояніи; сильное разогрѣваніе, сопровождающее реакцію, вызываетъ вмѣстѣ съ тѣмъ обильное образованіе водяного пара. По опытамъ Везенберга 1 кил. „аутана“ и 1 л. воды вполне достаточно для совершенной дезинфекціи помѣщенія въ 30 куб. м., при этомъ безусловно погибають даже столь стойкія бактеріи, какъ стафилококки. По окончаніи дезинфекціи достаточно прибавить къ щелочному остатку небольшой избытокъ нашатыря, чтобы тотчасъ же выдѣлить аммакъ въ количествѣ, достаточномъ для соединенія съ оставшимся въ воздухѣ формалдегидомъ. Преимущества новаго способа дезинфекціи заключаются въ слѣ-

дующемъ: 1) можно обойтись безъ особыхъ, довольно цѣнныхъ аппаратовъ; 2) не нужно прибѣгать къ нагрѣванію при помощи спиртовыхъ лампочекъ; 3) достигается чрезвычайно быстрое выдѣленіе всего взятаго формалдегида, тогда какъ при нагрѣваніи водныхъ растворовъ это происходитъ лишь въ теченіе довольно длительного періода времени: непосредственными опытами установлено, что изъ двухъ дезинфицирующихъ аппаратовъ лучшіе результаты даетъ тотъ, который выдѣляетъ извѣстное количество формалдегида въ болѣе короткое время. Принимая во вниманіе перечисленные преимущества способа Эйхенгрюна, надо ожидать успѣшной конкуренціи его съ другими способами, что находится въ зависимости отъ цѣны предлагаемаго препарата, а также отъ содержанія въ немъ дезинфицирующаго вещества, т. е. тріоксиметилена. Судя по вышеприведеннымъ даннымъ: 1 кил. аутана на 30 куб. м. помѣщенія, содержаніе тріоксиметилена или параформалдегида въ немъ невелико въ проц. отношеніи къ вѣсу перекиси (и окиси) металла. Припомнимъ также отношеніе формалдегида въ водныхъ растворахъ къ перекиси водорода въ присутствіи щелочи (§ 9); мы въ правѣ ожидать, что часть CN^2O должна окислиться въ муравьинонатріевую соль съ выдѣленіемъ газообразнаго водорода. Недалекое будущее покажетъ намъ, дѣйствительно ли „аутанъ“ заслуживаетъ предпочтеніе предъ другими дезинфицирующими способами.

2. Употребленіе въ медицину вообще.

При хирургическихъ операціяхъ формалдегидъ можетъ съ успѣхомъ замѣнять сулему. Для обеззараживанія инструментовъ употребляють 3 проц. растворъ, а для мытья рукъ—1⁰/₀. Для стерилизаціи перевязочныхъ матеріаловъ, послѣдніе помѣщаются въ закрытое помѣщеніе, гдѣ медленно, безъ нагрѣванія, испаряется формалиновый растворъ. Кромѣ этихъ общихъ случаевъ, возможны частные случаи примѣненія формалдегида, но перечень ихъ выходитъ изъ рамокъ этого труда; желающихъ я отсылаю къ вышеупомянутымъ книгамъ Гесса (стр. 11—16), Фанно-Зейттера (стр. 52—62) и R. Lüders: Die neueren Arzneimittel (1907).

§ 51. Употребленіе формалдегида въ свеклосахарномъ, виноуренномъ и пивоваренномъ производствахъ.

Въ поименованныхъ производствахъ формалдегидъ можетъ найти употребленіе благодаря своимъ дезинфицирующимъ и антисептическимъ свойствамъ. Такъ, напр., проф. Герцфельдъ на основаніи своихъ изслѣдованій, касающихся вліянія формалдегида на различные виды бактерій,

обитающихъ въ сахарныхъ растворахъ, предложилъ для предохраненія диффузионнаго сока отъ броженія дезинфицировать опорожненные диффузоры растворомъ формалдегида во время паузъ въ производствѣ. Это предложеніе вошло въ заводскую практику и примѣняется въ тѣхъ случаяхъ, когда замѣчается значительное возростаніе такъ называемыхъ „неопредѣленныхъ“ потерь, одною изъ причинъ которыхъ является сбраживание сахара. Въ винокурениі формалдегидъ особенно полезенъ при работѣ съ искусственными дрожжами: обладая въ сильной степени способностью убивать бактеріи, онъ не оказываетъ, подобно другимъ антисептикамъ, вреднаго вліянія на самыя дрожжи, а потому можетъ считаться пригоднымъ средствомъ для поддержанія чистаго броженія. Кромѣ того, было сдѣлано такое наблюденіе, что при употребленіи извѣстнаго количества формалдегида, смотря по условіямъ, дрожжи проявляютъ даже большію способность сбраживать, усиливаются и крѣпнутъ. На діастатическую энзиму солода формалдегидъ также оказываетъ консервирующее и возбуждающее дѣйствіе. Въ хорошо налаженномъ производствѣ прибавка формалдегида къ дрожжевому затору обусловливаетъ равномерную и увѣренную работу. Но наибольшее его дѣйствіе обнаруживается при ненормальныхъ нарушеніяхъ правильнаго хода броженія или въ производствахъ, гдѣ имѣются на лицо менѣе нормальныя условія и желательна особенная чистота броженія. Такъ, напр., на 100 л. дрожжевого затора прибавляютъ 200 куб. с. раствора формалдегида, содержащаго около 10 гр. CH_2O [1 л. продажнаго формалина (40%) на 7 литровъ воды]. Послѣ того, какъ обработанныя такъ образомъ дрожжи совершатъ трехкратный оборотъ въ производствѣ, прибавляютъ еще 100 куб. с. запаснаго формалиноваго раствора на каждые 100 л. затора, послѣ дальнѣйшаго троевратнаго оборота снова дѣлаютъ такую же прибавку и т. д. Если наблюдаютъ, что броженіе при такой прибавкѣ протекаетъ медленно, то температуру бродящаго затора можно съ выгодой поднять на 1—2° Р. выше обычно принятой. Затраты на покупку антисептика вполнѣ вознаграждаются тѣми преимуществами, которыя даетъ его примѣненіе.

Въ солодовенномъ дѣлѣ при обработкѣ нездороваго подмоченаго ячменя, по указанію Томана, также возможно употребленіе формалдегида въ виду его дезинфицирующихъ свойствъ. При замачиваніи дурнаго качества ячменя на каждые 50 гектол. мягкой воды прибавляютъ 7,5—10,7 продажнаго формалина.

Загѣмъ формалдегидъ употребляется также для дезинфекціи пивныхъ погребовъ.

На совершенно другихъ свойствахъ формалдегида основано предложеніе Фридриха прибавлять формалдегидъ къ диффузионной водѣ или къ находящейся въ диффузорѣ рѣзкѣ (герм. пат. № 14687 *), смотря по качеству свеклы, въ количествѣ отъ 0,0025 до 0,005%, считая на свѣжую рѣзку. Дѣло въ томъ, что формалдегидъ имѣетъ свойство переводить въ нерастворимое состояніе желатину, казеинъ, альбумозы и т. п. содержанія азотъ органическія вещества; лабораторные опыты показали, что подобнымъ же образомъ относятся къ формалдегиду и протеиды, содержащіяся въ сахарной свеклѣ. Вслѣдствіе этого, при дѣйствіи формалдегидныхъ растворовъ на свекловичную рѣзку, осаждаются и задерживаются въ растительныхъ клѣткахъ не только свертывающіяся при нагрѣваніи бѣлки, но и тѣ бѣлковыя вещества, которыя при обычномъ ходѣ работы не свертываются и переходить въ сокъ. Самыя стѣнки клѣточекъ, благодаря вліянію CN^2O , приобрѣтаютъ известную твердость, не утрачивая проницаемости, которая даже еще повышается, такъ что измѣненные клѣтки рѣзки во время диффузій играютъ роль фильтра для сдѣлавшихся нерастворимыми органическихъ несахаровъ. Хотя вліяніе формалдегида на другіе органическіе несахары, кромѣ бѣлковъ, и не было изслѣдовано, но можно полагать, что формалдегидъ осаждаетъ и ихъ, такъ какъ получающійся сокъ, смотря по качеству рѣзки, содержитъ несахаровъ на 2—5% меньше по сравненію съ обыкновеннымъ диффузионнымъ сокомъ, тогда какъ содержаніе азотистыхъ веществъ въ немъ всего лишь около 0,5%. Можетъ быть, удерживаніе нѣкоторыхъ органическихъ веществъ находится въ зависимости отъ механическаго обволакиванія ихъ свертывающимися бѣлками. На практикѣ Фридрихъ рекомендуетъ прибавлять формалдегидъ или во всѣ диффузоры, или только въ тѣ, которые содержатъ свѣжую рѣзку, при чемъ послѣдняя должна быть тотчасъ же перемѣщена съ растворомъ формалдегида. Опыты, произведенные на одномъ изъ германскихъ сахарныхъ заводовъ, дали прекрасные результаты, такъ напр.: благодаря большей чистотѣ получающагося при такой работѣ сока, требуется значительно меньше извести на его очистку; содержаніе золы въ продуктѣ уменьшается, а содержаніе сахара увеличивается; также возрастаютъ выходы; количество фильтрованной грязи

*) Z. Zuckerg. 1904, 139 и 289.

уменьшается, отсюда легче и скорѣе ее промывать; идти на промывку значительно меньше воды, что сокращает расходъ угля на выпариваніе излишней воды; выщелоченная рѣзка, получающаяся при работѣ съ формалдегидомъ, пріобрѣтаетъ большую цѣнность въ качествѣ корма, такъ какъ изъ нея, кромѣ сахара, извлекается лишь очень малое количество органическихъ веществъ; особенно содержаніе азотистыхъ веществъ поднимается; въ выщелоченной и высушенной рѣзкѣ нельзя было обнаружить формалдегида, и опыты кормленія скота не дали никакой разницы въ усвоеніи и удобоваримости этого жома и обычно получаемого; утфель и первый продуктъ получаютъ болѣе высшаго качества, чѣмъ безъ формалдегида. Несмотря на эти преимущества, способъ Фридриха еще не нашелъ себѣ примѣненія въ заводской практикѣ; причину надо искать въ сравнительно высокой цѣнѣ формалдегида, а можетъ быть и въ какихъ нибудь техническихъ неудобствахъ, на которыя въ специальной журнальной литературѣ нѣтъ никакихъ указаній. Употребленіе 0,0025—0,005% формалдегида, (считая на свѣжую рѣзку), ложится значительно на пудъ сахара, такъ что улучшенія въ производствѣ и увеличеніе выхода должны окупить эти расходы, что при теперешней цѣнѣ на формалинъ даже въ Германіи едва ли возможно. Переувѣживаніе рѣзки съ формалиномъ въ диффузорахъ также усложняетъ нѣсколько дѣло.

§ 52. Качественныя реакціи на формалдегидъ.

Для качественного обнаруженія формалдегида предложено много способовъ. Важнѣйшіе изъ нихъ—слѣдующіе:

1) Формалдегидъ въ достаточно концентрированныхъ растворахъ отличается своеобразнымъ запахомъ.

2) Золотые, серебряные и ртутные растворы, въ присутствіи щелочей, по прилитіи формалдегиднаго раствора, тотчасъ даютъ осадки. Особенной рекомендаціи заслуживаетъ растворъ 2 KJ. Hg J^2 въ ѣдкомъ калиевомъ или натріевомъ щелокѣ: слѣды формалдегида въ растворѣ вызываютъ сѣрую муть въ реактивѣ.

3) Въ присутствіи сѣрной кислоты формалдегидъ конденсируется съ диметиланилиномъ въ тетраметилдіамидодифенилметанъ: $\text{CH}^2 [\text{C}^6\text{H}^4 \text{N}(\text{CH}_3)_2]^2$; полученный продуктъ конденсаціи окисляется перекисью свинца, въ присутствіи уксусной кислоты, въ голубой тетраметилдіамидобензгидроль. Вотъ какъ производится испытаніе: къ 1 куб. с. формалдегиднаго раствора и 10 куб. с. воды приливаютъ 0,5 куб. с. диметиланилина, подкисляютъ разбавленную сѣрною кис-

лотою и взбалтываютъ смѣсь. Приливаютъ щелочи до замѣтной щелочной реакціи и кипятятъ до исчезновенія запаха диметиланилина. Образовавшійся тетраметилдіамидофенилметанъ собирается на фильтрѣ, промывается, смѣшивается въ небольшой фарфоровой чашкѣ съ уксусною кислотою и затѣмъ съ нѣкоторымъ количествомъ мельчайшаго порошка перекиси свинца. Происходитъ голубое окрашиваніе отъ образовавшагося бензгидрола [Трилла, Bull. Soc. chim. (5s.) 9,405]. Слѣды формалина при помощи этой реакціи нельзя открыть (см. § 13, провѣрка опытовъ Ваха въ изслѣдовашихъ Эйлера).

4) Если нагрѣвать формалдегидъ съ тетрагидрохинолиномъ въ сѣрнокисломъ растворѣ въ присутствіи хлорнаго желѣза, то образуется зеленая краска $\text{CH}(\text{C}^9\text{H}^{10}\text{NCl})^3$ [Срав. § 28 полученіе глауконит. кислоты]. Подобная же реакція наблюдается съ ассим. метилфенилгидразиномъ.

5) Если къ раствору формалдегида прилить нѣсколько капель анилина, взболтать, то образуется ангидроформалдегиданилинъ; наблюдается муть при разбавленіи 1: 20000 (Compt. rend. 116, 891—894. Trillat).

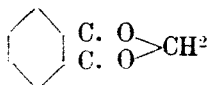
6) Морфинъ и кодеинъ въ сѣрнокисломъ растворѣ даютъ съ формалдегидомъ красно-фіолетовое окрашиваніе (Pharm. Centr. 37,844). Растворъ морфина готовится раствореніемъ 0,35 гр. сѣрнокислаго морфина (въ видѣ бѣлой кристаллич. соли) въ 100 куб. с. концентр. химической чистой сѣрной к. (уд. в.=1,84). Такъ какъ этотъ растворъ при храненіи измѣняется, то всякій разъ предъ опытомъ онъ долженъ быть приготовленъ свѣжій. Для изслѣдованія помѣщаютъ на часовое стекло 1 куб. с. этого раствора; приливаютъ къ нему изслѣдуемый на содержаніе формалдегида растворъ; если изслѣдуется твердый формалдегидный препаратъ, то нѣкоторое количество его обливаютъ реактивнымъ растворомъ; смотря по содержанію CH^2O , растворъ окрашивается отъ краснаго до голубого цвѣта. Чувствительность реактива; 0,000004 CH^2O [The Journ. of the American Chem. Society, 1905, 5, 601].

7) Растворъ резорцина въ ѣдкомъ натревомъ щелокѣ (5% резорцина и 40—50% NaOH) производитъ съ CH^2O красное окрашиваніе [Леббинъ, Pharm. Ztg. 42,18; Ch. Centr. 1897,270]. Поступаютъ такъ: равные объемы этого реактива и изслѣдуемой водной жидкости (не содержащей пигментовъ и бѣлковыхъ веществъ) нагрѣваются въ пробиркѣ до кипѣнія. Даже зъ присутствіи очень незначительнаго ко-

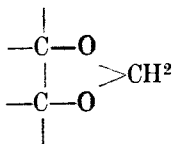
личества формальдегида наступаетъ замѣтное красное окрашиваніе. Граница чувствительности $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ миллионной части.

8) При нагреваніи формальдегидныхъ растворовъ съ растворомъ флороглюцина въ соляной к. происходитъ бѣлая муть (Фанино, *Rharm. C. N.* 40,101; *Zeitsch. für angw. Ch.* за 1907 г. 79); получение флороглюциноваго раствора: 10 гр. флороглюцина, не содержащаго дрезорцина, нагревають съ 450 куб. с. воды и 450 куб. с. соляной кислоты уд. в. 1,19 и, по охлажденіи, фильтруютъ растворъ съ отсасываніемъ; изслѣдованіе на содержаніе CH_2O : испытуемое вещество (0,1—0,2 гр.) въ колбѣ, снабженной обратнымъ холодильникомъ, нагревается съ 5 куб. с. воды и 30 куб. с. флороглюциноваго раствора въ теченіе 2 часовъ до 70 — 80° . Если по прошествіи этого времени не появляется муть, то для окончательной увѣренности кипятятъ короткое время на свободномъ огнѣ.

9) Воточекъ и Везели въ *Verh. 40* (1907) 410 напечатали сообщеніе о качественномъ доказательствѣ непрочно связанныхъ метиленовыхъ группъ; въ качествѣ реактива ими предложень карбазоль, растворенный въ кипящемъ растворѣ ледяного уксуса; извѣстно, что въ присутствіи нѣкотораго колич. HCl или концентр. H_2SO_4 приготовленный такъ карбазоль конденсируется съ CH_2O въ бѣлый осадокъ; осадокъ верастворимъ въ обычныхъ органич. растворителяхъ (Сравни. § 24). При ближайшемъ изученіи этой реакціи, оказывается, что къ карбазолу подобно CH_2O могутъ относиться нѣкоторыя метиленовыя соединенія, отщепляющія свою метиленовую группу при упомянутыхъ условіяхъ; поэтому эта реакція можетъ служить для доказательства присутствія такихъ соединеній. Метиленовыя группы, связанные съ кислородомъ, при тѣхъ же условіяхъ не отщепляютъ метиленовой группы, если онѣ принадлежатъ къ пятичленному или ароматическому ядру, напр. соединенія типа:



Всѣ метиленовыя производныя спиртовъ и восстанавливающихъ сахаровъ и ихъ карбоновыхъ кислотъ очень легко отдаютъ свои метиленовыя группы, напр. соединенія типа:



Связанныя съ N метиленовыя группы во всёхъ тѣлахъ какъ алифатическихъ, такъ и ароматическихъ, соединены непрочно, напр. C^6H^5N : CH^2 реагируетъ съ карбазоломъ. Но такія тѣла, какъ дифенилметанъ и т. д. съ карбазоломъ не реагируютъ; въ этихъ тѣлахъ метиленовая группа связана непосредственно съ углеродными атомами.

10) Такъ какъ формалдегидъ, принятый внутрь, не остается безъ воздѣйствія на нашъ организмъ и такъ какъ въ послѣднее время онъ сталъ прибавляться къ молоку для его консервированія, то очень важно качественное обнаруженіе CH^2O въ питательныхъ веществахъ особенно въ молокѣ.

Римини (Ann. d. Pharm. 1898, 97—101) предлагаетъ къ изслѣдуемому молоку прибавлять по 1 куб. с. солянокислаго фенилгидразина, нѣсколько капель нитропруссиднаго натрія и концентрированной щелочи (NaOH); появляется голубое окрашиваніе, которое послѣ долгаго стоянія переходитъ въ красное; можно доказать $\frac{1}{30000}$ ч. формалина. Или прибавляютъ раствора солянокислаго фенилгидразина, потомъ хлорнаго желѣза и конц. соляной кислоты; появляется красное окрашиваніе, переходящее потомъ въ оранжевожелтое (Риглеръ. Pharm. Centr. 40,769; 41, №50,2).

На весьма чувствительную реакцію ($1CH^2O:250000$ молока) указываетъ Любертъ (Luebert. Journ. Americ. Chem. Soc. 683); въ колбу помѣщаютъ 5 гр. K^2SO^4 , приливаютъ 5 куб. с. молока и осторожно 10 куб. с. H^2SO^4 ; если находится CH^2O , то появляется фіолетовое окрашиваніе; если нѣтъ CH^2O , то—коричневое окрашиваніе.

Генеръ (The ap. 21,157) употребляетъ разбавленный растворъ фенола, который онъ смѣшиваетъ съ перегнанной жидкостью, изслѣдуемую на содержаніе CH^2O , и къ смѣси осторожно приливаетъ сѣрную кислоту. Кармазиново-красное окрашеніе зоны соприкосновенія указываетъ на присутствіе CH^2O .

Фарнштейяъ рекомендуетъ метафенилендіаминъ; Байеръ описываетъ способъ обнаруженія CH^2O въ мясѣ (Z. Fleisch—und Milchhyg. 11,70).

Арнольдъ и Менцель также указываютъ способъ открывать CH^2O (Z. f. Unters. Nahrgenussm. 5,353—536).

Если къ формалдегидному раствору прилить соляной к. и хлорнаго желѣза, потомъ прибавить сѣрной кислоты, то получимъ интен-

сивно красное окрашиваіе. Такимъ образомъ можно доказать 1 ч. CH_2O въ 40000 ч. воды.

Рекомендуется также реактивъ Шиффа: 0,4 гр. фуксина растворяють въ 250 куб. с. воды и прибавляютъ 10 куб. с. раствора кислой сѣрниетонатріевой соли въ 40°Б. и 10 куб. с. концентрир. сѣрной к. Съ этимъ реактивомъ жидкость, содержащая CH_2O , даетъ красную окраску, которая отъ прибавленія 2 куб. с. концентрир. соляной к. чрезъ 5—6 мин. переходитъ въ голубовато-фіолетовую.

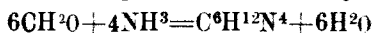
§ 53. Количественное опредѣленіе формалдегида.

Количественнымъ опредѣленіемъ формалдегида раньше всѣхъ занимался Толленсъ.¹⁾ Онъ пробовалъ опредѣлить CH_2O взвѣшиваіемъ выдѣлившагося серебра. Тоже самое предлагалъ и Левъ.²⁾ Но этотъ способъ не далъ имъ удовлетворительныхъ результатовъ.

Методъ Леглера (Ber. XVI, 1333; Zeitschr. f. analyt. Ch. 23,81) до сего времени пользуется въ аналитической практикѣ извѣстностью, несмотря на существенные недостатки. Онъ основанъ на образованіи гексаметилентетрамина при дѣйствіи амміака на растворъ формалдегида, если пользоваться при титрованіи избытка NH_3 метилоранжемъ, какъ индикаторомъ, то на 6 мол. CH_2O идетъ для связываіа 3 мол. NH_3 (то же самое и съ кошенилью); если же индикаторомъ употребляютъ лакмусъ или розоловую кислоту, то на 6 мол. CH_2O связывается 4 мол. NH_3 [Lösekapp, Ber. 1889,1565.—Eschweiler, Ber. 1889,1929]. Амміачный методъ, хотя и принятъ въ германской фармакопее, однако даетъ лишь приблизительно точные результаты; обыкновенно содержаніе CH_2O опредѣляется слишкомъ на 1% ниже дѣйствительнаго.

Въ германской фармакопее поступаютъ слѣдующимъ образомъ для количественнаго опредѣленія CH_2O по методу Леглера:

Устанавливаютъ точно растворъ формалина при 15°Ц., отмѣриваютъ при помощи пипетки или бюретки 5 куб. сант. раствора и сливаютъ въ стеклянку съ хорошо пришлифованной стеклянной пробкою, вмѣст. 120 куб. сант. Сюда приливаютъ 20 куб. с. воды и 10 куб. с. амміачнаго раствора (уд. в. 0,96), въ которомъ процентное содержаніе NH_3 устанавливается предварительнымъ титроваіемъ, затыкають стеклянку пробкой, перемѣшиваютъ содержимое и оставляють стоять въ продолженіе часа. Реакція протекаетъ по слѣдующей схемѣ:



1) Ber. 15, стр. 1830; 16, стр. 918.

2) J. pr. Ch. 1886, № 33, стр. 325.

Но прошествіи этого времени, прибавляютъ къ жидкости 20 куб. с. нормальной соляной к. для связыванія свободнаго амміака. Избытокъ HCl опредѣляютъ, прибавивъ 5—10 кап. розоловой к. и титруя $\frac{1}{1}$ норм. щелочью до перехода желтаго цвѣта въ розовый.

Вычисленіе: употреблено было 5 куб. с. раствора формалдегида = 5,4 гр., 10 куб. с. NH^3 вѣс. 9,6 гр. Если расходъ $\frac{1}{1}$ норм. KOH равняется 4 куб. с., то отсюда 16 куб. с. HCl пошло для связыванія содержащагося въ жидкости NH^3 . 16 куб. с. $\frac{1}{1}$ норм. HCl насыщаютъ 0,272 гр. NH^3 , такъ какъ 1 куб. с. нормальной кислоты соотвѣтствуетъ 0,017 гр. NH^3 .

Если амміакъ былъ 10%-ный, то его израсходовано 0,96 гр. Так. образомъ для связыванія CH^2O пошло 0,688 гр. NH^3 , отсюда:

$$1. 4\text{NH}^3 + 6\text{CH}^2\text{O} = 0,680 : X$$

$$X = 1,82 \text{ гр. } \text{CH}^2\text{O} \text{ и}$$

$$2. 5,4 : 1,82 = 100 : X,$$

$$X_1 = 33,7\%.$$

Итакъ содержаніе раствора = 33,7%.

По Леглеру, въ качествѣ индикатора лучше всего употреблять фенолфталеинъ или лакмусъ, и тогда прореагировавшую смѣсь титруютъ непосредственно $\frac{1}{1}$ норм. H^2SO^4 или HCl.

Напр., изслѣдуемый водный растворъ формалдегида взбалтываютъ съ углекислой известью, берутъ пикеткой 5 куб. с. отстоявшейся прозрачной жидкости, смѣшиваютъ съ 50 куб. с. $\frac{1}{1}$ норм. раствора NH^3 , сохраняютъ въ теченіе дня въ закрытой притертой стеклянной пробкой стьянкѣ при комнатной температурѣ и титруютъ избытокъ NH^3 $\frac{1}{1}$ норм. HCl; индикаторомъ служитъ лакмусъ.

Такъ какъ согласно теоріи израсходованнаго количества NH^3 достаточно для связыванія 2,4 гр. CH^2O , соотвѣствующихъ 48 процентамъ взятаго для анализа алдегиднаго раствора, то на каждый кубич. саят. $\frac{1}{1}$ норм. HCl, который пойдетъ для обратнаго титрованія, надо отъ 48 отнимать 0,96 проц. CH^2O . Напр., если было израсходовано n куб. с. нормальной к., то содержаніе раствора = $(48 - n \cdot 0,96)$ проц. (Legler, Ber. 16, 1333; Eschweiler, Ber. 22, 1929; Ann. 258, 97).

Если же при титрованіи въ качествѣ индикатора употреблять метилоранжъ (Löseкамп, Ber. 22, 1565), то измѣненіе цвѣта раствора появляется, когда, кромѣ свободнаго NH^3 , въ хлористоводородную соль превратится также двухосновный гексаметилентетраминъ. Тогда содержаніе раствора CH^2O , при сохраненіи вышеприведенныхъ количе-

ственныхъ отношеній и при расходѣ n куб. с. $\frac{1}{1}$ нор. $\text{HCl} = (64 - n \cdot 1,28) \%$.

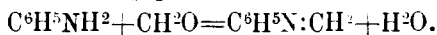
Методъ Леглера, въ измѣненіи Смита: около 25—30 куб. с. формалина отвѣшиваютъ въ мѣрную колбу вмѣст. 100 куб. с., доливаютъ до черты и берутъ 10 куб. с. этого раствора, помѣщаютъ ихъ съ 30 куб. с. $\frac{1}{1}$ норм. NaOH и 25 куб. с. 8%-наго раствора хлористаго аммонія въ стеклянку, снабжен. притертой пробкою, встряхиваютъ и по прошествіи 24 часовъ обратно титруютъ $\frac{1}{1}$ нор. кислотою съ употребленіемъ капли розоловой к. въ качествѣ индикатора.

Недостатки этого метода извѣстны: неточное измѣненіе цвѣта (которое можетъ дать около $\frac{1}{2}\%$ разницы въ результатѣ, при одномъ и томъ же опредѣленіи) и медленность опредѣленія.

Трилла для опредѣленія CH_2O пользовался воднымъ растворомъ анилина, который съ CH_2O образуетъ ангидроформалдегиданилинъ (Compt. rend. 116, 891—894).

Водный растворъ анилина получается раствореніемъ 3 гр. свѣжеперегнаннаго анилина въ 1 л. дистиллир. воды.

Въ пробирку наливаютъ 20 куб. с. этого раствора и смѣшиваютъ съ 20 куб. с. изслѣдуемой жидкости (вполнѣ нейтральной). Въ случаѣ нахожденія въ растворѣ CH_2O , послѣ нѣсколькихъ часовъ, образуется бѣлое облако. Эта реакція очень чувствительна. Анализъ раствора формалдегида по Трилла производится такъ: въ растворъ 3 гр. $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$ въ 1 л. воды приливаютъ по канлямъ при взбалтываніи 1—4 куб. сант. титруемаго раствора, сообразно содержаію въ немъ формалдегида. Образуется бѣлое облако, которое послѣ нѣсколькихъ взбалтываній вполнѣ осаждается. Послѣ 48 часовъ фильтруютъ жидкость на протаренный фильтръ и убѣждаются, что фильтратъ содержитъ избытокъ анилина; высушиваютъ при 40° и опредѣляютъ вѣсъ осадка. Соотвѣтственное количество формалдегида вычисляется согласно равенству:



Кларъ примѣнилъ къ методу Трилла титрованіе, употребляя въ качествѣ индикатора растворъ Конго. Впрочемъ, методъ не имѣетъ никакого преимущества предъ амміачнымъ: растворяютъ 3 гр. чистаго анилина въ 1 л. воды и опредѣляютъ раньше всего, сколько куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. HCl потребуется для насыщенія 10 куб. с. анилиноваго раствора: для этого помѣщаютъ 10 куб. с. раствора въ стаканъ, прибавляютъ нѣсколько капель раствора Конго и при помѣшиваніи спускаютъ столько $\frac{1}{10}$ HCl , чтобы красный цвѣтъ перешелъ въ голубоватофіолетовый. Этотъ моментъ считается достаточнымъ, потому что избытокъ

кислоты производить чисто голубой тонъ. Но израсходованному количеству куб. сант. вычисляють истинное содержаніе анилина въ растворѣ. 1 куб. сант. $\frac{1}{10}$ нор. $\text{HCl} \rightleftharpoons \rightleftharpoons 0,0093$ гр. $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$.

Послѣ этого въ колбу вмѣстим. 500 куб. сант. помѣщаютъ 400 куб. с. титрованного анилинового раствора, по каплямъ приливають изъ бюретки 1 куб. с. изслѣдуемаго формалинового раствора, при одновременномъ помѣшиваніи, и доливають до мѣтки 500 куб. с. водою.

Послѣ стоянія въ теченіе нѣкотораго времени фильтруютъ черезъ сухой фильтръ въ сухую колбу и точно опредѣляютъ при помощи $\frac{1}{10}$ нор. HCl въ каждыяъ 50 куб. с. филтраты избытокъ анилина. Это число отнимають отъ первоначально найденнаго количества анилина и получаютъ разность, соотвѣт. тому количеству анилина, которое вступило въ реакцію съ формалдегидомъ. Вычисляють: (п. 40. 0,0093—*n*, . 10.0,0093) гр. CH^2O .

По Оскару Бланку и Финкенбейнеру (Ber. 1898, 2979) аммиачный методъ даетъ неточные результаты: при 20—40%-номъ растворѣ CH^2O , количество послѣдняго опредѣляется анализомъ приблизит. на 1,5% ниже, чѣмъ на самомъ дѣлѣ имѣется въ растворѣ; поэтому они предложили новый методъ, который основывается на окисленіи формалдегида перекисью водорода въ щелочной средѣ въ муравьиную кислоту и на обратномъ титрованіи неизрасходованнаго ѣдкаго натра въ растворѣ кислотою. Анализъ по ихъ способу производится такъ: отвѣшиваютъ въ вѣсовой стеклянкѣ 3 гр. изслѣдуемаго формалдегиднаго раствора (а въ случаѣ твердаго CH^2O , 1 гр. измельченнаго тщательно продукта) и помѣщаютъ въ 25 куб. с. $\frac{2}{1}$ нор. раствора ѣдкаго натра (если формалинъ содержитъ болѣе 45% CH^2O , то рекомендуется брать 30 куб. с. щелочи). Растворъ щелочи наливается въ коническую колбу. Потомъ сюда приливають малыми порціями въ теченіе 3 м. (для избѣжанія вскипанія жидкости вслѣдствіе выдѣленія водорода) 50 куб. с. чистой перевиеси водорода съ 2,5—3% H^2O^2 (при анализѣ твердаго формалдегида, 9—10 гр. чистой 30%-ной, не содержащей кислоты, перекиси водорода „пергидрола Мерка“). Приливаніе производится при помощи воронки. Послѣ двухчасового стоянія переносятъ колбу на сѣтку и осторожно нагрѣвають ее до кипѣнія для разрушенія избытка перекиси водорода. Потомъ воронку смываютъ водою, приливають 1—2 капли спиртового раствора фенолфтаleinea, приливають небольшой избытокъ $\frac{2}{1}$ норм. сѣрной кислоты и обратно титруютъ $\frac{2}{1}$ нормал. NaOH .

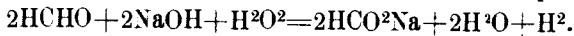
1 куб. с. $\frac{2}{1}$ норм. NaOH соотвѣтствуетъ 0,06 гр. CH_2O .

Въ случаѣ твердаго вещества, число куб. сант. израсходованнаго $\frac{2}{1}$ нор. NaOH слѣдуетъ умножить на 3. Вычисленіе процентнаго содержанія происходитъ по формулѣ:

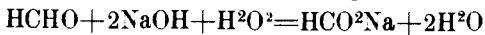
$$\frac{6 \times (\text{число куб. с. } \frac{2}{1} \text{н щелочи)}}{\text{навѣска}} \% \text{CH}_2\text{O}.$$

При этомъ расчетѣ рекомендуется принимать во вниманіе кислотность формалиновыхъ растворовъ; что же касается кислотности перекиси водорода, приготовленной изъ пергидрола Мерка, то 50 куб. сант. 3%-ной H_2O_2 требуютъ не больше 0,2 куб. сант. $\frac{1}{10}$ норм. NaOH (Zeitschr. f. angew. Ch. 1906, 138; 1907, 353—356).

Обыкновенно принимается что реакція окисленія протекаетъ такъ:

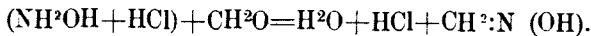


Но очень можетъ быть, что побочно происходитъ и слѣдующая реакція:



(срав. § 9, изслѣдов. Гейзова).

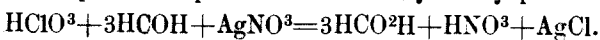
Для количественнаго опредѣленія формальдегида Броше и Камбье пользуются солянокислымъ гидроксиламиномъ; къ раствору послѣдняго они приливали формальдегидный растворъ, но такъ, чтобы гидроксилamina была избытокъ сравнительно съ CH_2O . Реакція протекаетъ по слѣдующей схемѣ:



Выдѣлившуюся свободную кислоту титруютъ $\frac{1}{10}$ норм. щелочью; индикаторомъ берется метилоранжъ, но не фенолфталеинъ. Смитъ признаетъ этотъ методъ точнымъ и быстрымъ при допущеніи, что анализируемое вещество чисто (Compt. rend. 120, 449; Z. anal. Ch. № 34, 1895, 623).

По Грютцнеру [Arch. d. Pharm., Bd. 234 (1896), 634] формальдегидъ возстановляетъ свободную хлорноватую кислоту (HClO^3), но не ея соли. Да и свободную кислоту онъ переводитъ не тотчасъ въ HCl, но раньше превращается въ низшія кислородныя кислоты, а потомъ уже при дальнѣйшемъ распадѣ образуется хлоръ, который получившуюся муравьиную кислоту разлагаетъ на CO_2 , а самъ съ водородомъ соединяется въ HCl.

Но если въ растворѣ находится азотносеребряная соль, то возстановительный процессъ протекаетъ по слѣдующему равенству:



Своими опытами Грютцнеръ установилъ, что 1 мол. KClO^3 и 3 мол. HCOH даютъ 1 мол. KCl (HCl), соотв. 1 мол. AgCl.

Для количественнаго опредѣленія поступаютъ такъ: приблиз. 1 гр. KClO_3 растворяютъ въ стеклянкѣ, снабженной стеклян. притертой пробкой, въ 20—30 гр. воды, потомъ прибавляютъ 50 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. AgNO_3 , 5 куб. с. формалдегиднаго раствора и нѣсколько HNO_3 . (Въ случаѣ крѣпкаго формалдегиднаго раствора, слѣдуетъ разбавить его, такъ чтобы 1 ч. формалина приходилась на 10 ч. воды). Стлянку перевязываютъ пергаментной бумагой и, при взбалтываніи время отъ времени, нагреваютъ въ теченіи $\frac{1}{2}$ часа въ теплой водяной банѣ. По охлажденіи, не отфильтровывая AgCl , обратно титруютъ избытокъ серебрянаго раствора $\frac{1}{10}$ нор. роданистымъ аммоніемъ, употребляя индикаторомъ желѣзноамміачные квасцы. 1 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. AgNO_3 соотвѣт. 0,009 гр. CH_2O . Опредѣленіе по этому методу возможно лишь при условіи, что формалиновый растворъ не содержитъ иныхъ окисляемыхъ органич. веществъ.

По Нейбергу, если смѣшивать медленно и при постоянномъ помѣшиваніи холодный, водный растворъ самаго чистаго (многократно перекристаллизованнаго) солянокислаго дигидразиндифенила съ изслѣдуемою на CH_2O жидкостью, и нагревать въ теченіи $\frac{1}{4}$ часа постепенно до 50° — 60° , то получаютъ осадокъ гидразона, отфильтровываютъ его при помощи отсасывающаго насоса въ тигль Гуча, промываютъ сначала горячею водою, потомъ спиртомъ и абсолютнымъ эфиромъ, высушиваютъ въ шкафѣ при 90° и взвѣшиваютъ. Содержимое тигля должно сохранять свѣтложелтую окраску. Только при этихъ условіяхъ и соотвѣтственномъ разбавленіи, получаютъ желательные результаты. Разбавленіе устанавливаютъ такъ, чтобы растворъ 1—2 ч. формалдегида приходился на 1000 ч. воды.

Примѣръ: 20 куб. с. раствора, содержавіе котораго на CH_2O было опредѣлено титрованіемъ при помощи NH^3 и найдено равнымъ 1,44 гр. въ 1 л., дали:

0,2253 гр. гидразона	} въ среднемъ	0,2253 гр. \rightarrow 0,0284 гр. CH_2O вмѣсто	
0,2245 " "			} 0,0288 гр., что соотвѣтств. 98,62% теоретич. количества.
0,2261 " "			

Несмотря на такой недостатокъ въ точности, который возрастаетъ съ увеличеніемъ концентраціи, можно этимъ способомъ пользоваться съ преимуществомъ, если формалдегидъ опредѣляютъ количественно въ смѣсяхъ съ любыми алдегидами, кетонами или кетокислотами, т. е. въ такихъ случаяхъ, когда титрирные способы непримѣнимы. Составъ



гидразона: ¹ Если мы имѣемъ дѣло со смѣсью алдеги-



довъ, кетоновъ и т. д., то рекомендуется предъ прибавленіемъ *n*-дигидразиндифенила въ видѣ хлористоводородной соли приливать равное или двойное количество по объему абсолютнаго этиловаго или, еще лучше, метиловаго спирта, смотря по количеству другихъ составныхъ частей, и въ остальномъ поступаютъ какъ это требуется для чистыхъ алдегидныхъ растворовъ. Примѣры: I) изъ смѣси: 20 куб. с. упомянутаго формалдегиднаго раствора, 10 куб. с. 2% фурфурола, 10—5% уксуснаго алдегида, 10—5% уксусной к. и 80% спирта получили 0,226 гр. гидразона; II) изъ смѣси: 20 куб. с. того же самого формалдегиднаго раствора, 10 куб. с. 1% ацетона, 10—1% діэтилкетона и 60% спирта получили 0,2249 гр. гидразона. Результаты удовлетворительные.

[C. Neuberg, Ber. 32 (1899), 1961].

Слѣдующій іодный способъ Ромейна [Zeitsch. f. analyt. Ch. 36 (1897), 19] по точности, а также простотѣ заслуживаетъ особое вниманіе, но онъ примѣнимъ лишь при условіи, чтобы въ изслѣдуемой на формалдегидъ жидкости отсутствовали ацетонъ и другіе гомологичныя алдегиды. Присутствіе послѣднихъ (ацетона, уксуснаго алдегида) легко обнаруживается при работѣ по этому способу тѣмъ, что смѣсь отъ выдѣленія іодоформа даетъ желтый осадокъ или муть. Для опредѣленія по этому способу поступаютъ слѣдующимъ образомъ: изслѣдуемый растворъ формалдегида разбавляютъ опредѣленнымъ количествомъ воды, такъ чтобы получить растворъ съ содержаніемъ приблизительно 2% HCON. Въ стеклянку съ хорошо пришлифованной стеклянной пробкой емкостью около 1/2 л. вливаютъ 30 куб. с. 1/1 норм. раствора ѣдкаго натра и 5 куб. с. разбавленнаго раствора формалдегида, затѣмъ приливаютъ изъ бюретки при постоянномъ взбалтываніи 40—70 куб. с. 1/3 норм. раствора J въ іодистомъ калиѣ, пока жидкость не окрасится въ ярко-желтый цвѣтъ. Стлянку плотно закрываютъ пробкой, тщательно встряхиваютъ и даютъ стоять минутъ 15. Затѣмъ подкисляютъ нормальной HCl, избѣгая большаго избытка ея, и титруютъ свободный іодъ 1/10 норм. растворомъ Na²S²O³. 5H²O, прибавивъ подъ конецъ титрованія въ качествѣ индикатора немного крахмального клейстера. 1 куб. с. 1/5 норм. раствора іода соотвѣтствуетъ 0,003 гр. HCON.

Въ основѣ этого способа лежитъ слѣдующая реакція:

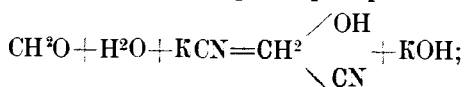
$\text{HCON} + \text{J}^2 + 3\text{NaOH} = \text{HCOONa} + 2\text{NaJ} + 2\text{H}^2\text{O}$: точность его опредѣляется извѣстной разбавленностью растворовъ.

И нѣсколько измѣнили этотъ способъ при своихъ аналитическихъ работахъ. Вотъ ходъ анализа: прежде всего опредѣляется уд. в. формалдегиднаго раствора; напр., при 15° онъ оказался=1,077. Беремъ такого раствора 5 куб. с., слѣдоват. на граммы=5,385 гр. Разбавляемъ эти 5 куб. с. на 500 куб. с., и для всякаго опредѣленія беремъ 5 куб. с. этого разбавленнаго раствора (=1/100 навѣски), спускаемъ сюда 50 куб. с. 1/10 норм. NaOH, а затѣмъ приливаемъ изъ бюретки къ щелочному раствору формалина 30 куб. с. 1/10 норм. J. Даемъ жидкости постоять 15 минутъ, послѣ чего усредняемъ растворъ 50 куб. с. 1/10 норм. HCl; выдѣляется свободный іодъ; онъ и титруется 1/10 норм. сѣрноватистонатріевою солью, въ присутствіи индикатора крахмального клейстера. Напр. потребовалось для титрованія избытка J—16,8 куб. с. Na₂S₂O₃.5H₂O; затѣмъ обратно спущено было 0,1 куб. с. 1/10 норм. J до появленія синяго окрашиванія крахмала. Отсюда іода потребовалось на окисленіе формалдегида: 30,1—16,8=13,3 куб. с.

Это на 1/100 взятаго нами количества формалина; на всю же навѣску потребуется 13,3×100=1330 куб. с. Такъ какъ 1 куб. с. 1/10 норм. J открываетъ 0,0015 гр HCOH, то 1330 куб. с. откроютъ 1,995 гр. послѣдняго. Отсюда:

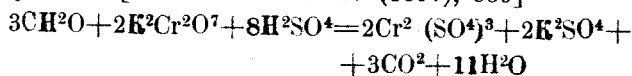
$$\left. \begin{array}{l} \text{на } 5,385 - 1,995 \text{ гр. CH}_2\text{O} \\ \text{„ } 100 \quad \quad \quad \text{X} \end{array} \right\} \text{X} = 37,04\% \text{ CH}_2\text{O}.$$

Второй способъ, выработанный Ромейномъ, основывается на свойствѣ CH₂O въ водномъ растворѣ присоединять KCN:



въ случаѣ присоединенія іонъ—CN не осаждается азотосеребряною солью [Zeitschr. für analyt. Ch. 36,22]. Но такъ какъ этотъ способъ требуетъ титрирныхъ растворовъ AgNO₃, KCN и KCNS и, кромѣ того, по сообщенію Смита, аккуратнаго отношенія къ послѣднимъ благодаря ихъ ядовитости, а также влѣдствіе измѣняемости KCN въ водныхъ растворахъ, между тѣмъ какъ преимуществъ какихъ-либо предъ прочими способами не представляетъ, то подробнаго описанія хода работы по этому способу мы приводить не будемъ.

Никлу для количественнаго опредѣленія рекомендуетъ двухромово-наліевую соль [Bull. Soc. Chim. 17 (1897), 839]



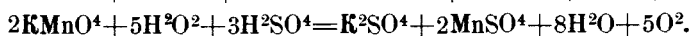
Но способъ этотъ мало пригоденъ, потому что трудно опредѣлить конецъ реакціи; кромѣ того присутствіе другихъ окисляемыхъ веществъ можетъ значительно вліять на результаты анализа.

Смитъ [The anal. 21,148 (1897)] для количественнаго опредѣленія формалдегида предложилъ щелочный растворъ марганцовокаліевой соли. По его даннымъ, CH_2O окисляется на холоду марганцовокаліевой солью въ щелочной средѣ въ муравьиную кислоту, при кипяченіи же въ воду и CO_2 .



Но при обоихъ выполненіяхъ трудно опредѣлить конецъ реакціи; кромѣ того, методъ не представляя никакого преимущества по сравненію со способомъ Ромейна и другими, въ присутствіи же такихъ органическихъ веществъ, какъ глицеринъ, можетъ привести къ невѣрнымъ результатамъ анализа.

Глаже и быстрѣе удалось достигъ цѣли, какъ сообщаютъ въ своей статьѣ Фанино и Зейттеръ, если работать съ марганцовокаліевыми растворами, подкисленными сѣрною кислотой, и для опредѣленія избытка KMnO_4 прибѣгнуть къ перекиси водорода. Въ основѣ этого метода положены слѣдующія реакціи:



Ходъ работы: помѣщаютъ 35 куб. с. $\frac{2}{10}$ норм. KMnO_4 въ хорошую закупориваемую стеклянной пробкой стклянку вмѣст. около 250 куб. с., прибавляютъ свѣже приготовленную (и охлажденную) смѣсь изъ 30 гр. концентр. сѣрной кислоты и 50 гр. воды и, медленно по каплямъ съ взбалтываніемъ, приливаютъ въ эту жидкость однопроцентн. раствора формалина (который предварительно получаютъ разбавленіемъ 10 куб., с. продажнаго формалина до 400 куб. с. водою). Закрываютъ стклянку пробкой и оставляютъ стоять въ теченіе 10 мин. Гроссманъ и Ауфректъ считаютъ промежутокъ въ 10 м. недостаточнымъ. Во время стоянія нѣсколько разъ взбалтываютъ. Поелѣ этого избытокъ марганцовокаліевой соли обратно измѣряютъ при посредствѣ эмпирически установленной съ помощію марганцовокаліевой соли, приблизительно $\frac{1}{10}$ нор. перекиси водорода.

1 куб. с. $\frac{2}{1}$ норм. раствора KMnO_4 , установленный іодометрически, соотвѣтствовалъ 0,0072601 гр. KMnO_4 или 0,001723 гр. $\text{HC} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix}$

21,175 куб. с. перекиси H_2O_2 соответствовали 10 куб. с. марганцовокалиевого раствора.

Анализъ далъ слѣдующія числа:

Для обратнаго титрованія 16,8 куб. с. $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\quad} 7,93$ куб. саж.

KMnO_4 —раствора.

35—7,93=27,07 куб. с. израсходовано на окисленіе HCOH .

$27,07 \times 0,001723 = 0,04664$ гр. HCOH .

$0,04664 \times 800 = 37,31\%$ HCOH .

Юднѣй методъ по способу Ромейна далъ содержаніе формальдегида: 37,08% [Zeitschr. f. anal. Ch. 1901, 587 Ber. 39 (1906), 2455].

Относительно этого способа можно сказать тоже самое, что о способѣ Никлу и Смита: присутствіе другихъ органич. веществъ должно вліять на полученные результаты анализа въ значительной степени.

Орчардъ (The analyst, 22,4; Z. f. anal. Ch. 1897, № 36,719) на реакціи между амміачнымъ растворомъ серебра и формальдегидомъ основываетъ количественное опредѣленіе послѣдняго.

10 куб. с. приблизит. 0,1 проц. раствора формальдегида прибавляютъ въ смѣсь 25 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. AgNO_3 и 10 куб. сант. разбавленнаго NH_3 (1 куб. с. амміака уд. в. 0,88 разбавляютъ 50 куб. с. воды) и смѣсь нагреваютъ въ теченіи 4 часовъ съ обратнымъ холодильникомъ.

Выдѣлившееся серебро отфильтровываютъ и, какъ таковое, взвѣшиваютъ. Можно въ фильтратѣ опредѣлить избытокъ азотосеребряной соли титримымъ способомъ.

Фанино нѣсколько измѣнилъ этотъ способъ, замѣнивъ разбавленный растворъ NH_3 растворомъ вполнѣ чистаго, не содержащаго хлора ѳдкаго натра.

Для выполненія опредѣленія по этому способу растворяютъ 2 гр. азотосеребряной соли въ водѣ, прибавляютъ до сильно щелочной реакціи чистаго, не содержащаго хлора раствора NaOH , потомъ въ эту смѣсь при помѣшиваніи вливаютъ 5 куб. сант. формальдегиднаго раствора, приготовленнаго раствореніемъ 10 куб. с. продажнаго формалина въ 100 куб. с. воды, и стеклянку, защищенную отъ свѣта, оставляютъ на $\frac{1}{4}$ часа. Послѣ этого прозрачную, стоящую сверхъ осадка жидкость осторожно сливаютъ на предварительно взвѣшенный фильтръ, осадокъ обрабатываютъ 3—4 раза 5% процентной (приблиз.) уксусною кислотою

и переносят осадок на фильгр. Потом промывают его водою, слабо подкисленную уксусной к., до исчезновения всяких слѣдовъ серебра (проба разбавленной HCl) высуниваютъ при 105° и взвѣшиваютъ. Опредѣленія по этому способу дали слѣдующія числа:

I) 34,39%; II) 34,32%; III) 34,45%; IV) 34,4% CH₂O.

Опредѣленіе содержанія CH₂O по другому способу дало: 34,37% (Zeitschr. f. analyt. Ch. 1901, 720).

Заслуживаетъ описанія слѣдующій простой газоволюметрической способъ опредѣленія формальдегида, прил. Риглеромъ (Zeitsch. t. analyt. Ch. 1901, 92).

Принципъ способа: если сѣрнокислый гидразинъ смѣнять съ растворомъ іодноватой кислоты, то выдѣляется іодъ согласно равенства:

$$5 (N^2H^4.H^2SO^4) + 4HIO^3 = 5N^2 + 12H^2O + 5H^2SO^4 + 4I.$$

Но если одновременно въ растворѣ находится формальдегидъ, то послѣдній соединяется съ гидразиномъ въ гидразонъ; послѣднее же соединеніе реагируетъ съ іодноватой кислотой послѣ нѣкотораго времени. Поэтому, если растворъ сѣрнокислаго гидразина извѣстнаго содержанія обработать растворомъ формалина и потомъ іодноватой кислотой, то количество гидразина, соотвѣтствующее образовавшемуся гидразону, не разложится, а вмѣстѣ съ тѣмъ объемъ выдѣляющагося азота уменьшится.

Для выполнения опредѣленія требуются слѣдующіе реактивы:

1. Растворяютъ 5 гр., чистой перекристаллизованной іодноватой к. въ 50 куб. с. дистиллированной воды.

2. Растворяютъ 1 гр. сѣрнокислаго гидразина въ 100 куб. с. дистиллированной воды.

Аппаратъ, которымъ пользовался Риглеръ для своихъ опытовъ, — извѣстный азотомеръ Кнопъ—Вагнера. При помощи пипетки берутъ точно 20 куб. с. гидразиноваго раствора, помѣщаютъ во внѣшнюю стеклянку (реакціонную) азотометра и прибавляютъ сюда около 20 куб. с. дистиллированной воды. Во внутренній сосудикъ изъ пипетки вливаютъ 5 куб. с. раствора іодноватой кислоты (II). Послѣ этого реакціонную стеклянку закрываютъ каучуковой пробкой, ставятъ въ большой цилиндръ съ водою комнатной температуры на такую глубину, чтобы каучуковая пробка была покрыта водою. По прошествіи 10 минутъ уровень воды въ градуированной трубкѣ точно устанавливается на нуль, стеклянный кранъ вдвигаютъ плотно и такъ его ставятъ, чтобы реакціонный сосудъ былъ въ соединеніи съ трубкой.

Теперь берутъ реакціонный сосудъ въ руки за шейку и встряхиваютъ въ продолженіе 1/2 минуты, выпустивъ предварительно 20 куб.

с. воды чрезъ зажимъ изъ другой вѣтви бюретки. По прошествіи 2 минутъ со времени обратной постановки реакціоннаго сосуда въ воду цилиндра, устанавливають уровень воды въ обѣихъ сообщающихся вѣтвяхъ бюретки на одной высотѣ. Послѣ этого отчитываютъ число куб. с. N, температуру и барометрич. состояніе для приведенія объема выдѣливаемаго газа къ 0° и 760 мм. баром. давленія.

При помощи пипетки берутъ 20 куб. с. гидразиноваго раствора и помѣщаютъ въ реакціонную стеклянку, при помощи пипетки также прибавляютъ опредѣленный объемъ изслѣдуемаго воднаго формалдегиднаго раствора (въ каковомъ объемѣ должно содержаться не больше, 0,08 гр. CH_2O), взбалтываютъ и оставляютъ смѣсь стоять по крайней мѣрѣ $\frac{1}{4}$ часа, доливають водою, такъ чтобы общій объемъ воды вмѣстѣ съ тѣмъ количествомъ, которое взято было съ формалиномъ, составлялъ 20 куб. с. Послѣ этого помѣщаютъ во внутренней цилиндрикъ при помощи пипетки 5 куб. с. 10%-наго раствора іодноватой кислоты. По прошествіи 10 мин. уровень воды въ бюреткѣ устанавливають на 0, выпускаютъ изъ уравниельной вѣтви бюретки 20 куб. с. воды чрезъ зажимъ, реакціонный сосудъ встряхиваютъ $\frac{1}{2}$ минуты (не дольше), ставятъ въ сосудъ съ водою и по прошествіи 2 мин. (не дольше), послѣ установки уровня воды въ обѣихъ вѣтвяхъ бюретки на одну высоту, отчитываютъ объемъ азота. Этотъ объемъ приводится къ 0° и 760 мм. давленія.

Изъ разности обѣихъ объемовъ ($V_0 - v_0$) уже легко вычислить содержаніе формалдегида, а именно: такъ какъ молекула сѣрнокислаго гидразина связываетъ соотвѣт. 2 мол. формалдегида въ гидразонъ, то каждый куб. сант. N, измѣренный при 0° и 760 мм. давленія, соотвѣтствуетъ 2,7 ммгр. CH_2O . Поэтому умноживъ разность ($V_0 - v_0$) на факторъ 2,7, мы получимъ въ произведеніи соотвѣтственное количество CH_2O въ миллиграммахъ.

$$(V_0 - v_0) \times 2,7 = \text{CH}_2\text{O} \text{ въ миллиграммахъ.}$$

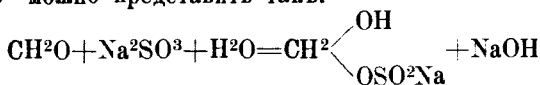
Причина, почему Риглеръ рекомендуетъ отчитывать объемъ азота довольно быстро (по прошествіи 2 мин.), основывается на томъ наблюденіи, что іодноватая кислота, при долгомъ сопркосновеніи съ гидразономъ, начинаетъ его окислять, и тогда при второмъ опредѣленіи азота будетъ выдѣляться болыие, чѣмъ слѣдуетъ; даже можетъ выдѣлиться весь азотъ гидразона.

Газометрическій способъ Риглера не единственно возможный для опредѣленія формалдегида; мною разработанъ ртутный методъ, который

можетъ быть здѣсь примѣненъ съ большимъ удобствомъ, чѣмъ способъ Риглера. Но объ этомъ способѣ писать я отложу на 2-ю часть книги, гдѣ коснусь предложенныхъ мною методовъ опредѣленія формалдегида.

Методъ Лемме.

Лемме пользуется продуктомъ присоединенія формалдегида къ натріевому бисульфиту, какъ основой для аналитическаго опредѣленія CH_2O . Доби этотъ способъ такъ видоизмѣнилъ: 25—26 куб. с. формалина отвѣшиваетъ въ мѣрную колбу, вмѣст. 100 куб. с., доливаешь до мѣтки 100 и берешь пипеткой 10 куб. с. этого раствора, смѣшиваетъ ихъ съ 50 куб. с. предварительно усредненнаго нормальною кислотою, приблиз. 25%—раствора Na_2SO_3 , прибавляетъ 2 капли розоловой кислоты, и потомъ покрашившую жидкость титруетъ нормальною кислотою. Конецъ реакціи хорошо замѣтенъ, особенно, если предварительно сдѣлать нѣсколько пробъ для упражненія. Реакціи между CH_2O и Na_2SO_3 можно представить такъ:



Выдѣлившійся ѣдкій натръ и титруется кислотою.

Содержаніе въ %-тахъ формалдегида опредѣляется изъ слѣдующей формулы:

$$\frac{3 \times \text{число куб. с. норм. к.}}{\text{навѣска.}}$$

навѣска.

Конечно, предъ титрованіемъ слѣдуетъ опредѣлить кислотность формалина и ее вычестъ изъ числа куб. сант. норм. кислоты, найденнаго при титрованіи въ присутствіи Na_2SO_4 .

До сихъ признаетъ для цѣлей контроля формалдегидныхъ растворовъ способъ Лемме самымъ простымъ и точнымъ (Ch. Ztg. 1903, 896, Zeitschr. f. angew. Ch. 1907, 353—356). Интересно отношеніе растворовъ Na_2SO_3 къ уксусному алдегиду и ацетону; въ литературѣ нѣтъ указаній касательно этого, а потому о точности способа Лемме я давать какой-либо отзывъ не могу.

Сравненіе различныхъ методовъ опредѣленія формалдегида въ растворахъ и техническихъ препаратахъ (въ сыронѣ формалинѣ).

1. Иодометрическій методъ Ромейна—быстръ и точенъ, но примѣнимъ только къ растворамъ чистымъ и значительно разбавленнымъ; присутствіе ацетона и другихъ его гомологовъ, а также алдегидовъ дѣлаетъ результаты неточными.

2. Методъ съ перекисью водорода лучше всего пригоденъ для нечистыхъ растворовъ, а также концентрированныхъ.

Продолжительность окисленія измѣняется и зависитъ отъ концентрации и температуры.

3. Методъ Ромейна съ цианистымъ калемъ рекомендуется для разбавленныхъ и чистыхъ растворовъ. Получаемые результаты ниже таковыхъ по способамъ 1 и 2.

4) По методу Леглера конецъ титрованія неполнъ ясенъ; этому обстоятельству можно приписать полученіе болѣе низкихъ результатовъ, чѣмъ по методамъ 1 и 2 другая причина—дѣйствіе болѣе концентрированныхъ кислотъ на гексаметилентетраминъ.

5) Параформалдегидъ и тріоксиметиленъ расчисляются на формалдегидъ.

6) Разность результатовъ, полученныхъ по двумъ методамъ, часто зависитъ отъ самихъ методовъ, а не отъ присутствія нечистотъ или полимеровъ. Это относится къ опредѣленію обычныхъ формалиновыхъ растворовъ. Причины тому—или неполная конденсація, или образованіе небольшого количества муравьиной кислоты съ конденсаціей (см § 11, работа Эйлеровъ).

7. Газоволюметрическій методъ Риглера требуетъ навыка въ обращеніи съ азотометромъ; точность результатовъ зависитъ отъ незначительной стойкости гидразона въ присутствіи іодноватой кислоты.

8. Изъ вѣсовыхъ ни одинъ не заслуживаетъ вниманія. Въ случаѣ опредѣленія формалдегида въ смѣси съ другими алдегидами и кетонами, можно воспользоваться методомъ Нейберга для контроля другихъ методовъ; но слѣдуетъ помнить, что онъ даетъ лишь 98% истинной величины.

9. Методъ Лемме по быстротѣ и сравнительной точности рекомендуется для опредѣленія CH_2O въ формалинѣ во время самого производства. какъ техническій методъ, особенно, когда заранѣе опредѣлено, что въ продуктѣ не содержится подмѣсей въ родѣ ацетона или уксуснаго алдегида.

10. О методахъ, предлагаемыхъ мною, будетъ изложено во 2-ой части этой книги.

Опредѣленіе формалдегида въ присутствіи метилала (по Трилла).

Для опредѣленія по отдѣльности каждаго изъ веществъ, Трилла рекомендуетъ прибавлять въ жидкость, предназначаемую для изслѣдова-

нія, немного амміака и экстрагировать ее эфиромъ. Эфиръ легко извлекаетъ метилаль, который не вступаетъ въ реакцію съ NH_3 , между тѣмъ какъ формалдегидъ съ амміакомъ даетъ гексаметилентетраминъ, который остается въ водной части раствора. Послѣ отгонки эфира опредѣляютъ въ остаткѣ метилаль. Насколько способъ Трилла удовлетворителенъ, судить безъ опытной провѣрки нельзя; но изъ чисто теоретическихъ соображеній къ нему надо отнести съ большимъ недоувѣріемъ: амміачный методъ Леглера основанъ на этой же реакціи, но въ литературѣ не имѣется ни одного указанія на то, чтобы при дѣйствіи NH_3 происходила неполная конденсація продуктовъ, содержащихся въ жидкости въ видѣ CH_2O и метилала, въ гексаметилентетраминъ; для полноты реакціи требуется 24 часа, слѣдов. реакція протекаетъ медленно, но поручиться, чтобы чрезъ $\frac{1}{4}$ или $\frac{1}{2}$ ч. послѣ смѣшиванія NH_3 съ продуктомъ, содержащимъ, кромѣ CH_2O , и метилаль, произошла конденсація одного только CH_2O , а не метилала,—опытныхъ данныхъ въ литературѣ не имѣется. Эфиръ имѣетъ точку кипѣнія близкую къ точкѣ кипѣнія метилала: поэтому отогнать эфиръ отъ метилала безъ потери послѣдняго весьма трудно. Приведенныя соображенія заставляютъ скептически относиться къ способу Трилла.

Опредѣленіе формалдегида въ присутствіи уксуснаго алдегида (по Трилла).

1°. Для того, чтобы охарактеризовать CH_2O въ присутствіи уксуснаго алдегида, стараются разрушить послѣдній, прибавляя къ анализируемой жидкости очень малое количество раствора NaOH , который превращаетъ уксусный алдегидъ въ смолу, между тѣмъ какъ формалдегидъ очень мало измѣняется (образуется очень малое количество HCO^2Na). Но этотъ приемъ можетъ быть пригоденъ лишь для качественной реакціи.

2°. Лучше нагрѣвать жидкость въ присутствіи сѣрной кислоты или хлорнаго желѣза съ этиловымъ или метиловымъ спиртомъ, такъ чтобы вызвать образованіе метилала или этилала [$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ или $\text{CH}_2(\text{OC}^2\text{H}_5)_2$] по методу, описанному Трилла. Потомъ комбинируютъ продуктъ реакціи съ диметиланилиномъ. Въ этихъ условіяхъ уксусный алдегидъ съ трудомъ конденсируется съ послѣднимъ, между тѣмъ какъ метилаль легко; при окисленіи продукта конденсаціи въ присутствіи уксусной к. перекисью свинца, растворъ окрашивается въ голубой цвѣтъ. И этотъ способъ можетъ пригодиться лишь какъ качественная реакція.

Такимъ образомъ, предложеніе Трилла относится къ качественнымъ реакціямъ открытія CH^2O въ уксусномъ алдегидѣ, а не къ ихъ раздѣленію (Trillat. Oxydation des alcools par l'action de contact, 90 p.).

3°. Гораздо проще и чувствительнѣе реакція на CH^2O при помощи двойной соли $2\text{KJ} \cdot \text{HgJ}^2$ въ щелочной средѣ. Слѣды CH^2O вызываютъ сѣрую муть по прилитіи реактива.

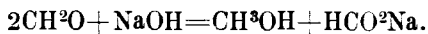
4°. Подмѣсь уксуснаго алдегида въ водныхъ растворахъ формалдегида опредѣляется по желтому осадку и запаху CHJ^3 , образующагося, если къ изслѣдуемой жидкости прибавить щелочи и потомъ дѣйствовать іодомъ. Впрочемъ эта же реакція характеризуетъ и ацетонъ (съ гомологами).

§ 54. Опредѣленіе метиловаго спирта въ формалинѣ.

Въ сыромъ формалинѣ, какъ онъ получается на заводахъ изъ метиловаго спирта, всегда содержится нѣкоторое количество метиловаго спирта (отъ 5 до 15⁰/₀).

Для опредѣленія спирта въ такихъ растворахъ предложено нѣсколько способовъ:

1. Обществомъ для химической промышленности въ Майнцѣ былъ предложенъ слѣдующій способъ, основанный на превращеніи формалдегида въ муравьиную кислоту и спиртъ, при нагрѣваніи раствора съ концентр. натріевою щелочью:

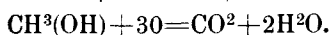
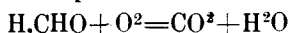


Отвѣсиваютъ 100 гр. формалина въ круглодонную колбу (не слишкомъ малаго размѣра), прибавляютъ 700 гр. ²/₁ норм. NaOH, устанавливаютъ на колбѣ обратный водяной холодильникъ, соединенный со вторымъ змѣевиковымъ холодильникомъ, охлаждаемымъ льдомъ, и содержимое колбы нагрѣваютъ въ теченіе 2 часовъ до кипѣнія. Если не употреблять большихъ и тщательно охлажденныхъ сосудовъ, то возможно понести существенныя потери, и тогда количество метиловаго спирта отгоняется ниже истинной величины. Послѣ охлажденія аппарата, удаляютъ обратный холодильникъ и отгоняютъ, при тщательномъ охлажденіи перегона, около 300—400 куб. с. Въ перегонѣ содержаніе метиловаго спирта опредѣляется точной установкой его уд. вѣса. Вычитая количество метиловаго спирта, полученнаго изъ формалдегида по вышеприведенному равенству, вычисляютъ содержащее метиловаго алкоголя въ изслѣдуемомъ формалинѣ. Уд. вѣсъ долженъ

быть определенъ очень точно; а также рекомендуется употреблять по возможности чистый щелокъ (NaOH). Результаты получаются въ достаточной степени удовлетворительные, но не абсолютно вѣрные, потому что превращеніе CH_2O въ муравьионатріевую соль и спиртъ не ограничивается только вышеприведеннымъ равенствомъ, но также изъ формальдегида образуются и другія тѣла, напр. сахара, что и приводитъ къ тому, что содержаніе свободного алкоголя опредѣляется ниже истинной величины, напр., вмѣсто 20% лишь 18%. Но значительныхъ ошибокъ не наблюдается [Zeitschr. f. analyt. Ch. 39 (1900), 63].

2. Тѣмъ же обществомъ для химической промышленности, въ Майнцѣ, предложенъ и другой способъ, а именно окисленіе при помощи хромовой кислоты [Zeitschr. f. analyt. Ch. 39(1900),62; Ber. 39 (1906), 1326].

1 гр. изслѣдуемаго формальдегиднаго раствора отвѣиваются въ небольшой открытой вѣсовой стеклянкѣ и вводятъ въ смѣсь 50 куб. с. $\frac{2}{1}$ норм. раствора хромовой кислоты (66, 86 гр. CrO_3 въ 1 л. \rightarrow 16 гр. O) и 20 куб. с. чистой концентр. сѣрной кислоты (98%). Послѣ 12 часового стоянія, жидкость разбавляется до 1 л.; берутъ 50 куб. с. разбавленнаго раствора, прибавляютъ крупинку KJ и обратно титруютъ $\frac{1}{10}$ норм. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.



Вычисленіе (въ предположеніи, что было точно отвѣшено 1 гр. CH_2O): взято для реакціи 0,8 гр. кислорода; осталось послѣ реакціи 0,016 гр. кислорода на число израсход. куб. сант. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Разность = израсходованному кислороду вообще на окисленіе. Пусть эта разность = a . Для окисленія формальдегида требуется кислорода:

32. $\frac{\%}{\text{содерж.}}$

$$\frac{100}{30} = b. \text{ Для окисленія метиловаго спирта потре-}$$

бовалось $(a-b)$ гр. кислорода.

Отсюда количество метиловаго алкоголя въ процентахъ:

$$\frac{32(a-b) \cdot 100}{48}.$$

Напримѣръ: къ 20%-ному раствору формальдегида, не содержащему метиловаго спирта, прибавлено 7,5% послѣдняго.

Найдено: а) 7,65% метиловаго спирта

б) 7,65% " "

3. Опредѣленіе при помощи отгонки (*Zeitschr. f. analyt. Ch.* 1904, 401).

Для опредѣленія метиловаго спирта въ продажномъ формалинѣ, разбавляютъ 5 куб. с. послѣдняго до 100 куб. с. водою, потомъ прибавляютъ избытокъ NH_3 (10—12 куб. с. въ общемъ достаточно) и перегоняютъ; собираютъ 50 куб. с. въ мѣрную колбу вмѣст. 100 куб. с. и, послѣ подкисленія уксуною кислотою, доливаютъ до 100 куб. с. водою. Въ 5 куб. сант. этого раствора опредѣляютъ метиловый спиртъ переводеніемъ его въ іодистый метилъ и взвѣшиваніемъ въ видѣ іодистаго серебра (*Stritar. Zeitsch. für. analyt. Ch.* 1904, 401). Способъ Штритара требуетъ тщательной работы и особыхъ приспособленій; что касается точности его, то онъ едва ли выдерживаетъ строгую критику: потери всегда возможны.

По вопросу опредѣленія метиловаго спирта въ литературѣ имѣются и другія сообщенія, напр. *Zeitsch. f. analyt. Ch.* 1903, 579; 1904, 387; Г. Мейеръ.

Гнемъ и Кауфлеръ рекомендуютъ слѣдующій простой способъ (*Zeitschr. f. ang. Ch.* 17, 673; *Zeitsch. f. analyt. Ch.* 123, 1906 [45]), названный ими прямымъ, въ противоположность вышеупомянутымъ методамъ общества для химич. промышленности въ Майнцѣ. Конденсаціей съ соотвѣт. тѣлами формалдегидъ переводится въ нелетучее соединеніе; метиловый алкоголь отгоняется и изъ уд. вѣса перегнанной жидкости опредѣляется содержаніе его въ послѣдней. Для конденсаціи оказался очень пригоднымъ сульфаниловокислый натрій. Въ небольшой колбочкѣ нагрѣваютъ 35 куб. с. воды до кипѣнія, мало-по-малу вводятъ въ жидкость 90 гр. кристаллическаго сульфаниловокислаго натрія и нагрѣваютъ все до растворенія. Потомъ быстро охлаждаютъ, нѣсколько разрыхляютъ образующуюся кристаллическую кашку и вливаютъ въ нее 20 куб. с. изслѣдуемаго формалдегиднаго раствора. Колбу затыкаютъ корковою пробкой и для окончанія конденсаціи оставляютъ стоять 3—4 часа при обыкновенной температурѣ или 1,5—2 ч. въ водяной ваннѣ при 35—40°. Соединяютъ колбу при помощи дистилляціонной надставки, наполненной стеклянными бусами, съ длиннымъ холодильникомъ и отгоняютъ на масляной банѣ (темпер. 125—145°). Отгоняютъ 30—35 куб. с., промываютъ холодильникъ водою и доливаютъ перегнанную жидкость до 50 куб. сант.

Для уменьшенія потерь во время самой перегонки, рекомендуютъ холодильникъ и приемникъ смачивать водою, такъ какъ первыя капли

перегоняющейся жидкости особенно богаты метиловым спиртомъ.

Опредѣляютъ уд. вѣсъ перегнанной жидкости самымъ точнымъ образомъ при 15° , относя его къ водѣ также при 15° , съ помощью пикнометра. Содержаціе метилового спирта опредѣляется изъ заранѣе составл. таблицы или по слѣдующей формулѣ, на основаніи которой составляется самая таблица:

$$d_{15}^{15} = 1 - 0,00189 p + 0,00002 p^2, \text{ гдѣ } p \text{ обозначаетъ граммы метилового спирта въ } 100 \text{ куб. с. воды.}$$

Предложенная формула выведена изъ ряда (16) опредѣленій уд. вѣса смѣсей метилового спирта и воды.

Г. Бамбергеръ (Zeitschr. angew. Ch. 17, 1246) испробоваль этотъ методъ и нашель, что по сравненію съ методомъ акціонер. общества для сушки барды въ Касселѣ, въ которомъ въ качествѣ конденсирующаго вещества пользуются натріевымъ бисульфитомъ (NaHSO_3), онъ даетъ результаты на 3—4% ниже, чѣмъ послѣдній. Это проиеходитъ отъ того, что продуктъ конденсаціи формалдегида и сульфаниловокислаго натрія, вопреки даннымъ Гнема и Кауфлера, при перегонкѣ разлагается (хотя въ незначительной степени). Отгоняющійся формалдегидъ—около $\frac{1}{2}$ гр.—влияетъ на результаты 3—4%-тами. Напротивъ, перегонка едва ли вліяетъ замѣтно на конденсаціонный продуктъ изъ формалдегида и бисульфита, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OSO}_2\text{Na} \end{matrix}$.

Поэтому Бамбергеръ рекомендуетъ слѣдующій ходъ работы по бисульфитному способу: 50 куб. с. формалдегиднаго раствора (напр. съ 38% CH_2O) смѣшиваютъ съ 140 куб. с. раствора NaHSO_3 , содержащаго 1 мол. послѣдней соли въ 200 куб. с. раствора, и въ хорошо закупоренной стеклянкѣ оставляють стоять въ теченіе 4—5 часовъ. Потомъ продуктъ реакціи точно усредняютъ натріевою щелочью. Такъ какъ въ этомъ случаѣ примѣнять спиртовый растворъ фенолфталеина нельзя, то конецъ реакціи опредѣляютъ каплей на бумагѣ, пропитанной или брилліантовой желтой краской, или фенолфталеиномъ. Если перетитруютъ, то можно обратно титровать бисульфитомъ или разбавленною сѣрною кислотою до слабо щелочной реакціи. По усредненіи колбу соединяють съ надставкой и холодильникомъ и потомъ отгоняють на масляной банѣ 75 куб. с., которые собирають въ колбу вмѣст. 100 куб. с. и доливають до 100 куб. с. Потомъ опредѣляютъ уд. вѣсъ жидкости на вѣсахъ Мора.

Гнемъ и Кауфлеръ возражають на критику Бамбергера, указывая,

что формалинь, употребляемый ими, содержалъ 31% CH_2O , между тѣмъ какъ Бамбергеръ употреблялъ 38%-ный продуктъ. Если расходуемое количество сульфаниловокислаго натрія увеличить съ 90 до 110 гр., растворенныхъ въ 40 гр. воды, то при высокопроцентномъ формалинѣ получаются числа, вполне согласныя съ таковыми Бамбергера, въ предѣлахъ погрѣшностей. Такъ какъ продажный формалдегидъ содержитъ также ненасыщенные соединенія неизвѣстной природы, то вполне точнаго согласованія результатовъ, добытыхъ по различнымъ методамъ изслѣдованія, ожидать нельзя. Кажется, что при бисульфитномъ методѣ большая ихъ часть также конденсируется, отсюда получаются болѣе высоніе результаты. Поэтому методъ Бамбергера, вслѣдствіе своей дешевизны и простоты, представляетъ преимущество, хотя нельзя рѣшить, какой изъ нихъ даетъ болѣе точные результаты.

Кромѣ метиловаго алкоголя, въ сыромъ формалинѣ всегда содержится нѣкоторое количество муравьиной к.. опредѣляемое обычными аналитическими приѣмами. Количество этой кислоты очень незначительно. Но иногда съ цѣлью поднятія уд. вѣса формалиновыхъ растворовъ съ недостаточнымъ содержаніемъ формалдегида, прибавляютъ къ нимъ глицерина, хлористаго кальція и т. д. Такъ, одинъ изслѣдованный образецъ „форматола“ фирмы Зельце содержалъ 11,5% H_2CO и около 7% постороннихъ веществъ, главнымъ образомъ, глицерина и сахара (Der Gerber, 1899, 600, 219). Для опредѣленія формалдегида въ такомъ продуктѣ нельзя прибѣгать къ обычнымъ методамъ: Ромейна (іодометрическому), Бланка и Финкенбейнера, амміачному, а лучше воспользоваться способомъ Лемме. Для того, чтобы убѣдиться въ отсутствіи постороннихъ примѣсей, 5 куб. с. формалдегиднаго раствора выпариваютъ на водяной банѣ; аморфный порошокъ, нерастворимый въ водѣ, остающійся при упариваніи, долженъ улетучиваться безъ остатка при легкомъ нагрѣваніи на голомъ огнѣ (параформалдегидъ переходитъ въ газообразный формалдегидъ). Если же при этомъ остается въ чашкѣ жидкость или твердое тѣло, то это признаки постороннихъ примѣсей.

§ 55. Примѣненіе формалдегида въ количественномъ анализѣ.

(Vanino. Бер. 31; 1303; 1763; 3136).

Формалдегидъ въ качественномъ анализѣ уже давно находятъ примѣненіе какъ возстановитель.

Въ недавнее время онъ нашелъ примѣненіе и въ количественномъ анализѣ.

Прежде всего Фанино при помощи CN^2O удалось произвести количественное выдѣленіе золота, а именно: прибавляя къ золотому раствору продажный формалинъ, затѣмъ нѣсколько капель ѣдкаго натра и нагрѣвая въ теченіе нѣкотораго времени, онъ выдѣлилъ изъ раствора все золото.

Точно такимъ же образомъ опредѣляетъ онъ и содержаніе серебра въ серебряномъ растворѣ, а также висмута въ растворахъ послѣдняго

Для этого опредѣленія онъ нагрѣвалъ слабо-кислый растворъ висмутовой соли съ формалиномъ и избыткомъ 10 процентнаго раствора ѣдкаго натра на водяной банѣ, пока отстоявшаяся жидкость надъ осадкомъ не станетъ совершенно прозрачною, и въ заключеніе, прибавивъ новое количество формалина и щелочи, нагрѣвалъ смѣсь на азбестовой сѣткѣ въ теченіе нѣсколькихъ минутъ. Послѣ этого промывалъ осадокъ съ декантацией водою, собиралъ металлическія частички на взвѣшенный фильтръ, промывалъ ихъ спиртомъ и осторожно высушивалъ при возможно низкой температурѣ, потому что иначе мелко распределенный висмутъ окислялся.

Для количественнаго выдѣленія серебра изъ хлористаго, бромистаго, іодистаго и роданистаго серебра также можетъ быть примѣненъ формалинъ въ присутствіи сильныхъ основаній; наконецъ имъ возможно пользоваться для отдѣленія хлора отъ іода.

Для выполненія этого отдѣленія растворъ галоидныхъ солей осаждаютъ азотносеребряною солью, послѣ отстаиванія отфильтровываютъ съ декантацией горячею водою, наблюдая за тѣмъ, чтобы на фильтръ переніло какъ можно меньше изъ осадка. Послѣ тщательнаго промыванія, помѣщаютъ осадокъ въ стаканъ съ 25 куб. с. раствора 50 гр. поташа въ 100 куб. с. воды и 5 куб. сант. 42-процентнаго формалдегиднаго раствора, оставляютъ стоять нѣкоторое время, пока не прекратятъ выдѣляться пузырьки CO^2 изъ осадка. Нагрѣваніе до $30\text{--}40^\circ$ ускоряетъ процессъ. Обыкновенно реакція заканчивается въ $\frac{1}{2}$ часа. Въ нагрѣтую до 40° Ц. жидкость смываютъ и тѣ частицы галоидныхъ солей серебра, которыя случайно попали на фильтръ. Затѣмъ осадокъ промываютъ горячею водою съ декантацией, стараясь, чтобы какъ можно меньше осадка попало на фильтръ. Послѣ тщательнаго промыванія, обрабатываютъ промытый осадокъ разбавленною горячею азотною кислотою и фильтруютъ, послѣ того какъ жидкость станетъ вполне прозрачною. На фильтрѣ собирается іодистое серебро желтоватаго цвѣта съ переходомъ въ сѣрый тонъ. Послѣ промыванія

осадокъ высушивается и по возможности отдѣляется отъ фильтра и нагревается въ фарфоровомъ тиглѣ до сплавления. Фильтръ же сжигается во взвѣшенномъ фарфоровомъ тиглѣ отдѣльно, и остатокъ, состоящій изъ золы фильтра и іодистаго серебра, прямо взвѣшивается. Перешедшее въ фильтратъ серебро осаждается соляною к., отфильтровывается, высушивается и взвѣшивается въ видѣ хлористаго серебра, отсюда уже вычисляють первоначальный хлоръ. Насколько этотъ методъ удовлетворяеть требованіямъ точности, въ литературѣ не имѣется указаній.

Очень недавно формалдегидъ примѣненъ также для осажденія мѣди (Вашио. Formaldehyd). Фанино и Гребъ утверждаютъ, что осажденіе мѣди протекаетъ количественно. Выполненіе просто. Растворъ мѣдной соли нагревають на водяной банѣ и послѣдовательно прибавляють формалинъ и растворъ ѣдкаго кали. При очень сильномъ реагированіи изъ жидкости тотчасъ осаждается металлъ въ губчатыхъ красныхъ массахъ. Потомъ нагревають до тѣхъ норъ, пока жидкость вполне не просвѣтлѣеть, даютъ осадку отстояться, отсасываютъ его съ помощью фильтра Гуча, промываютъ водою, содержащею немного формалдегида и спирта, и высушиваютъ при 80—90° до постоянного вѣса.

Взято было для анализа 0,1527 $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

"	"	"	"	0,1527	"	"
Найдено	.	.	.	0,1529	"	"
"	.	.	.	0,1519	"	"

При опредѣленіи содержащія мѣди въ сухой углемѣдной соли работу рекомендуется вести такъ, чтобы порошокъ соли былъ измельченъ въ тончайшую пыль; взвѣшенное количество соли нагревають въ стаканѣ съ формалиномъ и концентрированнымъ растворомъ КОН, прибавляя послѣдній реактивъ послѣ формалина.

Въ анализѣ швейнфуртской зелени методъ не далъ согласныхъ результатовъ.

П Р И Л О Ж Е Н І Е

Химико-фармацевтическіе препараты.

(Клиническую и медицинскую оцѣнку этихъ препаратовъ см. R. Lüders Die neueren Arzneimittel 1907).

№	Названіе и свойства.	Добываніе.	Примѣненіе.
1	<i>Алоин -формаль, формаль-алоинъ.</i>	Продуктъ уплотненія алоина съ формалдегидомъ (см. § 38).	Антисептикъ для ранъ.
2	<i>Амило-іодоформъ.</i>	Соединеніе формалдегида съ крахмаломъ и іодомъ.	Антисептикъ для ранъ.
3	<i>Амилоформъ</i> —бѣлый, мелкій безъ запаха порошокъ, нерастворимый въ водѣ. Очень постояненъ; даже при 180° не разлагается; распадается въ соприкосновеніи съ живой кѣткой на свои составныя части; на этомъ и основано его употребленіе.	Продукты конденсаціи крахмала съ формалдегидомъ. <i>Добываніе:</i> крахмалъ съ формалдегидомъ или тріоксиметиленомъ вступаетъ въ реакцію при обыкновенной или болѣе повышенной температурѣ, соотв. подъ давленіемъ. Послѣ реакціи отгоняютъ избытокъ формалдегида. Герм. пат. № 92259.	Какъ сухой антисептикъ для присыпки ранъ.
4	<i>Бромалинъ, бромэтилформинъ, гексаметилентетраминъ-бромэтилъ</i> = $(\text{CH}_2)^6 \text{N}^4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ представляетъ безцвѣтныя и почти безъ вкуса таблочки, растворимыя въ водѣ и плавящіяся при 200° съ разложешемъ; содержатъ 32,13% Br..	Получаютъ прямымъ дѣйствіемъ бромистаго этила на гексаметилентетраминъ.	Какъ замѣна бромистыхъ щелочныхъ металлеву при эпилепсіи.

5. *Висмаль.* Висмутовая соль метиленигалловой кислоты (формальдегидъ галловой кислоты) см. получение послѣдней дальше 41. При кишечныхъ заболѣваніяхъ.
6. *Вестозоль*, желтоватая мазь на салѣ, содержащая 2 проц. формалдегида и нѣкоторое количество неорганич. окисловъ (окиси цинка, борной кислоты). Смѣсь. Какъ антисептическая мазь.
7. *Гваяформъ*, геоформъ, метиленидигваяколь =
$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}^6\text{H}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}^2 \\ \diagup \\ \text{C}^6\text{H}_3 \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{OSi}^3 \\ \text{OCH}^3 \end{array}$$
 желтый порошокъ, безъ вкуса, слабо пахнущій, нерастворимый въ водѣ и эфирѣ; въ спиртѣ и щелочахъ—напротивъ. При туберкулезѣ, какъ замѣна гваякола; но труднѣе отщепляетъ гваяколь, чѣмъ дуоталь.
8. *Гельмитолъ* новый уротропинъ, метиленимонно - гексаметиленететраминъ =
$$\begin{array}{c} \text{CH}^2-\text{CO}^2 (\text{CH}^2)^6\text{N}^4 \\ \text{CO} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}^2 \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{O} \\ \text{CH}^2-\text{CO}^2 (\text{CH}^2)^6\text{N}^4 \end{array}$$
 бѣлые растворимые до 7% въ водѣ, нерастворимые въ спиртѣ кристаллы съ кисловатымъ вкусомъ. При болѣзняхъ мочевого пузыря, Cystitis и т. д. Продуктъ соединенія гексаметиленететрамина съ метиленимонной кислотой. Герм. пат. № 150949.
9. *Гетраминъ*, диоксibenзолъ-или резорцинъ - гексаметиленететраминъ = $\text{C}^6\text{H}^4 (\text{OH})^2 (\text{CH}^2)^6 \text{N}^4$ бѣлыя иглы, сладковатая на вкусъ, см. 28, нерастворимыя въ водѣ. Продуктъ конденсации резорцина съ гексаметиленететраминомъ. Средство при болѣзняхъ мочевого пузыря, Cystitis и т. д.

18	<p><i>Иодоформъ</i>, геноформъ, салицилово-метиленуксусный эфиръ, бѣлый порошокъ, плавящийся при 108—109°, кисло-вяжущаго вкуса; порошокъ, трудно растворимый въ водѣ, въ горячей легче.</p>	<p>При дѣйствии формалдегида на ацетилсалициловую кислоту.</p>	<p>При ревматизмѣ, ломотахъ и невралгiи. Распадается въ кишечникѣ на свои компоненты.</p>
19	<p><i>Ихтоформъ</i>, Thiouydrosarhnum sulfosicum formaldehydum.</p>	<p>При обработкѣ ихтиосульфокислоты формалдегиднымъ растворомъ на водяной банѣ; происшедшій осадокъ высушивается.</p>	<p>При желудочно-кишечныхъ катаррахъ и какъ антисептикъ въ некоторыхъ нагноившихся болѣзняхъ (въ составъ мази).</p>
20	<p><i>Карболизозформъ</i>, образуетъ желтоватую жидкость, подобную лизоформу и пахнетъ слабо карболовой кислотой.</p>	<p>Смѣсь изъ 2 ч. лизозформа и 1 ч. карболовой кислоты.</p>	<p>Какъ дезинфекціонное средство для рукъ.</p>
21	<p><i>Креозформъ</i>, (ср. 31).</p>	<p>Продуктъ конденсаціи креозота съ формалдегидомъ.</p>	
22	<p><i>Лизозформъ</i>, прозрачная жидкость, растворимая въ водѣ и алкогольѣ во всѣхъ отношеніяхъ.</p>	<p>Смѣсь формалдегида съ калиевымъ мыломъ. Герм. пат. № 141744.</p>	<p>Какъ дезинфекціонное средство для рукъ.</p>
23	<p><i>Мелиозформъ</i>, прозрачная жидкость съ нѣкоторымъ запахомъ, содержащая, рядомъ съ 25% формалина, 15% уксусноглиноземной соли, а также другія индифферентныя, гарантирующія стойкость раствора вещества. Съ кислой реакціей и уд. вѣс. 1,08.</p>	<p>Смѣсь.</p>	<p>Дезинфекціонное средство.</p>
24	<p><i>Метиленоксиувитиновая кислота</i>, состава</p> $\text{HO.CO—C}^6\text{H}^2\begin{matrix} \diagup \text{C H}^3 \\ \text{O—CH}^2 \\ \diagdown \text{COO} \end{matrix}$ <p>желтыя иглы, съ точ. плав. 225°, нерастворимыя въ водѣ и во всѣхъ органич. растворителяхъ. Щелочами легко распадается на свои компоненты.</p>	<p>Дѣйствиемъ формалдегида или его полимеровъ на оксиувитиновую кислоту.</p>	<p>Какъ мочевого антисептикъ при болѣзняхъ мочевого пузыря, Cystitis (расщепляетъ мочу въ организмѣ).</p>
25	<p><i>Нафтоформинъ</i>.</p>	<p>Соединеніе нафтола, формалдегида и аммиака.</p>	<p>Замѣна іодоформа.</p>

26	<i>Овопротогенъ</i> , (см. 28).	Продуктъ конденса-	Питательное веще-
		ци куриного бѣлка съ	ство.
27	<i>Оксиметилфтамидъ</i> ,	формалдегидомъ.	Какъ антисептикъ
		Нагрѣваемъ фта-	для ранъ.
28	<i>Протогенъ</i> , метиленальбуминъ,	Продуктъ дѣйствія	Питательное веще-
	желтый объемистый растворимый	формалдегида на бѣ-	ство; употребляется
	въ горячей водѣ порошокъ.	локъ.	для питательныхъ кли-
29	<i>Протозаль</i> , салицилово-глице-	При пропусканіи су-	При ревматизмѣ.
	рино-формалъный эфиръ	хого хлористаго водо-	
	=CH ² —OOC—C ⁶ H ⁴ (OH)	рода въ растворъ са-	
		лициловой кислоты въ	
	CH—O	глицеринформалъ.	
		Герм. пат. 163518.	
	СП ² —O		
	CH ² , масляни-		
	стая, безцвѣтная жидкость уд. в.		
	1,314 (при 15°), кипящая при		
	200° (подъ давленіемъ 12 мм.)		
	съ незначительнымъ разложени-		
	емъ. Протозаль стоекъ и не разла-		
	гается такъ легко, какъ мезо-		
	танъ.		
30	<i>Паризоль</i> , прозрачная какъ	При дѣйствіи форм-	Какъ дезодораторъ
	вода, смѣшивающаяся съ послед-	алдегида на нафто-	и антисептикъ.
	ней жидкость.	хиноны въ присут-	
		ствіи мыла.	
31	<i>Пневмиъ</i> , (ср. 21), метилень-	Дѣйствіемъ формал-	При туберкулезѣ.
	креозотъ, желтоватый, почти	дегидъ на креозотъ въ	
	безъ запаха и вкуса порошокъ,	присутствіи соляной	
	нерастворимый въ водѣ, раство-	кислоты.	
	римый въ спиртѣ и эфирѣ.	Герм. пат. 120585.	
32	<i>Питтиленъ</i> , мелкій желтовато-	Продуктъ дѣйствія	Примѣняется при
	коричневый порошокъ, почти	формалдегида на дре-	экземахъ.
	безъ запаха, растворимый въ	весный деготь.	
	спиртѣ, ацетонѣ, коллодѣ и	Герм. пат. 161939.	
	щелочахъ.		
33	<i>Пульмоформъ</i>	Дѣйствіемъ форма-	При туберкулезѣ и
	CH ² —C ⁶ H ³ (OCH ³)(OH)	лина на гваяколь въ	кишечныхъ заболѣва-
		присутствіи концент-	ніяхъ.
		рированной HCl или	
	CH ² —C ⁶ H ³ (OCH ³)(OH)	концентр. H ² SO ⁴ .	
	желтоватый, безъ вкуса и почти		
	запаха порошокъ, нерастворимый		
	въ водѣ.		

- 34 *Помпорминъ*, см. 9, гетралинъ. Соединеніе резорцина, формалдегида и амміака. Какъ замѣна іодоформа.
- 35 *Рексотанъ*, метилень-танинмочевина, желтоватый, безъ вкуса и запаха порошокъ, нерастворимый въ водѣ, трудно въ спиртѣ и легко въ щелочныхъ еолевыхъ растворителяхъ (солѣ, бурѣ и т. д.). Дѣйствіемъ формалина на молекул. количества танина и карбамида или уретана при употребленія конденсационнаго средства (соляной или сѣрной к.). Антисептическое средство для кишечника.
- 36 *Танноказемъ*, Caseinum tannicum, — свѣтлосѣрый нерастворимый порошокъ. Изъ танина, казеина и формалдегида: 1 килоказеина растворяютъ въ 10 л. воды съ прибавленіемъ соды; потомъ прибавляютъ 700 гр. танина, раствореннаго въ 3 л. воды, и 100 куб. с. формалина (40%). Потомъ прибавляютъ еще соляной кислоты. Осадокъ отпрессовывается, высушивается и превращается въ порошокъ. Какъ антисептическое средство для кишечника.
- 37 *Таннопинъ*, таннонъ, гексаметилентетраминъ-танинъ $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4(\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^9)^3$, коричневый безъ запаха и вкуса порошокъ, нерастворимый въ водѣ, слабыхъ кислотяхъ, винномъ спиртѣ, эфирѣ, но растворимый въ разбавленныхъ щелочахъ. Получается дѣйствіемъ гексаметилентетрамина на танинъ. Онъ состоитъ изъ 87 проц. танина и 13 проц. уротропина. Какъ антисептическое средство при кишечныхъ заболѣваніяхъ.
- 38 *Танноброминъ*, свѣтлоричневый въ спиртовыхъ и щелочныхъ жидкостяхъ растворимый порошокъ. Дѣйствіемъ формалдегида на дибромтанинъ. Въ составъ мази: соединяетъ успокаивающее зудъ дѣйствіе съ вяжущимъ и асептическимъ бромоколла. Внутреннее средство: при кишечныхъ заболѣваніяхъ.
- 39 *Танноформъ*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4(\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^9)^2$, метилентанинъ, бѣловато-красноватый, безъ запаха и вкуса, Добываніе: водный растворъ танина смѣшиваютъ съ формали-

Герм. пат. $\left\{ \begin{array}{l} 160273 \\ 164612 \\ 165980 \end{array} \right.$

Герм. пат. № 95186.

Герм. пат. 125305.

<p>нерастворимый въ водѣ порошокъ; растворимый въ амміакѣ, алкогольѣ и содовомъ растворѣ и разлагающійся при 230°.</p>	<p>номъ (30%) и прибавляютъ потомъ соляной кислоты, пока еще происходитъ осадокъ. Послѣдній высушивается послѣ промыванія, при низкой температурѣ.</p>	<p>Наружное: противъ ножного нота.</p>
<p>40 <i>Таннивая форма.</i></p>	<p>Герм. п. №№ 88082 и 88811.</p>	<p>Противъ туберкулеза и какъ кишечный антисептикъ.</p>
<p>41 <i>Таннокреозоформа.</i></p>	<p>Соединеніе таннина, креозота и формальдегида.</p>	<p>То же самое.</p>
<p>42 <i>Тимолоформа.</i></p>	<p>Соединеніе тимоло и формальдегида.</p>	<p>Какъ замѣна іодоформа.</p>
<p>43 <i>Иодтимолоформа</i>, порошокъ аморфно-кристаллическаго вида</p>	<p>Соединеніе тимоло и формальдегида подвергается іодированію, см. § 18 этой книги.</p>	<p>Для пропитыванія перевязочныхъ лентъ и матеріаловъ.</p>
<p>44 <i>Салиформинъ</i>, салициловый гексаметилентетраминъ, салициловый уротропинъ:</p>	<p>Изъ салициловой кислоты и гексаметилентетрамина.</p>	<p>При ревматизмѣ, ломотахъ и бактеріальныхъ заболѣваніяхъ мочевыхъ путей.</p>
$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{N}^4 + \text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{cases}$	<p>Продуктъ конденсаціи формальдегида съ болѣе высшими фенолами, растворимый въ спиртовомъ калиево-олеиновомъ мылѣ и парфюмируемый мелиссовымъ и гераніевымъ маслами.</p>	<p>Какъ антисептикъ и дезинфекціонное средство для инструментовъ и рукъ.</p>
<p>45 <i>Сетноформа</i>, желтоватая, не ѣдкая, почти безъ запаха жидкость, дающая съ водою пѣну.</p>	<p>Бромированіе формопирина сравн. 51. Добываніе см. § 21.</p>	<p>Какъ замѣна іодоформа.</p>
<p>46 <i>Салоброль</i>, (тетрабромметиленадипиринъ).</p>	<p>Соединеніе формальдегида съ амміакомъ; безцвѣтные легко въ водѣ, мало</p>	<p>При болѣзняхъ мочевого пузыря, Cystitis, Pyelitis и т. д.</p>
<p>47 <i>Уротропинъ</i>, гексаметилентетраминъ (CH²)₆N⁴, соединеніе формальдегида съ амміакомъ; безцвѣтные легко въ водѣ, мало</p>		

- въ спиртѣ растворимые кристаллы, реагирующие щелочнымъ образомъ, съ сладковатымъ, а затѣмъ нѣсколько горькимъ вкусомъ.
- 48 *Уроюзанъ*, комбинація гонозана (кавасантала) съ гексаметилентетраминомъ.
- 49 *Финиформъ*, легкій сѣроватый порошокъ, нерастворимый въ водѣ, хлороформѣ и бензолѣ, растворимый въ спиртѣ, ацетонѣ и щелочныхъ растворахъ.
- 50 *Формалдегидъ-танинъ-альбуминатъ*.
- 51 *Формопиринъ*, — метилендиантипиринъ.
- 52 *Формалдегидъ-калевый бисульфитъ*.
- 53 *Формалдегидъ-казеинъ*.
- 54 *Формаминтъ*, — бѣлыя таблички.
- 55 *Форманъ*, хлорэтилментоловый эфиръ = $C^{10}H^{10}OCH^2Cl$.
- 56 *Формацинъ*, формалдегидацетанидъ
- $$CH^3-C \begin{cases} =NH \\ \searrow \\ OCH^2(OH) \end{cases}$$
- сирикообразная, слабо желтоватая жидкость, уд. в. 1,13—1,15, со слабымъ запахомъ, горькая на вкусъ, смѣшивающаяся съ водою, спиртомъ и хлороформомъ.
- При остромъ катаррѣ мочевого пузыря съ осложненіемъ гонорреею и при всѣхъ бактеріальныхъ заболѣваніяхъ мочевыхъ путей.
- Какъ антисептикъ для присыпки ранъ.
- Продуктъ присоединенія формалдегида къ оксидбензиловому спирту въ полимерной формѣ.
- Продуктъ конденсаци танина, бѣлка и формалдегида.
- Дѣйствуютъ 2 мол. антипирина на 1 мол. формалдегида (§ 38).
- Конденсация $KHSO^3$ съ формалдегидомъ.
- Дѣйствіемъ формалдегида на казеинъ.
- Препаратъ, содержащій 0,1 гр. формалдегида въ соединеніи съ молочнымъ сахаромъ.
- Получается дѣйствіемъ газообразной HCl на ментоль и формалдегидъ.
- Добывается изъ ацетида и формалдегида по пат. 164610.
- Кишечное антисептическое средство.
- Антисептикъ.
- Для присыпки ранъ.
- При горловыхъ заболѣваніяхъ (Angina catarrhalis, stomatitis).
- Антисептикъ при катарральномъ порожени дыхательныхъ путей, средство противъ насморка.
- Сильный антисептикъ. Формацинъ оказался превосходной замѣной іодоформглицерина при инъфекціяхъ въ суставы, мягкія части, абсцессы.

во всѣхъ отношеніяхъ. Отщепляетъ CN^2O мало-по-малу. Разложение начинается при 37° и усиливается съ температурой.

57 *Фортоинъ*, метилендикотонинъ— Дѣйствиємъ формал- Какъ антидиарроикъ $\text{CN}^2(\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{O}^4)^2$, желтое безъ вся- дегида на котонинъ, при остромъ и хрониче- го вкуса вещество, въ видѣ Герм. пат. 104362 ческомъ желудочно-ки- желтаго порошка или въ формѣ (ср. § 38). шечномъ катаррѣ.

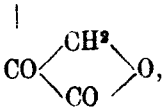
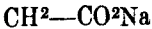
желтыхъ кристалловъ съ т. пл. $211-213^\circ$. Въ водѣ фортоинъ нерастворимъ, трудно растворимъ въ спиртѣ и эфирѣ; легко въ щелочахъ, хлороформѣ и т. д.

58 *Хинотропинъ*, хинокислый уро- Добывается соедине- Противъ ломоты, тропинъ, образуетъ легко ра- ніемъ молекулярныхъ ревматизма. створимый въ водѣ порошокъ. количество уротропи- Растворъ на вкусъ пріятно-ки- на и хинной кислоты въ растворахъ и упариваеиъ жидкости. словатый. Герм. пат. 127746.

59 *Хиноформъ*, составъ-одинаковъ съ хинотропиномъ.

60 *Хризозформъ*, дибромдїодгекса- Въмѣсто іодоформа. метилентетраминъ $\text{C}^6\text{H}^8\text{Br}^2\text{I}^2\text{N}^4$, желтый порошокъ, отличающійся слабымъ, но замѣтнымъ запахомъ іода, нерастворимый въ водѣ и употребительныхъ растворителяхъ

61 *Цитаринъ*, ангидрометиленъ- лимоннокислый натрій Добываніе § 15. Противъ ломоты, Герм. пат. 129255. ревматизма.



порошокъ со слабымъ солевымъ вкусомъ, легко растворимый въ водѣ.

62 *Эцзуформъ*, мелкій, слабо пах- Ацетилованныймети- Какъ присыпка для нупій бѣловатый порошокъ. ленгваяколь прикон- ранъ и въ качествѣ денсаицгваяколаифор- мази. малдегида при помощи

63 *Эмпиороформъ*, слабо пахнупій HCl . Противъ экземы мелкій порошокъ, не раствори- Продуктъ конденса- соріазиса. мый въ водѣ, растворимый въ обычаи древеснаго лег- ныхъ растворителяхъ и въ ѣдкихъ тя и формалдегида (§ 41). щелочахъ.

Ч А С Т Ь 2-я.

О превращеніи метиловаго спирта въ формалдегидъ и добываніе формалина *).

Статья 1-я.

Съ цѣлью поднятія отечественнаго винокуренія и поддержанія сельскихъ хозяевъ нѣсколько лѣтъ тому назадъ министерство финансовъ разрѣшило продажу денатурированнаго спирта по пониженной цѣнѣ. Такая мѣра правительства неблагопріятно отозвалась на сухой перегонкѣ дерева (лиственныхъ породъ), практикующей для добыванія древеснаго порошка (нечистой уксуснокальціевой соли) и древеснаго спирта, а именно: денатурированный спиртъ вытѣснилъ изъ продажи на внутреннемъ рынкѣ страны древесный спиртъ. Главными покупателями послѣдняго, диктующими свои условія, являются въ настоящее время заграничные экспортеры, требующіе отъ заводчиковъ спиртъ достаточно высокихъ качествъ (съ наименьшимъ содержаніемъ ацетона и другихъ кетоновъ, смолы). По случаю сокращенія спроса на древесный спиртъ на внутреннемъ рынкѣ, заплатились прежде всего мелкіе промышленники и крестьяне-кустари, которые завимаются въ сѣверныхъ лѣсныхъ губерніяхъ Россіи сухой перегонкой дерева для полученія вышеупомянутыхъ продуктовъ. Вслѣдствіе несовершенства аппаратовъ для перегонки дерева и спирта, въ виду недостатка средствъ, древесный порошокъ, добываемый на кустарныхъ заводахъ,—очень низкаго качества и цѣнится на рынкѣ очень дешево. Нѣкоторой преміей при производствѣ является древесный спиртъ не 90—95° (по Тр.), а 25—40°, который кустари отгоняютъ на своихъ примитивныхъ, съ тарелками Писторіуса, аппаратахъ. Спиртъ таковъ крѣпости раньше съ охотой покупался у кустарей болѣе крупными химическими заводчиками, которые на своихъ заводахъ производили очистку (ректификацію) древеснаго спирта. Въ настоящее время по вышеупомянутымъ причинамъ спросъ какъ на самый спиртъ, такъ и на полуфабрикатъ значительно сократился. Даже у крупныхъ заводчиковъ скапливаются громадные партіи спирта, цѣны на который спустились до 6 руб. за пудъ. Естественно возникаетъ вопросъ, куда дѣвать нашъ древесный спиртъ. Заграницей, въ Германіи и Франціи, чистый метиловый спиртъ употребляется для приготовленія анилиновыхъ красокъ (метилированіе дифенил- и трифенилметановыхъ основаній)—и перерабатывается въ формалдегидъ; послѣдшій въ водныхъ растворахъ въ настоящее время

*) Ж. Р. Х. О., 39,6(1907),855. Помѣщая статью въ той асследовательности, въ какой онѣ появились въ печати.

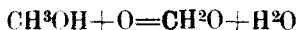
находить громадное примѣненіе въ красочной ситценабивной техникѣ, а также въ твердомъ видѣ въ санитаріи (для дезинфекціи). Въ Россіи же о такой переработкѣ ничего не слышно *).

Для изученія превращенія метиловаго спирта въ формалдегидъ я и предпринялъ рядъ опытовъ, которые должны были дать мнѣ разъясненіе по интересующему меня вопросу и выяснить: 1) наилучшія контактные вещества при такомъ превращеніи; 2) высшіе выходы въ формѣ CH_2O ; 3) наиблагопріятныя условія превращенія и 4) на основаніи полученныхъ данныхъ спроектировать такой приборъ, который лучше всего удовлетворялъ бы 2 и 3 заданія.

Дѣло въ томъ, что имѣющаяся литература (даже иностранная) по этому вопросу ограничивается общими мѣстами и краткими описаніями.

Въ учебникахъ органической химіи и специальныхъ книгахъ по вопросу превращенія метиловаго алкоголя въ формалдегидъ установился такой взглядъ: формалдегидъ получается окисленіемъ метиловаго алкоголя. Для этой цѣли надъ раскаленной мѣдной или платиновой спиралью пропускаютъ смѣсь воздуха и паровъ метиловаго алкоголя. Отъ этого спираль раскаливается и остается таковой даже по удаленіи пламени, если токъ газа проходитъ съ достаточною скоростью чрезъ стеклянную трубку, въ которой помѣщается спираль. Образовавшійся формалдегидъ поглощается водою, въ которой онъ легко растворимъ. (Голлеманнъ. Учебн. органической химіи. Lassar-Cohn. Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien).

Реакцію окисленія можно изобразить такъ:



Когда я приступилъ къ работѣ, то держался такого же взгляда на это превращеніе: но мои первые опыты уже въ значительной степени измѣнили его и показали всю сложность процесса.

§ 56. I. Опыты при нагреваніи во все время процесса

1. Прилагаемый схематическій чертежъ (рис.) даетъ понятіе объ принятомъ мною расположеніи приборовъ для изучаемаго превращенія.

Электромоторъ (*M*) приводитъ въ движеніе одноходовую воздуходувку (*B*). Изъ воздуходувки воздухъ поступаетъ въ воздушный колпакъ

*) Изъ достовѣрныхъ источниковъ теперь я узналъ, что нѣмецкая фирма бывш. Шерингъ недавно открыла формалиновый заводъ близъ г. Орши.

(ВК) для того, чтобы струя воздуха шла непрерывно, а не толчками, а затѣмъ въ газové часы (Г.Ч). Изъ послѣднихъ воздухъ проходить черезъ мѣдный змѣвикъ, который помѣщенъ въ нагрѣтую до 100° водную баню; выйдя изъ него, онъ пропускается черезъ метиловый спиртъ различной процентности, нагрѣваемый въ конической стеклянной колбѣ (К.С). Насыщенный парами спирта, воздухъ поступаетъ въ дефлегматоръ, въ которомъ положена стеклянная вата; температура паровъ спирта и воздуха при выходѣ изъ дефлегматора отчитывается при помощи термометра (Т'). Изъ дефлегматора пары идутъ по стеклянной трубкѣ въ первую широкую мѣдную трубу (діам. 51 мм., длина 410 мм.) (Тр. I). Эта мѣдная труба, служащая отчасти для предварительнаго подогреванія паровъ спирта и воздуха, прогрѣвалась одной или нѣсколькими бунзеновскими горѣлками. Температура паровъ и газовъ, выходящихъ изъ 1-ой трубы, отмѣчалась термометромъ (Т''). Въ этой же трубѣ въ срединѣ помѣщенъ былъ слой контактнаго вещества (мѣдныхъ стружекъ; азбеста, пропитаннаго низшими ванадіевыми окислами, см. по опыту) въ 5 сант. длиною. Затѣмъ газы и пары вступаютъ въ небольшой змѣвиковый мѣдный подогреватель (З), прогрѣваемый 1 или 2 бунзен. горѣлками до начала темнокраснаго каленія. Этотъ змѣвиковый подогреватель, при внѣш. діам. оборота 64 мм., состоялъ изъ 10 оборотовъ на протяж. 87 мм.

Пройдя подогреватель, газы и пары входятъ во вторую желѣзную трубу (Тр. II), діам. 57 мм., длин. 610 мм., помѣщенную въ криптоловой печи, прогрѣваемой электрическимъ токомъ, пропускаемымъ черезъ криптоль. Сила тока регулируется по амперметру (А) съ помощью криптоловаго реостата (К.Р). Криптоль трудно проводитъ электричество и при прохожденіи тока нагрѣвается. Температура криптоловой печи отмѣчается термометромъ (Т'''). Для изолированія желѣзной трубы отъ криптола, я обертывалъ ее тонкимъ листомъ азбеста и затѣмъ азбестовымъ шнуромъ въ одинъ оборотъ. Въ срединѣ желѣзной трубы помѣщалось контактное вещество, слоемъ 10 сант., между двумя мѣдными сѣтками. Слой наложенъ былъ во весь просвѣтъ трубы. (Контактныя вещества—мѣдныя стружки; азбестъ, пропитанный ванадіевыми низшими окислами; коксъ съ возстановленной мѣдью въ порахъ и т. д.). Но чтобы достичь лучшаго прогрѣванія вступающихъ въ желѣзную трубу паровъ и газовъ, я въ большинствѣ своихъ опытовъ вводилъ послѣдніе не прямо въ желѣзную трубу, а пропускалъ ихъ предварительно черезъ мѣдный змѣвикъ, устроенный въ самой трубкѣ внутри,

такъ что газы и пары, по выходѣ изъ вышеупомянутаго змѣвиковаго прогрѣвателя, поступаютъ во внутренній змѣвикъ (см. черт.), проходятъ его во всю длину трубы, затѣмъ возвращаются обратно къ передней части послѣдней и уже тогда открыто выходятъ въ желѣзную трубу, проходятъ вдоль ея, соприкасаясь съ контактнѣмъ веществомъ (на прот. 10 сант.), и выходятъ въ холодильникъ. Такимъ образомъ, внутренній мѣдный змѣвикъ играетъ роль и подогревателя, и контактнаго вещества. Температура паровъ и газовъ, выходящихъ изъ второй трубы, измѣряется термометромъ (T''). Для охлажденія газовъ и паровъ служитъ змѣвиковый оловянный холодильникъ (*Хол.*). Пройдя его, парообразные продукты (H^2O и CN^3OH) съ большею частью формальдегида, растворимаго въ водѣ и спиртѣ, успѣваютъ сгуститься въ жидкость, которая собирается въ двухъ цорожныхъ собирателяхъ (*Соб.*). Обыкновенно вся жидкость собирается въ первомъ собирателѣ, во второмъ же скопляются только капли жидкости; несгустившіеся газообразные и парообразные продукты, содержащіе еще CN^2O , пропускаются чрезъ воду въ трехъ водяныхъ собирателяхъ (*Вод. соб.*); вода служитъ для поглощенія CN^2O и CN^3OH . Изъ 2-го водяного собирателя при помощи средней трубки (см. черт.) неудерживаемые водою газы отводятся въ аспираторъ. Вышеупомянутая воздуходувка, нагнетающая воздухъ при указанномъ на чертежѣ расположеніи трубокъ, можетъ въ случаѣ перестановокъ послѣднихъ не нагнетать, а выкачивать (разрѣжать) газы и пары изъ аппарата, воздухъ же, требуемый для реакціи, подается изъ окружающей атмосферы и предварительно проходитъ чрезъ газовые часы; для этого трубку, соединяющую воздушный колпакъ съ газовыми часами, разъединяютъ и соединяютъ колпакъ съ послѣдней стеклянной трубкой 3-го водяного собирателя каучуковую трубку, соединяющую воздуходувку съ колпакомъ, разъединяютъ и конецъ ея надѣваютъ на одинъ изъ нижнихъ крановъ воздуходувки, завернувши второй кранъ (см. черт.). Свободные концы среднихъ предохранительныхъ трубокъ въ трехъ водяныхъ собирателяхъ запираютъ зажимами; аспираторъ, насасывающій газы для анализа, устанавливаютъ въ концѣ системы и сообщаютъ съ воздуходувкой, выкидывающей воздухъ въ наружную атмосферу.

Отчитываніе пропускаемаго воздуха, прежде чѣмъ онъ вступитъ въ колбу со спиртомъ, производилось такъ: отмѣчалось, въ какое число минутъ и секундъ сдѣлаетъ стрѣлка полный оборотъ (=3 литр.) по циферблату газовыхъ часовъ.

Такъ какъ отъ скорости пропускаемаго воздуха чрезъ спиртъ и контактное вещество зависитъ концентрація смѣси газовъ и паровъ относительно спирта и успѣвное дѣйствіе контакта, то мною были установлены предварительные опыты для полученія наилучшихъ результатовъ: наилучшіе результаты получаются, если мы будемъ просасывать чрезъ подогрѣтый до извѣстной температуры спиртъ струю воздуха отъ 2,33 до 2,66 литр. (въ среднемъ 2,5) въ 1 минуту. Эти результаты я получилъ при принятой мною системѣ аппарата.

Въ нѣкоторыхъ опытахъ, когда мнѣ желательно было вводить въ реакцію спиртъ произвольной процентности, я сдѣлалъ при моей системѣ особое приспособленіе, которое позволяло мнѣ приливать спиртъ по каплямъ въ нагрѣтую мѣдную трубу діам. 51 мм. и длин. 410 мм., установленную вмѣсто обычной конич. колбы со спиртомъ. Въ этихъ случаяхъ воздухъ не нагнетался воздуходувкой, а просасывался; для чего я производилъ вышеупомянутую перестановку соединеній воздуховки съ колпакомъ, а послѣдняго съ водяными собирателями.

Прежде чѣмъ приступить къ работѣ, я постарался выяснитъ себѣ, какое количество литровъ воздуха надо пропустить чрезъ подогрѣваемый спиртъ разной процентности, чтобы окислять 100 грам. паровъ такого спирта при условіи: поступающій въ аппаратъ воздухъ имѣть температуру t° , находится подъ атмосф. давленіемъ B и насыщенъ влажностью. Пары же спирта содержатъ 100% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 95% и т. д.

Для окисленія граммола. = 32,04 гр. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ требуется граммомоль — 16 гр. = 11,2 л. кислорода при 0° и 760 мм. баром. давленія.

$$11,2 \text{ л. кислорода соотвѣтст. } \frac{11,2 \cdot 21}{21} = 53,333 \text{ л. воздуха.}$$

$$\text{Отсюда } x = \frac{53,333 \cdot 100}{32,04} = 169,5 \text{ для } 100\% \text{-наго } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH.}$$

$$x^1 = \frac{53,333 \cdot 95}{32,04} = 158,12 \text{ „ } 95\% \text{ „ „}$$

при 0° и 760 мм. баром. давл.

По условію заданія воздухъ долженъ быть при t° и при баром. давленіи B и, кромѣ того, насыщенъ парами воды. Тогда (при упругости паровъ воды f при темп. t°):

$$V_{\text{в}}^{t^{\circ}} = \frac{x \cdot 760 (273+t)}{(B-f) \cdot 273} \text{ для } 100\% \text{ паровъ спирта.}$$

$$V_{\text{в}}^{t^{\circ}} = \frac{x^1 \cdot 760 (273+t)}{(B-f) \cdot 273} \text{ для } 95\% \text{ „ „}$$

Напр., теоретическое количество воздуха, насыщенного влажностью при 17° и при 740 мм. баром. давл., для 95% метилового спирта = 175,93 л. Отсюда 1 литр такого воздуха должен уносить $100 : 175,93 = 0,5684$ гр. 95% паров спирта = 0,55 гр. $\text{СН}^3\text{ОН}$.

В среднем 1 литр воздуха должен уносить около 0,5 гр. $\text{СН}^3\text{ОН}$, и тогда кислорода воздуха вполне будет достаточно для окисления $\text{СН}^3\text{ОН}$ в $\text{СН}^2\text{О}$.

Так как желательная скорость воздуха, найденная мною, в среднем равняется 2,5 л. в минуту, то количество = $2,5 \times 0,5$ гр. $\text{СН}^3\text{ОН}$ в течение каждой минуты должно содержаться в пропускаемом воздухе. Если пропускать воздух через подогреваемый спирт, то такого теоретич. содержания очень трудно добиться; поэтому приходится довольствоваться приблизительными концентрациями. Произведенные мною опыты меня убедили, что повышение нормальной концентрации до полуторного (и даже двойного) размера не отражается неблагоприятно на результатах изучаемой реакции.

Подсчет результатов.

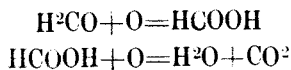
Предъ всякимъ опытомъ мною измѣрялся уд. вѣсъ метилового спирта, по уд. в. я находилъ въ таблицахъ (Dittmar-Fawsitt) процентное содержаніе его; затѣмъ спиртъ помѣщался въ конич. колбу съ дефлегматоромъ и вмѣстѣ съ нимъ взвѣшивался. По окончаніи опыта, продолжавшагося—самое меньшее—1 ч., я снова взвѣшивалъ колбу съ оставшимся спиртомъ: измѣрялъ его количество въ куб. сант. и опредѣлялъ уд. вѣсъ его; по разности въ вѣсѣ я судилъ о количествѣ израсходованнаго спирта; опредѣливъ процентное содержаніе по уд. вѣсу оставшагося спирта и зная процент. содержаніе первоначальнаго, а также количества обоихъ, я могъ судить о процентномъ содержаніи отогнаннаго спирта. О количествѣ получившагося при реакціи формалина я судилъ по прибыли въ вѣсѣ въ двухъ первыхъ собирателяхъ. Содержаніе $\text{СН}^2\text{О}$ въ растворѣ я опредѣлялъ на основаніи анализа, производимаго мною по способу Ромейна (методъ іодирования). Затѣмъ мною опредѣлялось отдѣльно содержаніе $\text{СН}^2\text{О}$ въ трехъ водяныхъ собирателяхъ. О количествѣ потери $\text{СН}^3\text{ОН}$ въ видѣ СО и СО^2 , образующихся при реакціи, я судилъ на основаніи анализа той газовой смѣси, которая въ концѣ системы набиралась въ аспираторъ. Набирать въ послѣдній газы я начиналъ спустя 5-10 мин. послѣ начала опыта: этимъ самымъ я давалъ возможность удалиться

изъ аппарата съ трубками и трубами тому воздуху, который находится въ системѣ предъ началомъ опыта.

Противъ точности взвѣшиваній громоздкой конич. колбы съ спиртомъ до начала опыта и послѣ него можно кое-что возразить, но для техническихъ цѣлей можно считать принятый мною способъ исполнѣ удовлетворительнымъ. Возможно возразить также относительно измѣренія уд. вѣса спирта послѣ опыта, такъ какъ воздухъ, проходя чрезъ газове часы, насыщается въ достаточной степени парами воды, которая, при прохожденіи воздуха чрезъ спиртъ, въ большемъ количествѣ задерживается послѣднимъ и такимъ образомъ измѣняетъ уд. вѣсъ, а также процентность оставшагося въ колбѣ спирта, слѣдов. въ результатѣ вычисленій получается нѣкоторая погрѣшность; но снова повторяю: для техническихъ цѣлей эта погрѣшность не имѣетъ существеннаго значевія, такъ какъ она понижаетъ на 0,5—1% окончательные результаты вычисленія константъ, а не поднимаетъ, и общая картина процесса отъ этого не измѣняется. При прохожденіи чрезъ 3 водяные собиратели смѣсь газовъ въ достаточной степени освобождается отъ содержащагося въ ней формалдегида, но всетаки не исполнѣ, такъ какъ обоняніемъ чувствовалось присутствіе слѣдовъ CH_2O въ уходящихъ изъ системы газахъ, но по нѣкоторымъ опытнымъ даннымъ такая потеря не можетъ превышать 0,02 количества того формалдегида, которое поглощается водою въ трехъ послѣднихъ водяныхъ собирателяхъ. Да и въ техникѣ такими потерями приходится пренебрегать!

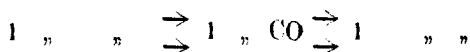
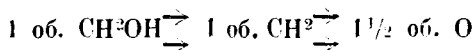
Результаты газоваго анализа и выводы.

Производя анализъ газовъ, собираемыхъ мною въ аспираторъ по выходѣ ихъ изъ 2-го водяного собирателя, я констатировалъ въ нихъ всегда присутствіе углекислоты, иногда окиси углерода и въ нѣкоторыхъ случаяхъ кислорода. Такъ какъ окисленіе метиловаго спирта кислородомъ воздуха въ CH_2O въ присутствіи контактныхъ веществъ я представлялъ себѣ по схемѣ: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} = \text{H}^2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, то нахожденіе CO_2 и CO я объяснялъ себѣ дальнѣйшей стадіей окисленіе CH_2O :



Но муравьиная кислота могла распадаться и на CO и H^2O . Таково было мое первоначальное объясненіе.

На основаніи такого допущенія, я былъ въ правѣ ожидать, что 1 обѣму CO^2 должно соответствовать $1\frac{1}{2}$ об. кислорода и 1 об. CO —1 об. кислорода:



По окончаніи всякаго газоваго анализа, учитывая не только что приведенной схемѣ израсходованный на окисленіе кислородъ, затѣмъ складывая его объемъ съ тѣмъ объемомъ кислорода, который обнаруживался въ нѣкоторыхъ случаяхъ при анализѣ (т. е. съ объемомъ непрореагировавшаго кислорода) и вычитая полученную сумму изъ 21 об. O , содержащихся въ воздухѣ, я получилъ разность, которая по моему предположенію должна приходиться на кислородъ, израсходованный на окисленіе CH^2OH въ CH^2O . Но оказывается, что вычисленная мною такъ разность въ рѣдкихъ случаяхъ совпадаетъ съ количествомъ кислорода, соответствующимъ дѣйствительному содержанію CH^2O ; за немногими исключеніями, этого количества O , вычисленнаго на основаніи анализовъ и по предположенію идущаго на окисленіе CH^2OH въ CH^2O ,—не хватаетъ до теоретическаго; въ нѣкоторыхъ случаяхъ разница получалась малая; сначала я было приписывалъ ее неточности анализа; но во многихъ случаяхъ разница оказывалась очень большая, слѣдов. неточности по взятію газовой пробы приписывать ее нельзя было. Затѣмъ отсутствіе HCO^2H въ полученныхъ растворахъ формалдегида и вообще крайне малая ихъ кислотность (зависящая всецѣло отъ растворенной CO^2) также указывали мнѣ на невѣрность принятой мною схемы окисленія: такъ какъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ газовая смѣсь содержала CO , то возможно было разсчитывать, что при какомъ нибудь опытѣ въ формалинѣ должна была бы оказаться муравьиная кислота; но ея никогда не находилось.

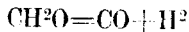
Наконецъ, производя анализъ тѣхъ газовъ, которые оставались въ измѣрительной бюреткѣ послѣ поглошенія изъ газовой смѣси CO^2 , O и CO соответственными реактивами, я открылъ въ остаткѣ водородъ во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда мною наблюдалась разность между количествами кислорода, вычисленнаго по CH^2O и найденнаго на основаніи анализа газовой смѣси. Такимъ образомъ, мои первоначальные взгляды на реакцію превращенія CH^2OH въ CH^2O какъ на простое окисленіе,—должны были расширяться. Судя по аналогіи съ другими

спиртами (си. Ж. Р. Х. О-ва 40 1908, ст.: Контактное окисление этилового, пропилового и т. д. спиртовъ), контактное окисление $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$ распадается на нѣсколько стадій:

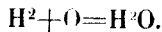
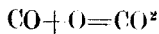
1) первоначальное окисление:



2) частичное распадение



3) окисление продуктовъ распада



На основаніи первоначальныхъ опытовъ, я прихожу къ такому выводу: контактное окисление по упомянутой схемѣ въ присутствіи контактныхъ веществъ (свѣже возстановленной мѣди, азбеста, иропитаннаго низшими ванадіевыми окислами) начинается раньше 300° . При принятой системѣ аппаратовъ, въ указанныхъ условіяхъ опыта высшее предѣльное количество окислившагося спирта можетъ достигать до 60%. Реакція—сопровождающаяся выдѣленіемъ теплоты и въ условіяхъ опыта необратимая. При температурахъ, близкихъ къ окисленію метилового спирта, происходитъ также разложение $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ на CO и H^2 .

Судя по даннымъ нѣкоторыхъ опытовъ, можно заключить, что до половины формалдегида можетъ распастись на CO и H^2 . Реакція эта въ условіяхъ опыта необратима и на основаніи термохимическихъ данныхъ должна сопровождаться выдѣленіемъ нѣкотораго количества теплоты, что вытекаетъ изъ слѣдующихъ термохимическихъ данныхъ:



25,4 бол. кал. 29,4 бол. кал.

Разность въ положительную сторону = 4 бол. кал.

Протекающее одновременно съ разложениемъ окисление $\text{H}^2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}^2$ —поднимаетъ температуру контактныхъ веществъ и тѣмъ способствуетъ дальнѣйшему разложению формалдегида. Болѣе продолжительное соприкосновение съ нагрѣтыми контактными веществами или болѣе медленное ирохождение газовъ усиливаетъ разложение $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ на CO и H^2 . Остающийся неокисленный водородъ можно объяснить или тѣмъ, что реакція окисленія водорода въ воду протекаетъ медленнѣе окисленія окиси углерода въ углекислоту, или тѣмъ, что разложение $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ на CO и H^2 протекаетъ непрерывно отъ начала со-

прикосновенія съ контактами до конца. Но первое допущеніе противорѣчить нѣкоторымъ опытнымъ даннымъ, въ случаѣ же второго остается непонятнымъ, почему процессъ разложенія ограничивается нѣкоторымъ предѣломъ: какъ бы ни былъ великъ слой контакта по дливѣ, полного разложенія CH^2O на CO и H^2 не происходило, что надо приписать скорости прохожденія газовой смѣси чрезъ контактный слой.

Перечисляя CH^2O , CO^2 и CO на CH^3OH и относя это количество къ израсходованному спирту, получаемъ константу первоначальнаго разложенія K_1 . Перечисляя CH^2O на CH^3OH , получаемъ вторую константу K_2 (характеризующую выходъ въ видѣ CH^2O); разность $K_1 - K_2$ даетъ намъ третью величину, константу K_3 разложенія CH^2O на CO и H^2 (потеря въ производствѣ). Въ опытахъ, производимыхъ мною съ нагрѣваніемъ во все время процесса, величина K_1 не зависитъ отъ процентнаго состава спирта (за исключеніемъ въ нѣкоторыхъ опытахъ 100%-наго CH^3OH), а зависитъ лишь отъ природы контактнаго вещества, достаточной температуры послѣдняго, длины слоя контакта и скорости прохожденія смѣси паровъ CH^3OH и воздуха; концентрація, т. е. количество паровъ спирта въ граммахъ на 1 литръ пропускаемаго воздуха, — играетъ также большую роль, но увеличивать ее слишкомъ много нельзя: приходится держаться въ извѣстныхъ предѣлахъ, а именно: нѣсколько больше теоретической величины (см. вычисленія), но не переходя за удвоенное ея количество. Константа K_3 зависитъ отъ природы контактныхъ веществъ, температуры ихъ и длины слоя контакта. Скорость прохожденія смѣси газовъ и паровъ также играетъ роль. Для каждаго контактнаго вещества есть максимальная величина K_1 ; такъ для мѣди (въ видѣ стружекъ и порошка, распределеннаго на шамотныхъ битыхъ кирпичикахъ) я нашелъ $K_1 = 0,6$; въ большинствѣ случаевъ для мѣди эта константа меньше 0,6. Между величинами K_2 и K_3 наблюдается такая зависимость отъ K_1 : во всѣхъ опытахъ, когда K_1 больше 0,5 и когда концентрація спиртовыхъ паровъ выше нормальной (т. е. $>0,5$), константа K_2 или равна, или больше удвоенной величины K_3 (т. е. $K_2 > 2K_3$); исключеніе составляетъ тотъ случай, когда пары спирта 100%-ные (оп. 20); если же K_1 меньше 0,5, то константа K_3 немного меньше K_2 и стремится къ ней приблизиться.

По оставшемуся неокисленнымъ водороду нельзя судить о величинѣ K_1 . Водородъ этотъ можно разсматривать, какъ не прореагировавшій отъ послѣдующаго разложенія CH^2O на CO и H^2 . Присутствіе въ исходящихъ газахъ кислорода не имѣетъ прямого отношенія къ кон-

стантамъ. Какую роль играетъ при контактахъ кислородъ? Относительно мѣди: кислородъ играетъ роль ея окислителя въ закись (и окись) съ поверхности; закись мѣди восстанавливается водородомъ въ мѣдь въ началѣ контакта и водородомъ и окисью углерода при дальнѣйшемъ соприкосновеніи. Наружный осмотръ мѣди послѣ нѣкотораго ряда опытовъ указываетъ на измѣненіе ея съ поверхности; такъ мною наблюдался нѣжный розовый цвѣтъ свѣже восстановленной мѣди. Если температура контактного слоя мѣди недостаточна для разложенія, то мѣдь можетъ окислиться кислородомъ воздуха до окиси, не смотря на присутствіе паровъ спирта. Когда слой катализатора невеликъ въ длину, то контактъ можно держать около 400° и выше. Еще лучшіе результаты мною были получены, когда я бралъ не металлическую мѣдь (въ видѣ стружекъ и трубокъ), а восстановленную мѣдь въ видѣ порошка и распределенную на кусочкахъ битаго шамотнаго (величиною съ лѣсной орѣхъ) кирпича; въ этомъ случаѣ слой можетъ быть длиннѣе, чѣмъ для мѣди, напр. = 30 сант. и температура около 400° . Въ виду того, что въ первоначальныхъ опытахъ длина контактного слоя (сверхъ извѣстныхъ предѣловъ) не вліяла на константу K_1 , т. е. не увеличивала ея, а напротивъ способствовала дальнѣйшему разложенію $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ на CO и H_2 , я сдѣлалъ заключеніе, что 1) первоначальное окисленіе ограничено предѣломъ (можетъ быть на этотъ предѣлъ вліяетъ образовавшійся водородъ при вторичномъ разложеніи); 2) для благопріятнаго дѣйствія контакта лучше всего увеличить поперечное сѣченіе контактного слоя, а не его длину и 3) по выходѣ изъ контактного слоя смѣсь газовъ и паровъ должна быть тотчасъ подвергнута быстрому охлажденію. Разбавленіе воздуха, увлекающаго съ собою пары спирта, какумъ-нибудь инертнымъ газомъ, напр. CO_2 ,—не способствуетъ разложенію въ желательную сторону, напротивъ нѣкоторые опыты убѣдили меня въ противномъ. Но разбавленіе воздуха такими газами, какъ C_2H_4 и CO , по моему мнѣнію, должно хорошо отозваться на каталитическомъ разложеніи въ силу той роли, какую играетъ окисленіе и восстановление мѣди въ процессѣ; только свѣже восстановленная мѣдь—лучшій катализаторъ; поэтому первые слои контактной мѣди меньше участвуютъ въ реакціи, чѣмъ слѣдующіе. Въ этомъ я также убѣдился изъ наружнаго осмотра бывшей въ контактѣ мѣди послѣ нѣкотораго ряда опытовъ.

Когда катализаторомъ является азбестъ съ распределенными на немъ низшими окислами ванадія (V^2O^3 , V^2O^2 и V^2O), то константа K_1

при моихъ условіяхъ опыта приближается къ 0,5; даже иногда поднимается за 0,5; константа же K_2 равняется 0,25—0,27; отсюда я дѣлаю заключеніе, что желательная для нашихъ цѣлей константа K_2 при употребленіи ванадіевыхъ низшихъ окисловъ меньше, чѣмъ при употребленіи свѣже возстановленной мѣди.

Требуется ли подогрѣвать смѣсь паровъ спирта и воздуха, прежде чѣмъ она будетъ пущена на контактный слой? Это безразлично; можно работать такъ или иначе. Но разъ смѣсь паровъ спирта и воздуха предварительно прогрѣвается, то лучше контактное вещество держать между 300°—400°. Если же не прогрѣвается, то контактъ можно увеличить въ длину (до 30 саят.) и нагрѣвать его выше 400° (450°—500°). Но такъ какъ, въ случаѣ предварительнаго подогрѣваніи смѣси паровъ спирта и воздуха, стѣнки тѣхъ трубъ, по которымъ проходитъ во время подогрѣванія пары и газы, могутъ дѣйствовать на нихъ съ своей стороны каталитически, то выборъ матеріала для подогрѣвательныхъ трубъ небезразличенъ; надо выбирать такія трубы, которыя меньше всего дѣйствуютъ, какъ катализаторы (напр. стекло, фарфоръ, шамотныя трубы). Но данному вопросу въ нашей литературѣ есть цѣнныя указанія въ статьяхъ Ипатьева: „Пирогенетическія контактныя реакціи“ Ж. Р. Х. О. 35, 577, 599, 603 и 606 и раньше. Въ этихъ же статьяхъ имѣются указанія на каталитическое дѣйствіе мелко распределенной свѣже возстановленной мѣди.

Заслуживаютъ интереса нѣкоторые мои опыты, проведенные не съ чистымъ метиловымъ спиртомъ, а съ техническимъ препаратомъ, содержащимъ до 4,5% ацетона. При принятыхъ мною условіяхъ опытовъ ацетонъ, содержащійся въ спиртѣ, проходя чрезъ контактное вещество въ видѣ свѣже-возстановленной мѣди, или не реагировалъ вовсе, или реагировалъ очень незначительно, но реакціи съ метиловымъ спиртомъ не мѣшались. Полученные мною въ этихъ случаяхъ растворы формалина (т. е. вода + CH_2O + непрореагировавшій спиртъ) содержали очень мало ацетона; большее же количество его уносилось струей воздуха въ водяные конденсаторы, въ которыхъ онъ задерживался водою.

Такъ какъ полученные въ моихъ опытахъ растворы формалина содержали CH_2O меньше 38—40%, каковыя растворы находятъ употребленіе въ технику, да кромѣ того, чтобы въ такихъ растворахъ не пропадалъ непрореагировавшій спиртъ, естественно является вопросъ объ удаленіи спирта изъ подобнаго формалдегиднаго раствора; довольно удачно разрѣшается онъ ректификаціей такихъ спиртовыхъ раство-

ровъ формалина, приче́мъ на ректификаціонномъ аппаратѣ отгоняется спиртъ съ небольшимъ содержаніемъ CH_2O , а водные растворы, содержащіе наибольшее количество формальдегида и немного спирта, остаются въ перегонномъ аппаратѣ. Это обстоятельство находится въ связи съ термохимическими данными: теплота растворенія CH_2O въ водѣ равняется +15 бол. кал. Отогнанный спиртъ можетъ снова служить для его превращенія въ CH_2O .

С т а т ь я 2.*),

Въ первой статьѣ я сообщилъ результаты опытовъ по превращенію метилового спирта въ CH_2O при употребленіи контактныхъ веществъ: мѣдныхъ стружекъ, шамотныхъ черепковъ съ осажденною на нихъ мелко раздробленной мѣдью, азбеста, пропитаннаго низшими ванадіевыми окислами.

Превращеніе производилось въ аппаратѣ особаго устройства, прогрѣваемомъ въ криптоловой печи. Кромѣ того, въ большинствѣ опытовъ контакту въ широкой желѣзной трубѣ предшествовало прогрѣваніе смѣси паровъ спирта, отчасти CH_2O и воздуха въ мѣдномъ змѣевикѣ, расположенномъ между мѣдной и желѣзной трубами аппарата; таково было устройство послѣдняго. Роль змѣевиковаго прогрѣванія я выясню въ дальнѣйшемъ изложеніи, такъ какъ мѣдный змѣевикъ, накаливаемый хоть одною горѣлкою, самъ по себѣ уже играетъ роль катализатора.

Въ этой статьѣ я коснусь остальныхъ своихъ опытовъ съ иными контактными веществами.

II. Коксъ съ распределенною въ порахъ его и на поверхности восстановленною мѣдью. Такой коксъ готовится слѣдующимъ образомъ: куски пористаго печного кокса, измельченнаго до величины лѣсного орѣха, дважды пропитывались растворомъ азотномѣдной соли, высушивались и прокачивались для разрушенія азотномѣдной соли. Раепределенную въ порахъ и на поверхности кокса окись мѣди я возстановлялъ до мѣди, нагрѣвая куски въ мѣдной трубкѣ въ смѣси H_2 и паровъ CH_3OH . Куски кокса съ восстановленною мѣдью снаружи представляли яеааномѣрную окраску: въ нѣкоторыхъ мѣстахъ они были красноваты, въ нѣкоторыхъ же желтовато-зелены (грязный цвѣтъ).

Съ этимъ контактомъ мною было произведено до 20 опытовъ (61—79). Сначала я пользовался для этого аппаратомъ, описаннымъ

*) Ж. Р. Х. О. 39 (1907), 1023.

уже въ 1-ой статьѣ, при чемъ куски кокса были распределены въ 2 широкихъ мѣдной и желѣзной трубахъ: въ первой слой кокса въ 5 сант., во второй—слой въ 10 сант. Между обѣими трубами включенъ былъ мѣдный змѣвикъ, прогрѣваемый 1 бунзен. горѣлкой. Лучшіе результаты далъ опытъ 64. Температура криптоловой печи колебалась: вверху желѣзной трубы 330° — 386° , въ срединѣ 380° — 420° . Спиртъ для опыта взятъ былъ 83,5%. Подогрѣвался онъ въ водяной банѣ до $64,5^{\circ}$ — $66,5^{\circ}$. Въ смѣси паровъ CH_3OH и воздуха, вверху дефлегматора, термометръ показывалъ 44° — 43° . Количество пропущеннаго воздуха чрезъ спиртъ въ 1 ч. 15 м.=185 л.; въ 1¹—2,48 л. Расходъ спирта: 136 гр. 97%-наго. Въ первыхъ 2-хъ воздушныхъ приемникахъ за змѣвиковымъ холодильникомъ собрано было 135 гр. сырого формалина съ содержащемъ 42,375 гр. CH_2O (31,15%). Въ 3-хъ водяныхъ приемникахъ определено 6,825 гр. CH_2O .

Константы:

$K_1=55,68\%$ всего спирта превратилось въ CH_2O , CO , CO^2 .

$K_2=39,78$ „ „ „ „ „ CH_2O .

$K_3=15,9$ „ „ „ „ „ CO и CO^2 .

Послѣ 16 опытовъ въ аппаратѣ описаннаго типа, я предпринялъ рядъ опытовъ въ аппаратѣ упрощеннаго типа.

Смѣсь паровъ спирта и воздуха по выходѣ изъ дефлегматора, безъ всякаго предварительнаго нагрѣванія въ мѣдномъ змѣвикѣ (послѣдній былъ удаленъ), была направлена прямо на контактъ (коксъ съ мелко распределенной мѣдью), расположенный слоемъ въ 15 сант. въ широкой мѣдной трубѣ, прогрѣваемой 1 или 2 бунзеновскими горѣлками, смотря по надобности. Температура внутри трубы регулировалась посредствомъ термометра, введеннаго при помощи особой тройчатки, приспособленной къ трубѣ, внутрь послѣдней; своимъ ртутнымъ шарикомъ термометръ касался слоя кокса. Лучшіе результаты далъ 77 опытъ. Спиртъ взятъ былъ 84,5%. Температура водяной ванны колебалась между 58° — $63,5^{\circ}$. Температура смѣси паровъ спирта и воздуха въ дефлегматорѣ= 43° — 44° . Въ 1 часъ пропущено 152 литра воздуха; въ 1¹—2,533 л. (отгонялся въ среднемъ 96,5% спиртъ). Расходъ его 102 гр. Воздухъ изъ воздуходувки сначала поступалъ въ газовые часы, а потомъ уже въ спиртъ; слѣдовательно, воздухъ былъ достаточно насыщенъ влажностью. Мѣдная труба въ томъ мѣстѣ, гдѣ помѣщенъ былъ контактъ, прогрѣвалась во время опыта 1 бунзенов-

свою горѣлкою. Температура на внутреннемъ термометрѣ 285° — 292° ; температура въ исходящихъ газахъ 136° — 142° .

Въ первыхъ 2 за холодильникомъ воздушныхъ конденсаторахъ собрано было 98 гр. сырого формалина съ содержаніемъ 31,3125 гр. CH_2O ($=31,93\%$). Въ остальныхъ водяныхъ конденсаторахъ было определено: 3,075 гр. CH_2O . Отсюда константа $K_2=36,9\%$.

Въ тѣхъ опытахъ, когда внутри трубки за контактомъ температура держалась выше 300° (320° — 340°) и ниже 285° (236° — 284°) получались менѣе благоприятные результаты ($K'_2=26,67$; $K''_2=27,23\%$).

Заслуживаетъ интереса опытъ 80, поставленный мною для изученія контактнаго дѣйствія распределенной въ порахъ и на поверхности кокса возстановленной мѣди безъ продуванія воздуха.

Спиртъ былъ взятъ 86% CH_3OH . Нагрѣтъ на водяной банѣ до кипѣнія. Температура паровъ его вверху дефлегматора= $67,5^{\circ}$. Температура внутри трубы за контактомъ= 286° — 330° . Въ продолженіе 46 спирта израсходовано 137 гр. Спиртъ отгонялся $95,1\%$. Въ воздушныхъ конденсаторахъ было собрано 132 гр. жидкости съ содержаніемъ 3 гр. CH_2O ($2,27\%$). Константа $K_2=2,44\%$. Такъ какъ аспираторомъ газъ насасывался, то газовые часы предъ колбой со спиртомъ отмѣтили передвиженіе въ 166 к. с. Газовый анализъ исходящихъ газовъ далъ: CO_2 $14,6\%$, O_2 $0,2\%$, CO $13,3\%$.

Итакъ каталитическое дѣйствіе возстановленной мѣди, распределенной въ порахъ кокса, безъ дѣйствія воздуха, очень незначительно. Очень возможно, что воздухъ, находившійся въ порахъ кокса до опыта, окнелаетъ часть мѣди, а послѣдняя въ свою очередь во время опыта дѣйствуетъ на спиртъ. Для провѣрки этого обстоятельства, мною проведенъ былъ такой опытъ (94). Предъ самымъ опытомъ мѣдь въ порахъ кокса была возстановлена при помощи H_2 и паровъ метилового спирта. Затѣмъ, чрезъ нагрѣтую трубку, такъ что термометръ назади контакта показывалъ 300° — 350° , были пропущены пары спирта. Послѣдній для опыта взятъ былъ 88% -ный; въ парахъ вверху дефлегматора температура= 68° ; отгонялся спиртъ $96,1\%$. Израсходовано его 172 гр. Собрано 167 гр. жидкости съ содержаніемъ 0,23295 гр. CH_2O . Разность $172-167$ гр. можно приписать оставшемуся въ порахъ невыгнанному спирту. Итакъ этотъ опытъ убѣдвлъ меня въ очень незначительномъ каталитическомъ дѣйствіи свѣже-возстановленной мѣди въ условіяхъ 64 и 77 опытовъ.

Въ литературѣ имѣются указанія на каталитическое дѣйствіе свѣже-возстановленной мѣди относительно спиртовъ [Ипатьевъ, Ж. Р. Х. О. 35, 580; Сабатье и Сандеренъ, Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] 33, 263]. Между прочимъ, Сабатье и Сандеренъ указываютъ для свѣже-возстановленной мѣди температуру=300°, при которой вполнѣ проявляются каталитическія свойства мѣди относительно алкоголей. Мои наблюденія надъ дѣйствіемъ на CH_3OH противорѣчатъ этимъ литературнымъ указаніямъ.

III. Азбестъ съ распредѣленной на немъ свѣже-возстановленной мѣдью (опыты 58, 59 и 60) представляютъ собою очень энергичный катализаторъ; главнымъ образомъ онъ работаетъ на вторичную стадию реакціи: $\text{CH}_2\text{O}=\text{CO}+\text{H}_2$. Въ исходящихъ газахъ содержится значительное количество CO_2 , CO и H_2 . Выходы сырого формалина незначительны. А потому для практическихъ цѣлей добыванія CH_2O этотъ катализаторъ рекомендовать нельзя. Газовый анализъ:

59 оп. CO_2 5%; O_2 3%; CO 10,5%; H_2 4,9%

60 оп. CO_2 4,2%; O_2 3%; CO 9,3%; H_2 5,8%

При расходѣ спирта (88%): 107; 155; 137 гр., получилось сырого формалина 90; 114; 107 гр. съ содержаніемъ 14, 16% CH_2O ; 12,33% и 13,84%.

IV. Азбестъ съ распредѣленною на немъ смѣсью окисной сѣр-ноцеріевой соли и окиси торія (опыты 55, 56 и 57), подобно предъидущему катализатору, — работаетъ очень энергично въ сторону реакціи $\text{CH}_2\text{O}=\text{CO}+\text{H}_2$, и чѣмъ выше температура контакта, тѣмъ больше образуется CO . Анализъ исходящихъ газовъ:

55 оп. CO_2 3,36; O_2 4,4; CO 14,8 %

56 „ CO_2 3,9; O_2 2,25; CO 14,25 „

57 „ CO_2 4,2; O_2 3,4; CO 12,4 „

Несмотря на присутствіе свободнаго кислорода, выходы формальдегида еще менѣе значительны, чѣмъ съ предъидущимъ катализаторомъ. При расходѣ спирта (5%): 139,150 и 153 гр., получилось сырого формалина 85 гр. съ 6,82% CH_2O ; 101 гр. съ 5,75% CH_2O и 118 гр. съ 6,12% CH_2O .

Для практическихъ цѣлей добыванія CH_2O этотъ катализаторъ рекомендовать нельзя.

V. Молекулярная платина (платиновая чернь), распредѣленная на азбестѣ, является столь сильнымъ катализаторомъ, что работать, при условіяхъ предъидущихъ опытовъ, совершенно нельзя. Слой вла-

тинированнаго азбеста въ 10 сант. былъ помѣщенъ въ широкой мѣдной трубѣ (I); послѣдняя нагрѣвалась въ водяной банѣ до температуры 90° — 98° . Контактъ главнымъ образомъ работалъ на CO^2 и CO , при чемъ CO^2 преобладала. При самыхъ благоприятныхъ условіяхъ работы сырой формалинъ содержалъ меньше 10% CH^2O . Въ роли катализатора для практическихъ цѣлей платинированный азбестъ не годится. Лучшіе выходы (немного больше 10% CH^2O) получились, когда просасываемый воздухъ былъ разбавленъ въ дефлегматорѣ нѣкоторымъ количествомъ SO^2 .

VI. Контактъ—металлическая платина. Изученіемъ дѣйствія этого контакта на разные алкоголя раньше занимался Трилла, опыты его описаны въ книгѣ: Trillat. Oxydation des alcools par l'action de contact. Платину онъ употреблялъ въ видѣ проволоки. Опыты Трилла касались лишь качественной стороны вопроса; но количественная сторона реакціи не была въ нихъ затронута. Послѣднюю я имѣлъ въ виду прежде всего. Три опыта 52, 53 и 54 были проведены мною при слѣдующихъ условіяхъ. Пары спирта вмѣстѣ съ воздухомъ пропускались сначала чрезъ мѣдный змѣвикъ, прогрѣваемый одною бунзеновскою горѣлкой, и поступали затѣмъ на платиновый контактъ, состоящій изъ 27 грам. платиновой сѣтки и проволоки и помѣщенный слоемъ 15 сант. въ тугоплавкой стеклянной трубкѣ, какая употребляется для органическаго анализа сожженіемъ (16 мм. внутр. діам. и 840—860 мм. длины). Стеклянная трубка прогрѣвалась въ криптоловой печи при температурѣ въ среднемъ 330° — 400° . Лучшіе результаты далъ 54 оп. Взятъ былъ 86%-ый спиртъ. Водяная баня 54° — 56° . Температура смѣси паровъ спирта и воздуха вверху дефлегматора $41,5^{\circ}$ — 43° . Скорость просасываемаго воздуха въ 1' = 2,547 л. Въ теченіе 53 израсходовано было 93 гр. спирта. При подсчетѣ оказалось, что отгонялся 98,1% спиртъ.

Въ первыхъ двухъ воздушныхъ конденсаторахъ было собрано 89 гр. сырого формалина съ содержаніемъ 29,25 гр. CH^2O (32,86%). Въ остальныхъ 3-хъ водяныхъ конденсаторахъ уловлено 2,775 гр. CH^2O . Всего CH^2O : 33,025 гр. Константа $K_2=41^{\circ}/_0$.

Газовый анализъ исходящихъ газовъ далъ: CO^2 5,8%; O^2 1,16%; CO 0,7%. Кромѣ того, было обнаружено значительное количество H^2 ; такъ, напр., въ 53 оп., когда $K_2=28,04^{\circ}/_0$, содержаніе H^2 доходило до 25%.

VII. Какъ въ послѣднихъ своихъ опытахъ съ контактомъ пла-

тиной, такъ и въ большинствѣ прежнихъ (съ мѣдными стружками, азбестомъ съ осажденными низшими ванадіевыми окислами) для подогрѣванія смѣси паровъ спирта и воздуха я употреблялъ мѣдный змѣвикъ, нагрѣваемый 1 бунзен. горѣлкою. Но такъ какъ мѣдный змѣвикъ, при этихъ условіяхъ, самъ по себѣ уже являлся катализаторомъ, то я предпринялъ нѣкоторые опыты для выясненія роли змѣвика, прогрѣваемого то слабо, то сильно (оп. 117, 118 и 119). Аппаратъ для контакта (см. предыдущую статью; только отнята была первая мѣдная труба со слоемъ 5 сант. мѣдныхъ стружекъ) состоялъ изъ мѣднаго змѣвика и широкой желѣзной трубы съ внутреннимъ мѣднымъ змѣвикомъ и слоемъ мѣдной стружки въ срединѣ въ 10 сант. Широкая желѣзная труба съ контактомъ для прогрѣванія была помѣщена въ воздушную ванну, состоящую изъ выложеннаго извнѣ азбестомъ кожуха, который прогрѣвался нѣсколькими бунзенов. горѣлками. Температура внутри кожуха регулировалась при помощи термометра (съ 5 бунзен. горѣлками легко было поднять температуру до 450°).

Опытъ 117. Метил. спиртъ 86,5%. Температура водяной бани $54,5^{\circ}$ — 55° . Температура въ смѣси паровъ спирта и воздуха вверху дефлегматора $45,5^{\circ}$ — $44,5^{\circ}$. Въ 1 часъ пропущено было 151 л. воздуха; скорость въ $1^{\prime}=2,516$ л. Расходъ спирта 130 гр. Процентное содержаніе отгоняемаго спирта 95,8%. Собрано 96 гр. сырого формалина съ 12,675 гр. CH_2O (13,1%). Въ 3-хъ водяныхъ конденсаторахъ: 1,2 гр. CH_2O . Всего CH_2O : 13,875 гр. $\text{K}_2=11,14^{\circ}/_{\circ}$. Нагрѣваніе мѣднаго змѣвика слабое (на уменьшен. пламени). Температура воздушной ванны около 400° .

Опытъ 119. Метиловый спиртъ 86,5%. Температура водяной бани 55° — $56,5^{\circ}$. Температура смѣси паровъ спирта и воздуха вверху дефлегматора= 44° — 45° . Въ 1 часъ пропущено было 148 л. воздуха. Въ 1^{\prime} —2,466 л. Расходъ спирта 111 гр. Спиртъ отгонялся 98,3%-ный. Нагрѣваніе мѣднаго змѣвика: 3—4 оборота змѣвика до темно-краснаго каленія. Воздушная ванна: 300° — 350° . Собрано сырого формалина 65 гр. съ содержаніемъ 7,5 гр. CH_2O (11,538%). Въ трехъ водяныхъ конденсаторахъ 0,87 гр. CH_2O . Всего CH_2O : 8,37 гр. $\text{K}_2=7,678^{\circ}/_{\circ}$.

Анализъ исходящихъ газовъ,

О п. 117. CO_2 12%; O 1,6%; CO 0%; H_2 5,85% N_2 80,55%;

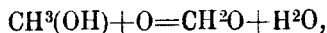
О н. 119. CO_2 4,8; O² 0,8; CO 16; H_2 23; N_2 55,4%.

Соотвѣтственно первому анализу, исходящихъ газовъ 148 л., соотвѣтственно второму—211 л. Въ результатъ во второмъ опытѣ, не-

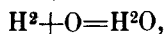
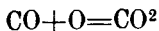
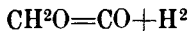
смотря на то, что температура водяной бани наблюдалась выше, чѣмъ въ 117 оп., количество отогнаннаго спирта гораздо меньше, чѣмъ въ предъид. оп.

Наконецъ, для изученія роли мѣднаго змѣвика, раскаливаемаго то 1 бунзен. горѣлкой до начала темно-краснаго каленія, то 2 гор. до вишневокраснаго каленія, мною былъ предпринятъ рядъ опытовъ (87—91). Какъ примѣръ, привожу условія и результаты 88 го опыта съ константой $K_2=40,34\%$, т. е. во время этого опыта $40,34\%$ всего израсходованнаго спирта превратилось въ CH_2O . Въ исходящихъ газахъ кромѣ CO_2 , нѣкотораго количества O_2 и небольшого количества CO (самое большое въ 90 оп.— $1,4\%$) очень много содержится водорода, такъ что исходящія газы, зажженные на воздухѣ, горятъ блѣдно-синимъ пламенемъ. Опытъ 90 относительно нагрѣвающаго змѣвика поставленъ былъ въ тѣ же условія, что и оп. 88 (2 бунз. горѣлки, до вишнево-краснаго каленія), но лишь температура смѣси паровъ спирта и воздуха въ дефлегматорѣ держалась выше; въ результатѣ чего: 1 литръ пропущеннаго воздуха въ 88 оп. уносилъ $0,8133$ гр. 100% спирта, а въ 90 оп.— 1 гр. 99% -наго. Выходы же CH_2O получились значительно различные: въ первомъ случаѣ $K_2=40,34\%$, во второмъ— $K_2=31,62\%$.

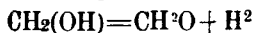
Во всѣхъ выше приведенныхъ опытахъ контактное вещество во все время своего дѣйствія прогрѣвалось; такимъ образомъ для хода реакціи затрачивалась теплота извнѣ. Но какъ бы мы ни понимали процессъ превращенія CH_3OH въ CH_2O при дѣйствіи контакта, т. е. будемъ ли мы разсматривать его въ первую стадію, какъ реакцію окисленія:



и затѣмъ уже во вторую стадію, какъ реакцію дальнѣйшаго распада и окисленія:

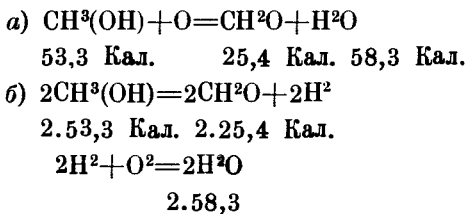


или въ первую стадію, какъ реакцію каталитическаго разложенія:



и затѣмъ уже въ слѣдующую стадію, какъ реакціи одновременнаго окисленія и разложенія: $\text{H}^2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$; $\text{CH}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}^2$; $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}^2$; $\text{H}^2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$,—какъ бы то ни было, если ограничиться вышеприведенными равенствами, на превращеніе CH_3OH въ CH_2O , CO , CO^2 и H_2O

во всей его совокупности надо смотрѣть, какъ на процессъ изотермическій. Въ самомъ дѣлѣ:



Итакъ при превращеніи $\text{CH}^3(\text{OH})$ въ CH^2O на каждую граммоллекулу спирта должно выдѣлиться +30,4 Кал.

Если же принять во вниманіе составъ исходящихъ газовъ, обнаруживающійся при анализахъ, т. е. содержаніе CO^2 , CO и H^2 , то убѣдимся, что изотермическій характеръ процесса преобладаетъ и во вторую стадію, такъ какъ распаденіе даже CH^2O на CO и H^2 сопровождается выдѣленіемъ теплоты на каждую молекулу CH^2O въ колич. + 4 кал.

Разсуждая теоретически, возможно ожидать, что при нѣкоторыхъ условіяхъ превращенія CH^3OH въ CH^2O и т. д. будетъ выдѣляться такое количество теплоты, что весь процессъ будетъ протекать самъ по себѣ безъ всякаго притока энергіи извнѣ, лишь бы наступило первое возбужденіе реакціи. Отсюда у меня являлось естественное стремленіе найти эти условія, такъ чтобы процессъ превращенія поддерживался самъ по себѣ выдѣляющеюся при немъ теплотою, т. е. протекалъ при наименьшемъ расходѣ внѣшней тепловой энергіи (только для возбужденія въ самомъ началѣ процесса). Поелѣ ряда очень многихъ неудачныхъ опытовъ мнѣ удалось, наконецъ, разрѣшить этотъ вопросъ; правильный путь найденъ; имъ возможно воспользоваться въ практикѣ.

§ 57. Опыты съ предварительнымъ только нагреваніемъ контактнаго слоя.

Условія опыта. Метиловый спиртъ 89,6—89,25%, загруженный въ колбу, прогрѣвался на водяной банѣ до температуры 53,5°—55°. Колба снабжена дефлегматоромъ описаннаго въ 1 статьѣ типа. Черезъ подогрѣтый спиртъ просасывался воздухъ, около 2,5 л. въ 1'; воздухъ этотъ поступалъ въ жидкость, пройдя черезъ газовые часы, слѣдоват. увлажненный. Въ паряхъ $\text{C}^2\text{H}^5(\text{OH})$ съ воздухомъ вверху дефлегматора термометръ показывалъ 42°—43°. На основаніи принятаго мною подсчета, при такихъ условіяхъ отгонялся спиртъ 100—

99,5%. Чтобы такую процентность в отгоняемом спирте сохранить, количество отогнанного спирта не должно превышать 23,4—26,4% от всего количества загруженного спирта. Смесь паров спирта и воздуха (без всякаго предварительнаго нагрѣванія) поступаетъ въ обыкновенную стеклянную тугоплавкую трубку (внутр. діам. 16 мм. и длин. 830—850 мм.). Въ срединѣ трубки помещенъ контактъ изъ свѣже возстановленной мѣдной сѣтки на протяж. 15—10 сант. въ двѣ-три колбаски, всего вѣсомъ 20—32 гр.; $\frac{2}{3}$ этого слоя состояли изъ сѣтки, имѣющей въ кв. сант. 10×10 нитей, а $\frac{1}{3}$ изъ сѣтки = 25×25 нит. на кв. сант. Стеклянная трубка вставлена была для предварительнаго прогрѣванія въ особаго устройства кожухъ длиною 55 сант. (такъ что изъ кожуха торчатъ только концы трубки); кожухъ самый сдѣланъ изъ листового желѣза и снаружи выложенъ азбестомъ; сѣчение кожуха улиткообразное; по дну его продѣланы круглыя дыры въ четыре ряда. Кожухъ прогрѣвался пламенемъ отъ бунзенов. горѣлокъ. Чтобы поднять въ немъ температуру до 300° — 350° , достаточно было 2 горѣлокъ. Температура внутри кожуха измѣрялась при помощи термометра, вводимаго сбоку продольно. Исходяще изъ трубки пары и газы (послѣ реакціи) поступали въ змѣевиновый холодильникъ, а изъ послѣдняго сначала въ 2 воздуш. конденсатора (двѣ вульфовы стеклянки), потомъ въ 5 водяныхъ конденсаторовъ. Изъ 2-го водяного конденсатора часть газовъ отводилась въ аспираторъ (для цѣлей ихъ анализа). Предъ началомъ опыта трубка въ кожухѣ прогрѣвалась до температуры 300° , и тогда направлялась на контактъ указанная смесь паровъ спирта и воздуха (1 л. воздуха уносилъ 0,689—0,743 гр. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Послѣ 2—3 минутнаго дѣйствія мѣдная сѣтка въ передней своей части приходила въ свѣтлое каленіе; тогда нагрѣваніе кожуха прекращалось, а во все время опыта продолжалось самораскаливаніе контакта. Для большей убѣдительности привожу 2 табл. (121 и 122) своихъ наблюденій съ подробными записями. Температура внутри кожуха, вслѣдствіе передачи тепла черезъ стѣнки трубки, не опускалась ниже 110° — 112° . Итакъ самыя благоприятныя условія для превращеній найдены. Количество спирта (K_2), превращеннаго при этихъ условіяхъ въ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, простиралось до 48,45—49,25%. Исходящіе газы, кромѣ CO_2 , O_2 и небольшого количества CO , всегда содержали H_2 ; количество послѣдняго доходило до 20% исходящихъ газовъ. Метана мнѣ обнаружить не удалось; но этилена содержалось немного. Исходящіе газы, зажженные на воздухѣ, горятъ блѣднымъ, чуть-чуть замѣтнымъ пла-

менемъ. Ихъ количество, при нормальномъ теченіи процесса, должно относиться къ количеству входящаго воздуха, какъ 1,133 (1,166): 1. Эту газовую смѣсь можно собирать въ газгольдеръ, и ею пользоваться для цѣлей предварительнаго прогрѣванія аппарата. Когда слой контакта въ трубкѣ былъ увеличенъ до 20 сант.=48 гр. (см. 120 оп.), то результаты получились ниже ($K_2=39,7\%$; водорода $22,1\%$), между тѣмъ какъ спиртъ отгонялся 100% слѣдовательно, условія тѣ же самыя, что и въ оп. 121, 122. Зависитъ это отъ слишкомъ высокой температуры, какая развивается въ контактѣ, и отъ длины его слоя.

Выяснивъ наиблагопріятныя условія контактнаго окисленія съчатой мѣдью, я задался цѣлью найти предѣльное процентное содержаніе увлекаемаго при помощи струи воздуха метиловаго спирта, такъ чтобы процессъ превращенія послѣдняго въ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ сопровождался самонакаливаніемъ, при возможно меньшей затратѣ внѣшней энергіи (оп. 125).

Для опыта спиртъ былъ взятъ $85,5\%$. Температура водяной бани= $56^\circ-57,5^\circ$; въ смѣси паровъ спирта и воздуха вверху дефлегматора термометръ показывалъ $44^\circ-44,5^\circ$ (въ среднемъ). Скорость про-сасываемого воздуха въ $1'-2,516$ л.

При такихъ условіяхъ отгонялся 98% -ный спиртъ. 1 л. воздуха уносилъ съ собою 0,8145 гр. 98% спирта. Предъ началомъ опыта внутри кожуха термометръ показывалъ 320° . Смѣсь паровъ спирта и воздуха поступала непосредственно въ трубку съ контактомъ (какъ въ 121, 122 оп.). Самораскалываніе мѣднаго контакта еще происходитъ, но только до начала темнокраснаго (а не свѣтлаго) каленія, при чемъ накалыванію подвергается не первый слой контакта, а задняя мѣхвая колбаска. Послѣ опыта, передняя колбаска съ поверхности оказалась нѣсколько окисленной, чего не было въ предыдущихъ 120, 121 и 122 оп. Интересно, что температура внутри кожуха опустилась ниже 100° ; когда она была около 52° , то самонакалываніе прекратилось; чтобы возбудить послѣднее, пришлось кожухъ нагрѣвать выше 200° при помощи пламени бунзеновскихъ горѣлокъ; тогда накалываніе контакта возобновилось. И, въ продолженіе опыта, протекавшаго 60', пришлось 3 раза подогрѣвать кожухъ (черезъ 13', 43' и 55'), каждый разъ 2—3'. Газовый анализъ: CO_2 $4,8\%$; O_2 $5,8\%$; CO 0% ; H_2 $15,08\%$; N_2 $73,38\%$.

Количество исходящихъ газовъ относилось къ количеству воздуха, какъ 1,078: 1. Константа $K_2=28,7\%$.

Когда пришлось работать съ метиловымъ спиртомъ низшей процентности, такъ что воздухомъ увлекался спиртъ по процентности ниже 98⁰/₀, то самонакаливанія мѣдной сѣтки уже не происходило, даже когда температуру кожуха я держалъ около 400⁰.

Затѣмъ мною было поставлено нѣсколько опытовъ (108, 109 и 110) съ мѣдной сѣткой (какъ контактнымъ веществомъ), помѣщенной не въ стеклянной трубкѣ, а мѣдной, внутр. діам. 16 мм. Привожу данныя этихъ опытовъ. Контактъ изъ свѣже возстановленной мѣдной сѣтки лежалъ въ трубкѣ слоемъ 20 сант.—40 гр. Смѣсь паровъ спирта и воздуха поступала на контактъ, предварительно прогрѣтый до 330⁰. Только мѣдная трубка, въ которой находился контактъ, нагрѣвалась не при помощи кожуха, а въ печи для органическаго анализа. Температура трубки опредѣлялась термометромъ, вставленнымъ въ самую трубку и соприкасающимся позади съ контактомъ. Спиртъ въ оп. 110 былъ взятъ 88⁰/₀. Температура водяной бани въ среднемъ 53⁰—55⁰. Температура вверху дефлегматора 42⁰—43⁰. Спиртъ увлекался 99,37⁰/₀. Всякій разъ, когда температура внутри трубки, позади контакта, опускалась до 300⁰, трубку легко подогрѣвалъ я (на коптящемъ пламени, впереди контакта), такъ что внутри трубки за контактомъ температура поддерживалась въ среднемъ 300⁰—317⁰. Исходящіе газы, зажженные на воздухѣ, горѣли блѣднымъ пламенемъ; анализъ ихъ: CO² 7,3⁰/₀; O² 0,2⁰/₀; CO 0⁰/₀; H² 14,5⁰/₀, N² 78⁰/₀. Количество ихъ относится къ количеству вводимаго воздуха, какъ 1,013: 1. При расходѣ въ часъ 112 гр. спирта (99,37⁰/₀), было собрано 109 гр. сырого формалина съ содержаніемъ 37,04⁰/₀; въ первыхъ 3 водяныхъ конденсаторахъ 7,575 гр. CH²O и въ послѣднихъ 2 водян.—0,04335 гр. CH²O. Всего CH²O:46,99335 гр., что соотвѣтствуетъ 50,124 гр. CH³OH или K₂=45,03⁰/₀. Результаты очень удовлетворительные, но для поддержанія реакціи требовалось небольшое подогрѣваніе хотя и не во все время опыта, а съ перерывами. Такіе же результаты далъ 109 оп.; разница только въ томъ, что за контактомъ температура держалась немного выше предыдущаго опыта, а именно 312⁰—346⁰, въ среднемъ 330⁰. Но зато во второмъ опытѣ спиртъ отгонялся 97,7⁰/₀. Когда температура опускалась ниже 320⁰, что наблюдалось въ продолженіе часа работы два раза, трубка тотчасъ впереди контакта подогрѣвалась въ продолженіе 3—4'.

Сырой формальдехъ получался съ 37,3% CH_2O . Константа $K_1=48,5\%$.

Когда контактный слой мѣдной сѣтки равнялся не 20 сант., а 15=33 гр. (108 оп.), выходы при этихъ условіяхъ получились ниже, чѣмъ въ описанныхъ опытахъ (110, 109), не смотря на то что спиртъ отгонялся 100%. $K_2=30,83\%$.

Газовый анализъ: CO_2 9%; H_2 9,75%; N 81,25%; O_2 и CO не содержалось. Количество исходящихъ газовъ относилось въ количеству подаваемого воздуха, какъ 0,9854 : 1.

Для сравнительнаго изученія мною предпринять аналогичный рядъ опытовъ съ платиновымъ контактомъ (безъ предварительнаго нагрѣванія смѣси паровъ спирта и воздуха въ змѣевикѣ, см. раньше V). Контактный слой платиновой сѣтки въ 12 сант., 8 сант.=26 гр., 4 сант.=21 гр., помещень былъ какъ въ стеклянную, такъ и въ мѣдную трубку (сп. 120, 121, 122, 108, 109, 110 оп.); несмотря на одинаковыя условія этихъ опытовъ, результаты получились неудовлетворительные, такъ что одну платину нельзя признать катализаторомъ, приемлемымъ для добыванія CH_2O изъ $\text{CH}_3(\text{OH})$. Надо замѣтить, что когда платиновый контактъ работаль въ стеклянной трубкѣ, самонакаливаніе продолжалось все время опыта, безъ внѣшняго подогреванія. Лучше работаль смѣшанный контактъ изъ мѣдной и платиновой сѣтки, но всетаки менѣе удовлетворительно, чѣмъ одинъ мѣдный. Привожу для примѣра рядъ газовыхъ анализовъ.

Платиновый контактъ въ узкой (16 мм. діам.) мѣдной трубкѣ:

1) CO_2 3,1%; O_2 0%; CO 15,55%; H_2 9,1%	} остальное до 100% принято было за N.
2) CO_2 5,8 " O_2 0,2%; CO 10,2 " H_2 15,4 "	
3) CO_2 4 " O_2 1,6 " CO 6,9 " H_2 6,6 "	

Платиновый контактъ въ стеклянной (16 мм. діам.) трубкѣ.

1) CO_2 2,4%; O_2 0,4%; CO 13,8%; H_2 13,6 %	} остальное до 100% принято было за N.
2) CO_2 3,4%; O_2 0,2%; CO 11,6 " H_2 17,85 "	

Метана въ случаѣ мѣднаго контакта мною не было обнаружено, но при платиновомъ контактѣ найдено было немного CH_4 .

Кромѣ этихъ газовъ, въ газовой смѣси, выходящей въ концѣ системы, содержится еще какой-то газъ, опредѣлять который сначала мнѣ не удавалось. Газъ этотъ сообщаетъ всей газовой исходящей смѣси своеобразный запахъ, напоминающій медленно окислявшійся влажный фосфоръ, въ водѣ онъ растворимъ очень незначительно; на іодистый ка-

лий въ растворѣ (съ подкисленіемъ и безъ онаго) не дѣйствуетъ, а на щелочный растворъ $2\text{HJ} \cdot \text{HgJ}^2$ дѣйствуетъ, если чрезъ такой растворъ пропускать исходящіе газы: образуется небольшой желтоватый осадокъ. Поглощается вмѣстѣ съ водородомъ мелкораздробленнымъ губчатымъ палладіемъ и палладированнымъ азбестомъ. Такой же газъ образуется и при катализаторѣ—железныхъ стружкахъ, нагрѣтыхъ до темнокраснаго каленія. О природѣ этого газа я еще коснусь въ другомъ мѣстѣ настоящаго изслѣдованія.

Наконецъ, меня заинтересовалъ вопросъ о вліяніи ацетона на процессъ превращенія метиловаго спирта въ CH^2O въ условіяхъ являющагося выхода въ видѣ CH^2O и при возможно наименьшей затратѣ тепловой энергіи извѣтъ (т. е. въ условіяхъ 121 и 122 оп.). Еще въ первой своей статьѣ я коснулся этого вопроса, но въ условіяхъ тѣхъ опытовъ работа велась съ подогреваемымъ во все время процесса. Между прочимъ я отмѣтилъ слѣдующую особенность: въ сыромъ формалинѣ, который собирается въ воздушныхъ конденсаторахъ, тотчасъ за змѣвиковымъ холодильникомъ, всегда содержались лишь слѣды ацетона, главная же масса его увлекалась исходящими газами и задерживалась въ водяныхъ конденсаторахъ. Для опредѣленія вліянія ацетона я предпринялъ нѣсколько опытовъ, причемъ мною были поставлены послѣдніе въ одинаковыхъ условіяхъ относительно процентнаго содержанія спирта, контакта въ видѣ мѣдной сѣтки и температуры, до которой предварительно нагрѣвался контактъ. Послѣдній состоялъ изъ слоя въ 13 сант.=25 гр. свѣже возстановленной мѣдной сѣтки (10×10 нит. въ кв. сант.), помѣщенной въ стеклянную трубку діам. 16 мм. и прогреваемую въ воздушной банѣ до температуры 320° . Для сравнительнаго изученія въ 1-мъ оп. спиртъ взятъ былъ 93% безъ ацетона, во 2-мъ оп. съ содержаніемъ 2% ацетона и въ 3-мъ 3% послѣдняго. Температура въ 1-мъ оп. въ парахъ спирта и воздуха вверху дефлегматора въ первую половину опыта= 39° , а во вторую= 39° — 41° , температура водяной бани= $48,5^\circ$ — 48° и= $49,5^\circ$ — 51° . Результаты: $K_1=62,06\%$; $K_2=40\%$; $K_3=22,06\%$. Газовый анализъ: $\text{CO}^28,8\%$; $\text{O}^2\text{O}, 2\%$; $\text{CO}, 1,8\%$; $\text{H}^212,1\%$ и $\text{N}^277\%$. Отношеніе исходящихъ газовъ къ вводимому воздуху, какъ $1,0242 : 1$. Исходящіе газы были столь бѣдны содержаніемъ водорода, что горѣть стали только подъ конецъ опыта (чрезъ $50'$). Воздухъ подавался со скоростью 2,477 л. въ $1'$. 1 л. его уносилъ съ собою 0,6708 гр. 100% -наго CH^3OH . Контактъ самораскалывался до свѣтлаго каленія.

Во 2-мъ опытѣ тотъ же самый спиртъ содержалъ 2,09 гр. $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ (ацетона). Средняя температура въ смѣси паровъ спирта и воздуха = $40,1^\circ$; температура водяной бани = 48° . Контактъ еще самораскаливался, но только до начала темнокраснаго казенія. Константа $K_s = 33,3\%$. Газовый анализъ: CO_2 8% ; O_2 1% ; CO $0,4\%$; H_2 9% , N $81,6\%$. Газовая смѣсь была столь бѣдна водородомъ, что газы, зажженные на воздухѣ, не горѣли. Скорость подаваемого воздуха 2,477 л. въ 1'. 1 л. его уносилъ съ собою 0,8047 гр. 100%-наго $\text{CH}_3(\text{OH})$.

Въ 3-мъ опытѣ 93% спиртъ содержалъ 2,898 гр. $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$. Температура водяной бани = $45^\circ\text{—}49^\circ$, температура въ парахъ спирта съ воздухомъ $37^\circ\text{—}40^\circ$. Самораскаливанія контакта не наблюдалось. Въ воздушныхъ конденсаторахъ, за холодильникомъ, собранъ былъ почти чистый ацетонъ со спиртомъ, даже запаха формальдегида не ощущалось. При осмотрѣ контакта послѣ опыта оказалось, что 2 заднія мѣдныя колбаски окислились, между тѣмъ какъ во 2-мъ опытѣ овисленію подверглись только 2 сант. первой маленькой колбаски, двѣ же остальные хорошаго работали, а въ первомъ опытѣ работали всѣ три. Чтобы возбудить реакцію, во все время опыта кожухъ нагрѣвался до 350° . Эти опыты убѣдили меня, что въ спиртѣ еще можно допустить около 2% ацетона, но и то такой спиртъ работаетъ гораздо хуже, чѣмъ чистый. Вотъ на какихъ основаніяхъ спиртъ, требуемый за границу, не долженъ содержать больше 1% ацетона! Еще особенность: во 2-мъ опытѣ въ воздушныхъ конденсаторахъ вмѣстѣ съ сырмъ формалиномъ содержались лишь слѣды ацетона, главное же количество его отгонялось въ водяные конденсаторы; отдѣлить же ацетонъ отъ воднаго формалина не представляется никакой возможности; отсюда пониженіе достоинства воднаго формалина, который въ производствѣ можетъ приготовляться насыщеніемъ воды до извѣстныхъ предѣловъ, при промываніи исходящихъ газовъ въ водяныхъ конденсаторахъ.

§ 58. Не оставилъ я безъ вниманія и каталитическаго дѣйствія желѣза. При другихъ условіяхъ изученіе этого дѣйствія было предпринято В. Н. Ипатьевымъ.

Сообщаю условія и результаты моихъ опытовъ (8). Опыты 112 и 113. Метиловый спиртъ 87% и 87,6%. Аппаратъ съ дефлегматоромъ нагрѣвался на водяной банѣ до кипѣнія спирта.

Температура паровъ спирта въ 1 оп. = $66^\circ\text{—}67^\circ$,

” ” ” ” въ 2 оп. — $67^\circ, 70^\circ, 71^\circ$ и $71,5^\circ$.

Пары кипящаго спирта поступали на желѣзный контактъ (слой желѣзныхъ стружекъ въ 15 сант.=25 гр., помѣщенный въ мѣдной трубкѣ съ внутр. діам. 16 мм.). Въ томъ мѣстѣ, гдѣ лежалъ контактъ, трубка во время опыта была накалена до темно-краснаго каленія. Послѣ перваго опыта, не перемѣняя желѣзныхъ стружекъ, я предпринялъ второй опытъ. Исходящіе газы, пройдя чрезъ рядъ конденсаторовъ, поступали въ газовые часы, такъ что количество ихъ было измѣряемо, при чемъ нѣкоторая ихъ часть была направляема изъ первыхъ 2-хъ воздушныхъ приемниковъ въ аспираторъ для цѣлей анализа. Первый опытъ продолжался 1½ часа. Расходъ спирта 119 гр.; спиртъ этго-нялся 100%-ный. Въ первыхъ двухъ воздушныхъ приемникахъ, соединенныхъ съ холодильникомъ, скопилось 45 гр. жидкости съ 1,995 гр. CH^2O . Въ двухъ слѣдующихъ конденсаторахъ, съ концентрир. H^2SO^4 прывѣсь=19 гр. Сѣрная кислота побурѣла. Итакъ, въ видѣ газовъ потеря 119—(45+19)=55 гр. Чрезъ газовые часы прошло 108 л. газовъ. Газовый анализъ: CO^2 3,4%; O^2 0,4%; CO 19,5%; на N^2 , CH^4 и H^2 остается 76,7%; въ томъ числѣ 43,9% H^2 ; соотвѣтственно 0,4% кислорода, азота 1,5%; на метанъ остается 31,3%. 2-й опытъ, съ тѣми же желѣзными стружками, продолжался 38'. Температура кипящаго спирта въ началѣ опыта была 67°, потомъ подняла до 70°, 71°, 71,5°. Газовъ выдѣлилось 50 л. По прошествіи 38', вслѣдствіе отложенія угля и увеличенія давленія (темп. выпѣнія 71,5°). въ дефлегматорѣ вырвало пробку, и опытъ былъ прекращенъ. Жидкости скопилась 10 гр. Газовый анализъ: CO^2 4,8%; O^2 0,2%; CO 14%; N^2 0,8%; H^2 39,6%; CH^4 40%. Внутри трубки, между стружками и на самихъ ихъ, а также по стѣнкамъ мѣдной трубки, отложился слой сажи въ количествѣ 5 гр. Если сравнить два послѣдніе газовые анализа, то убѣдимся, что во 2-мъ опытѣ, по мѣрѣ увеличенія давленія и отложенія угля, количество образующагося CH^4 увеличивается, а H^2 и CO убываетъ.

Опытъ 99. Слой желѣзныхъ стружекъ 5 сант.—10 гр. Спиртъ 89% ный нагрѣтъ до кипѣнія. Въ парахъ его вверху дефлегматора термометръ показывалъ 68°—69°. Отгонялся спиртъ 99,8%. Расходъ его 285 гр. въ 1 ч. Въ воздушныхъ приемникахъ за холодильникомъ собрано 265 гр. жидкости съ содержащемъ 4,6875 гр. CH^2O . Выдѣлилось газа 26,5 л. въ 1 часъ. Газовый анализъ CO^2 4%; CO 19,4%; H^2 63,2%; CH^4 13,4%.

На желѣзныхъ стружкахъ и по стѣнкамъ трубки отложился слой сажи. Относительно количества CH^2O , надо упомянуть, что во всѣхъ своихъ опытахъ я получалъ лишь незначительныя количества CH^2O ,

такъ напр., въ он. 95, 96, 97 и 98: при расходѣ 215; 249; 183; 366 гр. въ 1 часъ, 5,0625 гр. CH^2O ; 6 гр. CH^2O ; 3 гр. CH_2O и 1,687 гр. CH^2O . Любопытно, что по мѣрѣ отложенія угля убываетъ количество CH^2O .

Если опытъ 99 сравнить съ 112 и 113 оп., то въ послѣднихъ условіяхъ, кромѣ уменьшеннаго слоя контакта, имѣемъ сравнительно быструю перегонку и въ результатѣ иной составъ газовъ.

То же самое наблюдалось мною и въ рядѣ другихъ опытовъ и со слоемъ желѣзныхъ стружекъ въ 15 сант.

Затѣмъ составъ газовъ много зависитъ отъ процентнаго состава перегоняемаго спирта. Отсюда выводъ: чѣмъ больше воды содержать пары спирта и чѣмъ быстрѣ идетъ перегонка, тѣмъ меньше образуется CH^4 и тѣмъ больше H^2 , и наоборотъ. Количество выдѣлившихся газовъ зависитъ также отъ быстроты перегонки: чѣмъ быстрѣ перегонка, тѣмъ меньше газовъ, и чѣмъ медленнѣ проходитъ пары спирта черезъ контактъ, тѣмъ больше газовъ. Кромѣ CO^2 , CO , H^2 и CH^4 , въ исходящихъ газахъ содержится еще какой то газъ, немного растворимый въ H^2SO^4 (концентр. кислота) и окрашивающій реактивъ въ бурый цвѣтъ; запахъ газа напоминаетъ медленно окисляющійся на воздухѣ влажный фосфоръ, о чемъ я упоминалъ уже раньше. О нѣкоторыхъ его свойствахъ см. раньше въ опытахъ съ платиной. Сначала я предположилъ было, что можетъ быть образуется CH^3OCH^3 (см. ст. Ипатьева). Но попытка выдѣлить послѣдній изъ его раствора въ крѣпкой H^2SO^4 разбавленіемъ водою дала отрицательный результатъ. Потомъ я предположилъ было, что не имѣю ли я дѣло съ C^2H^4 . Мое предположеніе оказалось вѣрнымъ: дѣйствительно въ исходящихъ газахъ содержалось небольшое количество C^2H^4 , которое съ щелочнымъ растворомъ HgJ^22KJ давало желтый осадокъ. При дѣйствіи іода на этотъ осадокъ въ присутствіи щелочи, образуется іодоформъ. Такой же газъ я обнаружилъ и въ исходящихъ газахъ послѣ пропусканія паровъ спирта и воздуха черезъ платиновый контактъ, по съ тою разницею, что при желѣзномъ контактѣ отлагается еще уголь. Количество отложившагося угля зависитъ также отъ скорости перегона и $\%$ -ваго содержанія спирта: чѣмъ медленнѣ идетъ перегонка и чѣмъ выше $\%$ -ное содержаніе спирта въ парахъ, тѣмъ больше отлагается угля. Поэтому, В. Н. Ипатьевъ, приписывая образованіе большого количества CH^4 въ нѣкоторыхъ своихъ опытахъ графитовой трубаѣ, касательно этого впадаетъ въ ошибку (см. Ж. Р. Х. О. 34, 315 стр.). Относительно

происхожденія этилена можно высказать лишь предположеніе, что онъ представляетъ продуктъ возстановленія CO: $\text{CO} + 4\text{H}^2 = \text{C}^2\text{H}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$.

Я произвелъ также одинъ опытъ для изученія каталитич. дѣйствія желѣзныхъ стружекъ на пары $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, пропуская одновременно и воздухъ. Вотъ данныя опыта (100). Въ колбу съ дефлегматоромъ загруженъ былъ спиртъ 86,6%. Температура паровъ спирта и воздуха въ дефлегматорѣ 43°—44°. Въ 1' пропускалось 2,25 л. воздуха. Спиртъ отгонялся 100%. Опытъ продолжался 1 часъ. Расходъ спирта 130 гр. Слой желѣзныхъ стружекъ 5 сант.=10 гр. нагрѣвался въ мѣдной трубкѣ до темнокраснаго каленія. Собрано 56 гр. сырого формалина съ содержаніемъ 10,5 гр. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (19%). Въ трехъ водяныхъ конденсаторахъ уловлено 1,8 гр. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Итого $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$: 12,3 гр. Анализъ исходящихъ газовъ: CO_2 8,6%; O_2 0,1%; CO 14,2%; H^2 30,9%. Остальное до 100%, т. е. 47,2%, принято было мною за N^2 , хотя возможно, что въ немъ содержится нѣкоторое количество и C_2H_4 . Осмотръ желѣзныхъ стружекъ послѣ опыта далъ: стружки съ поверхности почернѣли, какъ бы покрылись чернью, при чемъ ихъ металлическій, блестящій видъ утратился; найдено немного чернаго порошка угля въ видѣ сажи. Во всякомъ случаѣ окиси желѣза при осмотрѣ не обнаружилось. Точно также въ жидкости, собранной въ конденсаторахъ, я не нашелъ и слѣдовъ желѣза. Для цѣлей добыванія $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ изъ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, нельзя рекомендовать желѣзо, какъ катализаторъ 1) въ виду малыхъ выходовъ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ и 2) въ виду того обстоятельства, что для протеканія процесса во все время операціи требуется затрачивать теплоту; 3) кромѣ того отлагающійся слой сажи можетъ представить большую помѣху при техническомъ веденіи процесса.

Воздухъ пода-
вался изъ га-
зовыхъ часовъ,
быловательно
слѣдъ влажный:

О п ы т ь 121.

Метиловый спиртъ 89,23%.

f=13,345 мм. Контактъ 15 сант.=32 гр. мѣдной сѣтки.

Барометр.
давл.=775,5
мм. Манометр.
давл.=24 мм.
Температура
входящаго
воздуха=
15,5°—16,75°.

Время наблю- денія и отгѣтокъ.	Температура водяной бани.	Темп. смѣси па- ровъ спирта и воз- духа вверху деф- легмат.	Предъ началомъ опыта до самораскаливанія температура въ ко- жухъ 300°.	Скорость прохож. 3 литр. воздуха въ м. и с.	Манометр. дав- лен. на маном. газов. часовъ.	Газовый анализъ
1'	53,5°	44,0°	Прекращено нагрѣва- нiе кожуха. Мѣдный контактъ до свѣтло- краснаго каленiя	1'14''	24 мм.	CO ² 7 ⁰ / ₀ O ² 1 CO 3,8 H ² 20 N ² 67,2
7'	53,5°	42,0°	Тоже самое.	—	—	100 ⁰ / ₀
17'	53,0°	42,0°	Тоже самое. Темпера- тура внутри кожуха упала до 112°.	—	—	
27'	53,5°	42,0°	Тоже самое. Темпера- тура въ кожухъ 112°.	1'16''	—	
30'	53,5°	42,0°	Тоже самое.	—	—	
41'	56,0°	43,0°	Тоже самое.	—	—	
45'	55,5°	43,0°	Тоже самое.	—	—	
50'	55,0°	42,5°	Тоже самое. Темпера- тура въ кожухъ 110°.	—	—	
55'	56,0°	42,0°	—			
60'	56,0°	42,0°	—			

Въ 60' пропущено было 148 литр. воздуха.

Въ 1'—2,466 литр.

Расходъ спирта 102 гр. 1 литръ воздуха уносилъ 0,689 гр
CH³OH.

Собрано сырого формалина 100 гр. съ содерж. 39,5625 гр. C²HO
39,56⁰/₀.

Въ 3-хъ водяныхъ конденсаторахъ собрано 7,5 гр. CH²O.

„ 4-мъ и 5-мъ вол. „ „ 0,045 „ CH²O.

* *Примѣчанiе.* Исходящiе газы, зажженные на воздухъ, горятъ.

Итого CH_2O $\left\{ \begin{array}{l} 39,5625 \text{ гр.} \\ + 7,5 \text{ " } \\ 0,045 \text{ " } \end{array} \right.$

47,1075 гр. $\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{\quad} 20,24 \text{ гр. } \text{CH}^3(\text{OH}) \xrightarrow{\quad} 35,168 \text{ литр.}$

H^2 при 0° и 760 мм. бар. д.

Осталось спирта (послѣ отгонки 102 гр.) . 284,4 гр. $\xrightarrow{\quad}$ (85,3 7%)

Израсходовано . +102 "

Всего спирта для отгонки взято было 386,4 гр. $\xrightarrow{\quad}$ (89,23%)

Въ оставшемся спиртѣ содержалось 242,8 гр. $\text{CH}^3(\text{OH})$

" взятомъ " " 344,8 " $\text{CH}^3(\text{OH})$

Разность 102 гр. Итакъ отгонялся 100% CH^3OH .

$0,79 \times 148 = 116,92 \text{ л. } \text{N}^2 \xrightarrow{\quad} 67,2\%$ исходящихъ газомъ.

Отсюда, исходящихъ газомъ 174 л. при $16,125^\circ$ и 765,855 мм. CO^2 и CO —10,8% отъ 174, что составляетъ 18,792 л. при $16,125^\circ$ и 765,855 мм. бар. д., по приведеніи къ 0° и 760 мм. $\xrightarrow{\quad}$ 17,856 литр.

А такъ какъ CO^2 и CO произошли изъ CH^3OH , то такое количество литромъ паромъ CH^3OH потерпѣло превращеніе, что соотвѣтствуетъ 25,5 гр. CH^3OH .

Отсюда контактному окисленію подверглось 50,24 гр. + 25,5 гр. = 75,74 гр. CH^3OH .

Константы: $K_1 = 74,24\%$ спирта превратилось въ CH_2O , CO^2 и CO

$K_2 = 49,25\%$ " " " CH_2O

$K_3 = 24,99\%$ " " " CO и CO^2

Воздухъ пода-
вался, прохо-
дя черезъ
газовые часы,
слѣдовательно
влажный: $\Gamma = 13,972$ мм.

О п ы т ь 122.

Метиловый спиртъ 89,6%.

Барометр.
давл. = 766 мм.
Манометр.
давл. = 26 мм.
Температура
16°—17°.

Контактъ 10 сант. = 20 гр. мѣдной сѣтки.

Время наблюде- ния и отмѣтокъ.	Температура водяной бани.	Темп. смѣси па- ровъ спирта и воз- духа вверху деф- легмат.	Предъ началомъ опыта до самораскаливанія температура въ ко- жухѣ 300°.	Скорость прохож. 3 литр. воздуха въ м. и с.	Манометр. дав- лен. на маном. газов. часовѣ.	Газовый анализъ.
1'	52,5°	43,5°	Контактъ до свѣтло- краснаго каленія. Нагрѣ- ваніе кожуха прекра- щено.	1'17"	+26 мм.	CO ² 6,6% O ² 1,2 CO 4 H ² 19,7 N ² 68,5
7'	51,5°	42,0°	Тоже самое. Кожухъ охлаждается.	—	—	100%
12'	52,0°	42,0°	—	1'15"	—	
20'	52,5°	42,5°	—	—	—	
30'	53,0°	43,0°	—	—	—	
40'	53,5°	43,0°	Въ кожухѣ темп. 120°.	1'15"	—	
45'	53,5°	42,5°	Въ кожухѣ темп. 106°.	—	—	
53'	54,0°	42,5°	Въ кожухѣ темп. 124°.	—	—	
60'	53,0°	41,5°	Въ кожухѣ темп. 110°.	—	—	

Въ 60' пропущено было 144 литра.

" 1' " " 2,4 "

Расходъ спирта 107 гр. 1 литръ воздуха уносилъ 0,743 гр. CH³OH
(99,53%).

Собрано сырого формалина 101 гр. съ содерж. 39,1875 гр. CH²O
(38,8%).

Въ 3-хъ водяныхъ конденсаторахъ собрано 9,15 гр.

" 4-мъ и 5-мъ водян. " " 0,04575 гр.

Итого CH²O $\left\{ \begin{array}{l} 39,1875 \text{ гр.} \\ + 9,15 \text{ " } \\ \hline 0,04515 \text{ " } \end{array} \right.$

48,38325 гр. CH²O \rightarrow 51,6 гр. CH³OH \rightarrow 36,123 литра В²
при 0° и 760 мм. бар. д.

* *Примѣчаніе.* Исходящіе газы горять.

Контактъ во все время опыта самораскаливался до свѣтлокрас-
наго каленія.

Осталось спирта неотогнаннаго . . . 350,32 гр. (съ 86⁰/о).
 отогналось 107 "

Всего спирта взято было для отгонки 457,42 " (съ 89,6⁰/о).

Въ оставшемся спиртѣ содержалось . 303,258 " CH^3OH .

" взятомъ " " . 409,74 " CH^3OH .

Разность 106,5 гр.

И такъ отгонялся 99,53⁰/о $\text{CH}^3(\text{OH})$.

$0,79 \times 144 = 113,76$ литр. $\text{N}^2 \xrightarrow{}$ 68,5⁰/о исходящихъ газовъ.

Отсюда, исходящихъ газовъ 166,07 литр. при 16,5⁰ и 776,028 мм. баром. д.

$\text{CO}^2 + \text{CO} = 10,6^0\%$ отъ 166,07, что составляетъ 17,603 литра при 16,5⁰ и 778,028 мм. баром. д.; по приведеніи къ 0⁰ и 760 мм. $\xrightarrow{}$ 16,99 литровъ. А такъ какъ CO^2 и CO произошли изъ $\text{CH}^3(\text{OH})$, то такое же количество литровъ паровъ $\text{CH}^3(\text{OH})$ подверглось превращенію, что соотвѣтствуетъ 24,32 гр. CH^3OH .

Отсюда контактному окисленію подверглось 51,6—24,32=27,28 гр. CH^3OH .

Константы: $K_1 = 71,28^0\%$ спирта превратилось въ CH^3O , CO^2 и CO .

$K_2 = 48,45^0\%$ " " " CH^2O .

$K_3 = 22,83^0\%$ " " " CO^2 и CO .

Воздух подавался, проходя через газомычасы слѣдуют. влажный: 1=11,53 мм.

О п ы т ь 129.
Метилловый спиртъ 100%/.
Контактъ 3 мѣдныя колбаски=32 гр.

Барометр. давление=749 мм.
Манометр. давл.=15,5 мм.
Температ.=13,5°

Время наблюдени и отъѣтокъ.	Температура водяной бани.	Темпер. смѣси паровъ спирта и воздуха въ ху дефлегматора.	Предъ началомъ опыта до самораскаливанія температура выше 400°.	Скорость прохожденія 3 литровъ въ м. и с.	Манометр. давление на маном. газовыхъ часовъ.	Газовый анализъ.
1'	52°	40°	Контактъ раскаливается на протяж. 10 сант.	1'7"	15—16 мм.	CO ² —6,3% CO —1,0 " H ² —10,2 " N ² —82,5 " 100 %/.
11'		39°	До свѣтл. каленія	—		
16'		38°	То же самое	54"		
20'		39°	То же самое	52"		
26'		41°	Виннево-красное кален. (на протяж. 7 сант.)	1'15"		
32'	58°	41,5°	То же самое	1'10"		
35'	59°	42°	То же самое	1'14"		
41'	59°	41°	То же самое	1'12"		
45'		—		—		
50'	62°	42°		1'14"		
60'		41,5°		1'14"		
70'		38°	Свѣтло-желтое каленіе	1'10"		
71'	ванна не нагревалась	—		—		

Въ 71' пропущено было 189 л.

" 1' " " 2,69 л.

Расходъ спирта 126 гр. 1 л. воздуха уносилъ 0,666 гр. CH³OH (100 %/).

Найдено CH²O: 65,25 гр. → 69,6 гр. CH³OH → 48,7 л. H²
при 0° и 760 мм. баром. давл.

Исходящихъ газовъ 170,77 л. при 0° и 760 мм. бар. давл.

Константы: K₁=69,4% спирта превратилось въ CH²O, CO² и CO.

K₂=55,23 " " " " CH²O

K₃=14,2 " " " " CO² и CO.

Статья 3*.

§ 59 I. Въ этой статьѣ прежде всего я коснусь вопроса объ обратимости реакціи $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH}$, такъ какъ этотъ вопросъ очень интересенъ съ теоретической стороны: если въ условіяхъ превращенія метиловаго спирта въ формалдегидъ, какъ таковое было поставлено въ моихъ опытахъ, возможенъ обратный переходъ CH_2O въ CH_2OH , то тѣмъ самымъ будетъ намѣченъ предѣлъ превращенія CH_2OH въ CH_2O ; наоборотъ, если каталитическое разложеніе CH_2OH на CH_2O и H_2 принадлежитъ къ необратимымъ реакціямъ, то для такого предѣла надо подыскать иное объясненіе.

Вопросъ объ обратимости этой реакціи въ литературѣ не новъ. Если нагрѣвать формалдегидъ съ NaOH , то нѣкоторая часть CH_2O превращается въ муравьинонатріевую соль и CH_2OH . Делепинъ при своихъ опытахъ нанелъ, что триоксиметиленъ, нагрѣтый съ водою подъ давленіемъ, превращается въ CO_2 , метиловый алкоголь и муравьиную кислоту. Вышеупомянутыя превращенія наблюдались въ растворахъ.

Вопросъ объ обратимости при другихъ условіяхъ затронуть былъ Трилла и описанъ имъ въ книгѣ: *Trillat. Oxidation des alcools par l'action de contact* (стр. 66). Привожу дословно описаніе опыта Трилла.

„Въ колбу помѣщаютъ куски пемзы, пропитанные при 80° растворомъ нараформалдегида, предварительно освобожденнымъ отъ всякихъ слѣдовъ метиловаго спирта; надъ этой пемзой просасываютъ струю воздуха, насыщеннаго влажностью. Колба нагрѣвается до температуры 40° — 50° . Затѣмъ струя воздуха пропускалась надъ раскаленной платиной, въ контактномъ аппаратѣ. Продукты заботливо собираются въ пріемники, охлаждаемые смѣсью льда и поваренной соли. Въ теченіе дня собираютъ жидкость и перегоняютъ. Получено нѣкоторое количество метиловаго спирта и метилаля. Почти бесполезно прибавить, что пренеутствіе метилаля служить уже показателемъ образованія метиловаго алкоголя“.

Прежде всего въ описаніи непонятно слово „параформалдегидъ“, именно: говорится о растворѣ его, лишенномъ всякихъ слѣдовъ метиловаго спирта. Что авторъ подразумѣвалъ подъ послѣднимъ растворомъ? Если это былъ формалинъ, то интересно: какъ автору удалось удалить изъ него весь спиртъ? Затѣмъ въ описаніи отсутствуетъ ко-

*) Ж. Р. Х. О. 1907, 1414.

личественная сторона всякаго опыта: какой крѣпости спиртъ отогнать? Сколько его? Какъ отгонялся? Въ опытѣ Трилла все слишкомъ неопредѣленно. Далѣе, не указано также, получается ли при этомъ муравьиная к. Словомъ, описанный Трилла опытъ въ совокупности возбуждаетъ большое сомнѣніе.

Теоретически было бы возможно ожидать реакцію и въ сторону $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}^2 = \text{CH}_2\text{OH}$, если принять во вниманіе опыты В. Н. Ипатьева (Ж. Р. Х. О., 1906 г. 75 стр.) относительно ацетона, спиртовъ, феноловъ и углеводовъ; но авторъ этихъ опытовъ, рѣшая вопроеъ о восстановленіи для другихъ соединений, ни однимъ словомъ не обмолвился о такомъ для CH_2O .

Мною было поставлено два ряда опытовъ съ цѣлью изученія этой реакціи.

Смѣсь триоксиметилена и воды нагрѣвалась до 100° , чрезъ нее пропускалась струя водяного пара и водорода, и смѣсь, состоящая изъ H^2 , паровъ H_2O и CH_2O , проходила чрезъ раскаленный до начала темнаго каленія мѣдный змѣвикъ.

Анализъ исходящихъ газовъ: $\text{CO}^{24,6\%}$; $\text{O}^{21,2\%}$; $\text{CO} 1,4\%$. Было собрано 507 гр. жидкости уд. вѣса 1,0245 съ содержаніемъ 9,1875 гр. CH_2O . Для связыванія CH_2O , при отгонкѣ спирта, я употребляю растворъ известковаго сахара:

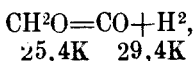
100 гр. тростниковаго сахара.	}	Растворять при нагрѣваніи на водяной банѣ и отфильтровать.
25 гр. гашеной извести.		
400 гр. воды.		

100 куб. с. фильтрата и 200 куб. с. полученнаго формалиноваго раствора въ перегонномъ аппаратѣ нагрѣвались сначала на водяной банѣ до 80° , при этихъ условіяхъ весь CH_2O превращается въ продукты уплотненія. Затѣмъ смѣсь была подвергнута перегонкѣ. Отогнано было 200 куб. с. жидкости, и опредѣленъ ея уд. вѣсъ, онъ равенъ 0,9984 при $15,5^\circ$, что соответствуетъ 0,5 вѣс. проц. спирта, т. е. въ 200 куб. с. содержится 1 гр. CH_3OH , въ 500 куб. с. жидкости—2,5 гр.: столь малое количество спирта, что возможно усумниться въ точности опредѣленія уд. вѣса, тѣмъ болѣе, что опредѣленіе его производилось не пикнометромъ, а при помощи вѣсовъ Мора. При уплотненіи CH_2O въ присутствіи известковаго сахара, нѣкоторое количество CH_2O могло превращаться въ муравьинокальціевую соль и CH_3OH .

Другой рядъ опытовъ былъ поставленъ такъ. Сухой триоксиметилень былъ помѣщенъ въ широкую мѣдную трубу и нагрѣтъ при по-

нощи 1 бунз. горѣлки для превращенія его въ газообразный CH_2O . Послѣдній въ той же трубкѣ смѣшивался съ насыщенной парами воды газовой смѣсью, состоящей изъ 4% CO_2 , 1,4% O_2 , 21,8 CO , 5,6 N , 42 H_2 и 23,4 CH_4 . Вся полученная смѣсь съ CH_2O пропущена была чрезъ стеклянную трубку, въ срединѣ которой помѣщалась на протяженіи 12 сант. свѣжевозстановленная мѣдная сѣтка, прогрѣваемая до начала темнокраснаго каленія; пройдя по трубкѣ черезъ контактъ, смѣсь поступала для охлажденія въ стеклянный холодильникъ Либиха, потомъ въ рядъ конденсаторовъ. Исходящіе газы собирались въ газометръ. Анализъ ихъ въ 126 оп.: 2,8% CO_2 , 0,4 O_2 ; 23,6 CO ; 1,6 N ; 50,7 H_2 и 20,9 CH_4 . Газовый анализъ входящихъ и исходящихъ газовъ показываетъ, что въ послѣднихъ содержится больше H_2 и меньше CH_4 , а также больше CO , слѣд. при прохожденіи чрезъ раскаленную мѣдную сѣтку CH_2O разлагается на CO и H_2 , въ результатѣ содержаніе послѣднихъ въ исходящихъ газахъ повысилось, а содержаніе CH_4 понизилось относительно общей суммы. Жидкости мною вовсе не было получено. Въ самой стеклянной трубкѣ за контактомъ и въ холодильнике скопилась бѣлая влажная масса консистенціи коровьяго масла, состоящая изъ параформалдегида. Всего газовой смѣси было пропущено 62 л. Влажная масса параформалдегида не содержала метиловаго спирта.

Итакъ опыты возстановленія CH_2O водородомъ въ условіяхъ контактнаго превращенія метиловаго спирта въ формалдегидъ даютъ отрицательный результатъ, что и вполне согласно съ термохимическими данными:



на основаніи которыхъ уже самое разложеніе формалдегида на CO и H_2 представляетъ экзотермическую реакцію, слѣдов. внѣшнее нагрѣваніе только усиливаетъ это разложеніе.

§ 60 II. Переходимъ теперь къ вопросу о приведеніи разбавленныхъ формалдегидныхъ растворовъ въ концентрированный видъ. Вопросъ этотъ связанъ во-1-хъ, съ повышеніемъ процентнаго содержанія CH_2O въ растворѣ, въ случаѣ полученія во время производства формалдегидныхъ растворовъ съ меньшимъ содержаніемъ CH_2O , чѣмъ это требуется въ технику, и во-2-хъ, при самыхъ благоприятныхъ условіяхъ производства только 74—71% спирта подвергается превращенію, 26—29% его остается безъ измѣненія и въ такомъ видѣ содержится въ сыромъ формалинѣ.

Для своихъ опытовъ я бралъ продажный формалинъ, содержащій въ 100 куб. с. 40,5 гр. CH_2O .

Прежде всего, въ этомъ формалинѣ мною было опредѣлено содержаніе метиловаго спирта.

1) 100 куб. с. формалина смѣшиваютъ съ 100 куб. с. раствора известковаго сахара (см. раньше), и смѣсь подвергаютъ перегонкѣ. Собрано было 100 куб. с. жидкости и разбавлено водою до 200 куб. с. Опредѣленъ уд. вѣсъ $d=0,9859$, что соотвѣт. 8% $\text{CH}_3(\text{OH})$. Итакъ въ 100 куб. с. формалина содержится 16 гр. спирта.

2) 200 куб. с. формалина, соерж. 81 гр. CH_2O и 32 гр. $\text{CH}_3(\text{OH})$, я смѣшивалъ съ 50 куб. с. 100%-наго метиловаго спирта. Смѣсь содержитъ теперь въ куб. с. 32,4 гр. CH_2O . Подвергъ ее перегонкѣ съ небольшимъ дефлегматоромъ. Начало перегонки 87,5°. Самая большая фракція перегналась при 90°—90,5°; перегонка окончена при температурѣ 95°. Всего отогналось: 128 куб. с. жидкости съ содержаніемъ 22,32 гр. CH_2O . Осталось 122 куб. с. жидкости съ 58,5 гр. CH_2O . Потеря 81—80, 82=0,18 гр. CH_2O . Итакъ послѣ отгонки содержащіе CH_2O въ жидкости поднялось съ 32,4 гр. до 47 гр. въ 100 куб. с.

3) 200 куб. с. формалина, содержащ. 81 гр. CH_2O и 32 гр. $\text{CH}_3(\text{OH})$, я смѣшивалъ съ 50 куб. с. 100%-наго метиловаго спирта. Въ 250 куб. с. смѣси содержится 71,79 гр. $\text{CH}_3(\text{OH})$. Жидкость была подвергнута перегонкѣ. Начало перегонки 87,5°, конецъ ея при 92,5°. Отогналось 68 куб. с. жидкости, содержащей 8,44 гр. CH_2O . Осталось въ колбѣ 182 куб. с. съ 72,5 гр. CH_2O (или 39,8% CH_2O)

Въ 182 куб. с. было опредѣлено содержаніе метиловаго спирта: 100 куб. с. жидкости смѣшиваю съ 100 куб. известковаго сахара и подвергаю перегонкѣ. Отогнано было 76 куб. с., которые были разбавлены до 200 куб. с. водою, и былъ опредѣленъ уд. вѣсъ смѣси. $\text{Ov}=\text{O},9818$, что соотвѣтст. 12% $\text{CH}_3(\text{OH})$. Итакъ въ 100 куб. с. взятой для перегонки жидкости содержится 24 гр. $\text{CH}_3(\text{OH})$, слѣдовательно въ 182 куб. с.—43,68 гр. $\text{CH}_3(\text{OH})$. Отсюда заключаемъ, что съ 68 куб. с. перваго перегона отогналось 71,79—43,68=28,11 гр. CH_3OH .

Слѣдовательно 68 куб. с. отогнанной жидкости содержали 28,11 гр. $\text{CH}_3(\text{OH})$ и 8,44 гр. OH_2O .

Эти опыты убѣждаютъ меня въ томъ, что концентрированіе растворомъ формалдегида, содержащихъ CH_2O въ меньшемъ количествѣ,

чѣмъ это требуется въ техникѣ, вполне возможно, но совершенно освободить формалдегидный растворъ отъ спирта (CH^3OH) отгонкой, при употребленіи дефлегматора, задача неразрѣшимая. Для наилучшаго осуществленія этой цѣли приходится прибѣгнуть къ другому принципу перегонки (см. 4 статью).

§ 61. III. Переходимъ теперь къ термодинамикѣ процесса. Обычное термодинамическое уравненіе для выраженія реакціонной энергіи:

$$A = Q_0 - \sigma' p T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \Sigma \nu' \ln p' + \text{Const. } T$$

—(значеніи символовъ см. Haber, *Thermodynamik technischer Gasreactionen.*) непримѣнимо въ данномъ случаѣ, такъ какъ: 1) превращеніе метиловаго спирта въ формалдегидъ состоитъ изъ 4-хъ по крайней мѣрѣ реакцій и въ главной реакціи, какъ бы мы ее ни понимали, является необратимымъ процессомъ и 2) нельзя было опредѣлить температуру, до какой контактъ былъ нагрѣтъ, по причинамъ, выясненнымъ вполне въ дальнѣйшемъ изложеніи. Вслѣдствіе этого, вычислить константу въ вышеприведенномъ термодинамическомъ уравненіи намъ не представлялось возможности. Но подсчитать величину Q_0 въ отдѣльныхъ случаяхъ было вполне возможно; величина эта, раздѣленная на количество литровъ газовой смѣси предъ началомъ контакта въ каждомъ частномъ случаѣ можетъ играть роль критерія процесса въ желательную или нежелательную сторону.

Попробуемъ всетаки разобраться въ термодинамикѣ процесса.

Во 2-й статьѣ, въ которой я изложилъ результаты своихъ наблюденій надъ контактнымъ дѣйствіемъ платины и желѣза при превращеніи CH^3OH въ CH^2O , я уже упомянулъ, что среди исходящихъ газообразныхъ продуктовъ мною констатировано присутствіе какого-то газа, природу котораго установить мнѣ долго не удавалось. Газъ этотъ характеризуется запахомъ, напоминающимъ медленно окисляющійся фосфоръ. Когда контактомъ я бралъ мѣдь, то такого запаха мною не наблюдалось, хотя не во всѣхъ случаяхъ я пользовался этимъ признакомъ для распознаванія его присутствія, а потому я предположилъ, что въ исходящихъ газахъ вовсе не содержится этого газа, а то, что поглощалось губчатымъ палладіемъ мною принималось всецѣло за водородъ. Но при учитываніи количества водорода на основаніи связаннаго при реакціяхъ кислорода, я находилъ всегда нѣкоторую разницу между количествомъ водорода, вычисляемымъ по связанному кислороду, и всѣмъ количествомъ утченнаго при процессѣ водорода; еще такую въ

небольшихъ предѣлахъ разницу возможно допустить для одного—двухъ опытовъ вслѣдствіе аналитической ошибки, но отмѣчаемая разность для цѣлаго ряда опытовъ является показателемъ того, что она происходитъ отъ нѣкоторыхъ постоянныхъ причинъ. Чтобы провѣрить свои заключенія, я задался цѣлью составить такое уравненіе, которое дало бы мнѣ возможность вычислить количество исходящихъ газовъ, опредѣливъ предварительно количество пропущеннаго чрезъ аппаратъ воздуха, количество CH_2O и процентный составъ исходящихъ газовъ относительно CO_2 , O_2 и CO . Уравненіе это мною составлено въ предположеніи, что, кромѣ H_2 и опредѣляемыхъ анализомъ газовъ, другихъ, напр. CH_4 , въ газовой смѣси не содержится; и дѣйствительно мною не было обнаружено метана. Вотъ основанія для вывода уравненія.

Пусть V —объемъ просасываемаго воздуха, отсчитанный при помощи газовыхъ часовъ.

0,21 V соотвѣт. кислороду.

0,79 V „ азоту (и рѣдкимъ газамъ).

Исходящіе изъ аппарата газы пусть составляютъ X объемъ. Анализъ ихъ далъ:

a ‰ CO_2

b ‰ O_2

c ‰ CO .

Пусть далѣе общее содержаніе CH_2O — m грам.; перечислимъ это количество на водородъ по равенству: $\text{CH}_3\text{OH}=\text{CH}_2\text{O}+\text{H}_2$, принявъ, что граммоллекула CH_2O $\xrightarrow{\quad}$ граммол. H_2 или 22,4 л. газа при 0° и 760 мм. баром. давленіи. Отсюда: m грам. CH_2O должны соответствовать $\frac{22,4m}{30}$. H_2 при 0° и 760 мм.

Если отъ общаго количества исходящихъ газовъ X мы отнимемъ: CO_2 , O_2 и CO , то получимъ весь этотъ азотъ+водородъ:

$$X - \frac{(a+b+c)X}{100} = 0,79V + y \quad (\text{гдѣ } y = \text{объему водорода, содержащемуся въ исходящихъ газахъ}). \quad . \quad . \quad (1).$$

Чему же равняется y ?

$$y = \frac{2(a+b+c)X}{100} + \frac{22,4m \cdot 760 \cdot (273+t)}{30 \cdot (H-f) \cdot 273} - 2(0,21V - \frac{aX}{2 \cdot 100}) \quad . \quad . \quad (2)$$

Вставивъ эту величину у (2) въ уравненіе (1), получимъ:

$$X - \frac{a+b+c}{100}X = 0,79V + \frac{(3a+2b+2c)}{100} X + \\ + \frac{22,4m \cdot 760 \cdot (273+t)}{30 \cdot (H-f) \cdot 273} - 2,0,21V, \\ \text{или } X = \frac{37V + \frac{100 \cdot 224m \cdot 760 \cdot (273+t)}{30(H-f) \cdot 273}}{100 - 4a - 3b - 3c}$$

(Здѣсь Н—барометрич. давленіе во время опыта, f—упругость водяныхъ царовъ, соотвѣт. t).

Итакъ для рѣшенія этого уравненія имѣются всѣ данныя. Вставивъ числовыя величины для 121 оп., я получилъ

$$X = \frac{37 \cdot 148 + 100 \cdot 37,01}{100 - 42,4} = \frac{9177}{57,6} = 159,3 \text{ л.}$$

Между тѣмъ какъ на основаніи газоваго анализа, по оставшемуся N, вычислено было количество исходящихъ газовъ=171,4. Разность=12,1 л.

$$\text{Для опыта 122: } X = \frac{37 \cdot 144 + 100 \cdot 39,749}{100 - 42} = \frac{9302,9}{58} = 160,4$$

Газовый же анализъ далъ 166,07. Разность=6,03.

$$\text{Для опыта 125: } X = \frac{37 \cdot 151 + 100 \cdot 25,62}{100 - 40,9} = \frac{8149}{59,1} = 137,88.$$

Газовый же анализъ далъ въ дѣйствительности: 163. Разность 163—137,88=25,12.

$$\text{Для опыта 129: } X = \frac{37 \cdot 161 + 100 \cdot 31,685}{100 - 41,2} = \frac{9125,1}{58,8} = 155,1.$$

На основаніи газоваго анализа: 165,1. Разность=10.

$$\text{Для опыта 120: } X = \frac{8821}{57,4} = 153,6. \text{ Газовый же анализъ далъ } 181.$$

Разность 27,4.

$$\text{Для опыта 111: } X = \frac{37 \cdot 150 + 100 \cdot 8,296}{44,8} = \frac{6379,6}{44,8} = 142,4.$$

На самомъ же дѣлѣ газовый анализъ далъ для X: 168:08. Разность=25,68.

Для опыта 115: $X = \frac{5976,2}{50,4} = 118,57$ л. Газовый же анализъ далъ для X: 183. Разность=64,83.

Въ опытѣ 111: контактомъ взята была платина (слой 8 сант.=26 гр.), помещенная въ мѣдной трубкѣ діам. 19 мм.

Въ опытѣ 115: контактомъ взята была платиновая сѣтка, помѣщенная слоемъ 4 сант.—21 гр. въ стеклянной трубкѣ (для органич. анализа).

Въ вышеприведенныхъ уравненіяхъ для полученія X, соответствующаго истинному количеству исходящихъ газовъ, слѣдуетъ или увеличить числитель, или уменьшить знаменатель. Въ числитель входятъ величины постоянныя. Въ знаменатель также входятъ постоянныя величины, опредѣляемыя аналитически для CO^2 , O, CO. Ихъ тоже нельзя измѣнять. Отсюда такой выводъ: въ количествѣ водорода, которое мы опредѣляли при помощи губчатого палладія, содержится нѣкоторый газъ, сжигаемый упомянутымъ реактивомъ. А чтобы судить, какое количество другого газа содержится въ газовой смѣси, я воспользовался вышеприведенными равенствами такимъ образомъ:

Для оп. 121: $\frac{9177}{100-42,4-y^1}=171,4$; отсюда $y^1=4,06\%$

” ” 122: $y^1=1,99\%$

” ” 125: $y^1=9,11\%$

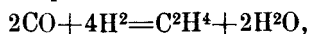
” ” 129: $y^1=3,55\%$

” ” 120: $y^1=8,66\%$

” ” 111: $y^1=6,844\%$

” ” 115: $y^1=17,815\%$

Такъ какъ неизвѣстный газъ мною былъ опредѣленъ какъ этиленъ, и такъ какъ происхожденіе его я объясняю возстановленіемъ окиси углерода согласно равенства:



то вычисленныя разности (y^1) по водороду надо раздѣлить на четыре, чтобы получить количество этилена.

Синтезъ C^2H^4 изъ окиси углерода и водорода при помощи кокса, пропитаннаго возстановленными палладіемъ и никкелемъ, см. дальше въ этой книгѣ.

Нарисуемъ теперь картину газоваго состоянія въ трубкѣ до процесса превращенія метиловаго спирта въ CH^2O и послѣ процесса въ каждомъ изъ вышеупомянутыхъ опытовъ.

Опытъ 121.

До вступленія газовой смѣси въ контактную сѣтку (по привед. къ 0° и 760 мм. барометр. давления).

N	111,102 л.	
O ²	29,534 "	
CH ³ (OH)	71,4 "	=102 гр.
Итого	212,4 л.	

$$29,534 : 71,4 = 0,4136 : 1$$

$$29,534 : 212,4 = 0,13904 : 1$$

$$71,4 : 212,4 = 0,3361 : 1$$

$$212,4 : 261,09 = 0,8135 : 1$$

Послѣ реакціи, пройдя контактную сѣтку (по привед. къ 0° и 760 мм. баром. давления).

N ²	111,102 л.
CH ² O	35,168 "
CO ²	11,4012 "
CO	6,19 "
CH ³ (OH)	18,642 "
O ²	1,62 "
H ² O	44,408 "
H ² и этилена, опред. съ водор.	32,56 л.
Итого	261,091 л.

Итого 261,091 л.

Такъ какъ я допускаю, что реакція въ контактномъ слое протекаетъ не вдругъ, а постепенно, то среднее количество прошедшихъ черезъ контактъ газовъ равняется $(212,4 + 261,09) : 2 = 236,745$ л.

Отсюда средняя скорость прохожденія газовъ черезъ поперечный слой контактной сѣтки $= 236,745 : 60 = 3,945$ л. въ 1 м.

Средняя концентрація водяныхъ паровъ:

$$44,408 : \frac{473,491}{2} = 0,1874 : 1.$$

Израсходовано кислорода }
на окисленіе H² } 22,2134 : 29,534 = 75,19%

Опытъ 122.

N ²	109,81 л.
O ²	29,19 "
CH ³ (OH)	74,55 "
H ² O	0,214 "
Итого	214,172 л.

$$29,19 : 74,55 = 0,3915 : 1$$

$$29,19 : 214,17 = 0,1362 : 1$$

$$74,55 : 214,17 = 0,34808 : 1$$

$$214,172 : 262,395 = 0,8124 : 1$$

Средне количество прошедшихъ черезъ контактъ газовъ равняется

$$\frac{214,172 + 262,395}{2} = 238,28 \text{ л.}$$

Средняя скорость прохожденія газовъ черезъ поперечный слой контактной сѣтки: $238,28 : 60 = 3,97$ въ 1 мин.

Средняя концентрація водяныхъ паровъ:

$$44,57 : 238,28 = 0,187 : 1.$$

N ²	109,81 л.
CH ² O	36,123 "
CO ²	10,578 "
CO	6,412 "
CH ³ (OH)	21,406 "
O ³	1,924 "
H ² O	0,622 "
H ² O	43,948 "
H ² и этилена, принимаемаго за водор.	31,582 "
Итого	262,395 л.

Израсходовано кислорода }
на окисление Н² } 70,52%

Опыт 125.		Н ²	112,32 л.
Н ²	112,39 л.	СН ² О	32,5125 л.
О ²	29,88 "	СО ²	7,9858 "
СН ³ (ОН)	84,42 " =120,6 гр.	СН ³ (ОН)	43,9217 "
Н ² О	2,987 "	О ²	10 289 л.
Итого .	229,7 л.	Н ² О	2,987 "
		Н ² О	31,196 "
29,88: 84,42=0,3539:1		Н ² и этилена, принимаемого	
29,88:229,7 =0,1257:1		за Н ² —	23,036 "
84,42:229,7 =0,3675:1		Итого .	264,241 л.
229,7:264=0,87:1			

Средне количество прошедших
через контактный слой газовъ равня-
ется $\frac{229,7+264,3}{2}=247$.

Средняя скорость прохожденія газовъ через поперечное сѣченіе
контактной сѣтки: $247:60=4,116$ л. въ 1 мин.

Начальная концентрація водяныхъ паровъ:
 $2,987:229,7=0,0134:1$.

Конечная концентрація водяныхъ паровъ:
 $34,1756:264,302=0,1294$.

Средняя концентрація водяныхъ паровъ:
 $34,1756:247=0,1383$.

Израсходовано кислорода }
на окисление Н² } 52,53%

Опыт 129.		Н ²	121,38 л.
Н ²	121,38 л.	СН ² О	30,237 "
О ²	32,26 " =108 гр.	СО ²	13,86 "
СН ³ (ОН)	76,225 "	СО	2,84 "
Итого .	229,865 л.	СН ³ (ОН)	29,295 "
		О ²	0,3149 "
32,26 : 76,225=0,423 :1		Н ² О	50,033 "
32,26 :229,865=0,1403:1		Н ² и этилена, принимаемого	
76,225:229,865=0,3311:1		за Н—	17,35 "
229,865:264,31=0,869		Итого .	264,31 л.

Среднее количество прошедших
через контактный слой газовъ=
 $\frac{229,865+264,31}{2}=247,59$.

Средняя скорость прохожденія газовъ через поперечное сѣченіе
контактной сѣтки: $247,5:65=3,807$ л. въ 1 мин.

Средняя концентрация водяныхъ паровъ:

$$50,033:247,59=0,202.$$

Израсходовано кислорода } 77,54%
на окисление Н²

Опытъ 120.		N ²	112,636 л.
N ²	112,636 л.	CH ² O	30,542 "
O ²	29,941 "	CO ²	11,273 "
CH ³ (OH)	72,8 " = 104 гр.	CO	5,817 "
Итого .	215,377 л.	CH ³ (OH)	25,168 "
		O ²	3,418 "
29,941: 72,8 = 0,411		H ² O	41,76 "
29,941:215,377=0,13901		H ² и этилена, принимаемаго за водор. 37,76 "	
72,8 :215,377=0,338		Итого .	268,374 л.
215,377:268,374=0,802			

Среднее количество прошедшихъ
черезъ контактный слой газовъ =
 $\frac{215,377+268,374}{2}=241,87.$

Средняя скорость прохожденія газовъ чрезъ поперечное сѣченіе контактной сѣтки 241,87:61=3,965 л. въ 1 мин.

Средняя концентрация водяныхъ паровъ: 0,1726:1.

Израсходовано кислорода } 69,74%
на окисление Н²

Опытъ 115. (Контактъ—платиновая сѣтка)			
N ²	108,85 л.	N ²	108,85 л.
O ²	28,94 "	CH ² O	2,839 "
CH ³ (OH)	75,74 " = 108,2 гр.	CO ²	5,62 "
H ² O	0,9955 л.	CO	19,49 "
Итого .	214,53 л.	CH ³ (OH)	47,747 "
		O ²	0,3305 "
28,94: 75,74=0,38209:1		H ² O	51,59 "
28,94:214,53=0,1349 :1		H ² и этилена, принимаемаго за водор. = 30,86 "	
75,74:214,53=0,35305:1		Итого .	267,33 л.
214,53:267,33=0,8024:1			

Среднее количество прошедшихъ
черезъ контактный слой газовъ =
 $\frac{214,53+267,33}{2}=240,93.$

Средняя скорость прохожденія газовъ чрезъ поперечное сѣченіе контактной сѣтки 240,93:60=4,0156 л. въ 1 мин.

Средняя концентрация водяныхъ паровъ: 0,214:1.

Израсходовано кислорода на окисление Н²:89,1%.

Подсчитаемъ теперь тотъ тепловой эффектъ, который получается

$$115,4:67,056=1,706 \text{ К.}$$

Опытъ 120.

Тепловый эффектъ выражается $144,935-59,32=+85,615 \text{ К.}$

На 1 л. пропущеннаго воздуха съ парами спирта приходится:

$$85,615:151=0,567 \text{ К.}$$

1 л. газовой смѣси при контактѣ выдѣляетъ:

$$85,615:215,377=0,397 \text{ К.}$$

1 гр. превращеннаго въ процессѣ спирта выдѣляетъ:

$$85,615:68,04=1,258 \text{ К.}$$

Опытъ 115.

Тепловой эффектъ выражается: $155,34-34,72=+120,62 \text{ К.}$

На 1 л. пропущеннаго воздуха съ парами спирта и влажности приходится $120,62:153=0,788 \text{ К.}$

1 л. газовой смѣси при контактѣ выдѣляетъ:

$$120,62:214,53=0,562 \text{ К.}$$

1 гр. превращаемаго во время процесса спирта выдѣляетъ:

$$120,62:39,993=3,01 \text{ К.}$$

Изъ обзорѣнія термохимическихъ данныхъ 6 опытовъ, которые всѣ сопровождались самонакаливаніемъ контакта, вытекаетъ слѣдующее положеніе: чтобы реакція протекала съ самонакаливаніемъ, необходимо поставить ее въ тавія опытные условія, чтобы на каждый литръ вводи-маго въ аппаратъ воздуха приходилось (выдѣлялось) по крайней мѣрѣ 0,5К. Это предѣль, при которомъ процессъ идетъ безъ внѣшняго расхода теплоты. Какъ только во время процесса по условіямъ опыта начинается выдѣляться меньше 0,5К на 1 л. пропускаемаго воздуха (какъ напримѣръ: 125 оп.), требуется внѣшній подогревъ.

Куда же тратится выдѣляющаяся теплота, которой въ 1 минуту должно выдѣляться около 1,25К? (это предѣль)

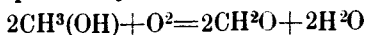
Прежде всего она тратится на прогрѣваніе воздуха, паровъ спирта и влажности, если спиртъ не 100%-ный, наконецъ для поддержанія самаго контакта въ раскаленномъ состояніи, при чемъ громадную роль играютъ природа контакта, толщина проволоки сѣтки и масса ея (длина и вѣсъ). Чѣмъ ближе спиртъ къ нормальной концентраціи [0,5 гр. $\text{СН}^3(\text{ОН})$ на 1 л. пропускаемаго воздуха], тѣмъ больше выдѣляется калорій при реакціи; см. оп. 129. Чѣмъ больше концентрація спирта, тѣмъ меньше выдѣляется теплоты (оп. 125). Начальная влажность не столько понижаетъ тепловой эффектъ и тѣмъ самымъ вліяетъ въ неблагопріятную сторону на выходы $\text{СН}^2\text{О}$, сколько оказываетъ

влияніе на окисляемость мѣднаго контакта, первыхъ его слоевъ: такимъ образомъ уменьшаетъ контактное дѣйствіе (оп. 125) сѣтч. мѣди. Слишкомъ высокой тепловой эффектъ (оп. 129, 115) характеризуется также менѣе благоприятными выходами по отношенію къ CH^2O : большое количество теплоты, выдѣляющейся при этомъ, раскаливаетъ контактъ выше нѣкоторой нормы и способствуетъ болѣе быстрому разложенію CH^2O на CO и H^2 и окисленію H^2 , вслѣдствіе чего получается превышающая нормальный предѣлъ разбавленность паровъ спирта влажностью, т. е. концентрація водяныхъ паровъ превышаетъ предѣлъ 0,187:1 (въ опытахъ 129 и 115 она равняется: 0,202:1 и 0,214:1). Какъ результатъ высокой концентраціи водяныхъ паровъ въ оп. 129, заднія колбаски мѣдной сѣтки начинаютъ немного тускнѣть, между тѣмъ какъ первая колбаска послѣ опыта представляла блестящую поверхность. Въ этомъ случаѣ увеличеніе слоя и вѣса контакта могло бы понизить температуру его и такимъ образомъ уменьшить тепловой эффектъ. Но умѣрять реакцію, если она протекаетъ слишкомъ сильно, увеличеніемъ слоя или массы контакта во время самого процесса неудобно; достичь этого можно охлажденіемъ трубки, въ которой помещенъ контактъ, струей воздуха. Мѣриломъ правильности процесса должно служить количество выдѣляющагося водорода: если исходящіе газы содержатъ около 19—20% водорода и зажженные горятъ, процессъ идетъ правильно (здѣсь въ числѣ H^2 заключается и этиленъ)

§ 62. Такъ какъ тепловой эффектъ служитъ выразителемъ процесса со стороны его интенсивности въ каждый моментъ времени, то установимъ зависимость его отъ концентрацій $\text{CH}^3(\text{OH})$ и O^2 и средней скорости прохожденія газовой смѣси чрезъ контактъ въ 1 мин

Условія оп. 121 и 122 будемъ считать самыми невыгодными Тогда для зависимости можно вывести слѣдующія данныя: объемное отношеніе кислорода ко всему количеству паровъ спирта должно равняться 0,4:1; отношеніе кислорода ко всей газовой смѣси=0,1375:1 и паровъ спирта къ той газовой смѣси=0,342:1. Когда отношеніе O къ $\text{CH}^3(\text{OH})$ больше 0,4:1 (оп. 129), т. е. стремится къ предѣлу 0,5:1, и меньше 0,4:1 (125 оп.), тогда создаются реакціонныя условія, понижающія выходъ въ видѣ CH^2O . [Заключеніе это относится къ мѣдному и платиновому сѣтчатому контакту].

Процессъ превращенія метиловаго спирта въ CH^2O протекаетъ преимущественно по равенству:



Такъ какъ этотъ процессъ характеризуется необратимостью и зависитъ отъ скорости прохожденія газовой смѣси чрезъ контактъ, то я выразилъ зависимость его интенсивности отъ концентрацій $\text{CN}^3(\text{OH})$ и O и средней скорости прохожденія газовой смѣси чрезъ поперечное сѣченіе контакта формулой:

$$\frac{C^2 \cdot C_1}{V^2}, \text{ гдѣ } C \text{ — концентрація } \text{CN}^3(\text{OH})$$

$$C_1 \text{ — " " " O}$$

$$V \text{ — средняя скорость въ 1 минуту.}$$

Подставимъ въ эту формулу числовыя величины, найденныя нами въ опытахъ:

$$\text{для оп. 121: } \frac{C^2 \cdot C_1}{V^2} = \frac{0,3361^2 \cdot 0,13904}{(3,945)^2} = \frac{0,0157019}{(3,945)^2} = 0,001013$$

$$\text{" " 122: } \frac{C^2 \cdot C_1}{V^2} = \frac{0,34808^2 \cdot 0,1362}{(3,97)^2} = \frac{0,01650195}{(3,97)^2} = 0,001045$$

$$\text{" " 129: } \frac{C^2 \cdot C_1}{V^2} = \frac{0,3311^2 \cdot 0,1403}{(3,8)^2} = \frac{0,0153807}{(3,8)^2} = 0,001065$$

$$\text{" " 125: } \frac{C^2 \cdot C_1}{V^2} = \frac{0,3675^2 \cdot 0,1257}{(4,116)^2} = \frac{0,01697657}{(4,116)^2} = 0,001002$$

$$\text{" " 120: } \frac{C^2 \cdot C_1}{V^2} = \frac{0,338^2 \cdot 0,13901}{(3,965)^2} = \frac{0,015881}{(3,965)^2} = 0,00101.$$

$$\text{" " 115: } \frac{C^2 \cdot C_1}{V^2} = \frac{0,35305^2 \cdot 0,1349}{(4,015)^2} = \frac{0,0168145}{(4,015)^2} = 0,00104.$$

Итакъ величина $\frac{C^2 \cdot C_1}{V^2}$ въ среднемъ = 0,00103 (для мѣднаго контакта при сѣченіи его въ діам. 16 мм.), т. е. величина постоянная.

Признавая за наивыгодныя концентраціи паровъ $\text{CN}^3(\text{OH})$ и O : 0,342:1 и 0,1375:1, а также среднюю скорость прохожденія (въ 1 мин.) газовой смѣси: 3,95 л. выводимъ для нихъ идеальныя условія:

$$\frac{C^2 \cdot C_1}{V^2} = \frac{0,342^2 \cdot 0,1375}{(3,95)^2} = \frac{0,016083}{(3,95)^2} = 0,001031$$

Отсюда для нормальнаго самодѣйствующаго процесса произведеніе $C^2 \cdot C_1$ должно приближаться къ 0,016. Если его величина меньше 0,016, напр стремится къ 0,015, то процессъ идетъ слишкомъ энергично; наоборотъ, когда $C^2 \cdot C_1$ больше 0,016, реакція протекаетъ вяло, замедленно (Заключенія относятся къ мѣдному контакту.)

Предложимъ теперь, что концентрація кислорода относится къ концентраціи паровъ спирта какъ 0,5:1 (т. е. на 2 мол. $\text{CH}_3(\text{OH})$ строго приходится 1 мол. O_2). Къ какому процессу мы придемъ тогда? Къ нормальному или ненормальному?

Для рѣшенія этого вопроса составимъ два уравненія:

$$C_1:C=0,5:1$$

$$C^2.C_1=0,016$$

Рѣшая эти уравненія, найдемъ для C 0,3175—0,318

" " " " " C_1 0,15875—0,159

А такъ какъ $\frac{C^2.C_1}{V^2} = \text{const} = 0,00103$, то имѣемъ для V : 3,95.

Но опытъ 129 учитъ, что, при уменьшеніи концентраціи для паровъ спирта и при поднятіи ея для кислорода, сильно поднимается реакція въ сторону окисленія H_2 и разложенія CH_2O на CO и H_2 ; въ результатѣ уменьшаются выходы въ формѣ CH_2O .

И такъ процессъ начинаетъ протекать и протекаетъ съ самонакаливаніемъ платинового и мѣднаго сѣтчатого контакта лишь тогда, когда концентрація паровъ CH_3OH и O , а также скорость прохожденія всей газовой смѣси чрезъ поперечный слой (діам. 16 мм.) контакта, подчиняются законамъ:

$$\frac{C^2.C_1}{V^2}$$

Наивыгодныя концентраціи: $C=0,342$; $C_1=0,1375$.

Наивыгодная средняя скорость въ 1 минуту: $V=3,95$.

Если концентрація $C > 0,3675$, а C_1 — ниже 0,1257, то самонакаливаніе прекращается.

Если же концентрація C приближается къ 0,3311, а концентрація C_1 выше 0,14, то процессъ можетъ идти нежелательно энергично (для цѣли добыванія CH_2O).

Этими предѣлами опредѣляется раскаливаемость поперечнаго сѣченія контакта изъ мѣдной сѣтки діам. 16 мм., и только. Но эти предѣлы ничего не говорятъ о выходахъ въ процентномъ отношеніи.

На константы K_1 и K_2 (т. е. на величины первовачальнаго окисленія: $\text{CH}_3(\text{OH}) + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ и вторичнаго распада $\text{CH}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$) оказываютъ вліяніе какъ величина мѣднаго контакта (его масса, длина и число нитей въ квадр. сант.), такъ и его температура. Послѣдняя находится въ строгомъ соотношеніи съ массой: масса контакта является умѣрителемъ температуры; т. е. при слишкомъ энергичномъ процес-

сѣ, когда концентрація паровъ $\text{CN}^3(\text{OH}) < 0,342$, приближается напр. къ 0,33 (129 оп.), увеличеніе массы контакта можетъ понизитъ температуру и тѣмъ самымъ направить процессъ въ желательную сторону (относительно выходовъ CN^2O). При однихъ и тѣхъ же благоприятныхъ (ср. 121 и 120 оп.) условіяхъ концентрацій, увеличеніе массы контакта дальше известной нормы вызываетъ пониженіе температуры контактного слоя, и вмѣстѣ съ этимъ понижается процентъ первоначальнаго разложенія (контакта K_1). Уменьшеніе массы контакта ниже определенной нормы въ нѣкоторыхъ случаяхъ можетъ благоприятно отозваться на процессѣ, если концентрація C превосходитъ предѣлъ 0,34 2, между тѣмъ какъ C_1 и V находятся въ предѣлахъ законности: нормальный слой контакта въ этихъ условіяхъ былъ бы немного великъ и вызвалъ уменьшеніе раскаливанія и тѣмъ самымъ ослабилъ бы энергію процесса. Длина слоя и число нитей сѣтки при процессѣ играютъ существенную роль: отъ этихъ факторовъ зависитъ число ударовъ, которое должна сдѣлать каждая молекула газовой смѣси при своемъ прохожденіи чрезъ контактъ. При сѣченіи контактного слоя 16 мм. (діам.), длина его должна равняться 12 сант. и число нитей на кв. сант. 15×15 . Такимъ образомъ, при прохожденіи чрезъ слой въ 12 сант., газова мелевулы должны встрѣтить $12 \times 15 = 180$ нитей. Этотъ нормальный слой, при надлежащихъ концентраціяхъ C , C_1 и V можетъ дать такія константы, какъ $\text{K}_1 = 75 - 71\%$ и $\text{K}_2 = 48 - 49\%$. Это—наивысшіе выходы, достижимые въ условіяхъ опыта. (Он. 129 даетъ $\text{K}_2 = 55\%$).

Температура раскаленного слоя, находясь съ одной стороны въ зависимости отъ $\frac{\text{C}^2 \cdot \text{C}_1}{\sqrt{2}} = \text{const.}$ для попереч. слоя въ 16 мм. діам., а съ другой—отъ массы контакта и числа ударныхъ поверхностей, во время процесса устанавливается сама собою и на разложеніе оказываетъ громадное нліяніе. Самонакаливанію подвергается не весь контактъ, а только передняя его часть, встрѣчающая прежде всего газовую смѣсь при ея прохожденіи: она дѣйствуетъ на первоначальное разложеніе и окисленіе. Задняя часть контакта, не раскаливающаяся, вліяетъ по преимуществу на вторичный процессъ; такимъ образомъ она является какъ бы бесполезной, если не вредной для дѣла, но избавиться отъ нея нельзя, такъ какъ она служитъ модераторомъ для развивающейся слишкомъ высоко температуры въ передней части контакта, своимъ нагрѣваніемъ умѣряя температуру всей массы. Во всякомъ случаѣ я

установилъ желательный предѣлъ величины слоя контакта: 12 сант., 180 нитей по длинѣ, а вѣсъ 32 гр. Въ этомъ предѣлѣ контактное дѣйствіе находится въ зависимости отъ числа ударныхъ поверхностей (а слѣд. и отъ массы, при соблюденіи условія $\frac{C^2.C_1}{V^2}$ для поперечнаго слоя сѣтчатаго контакта=16 мм. діам.

Во всѣхъ опытахъ количество пропускаемаго чрезъ спиртъ воздуха колеблется въ теченіе 60 мин. отъ 139 до 142 л. (по приведеніи къ 0° и 760 мм. бар. д.), а слѣдовательно и количество кислорода отъ 29,77 до 29,19 л, т. е. болѣе или менѣе постоянное, относительное же количество его зависитъ отъ содержанія паровъ $\text{NH}^3(\text{OH})$; поэтому для превращенія $\text{NH}^3(\text{OH})$ въ NH^2O очень важно поддерживать строгій контроль концентраціи спиртовыхъ паровъ, каковой и слѣдуетъ сообразовать съ температурой спирта. На основаніи этого, для достиженія большей производительности процесса въ желательную сторону, надо въ парахъ спирта и воздуха, при выходѣ ихъ смѣси изъ дефлегматора аппарата, придерживаться опредѣленной температуры 42,5°—43°, если спиртъ взятъ былъ 90% ый и 40°—41°, если спиртъ 93%-ый.

Теперь перехожу къ слѣдующимъ выводамъ о мѣдномъ сѣтчатомъ контактѣ.

Мѣдь, какъ пирогенетическій катализаторъ, являясь переносителемъ кислорода на окисляемое тѣло $\text{NH}^3(\text{OH})$, въ реакціи участвуетъ не столько своей массой, сколько своей поверхностью и расположеніемъ своихъ частей, а потому ея дѣйствіе нельзя опредѣлить просто какъ пропорціональное массѣ (вѣсу) вещества, а скорѣе пропорціональное количеству и величинѣ ударныхъ поверхностей, противопоставляемыхъ въ контактѣ газовой смѣси. Но здѣсь выясняется еще нѣкоторая подробность, совершенно новая въ контактномъ вопросѣ. Для того, чтобы реакція протекала съ самораскаливаніемъ контакта, онъ долженъ быть сосредоточенъ на небольшомъ пространствѣ и обладать такимъ количествомъ массы, чтобы вся теплота, выделяющаяся при процессѣ, быстро накоплялась въ немъ и раскаляла его [Роль коллектора теплоты]. Другая роль контакта—роль переносителя кислорода; для ея выполненія онъ долженъ представлять наибольшую ударную поверхность газовымъ частицамъ, а для достиженія частоты ударовъ, необходимо, чтобы ударная поверхность была не одна, а ихъ много. Но увеличивать ихъ бесконечно нельзя; тѣмъ самымъ увеличивается масса контакта, которая нагревается и понижаетъ температуру всего контакта и соприкасающей-

ся съ нимъ газовой массы. Кромѣ того, превращеніе метиловаго спирта въ CH_2O сопровождается побочными реакціями, на которыя также отражается увеличеніе числа ударныхъ поверхностей. При прочихъ равныхъ условіяхъ, здѣсь для достиженія надлежащей температуры немалое значеніе имѣетъ теплоемкость матеріала контактнаго слоя; она не должна быть очень малой; теплоемкость мѣди 0,095, а платины 0,032. Поэтому платина въ 3 раза скорѣе можетъ нагрѣться, нежели мѣдь; слѣдовательно, при выдѣленіи одного и того количества теплоты для достиженія одной и той же температуры, напр., свѣтло-краснаго каленія, потребуется втрое больше платины по вѣсу, чѣмъ мѣди (напр., если мѣди достаточно 32 гр. при діам. сѣченія 16 мм., то платины 96 гр.); выражаясь иными словами: или при сохраненіи толщины нитокъ въ сѣткѣ, надо самую платиновую сѣтку увеличить втрое въ длину, или платиновая проволока, идущая для сѣтки, должна быть втрое толще, чѣмъ мѣдная; но измѣненія массы въ ту или другую сторону влекутъ за собою иное расположеніе частей контакта и удорожаютъ въ технику самое производство. Словомъ, контактъ, при прочихъ равныхъ условіяхъ каталитическаго дѣйствія, долженъ обладать при наименьшей массѣ вещества, наибольшей ударной поверхностью, противопологаемой движенію газовыхъ частицъ, съ достаточнынъ для перемѣшиванія числомъ промежутковъ между ударными плоскостями и средней теплоемкостью металла. Изъ всѣхъ металловъ лучше всего удовлетворяетъ этимъ условіямъ мѣдь въ видѣ сѣтки. Въ этомъ отношеніи сѣтчатая мѣдь сравнительно съ другими катализаторами представляетъ особенность. Обращаю вниманіе въ вопросѣ о катализаторѣ на ту сторону, которая относится къ теплоемкости его, и на роль самой массы контакта, какъ умѣрителя реакціи. На эту особенность контакта до моего изслѣдованія никто не обращалъ вниманія. Возьмемъ еще другую сторону вопроса о катализаторѣ: это то, что относится къ ударнымъ поверхностямъ контакта. Обыкновенно послѣдній разсматривается со стороны массы и поверхности. Я же указываю на ударную поверхность его. Въ описаніи полочныхъ (плитчатыхъ) баненъ своей конструкціи, Г. Лунге коснулся этого вопроса съ точки зрѣнія наилучшаго перемѣшиванія газовой массы, способствующаго реакціи. Я расширяю его дальше: при ударѣ важна не только бомбардировка поверхностей газовыми частицами и ихъ перемѣшиваніе, но и выравниваніе температуры газовой массы, а съ этимъ связанъ сдвигъ реакціи въ сторону оптимума процесса.

Воспользоваться термохимическими данными для вычисленія мак-

симальной температуры, до которой может накаливаться вся масса контакта и газовая смесь, проходящая через него, не представляется возможности, и вот на основании какихъ соображеній: какъ я уже не разъ упоминалъ, во время самаго процесса сѣтчатый контактъ прогревается неравномѣрно: въ то время какъ передняя часть его находится въ раскаленномъ состоянїи, задняя остается темной; температура на термометрѣ, соприкасающемся съ заднимъ слоемъ контакта, показываетъ отъ 300° до 420° , слѣдовательно не такъ уже велика. То же самое относится и до температуры газовой смеси; отсюда, на протяженіи всей массы контакта, температура держится неравномѣрно, а потому, если бы мы на основаніи вычисленій составили заключеніе о температурѣ всей массы, то оно было бы далеко отъ дѣйствительнаго положенія вещей. И что всего удивительнѣе при такомъ неравномѣрномъ распределеніи теплоты, такъ это—то, что, несмотря на теплопроводность металла, передняя только часть контакта находится въ раскаленномъ состоянїи, т. е. въ ней какъ бы сосредоточивается главнымъ образомъ выдѣлившаяся теплота. Посему я полагаю, что и въ случаѣ другихъ контактовъ происходитъ то же самое, особенно, если матеріалъ контакта отличается большой теплоемкостью и малой теплопроводностью, напр., азбестъ.

Теперь попытаемся установить нѣкоторую связь между величинами K_1 и K_3 , т. е. константами первоначальнаго и вторичнаго разложенія.

Въ опыт. 120 и 121 разница въ K_1 обуславливается температурой контакта; послѣдняя же находится въ зависимости отъ массы послѣдняго (въ оп. 121 масса=32 гр., а въ оп. 120=48 гр.).

При тѣхъ же процессахъ, когда K_1 достигаетъ максимальной величины 75—71%, наблюдается стремленіе величины K_3 приблизится къ $\frac{1}{3}K_1$ (оп. 121, 122 и отъ части 120). Когда контактъ бываетъ рас-

каленъ болѣе, чѣмъ достаточно (напр., оп. 129), то K_3 стремится перейти предѣлъ $\frac{1}{3}K_1$; напротивъ, когда температура ниже, чѣмъ слѣ-

дуетъ, то K_3 —меньше $\frac{1}{3}K_1$, даже приблизится къ $\frac{1}{4}K_1$ (оп. 125, 129, 109, 110), особенно это стремленіе наблюдается, когда умѣрителемъ температуры служить мѣдъ своей массой (контактъ помещенъ въ мѣдную трубку, оп. 109, 110).

Этимъ я оканчиваю теоретическую часть своего изслѣдованія, по-

тому что связать величины K_1 и K_3 съ активированіемъ кислорода въ присутствіи мѣди я не имѣю многихъ данныхъ.

Закономѣрность: $\frac{C^2 \cdot C_1}{V^2} = 0,00103$ мною найдена для наибольшей концентрации C (т. е. наибольшаго содержанія паровъ C_2H_5OH въ газовой смѣси) лишь при условіи, чтобы процессъ протекалъ съ самонакаливаніемъ мѣднаго или платиноваго сѣтч. контакта.

Но получаютъ совершенно инныя величины константъ, если мы будемъ производить опыты при избыткѣ воздуха, т. е. при увеличеніи концентрации C_1 .

Примѣръ (130 он.): въ теченіе 77 мин. было пропущено 234 л. и израсходовано 58 гр. C_2H_5OH 98,9%-наго содержанія.

Въ 1 мин. 3,039 л. Получено 18,9 гр. C_2H_5O ($K_2=37\%$). Газовый анализъ:

$$\begin{aligned} CO_2 &— 10,2\% \\ H &— 13,1 \text{ „} \\ N &— 76,7 \text{ „} \end{aligned}$$

Контактный мѣдный слой при самонакаливаніи принялъ винново-красное наленіе на протяж. 5 сант.

Константа: $\frac{C^2 \cdot C_1}{V^2} = \frac{0,1635^2 \cdot 0,21}{(4,04)^2} = 0,00043$, т. е. равняется 0,41 константы 0,00103.

Оказывается, что и при контактномъ окисленіи другихъ спиртовъ (одноатомныхъ), если реакція для достиженія самонакаливанія мѣднаго или платин. сѣтчатаго слоя протекаетъ съ избыткомъ воздуха, константа

$\frac{C^2 \cdot C_1}{V^2}$ меньше 0,001; она колеблется между 0,0005 и 0,00025 *).

Заслуживаютъ вниманіе также опыты, поставленные съ платиновымъ или мѣднымъ сѣтчатымъ контактомъ, при чемъ платиновый контактъ, самонакаливающийся при реакціи, былъ помѣщенъ первымъ. Мною было найдено, что при употребленіи платиноваго контакта, какъ одного, такъ и смѣшаннаго, всегда получаютъ результаты, менѣе благоприятныя относительно выходовъ какъ въ константахъ первоначальнаго разложенія K_1 , такъ и въ K_2 .

IV.

§ 63. Выяснивъ процессъ превращенія метиловаго спирта въ формальдегидъ съ теоретической стороны, я приступаю къ практической

*) Ж. Р. Х. О. 1908, вып. 2.

сторонѣ вопроса объ устройствѣ аппарата для такого превращенія пригоднаго въ заводской техникѣ, и постановиѣ самаго производства.

Первоначальный проектъ.

Аппаратъ долженъ состоять изъ слѣдующихъ частей.

1-ая часть: смѣситель для насыщенія воздуха, требуенаго для превращенія въ процессѣ,—парами спирта.

2-ая часть: окислительный аппаратъ трубчатой системы для превращенія паровъ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ въ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ и рядъ другихъ продуктовъ (CO, CO_2).

3-ья часть: холодильникъ змѣвиковой системы и конденсаторы (воздушный и водяные).

4-ая часть: газовые часы для отсчитыванія количества исходящихъ газовъ въ 1 минуту и вакуумъ-насосъ для просасыванія воздуха, требуемаго для реакціи.

5-ая часть: газгольдеръ, въ который отводится газовая смѣсь и изъ него расходуетъ въ случаѣ надобности съ подогревательными цѣлями.

Смѣситель (черт. 6) представляетъ двойной перегонный аппаратъ, снабженный одной общей ректификаціонной колонкой, играющей роль дефлегматора.

Просасываемый черезъ спиртъ воздухъ подается по широкой трубѣ (діам. 50—60 мм.), предварительно прогрѣтый при своемъ прохожденіи между трубками окислительнаго аппарата, служа въ то же время для охлажденія въ случаѣ очень сильной реакціи внутри ихъ. Двойной перегонный кубъ предназначается для приѣма (каждый въ отдѣльности) 192 кил. (12 пуд.) метиловаго спирта въ 90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; нагрѣвается этотъ спиртъ водянымъ паромъ при помощи змѣвиковаго подогревателя. Для указанія температуры чрезъ стѣнку куба въ жидкость номѣщенъ термометръ изогнутой формы. Для контроля уровня спирта въ кубѣ имѣется водомѣрное стекло съ дѣленіями на немъ. Ректификаціонная колонка высот. 2000 мм. и діам. 200 мм., внутри имѣетъ рядъ тарелокъ, снабженныхъ дырочками (число послѣднихъ, ври діам. дырочки=4 мм., въ каждой тарелкѣ равняется 338; разстояніе между центрами дырочекъ=6 мм.). Число тарелокъ въ колонкѣ=20. Размѣры каждаго перегоннаго куба, вмѣщающаго 192 кил.=12 пуд. (съ запасомъ на подъемъ $\frac{1}{3}$ высоты): 0,343 куб. м., при высотѣ 800 мм. и діам. 746 мм. Для прогреванія спирга достаточно мѣдный змѣвикъ

изъ трехъ оборотовъ діам. 37,5 ми. Перегонный аппаратъ и ректификационная колонка—изъ красной мѣди.

Окислительный аппаратъ трубчатой системы (черт. 6) снабженъ особой топкой (колосниковой) для предварительнаго подогрѣванія аппарата предъ началомъ процесса. Весь аппаратъ при помощи верхней чугунной или желѣзной плиты, въ которой прикрѣплены боковыя мѣдныя стѣнки окислительнаго аппарата, помѣщается въ желѣзный каркасъ (изъ углового желѣза), промежутки между желѣзнымъ контуромъ обкладываются изразцовымъ кирпичемъ; передняя же часть этой нечи, гдѣ находятся отверстія топки и поддувала, образуется чугуною плитою. Благодаря такому устройству, аппаратъ пріобрѣтаетъ компактный видъ и не занимаетъ много мѣста.

Къ передней и задней боковымъ мѣднымъ стѣнкамъ ($D=820$ мм.) аппарата (изъ которыхъ торчатъ концы мѣдныхъ трубокъ съ навинченными контръ-гайками), при помощи болтовъ, привинчивается по бронзовому кольцу (внутр. діам. котораго= 720 мм., діам. съ фланц.= 820 мм., толщина стѣнокъ= 10 мм., ширина= 200 мм.) (черт. 6). Внутри по окружности передняго кольца проходитъ мѣдный змѣвикъ для подогрѣванія паровъ спирта съ воздухомъ, входящаго въ переднюю камеру окислительнаго аппарата. То и другое кольцо закрывается мѣдною крышкою, привинчиваемою къ кольцу болтами. Отъ задняго кольца внизу отходитъ мѣдная трубка, сходящая на конусъ. Эта трубка при помощи изогнутой трубы соединяется съ змѣвиковымъ холодильникомъ (діам. внутр. трубы 50 мм.). Передняя крышка имѣетъ отверстіе діам. 50 мм. для введенія смѣси паровъ спирта и воздуха, при помощи привинченной фланцами и болтами къ крышкѣ трубы и нѣсколько отверстій, снабженныхъ стеклами (глядѣлокъ) для наблюденія за температурой внутри окислительныхъ трубокъ. Задняя крышка цѣльная (безъ отверстій). Окислительный аппаратъ состоитъ изъ 160 мѣдныхъ трубокъ, расположенныхъ какъ указано на черт. ($1+8+16+24+32+40+48$, трубокъ въ стѣнкѣ). Внѣшній діам. трубокъ= 23 мм., внутр. діам.= 19 мм. Длина каждой трубки= 800 мм. Концы трубокъ чрезъ соответственныя отверстія выходятъ изъ передней и задней стѣнокъ аппарата и закрѣпляются неподвижно въ своихъ мѣстахъ гайками и контръ-гайками, съ азбестовыми прокладками между ними и стѣнками для герметичности. Впереди и сзади трубки своими концами открываются въ переднюю и заднюю камеры, образованныя вышеупомянутыми кольцами и крышками. Въ каждую мѣдную трубку изъ этихъ 169 , въ

середину ея, вставляють по стеклянной трубкѣ длин. 300 мм., внутр. діам. 16 мм., внѣшн. діам. 18,5 мм., а внутрь послѣднихъ мѣдныя колбаски изъ свѣжевозстановленной мѣди длиною 12 сант., приготовленныя изъ мѣдной сѣтки (1 кв. сант. 15×15 нитей). Отъ чугунной или желѣзной крышки аппарата, когда онъ собранъ и установленъ на мѣстѣ, отходятъ двѣ трубы: 1-ая болѣе широкая для отвода топочныхъ газовъ, предъ началомъ операціи, 2-ая труба діам. 50—60 мм. для подогрѣтаго воздуха, когда процессъ установится въ аппаратѣ; по ней воздухъ проводится въ спиртъ, залитый въ перегонный аппаратъ.

Змѣвиковый холодильникъ, помѣщенный въ чанъ, состоитъ изъ 10 оборотовъ трубы діам. 50 мм., діаметръ оборота 750 мм. Требуемая вода поступаетъ въ чанъ по 50 мм-вой трубѣ внизъ, а выходитъ вверху.

Воздушный конденсаторъ вмѣст. 286 л. (діам.=675 мм. и высота =800 мм.), цилиндрической, латунный. Водяные конденсаторы такой же формы и размѣровъ, числомъ 4—5. Если же желаютъ получить триоксиметиденъ, то вмѣсто водяныхъ конденсаторовъ можно употреблять конденсаторы съ сѣрной кислотой крѣп. 60° В., но тогда конденсаторы изнутри должны быть опаяны свинцомъ.

Газовые часы для отчитыванія въ 1 минуту до 0,5 куб. н.

Вакуумъ-насосъ: одноцилиндровая 2-хъ ходовая воздуходушная машинка по формулѣ (справочная книга „Hütte“).

$$S F = \frac{6\theta \cdot Q}{\text{фрп}} = \frac{60 \cdot 0,016}{2 \cdot 0,95 \cdot 100 \cdot 0,948} = \frac{0,96}{2 \cdot 90} = 0,00533 \text{ куб. м.},$$

т. е. при ходѣ поршня $S=26$ сант. и діам.=16 сант. средняя скорость

$$C = \frac{2\pi S}{60} = \frac{2 \cdot 100 \cdot 26}{60} = 0,8666 \text{ м. въ 1 сек., при } n=100 \text{ обор. въ 1 мин.}$$

и $\iota=2$ (хода).

Такой вакуумъ-насосъ при 100 оборотахъ шкива въ 1 минуту можетъ обслуживать 2 окислительныхъ аппарата вышеупомянутой конструкции.

Паровая машина должна быть спарена съ вакуумъ-насосомъ, такъ чтобы работа насоса находилась въ зависимости отъ работы одной только машины; а еще лучше насосъ приводить въ движеніе электромоторомъ, ходъ котораго при помощи реостата легко регулировать.

Исходящіе газы, выбрасываемые насосомъ, можно собирать въ газгольдеръ вмѣст. (на суточное производство) $0,460 \times 60 \times 24 = 662,4$ куб. м. (ирьблнз. 50 куб. м.).

Для правильной постановки производства требуется метиловый

спиртъ 90%-наго содержанія. Содержаніе ацетона допускается въ количествѣ 1%; около 2% уже значительно вліяетъ на выходы. Въ парахъ дефлегматора, при выходѣ изъ послѣдняго, термометръ долженъ показывать 42,5—43°. Количество вводимаго въ спиртъ воздуха должно быть регулируемо по исходящимъ газамъ; отношеніе послѣднихъ къ поступающему воздуху должно держаться въ предѣлахъ 1,133—1,166:1, въ среднемъ 1,15:1; если входящихъ газовъ будетъ 400 л. (2,5 л. въ 1 мин. на каждую трубку), то исходящихъ 460 л. Количество послѣднихъ слѣдуетъ строго регулировать при помощи газовыхъ часовъ. Къ контролю относится также анализъ исходящихъ газовъ, особенно на содержаніе водорода+этилена принимаемаго за водородъ (см. выше). Предъ началомъ опыта мѣдныя трубки окислительнаго аппарата прогрѣваются до температуры 300° и выше, и только тогда чрезъ подогрѣтый спиртъ начинаютъ просасывать воздухъ. За раскаливаніемъ мѣдныхъ сѣтокъ въ окислительномъ аппаратѣ слѣдятъ чрезъ глядѣлки. Когда изъ смѣсителя отгонится до 25% (по объему) спирта, тотчасъ этотъ смѣситель выключаютъ и включаютъ 2-ой аппаратъ съ подогрѣтымъ спиртомъ. Оставшійся спиртъ переводятъ въ особый ректификаціонный аппаратъ и подвергаютъ пегонкѣ для полученія спирта съ содержаніемъ выше 90%.

Въ воздушномъ конденсаторѣ долженъ собираться сырой формалинъ.

Водные конденсаторы должны быть насыщены формалдегидомъ для полученія надлежащей процентности, и конечно первый водный конденсаторъ готовится гораздо скорѣе, чѣмъ задніе.

Аппаратъ рассчитанъ, при 10 часовой дневной работѣ, на расходъ 170—176 кил. (10—11 п.) метиловаго спирта и на выходъ 176—192 кил. (11—12 пуд.) формалина съ содержаніемъ 38—39%.

С т а т ь я 4*).

§ 64. 1. Контактный запалъ. Въ первоначальномъ проектѣ аппарата для заводскаго превращенія CH_3OH въ CH_2O и добыванія формалина въ качествѣ контактнаго вещества мною предложена сѣтчатая мѣдь, помѣщаемая въ каждую отдѣльную мѣдную трубку слоемъ 12—15 сант. Предъ началомъ дѣйствія контакта, трубки въ системѣ должны быть прогрѣты до 300—400°; для чего весь окислительный аппаратъ располагается въ печи, предвзначаемой для предварительнаго нагрѣванія трубокъ съ контактнмъ веществомъ. Вслѣдствіе этого, предложенный мною окислительный аппаратъ отличается нѣкоторою громоздкостью,

*) Рефер. Ж. Р. Х. О. (1908), вып. 4.

и ему не хватает компактности. Въ заботахъ объ усовершенствованіи, я задался такою мыслью, нельзя ли какимъ либо способомъ устранить печь и весь аппаратъ сдѣлать болѣе легкимъ, состоящимъ только изъ системы трубокъ, заключенныхъ въ общій металлическій кожухъ. Для осуществленія этого, я сначала испробовалъ примѣнить съ цѣлью возбужденія реакціи и воспламененія паровъ спирта въ присутствіи воздуха то окислительное тѣлце (контактный запалъ), какое употребляется въ продажныхъ спиртовыхъ зажигательницахъ съ цѣлью воспламененія $\text{СН}^3\text{ОН}$. Я вывинтилъ проволочную рамку съ окислительнымъ тѣлцемъ изъ крышки зажигательницы и помѣстилъ ее въ трубку рядомъ съ мѣднымъ сѣтчатымъ контактомъ такъ, чтобы рамка лежала предъ мѣдной сѣткой и соприкасалась упомянутымъ запаломъ съ послѣдней. Направивъ на контактный слой струю воздуха и паровъ $\text{СН}^3\text{ОН}$ (въ дефлегматорѣ $t^0=40-42^0$), предварительно прогрѣтыхъ предъ контактомъ до 100^0 , я чрезъ нѣсколько времени могъ наблюдать накаливаніе окислительнаго тѣльца, вспышку паровъ спирта и затѣмъ раскаливаніе самаго мѣднаго слоя. Поелѣ этого я приступилъ къ приготовленію окислительнаго тѣльца. Я взялъ кусочекъ пемзы, пропиталъ его растворомъ хлорной платины въ метиловомъ спиртѣ и прокалилъ, потомъ снова пропиталъ и такъ продолжалъ дѣлать нѣсколько разъ. Получился кусочекъ пемзы съ распределенной въ порахъ и на поверхности его платиновой чернью. Еще лучіе осадить на волокна азбеста платиновую чернь, приготовленную по способу Лѣва, приготовить изъ влажнаго еще азбеста шарики и высушить. Потомъ приготовленное такъ тѣлце я нѣсколько разъ пронитывалъ съ высушиваніемъ и прокаливаніемъ двойной солью $\text{PdCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$. Введенные въ трубку и помѣщенные рядомъ съ мѣдной сѣткой кусочки пемзы, такъ подготовленные, въ струѣ воздуха и паровъ спирта (въ дефлегматорѣ въ началѣ опыта должна быть $t^0=40-42^0$), если только струю нагрѣть въ нѣкоторомъ разстояніи отъ контакта до 100^0 ,—раскаливались по прошествіи 1—2 минутъ и вызывали раскаливаніе мѣднаго сѣтчатого слоя. Лучше употреблять не 1 кусочекъ пемзы, а нѣсколько: 2—3.

Такимъ образомъ въ аппаратѣ моей системы возможно вовсе устранить предварительное нагрѣваніе трубокъ при помощи печи; этимъ самымъ устраняется всякая опасность аппарата въ пожарномъ отношеніи.

Далѣе мною замѣчено, что при употребленіи контактнаго запала удается держать температуру вверху дефлегматора въ смѣси паровъ

спирта и воздуха впродолженіе опыта не 41—42°, а выше: около 52—53°, увеличивая немного скорость струи воздуха (3 л. въ 1' или 3 л. въ 50" на каждую трубку). Наконецъ мною испробованъ былъ не 100% метиловый спиртъ, а 90%, и въ парахъ смѣси воздуха и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (въ дефлегматорѣ) возможно держать $t^0=53—54^0$, при чемъ отгонялось не 25%, а все количество загруженнаго спирта. Анализъ газовъ одного опыта:

CO_2 —2 %

O_2 —0,22 "

CO —6,44 "

H_2 —5,4 "

N_2 —83,94 "

Газы негорючіе.

Что же касается ацетона, содержаніе его не должно быть выше 2%. При содержаніи 4% и выше даже контактный запаль не воспламеняется; при содержаніи 2,5% запаль раскаливается, когда въ дефлегматорѣ $t^0=34—35^0$, а скорость воздуха 3 л. въ 1'; когда главная масса ацетона отгонится, тогда начинаетъ раскаливаться мѣдная сѣтка. Какъ слѣдствіе употребленія контактнаго запала, устраняется (см. первоначальн. проэктъ) на смѣсителѣ большая ректификаціонная колонна, возможно ограничиться однимъ смѣсителемъ съ небольшою надставкою на немъ, играющею роль шлема, и работать съ повышенной температурою въ смѣси паровъ C_2H_5 (ОН) и воздуха (53—54°).

2. Въ 3 статьѣ (§ 60), я между прочимъ задавался вопросомъ концентрированія разбавленныхъ формалиновыхъ растворовъ и отгонкой отъ нихъ избытка непрореагировавшаго спирта. Первая часть вопроса была рѣшена иною въ положительномъ смыслѣ; относительно же второй, я долженъ былъ сдѣлать такое заключеніе: простой отгонкой съ дефлегматоромъ отдѣленіе спирта отъ формалиноваго раствора невольно удастся, хотя возможно отогнать значительное количество C_2H_5 (ОН). Но если употреблять болѣе усовершенствованные ректификаціонные аппараты и при томъ пользоваться струей отработавшихъ газовъ, исходящихъ въ концѣ системы, то возможно осуществить такое раздѣленіе еще въ большей степени. Съ этою цѣлью я рекомендую въ моей системѣ уничтожить водяные и воздушный конденсаторы; послѣдній же, устранивъ вовсе холодильникъ предъ нимъ, снабдить большой ректификаціонной колонной безъ всякаго подогревателя; температура

формалинового раствора, внизу колонны, служащей приемником, будет достаточна, чтобы вверху ее $t^0=41-42^0$; что достигается выбором соответственной высоты колонны; за ректификационной колонной поставить уже змѣвиковый холодильник, при помощи котораго будут охлаждаться уносимые струей отработавших (исходящих) газовъ пары спирта. Принятое мною теперь расположеніе аппаратовъ позволитъ собирать большую часть непрореагировавшаго спирта и снова обращать его въ дѣйствіе. (Выходы 38%-наго формалина возможно довести до 150—155% отъ вѣса взятаго для реакціи спирта).

Введеніе въ нѣкоторые первичные амины бензольнаго ряда группъ ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) и ($-\text{CH}_2-$) и полученіе соединений имиднаго характера.

С т а т ь я I *).

§ 65. 1. Введеніе группъ ($-\text{CH}_2\text{OH}$) и ($-\text{CH}_2-$) въ амины.

Исходными матеріалами служатъ: форманилидъ, $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}\cdot\text{CON}$, ѣдкій натръ, NaOH , 37%-ный растворъ формалина. Прежде всего изъ форманилида было приготовлено натріевое соединеніе послѣднего, $\text{C}^6\text{H}^5\text{NNa}\cdot\text{CHO}$; для этого форманилидъ былъ растворенъ въ 95% спиртѣ и натріевое соединеніе его было осаждено ѣдкимъ натромъ, раствореннымъ въ небольшомъ количествѣ воды. Осадокъ $\text{C}^6\text{H}^5\text{NNa}\cdot\text{CON}$ послѣ отфильтровыванія былъ отжать при помощи пресса и высушенъ между листами пропускной бумаги; затѣмъ для удаленія слѣдовъ спирта онъ нагрѣвался въ паровой сушилкѣ около 80^0 .

Отвѣсивъ сухого натріеваго форманилида 161 гр., я растворяю его въ 368 гр. формалинового (37%) раствора. По теоріи надо было отвѣсить такое количество формалинового раствора, чтобы 2 грамм-молекулы CH_2O приходились на 1 грамм-молекулу $\text{C}^6\text{H}^5\text{NNa}\cdot\text{CON}$, т. е. на 161 гр. $\text{C}^6\text{H}^5\text{NNa}\cdot\text{CON}$ слѣдовало бы взять 184 гр. формалинового раствора; но мною взято было двойное количество формалина.

При смѣшиваніи и растираніи порошка $\text{C}^6\text{H}^5\text{NNaCON}$ въ формалиновомъ растворѣ при помощи пестика, порошокъ мало-по-малу весь растворился, при чемъ наблюдалось даже разогрѣваніе; въ результатѣ получилась однородная жидкость; въ этой жидкости плавали отдѣльные клочки фильтрованной бумаги (оставшіеся послѣ отжатія между листами пропускной бумаги), но блага порошка натріеваго форманилида

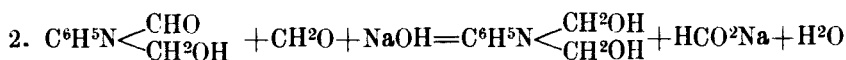
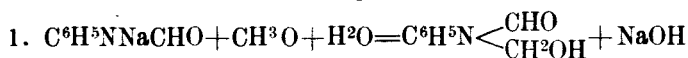
*) Ж. Р. Х. О. (1904) 7 вып.

не было замѣтно. Однородная жидкость была оставлена въ продолженіе 12 часовъ при комнатной температурѣ въ предположеніи, что она раздѣлится на два слоя; но этого не произошло

Затѣмъ она была обработана эфиромъ; въ эфирный слой перешла часть жидкости. Отдѣленіе эфирнаго слоя отъ нижняго воднаго производилось въ дѣлительной воронкѣ. Отъ эфирнаго слоя былъ отогнанъ эфиръ; въ колбѣ осталось желтоватое (тягучее, густое) масло, которое нагрѣвалось на водяной банѣ до 100° для удаленія изъ него непрореагировавшаго формалдегида. Нагрѣваніе продолжалось около 6 часовъ, но удалить весь формалдегидъ не удалось; отъ масла, при яагрѣваніи, еще пахло имъ, но отъ охлажденнаго раствора запаха не было.

Выходы: 150 гр. желтоватаго масла.

Реакція можетъ быть представлена слѣдующими равенствами:



Желтоватое масло имѣеть составъ: $\text{C}^6\text{H}^5\text{N} \begin{matrix} \text{CH}^2\text{OH} \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{matrix}$

Выходы по теоріи должны равняться 172 гр., на практикѣ у меня получилось 150 гр.

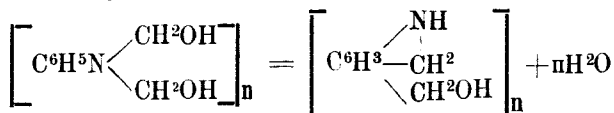
Исслѣдуя водный слой, отдѣленный отъ эфирнаго, поелѣ упариванія его до-суха для удаленія слѣдовъ муравьиного алдегида и растворенія кристаллическаго осадка, я открылъ въ растворѣ муравьинонатріевую соль при помощи азотносеребряной соли и хлорной ртути при нагрѣваніи. Исслѣдованіе кристаллическаго осадка, выдѣливагося при упариваніи воднаго слоя, мною не производилось.

Часть полученнаго масла я пробовалъ было подвергнуть дробной перегонкѣ на голомъ огнѣ для полученія чистой фракціи, но оказалось, что при перегонкѣ масло разлагается. Первые капли перегона появляются при 100° , а послѣднія—гнались при 192° . Въ продолженіе всей перегонки температура поднималась. Въ отдѣльныхъ фракціяхъ, которыхъ я, было, собралъ три, мною обнаружено присутствіе анилина (реакція на хлорную известь и хромпикъ въ растворѣ сѣрной кислоты). На днѣ же колбы осталась черная густая масса, застывшая при охлажденіи въ твердую смолу.

Другую часть сырого желтоватаго масла я обработалъ разбавлен-

ною соляною кислотою. Вначалѣ масло съ кислотою дало однородную смѣсь, но по прошествіи 5—10 минутъ смѣсь начала мутнѣть и при комнатной температурѣ превратилась въ желе оранжеваго цвѣта; это превращеніе сопровождалось значительнымъ разогрѣваніемъ, при чемъ пахло формалиномъ (непрореагировавшій избытокъ). Разбавленная кислота поглотилась массой получившагося желе, какъ бы растворилась въ немъ.

Реакція молекулярнаго превращенія протекаетъ такъ:

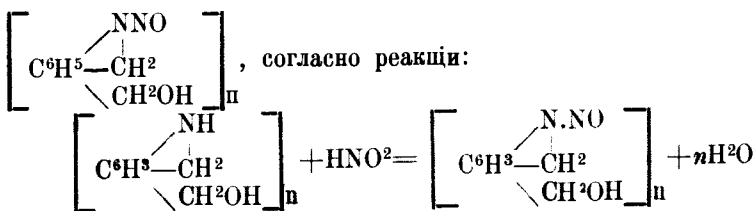


Это превращеніе происходитъ не только подъ дѣйствіемъ разбавленной соляной кислоты, но также въ присутствіи разбавленныхъ HNO^3 и H^2SO^4 . Если во время превращенія размѣшивать палочкой, то масса застываетъ не въ желе, а въ порошокъ также оранжеваго цвѣта.

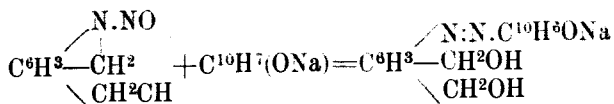
Отмытая отъ кислоты масса при высушиваніи переходитъ въ порошокъ желтаго цвѣта, въ водѣ нерастворимый, растворимый немного въ кислотахъ, какъ крѣпкихъ, такъ и въ разбавленныхъ, при кипяченіи; нерастворимый въ спиртѣ и эфирѣ; въ эфирѣ-хлороформѣ очень мало (лишь слѣды). Надо предполагать, что молекулярный вѣсъ, соответствующій формулѣ

формулѣ $\left[\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{array} \right]_n$, очень великъ. Кислые растворы основаніи имѣютъ желтый цвѣтъ. Изъ кислыхъ растворовъ, при дѣйствіи NaNO^2 , выпадаетъ изонитросоединеніе, очевидно, состава

формулы $\left[\begin{array}{c} \text{NNO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{array} \right]_n$, согласно реакціи:



Это изонитрозоеединеніе немного растворимо въ кислыхъ растворахъ (при комнатной температурѣ) и при кипяченіи съ щелочнымъ растворомъ β -нафтола (въ NaOH), даетъ азо-пигментъ краснаго цвѣта, согласно слѣдующаго равенства:

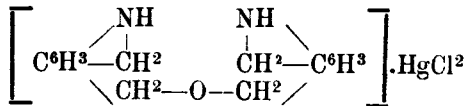


Для анализа имиднаго соединенія, послѣднее было выдѣлено изъ кислаго раствора избыткомъ соды. Тотчасъ, по прилитіи содоваго раствора, выдѣлилась аморфная бѣлая масса, которая при нагрѣваніи перешла въ желтый порошокъ. Тщательно промытый для удаленія слѣдовъ соды, желтый порошокъ былъ высушенъ при 100° и проанализированъ. Азота получилось $10,3\%$ — $10,4\%$, что отвѣчаетъ элементар-

ной формулѣ $C^6H^3 \begin{array}{l} \diagup NH \\ | CH^2 \\ \diagdown CH^2OH \end{array}$, съ молекул. вѣсомъ 135. По теоріи N $10,37\%$.

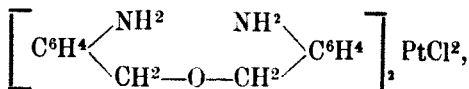
Характерныя черты этого соединенія: кислый растворъ при нагрѣваніи съ $FeCl^3$ бурбуетъ; выдѣляется бурый порошокъ. Составъ послѣдняго мною не изслѣдованъ.

При кипяченіи раствора основанія въ сѣрной кислотѣ съ хромпикомъ, выдѣляется аморфный бурый порошокъ. Хлорная ртуть, іодная ртуть KJ и роданистая ртуть въ роданистомъ аммоніи или калии осаждаютъ изъ кислаго раствора порошокъ желтаго цвѣта, растворимый при кипяченіи въ кисломъ растворѣ, но снова осаждаемый при охлажденіи. Анализъ желтаго ртутнаго соединенія, осажденнаго изъ солянокислаго раствора при обыкновенной температурѣ и высушеннаго при 110° , далъ N : $5,37\%$, что соотвѣтствуетъ составу соединенія:



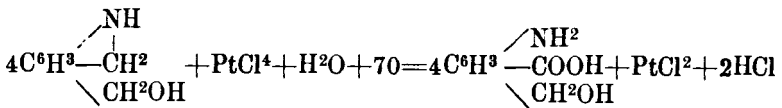
Молекулярный вѣсъ этого соединенія равняется 523, азота содержитсяся $5,35\%$.

Хлорная платина изъ кислыхъ растворовъ имиднаго основанія сначала осаждастъ желтый аморфный осадокъ, который при стояннн, а лучше при нагрѣваніи переходитъ въ грязно-зеленый. Вѣроятно, происходитъ окисленіе. Анализъ платиноваго соединенія (изъ сѣрновислаго раствора), послѣ тщательной промывки для удаленія слѣдовъ H^2SO^4 и высушиванія при 100° — 110° , далъ Pt $26,99\%$ и N $7,77\%$, что соотвѣтствуетъ формулѣ:

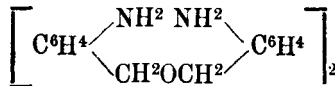


съ молекул. вѣсомъ 721,9; N по теоріи должно содержаться $7,75\%$.

Хлорная платина дает сначала желтого цвета порошкѣ, потомъ грязно-зеленаго; реакцію окисленія можно изобразить такъ:



4 молекулы $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^1 \\ | \\ \text{—COOH} \\ \diagdown \text{CH}^2\text{HO} \end{array}$ при высуниваніи теряютъ углекислоту и переходятъ въ



Хлорное золото, по прилитіи къ кислому раствору (въ HCl или H^2SO^4), сначала выдѣляетъ желтый аморфный осадокъ, который потомъ переходитъ въ грязно-зеленый, а послѣдній дальнѣе измѣняется уже при стояніи въ бурый. Въ случаѣ недостатка золота, послѣднее изъ хлорнаго восстанавливается до металлическаго, о чемъ легко сдѣлать заключеніе по золотытъ блесткамъ, плавающимъ на поверхности жидкости. Золотое соединеніе, осажденное изъ солянокислаго раствора недостаточнымъ количествомъ хлорнаго золота, дало при анализѣ Au 65,79%, что соотвѣтствуетъ формулѣ $\left[\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ | \\ \text{—CH}^2 \\ \diagdown \end{array} \right] \text{Au}$.

Но анализируя золотыя осадки, осажденные изъ сѣрнокислаго раствора, я получилъ количества Au 51,3%—50,13%, что указываетъ на измѣняемость золотого соединенія въ зависимости отъ выдѣливаемаго молекулярнаго золота.

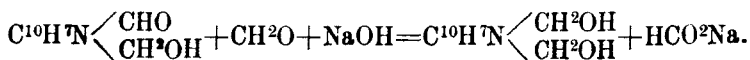
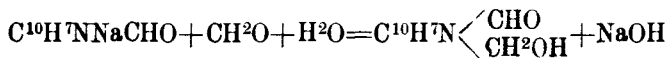
Кислый растворъ имиднаго основанія осаждаетъ изъ раствора J въ KJ бурый аморфный осадокъ. При нагрѣваніи съ бромнымъ щелочкомъ получается бурое аморфное тѣло, содержащее бромъ.

II. Введеніе группъ ($-\text{C}^6\text{H}^2\text{OH}$) и ($-\text{CH}^2$) въ нафтаминамъ.

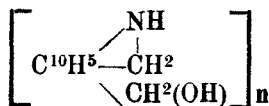
Исходными матеріалами служатъ: формнафталидъ, $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{NN}.\text{CON}$ (β) или (α), ѣдній натръ, формалинь (37% растворъ). Отвѣшено 50 гр. $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{NN}.\text{CON}$ (β), обработано спиртомъ, при чемъ формнафталидъ растворился не весь, прибавлено къ спиртовому раствору 24 куб. с. ѣдкаго натра (1 : 2); тотчасъ выдѣлился бѣлый осадокъ $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{NNa}.\text{CON}$ (β). Къ спиртовому раствору (съ осадкомъ на днѣ стеклянки) я прилилъ 100 гр. 37% раствора формалина, затѣмъ нѣкоторое количество эфира;

тогда подь слоемь спирта-эфира выдѣлился водный слой, который и былъ отдѣленъ отъ верхняго слоя спирта-эфира въ дѣлительной воронкѣ. Изъ спирто-эфирнаго раствора былъ отогнанъ эфиръ и спиртъ на водяной банѣ. Оставшаяся въ колбѣ жидкость раздѣлилась на два слоя: верхній густой, въ видѣ масла, и нижній водный съ щелочною реакціей. Для лучшаго извлеченія верхняго слоя, смѣсь была обработана эфиромъ, и эфирный слой былъ отдѣленъ въ дѣлительной воронкѣ отъ воднаго щелочнаго. Послѣ отгонки эфира отъ эфирной вытяжки, на двѣ колбы осталось масло желтоватаго цвѣта, тягучее, трудно тѣряющее CH_2O , несмотря на продолжительное нагрѣваніе на водяной банѣ (съ хлористымъ натріемъ для поднятія температуры).

По взвѣшиванію масла оказалось 56 гр., по теоріи же должно получиться нѣсколько больше. Реакцію можно изобразить такъ:

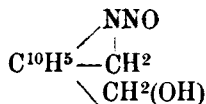


Масло, обработанное разбавленною соляною кислотою, конденсируется при обыкновенной температурѣ, густѣетъ, становится клейкимъ, приобретаетъ оранжевый цвѣтъ; при кипяченіи густая масса твердѣетъ, переходитъ въ твердые куски оранжеваго цвѣта. Она въ разбавленной соляной кислотѣ достаточно растворима. Изъ крѣпкаго вислага раствора при разбавленіи водою выдѣляется желтый порошокъ имиднаго основанія, состава:



Растворы въ кнелотахъ имѣютъ желтый цвѣтъ.

NaNO^2 , изъ кислага раствора осаждаетъ трудно растворимое изонитрозосоединеніе состава



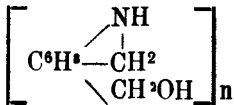
Послѣднее со щелочнымъ β -нафтоломъ (въ растворѣ NaOH) даетъ пигментъ краснаго цвѣта.

Ртутныя окисныя соли изъ кислыхъ растворовъ осаждаютъ не-растворимыя еединенія желтаго цвѣта.

Водный раствор FeCl_3 окисляет основание в кислomъ растворѣ в порошокъ бурога цвѣта.

Хлорное золото осаждаетъ желтаго цвѣта порошокъ, который при нагреваніи бурѣетъ.

Словомъ, реакціи повторяются тѣ же самыя, что и съ основаніемъ



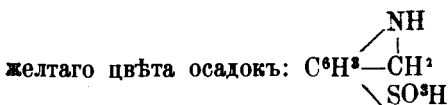
III. Введеніе группы $(-\text{CH}^2-)$ въ сульфаниловую кислоту.

Исходными матеріалами служатъ: 1) сульфаниловая кислота; 2) муравьиная кислота уд. въ 1,2; 3) ѣдкій натръ и 4) 37%-ный растворъ формалина.

Изъ сульфаниловой кислоты и муравьиной готовится соответственный форманилидъ, которой сначала усредняется ѣдкимъ натромъ, затѣмъ смѣшивается съ равнымъ количествомъ NaOH , необходимымъ для усредненія, чтобы перевести анилидъ сульфаниловой кислоты въ натріевое соединеніе; индикаторомъ при усредненіи служить метилоранжъ.

Натріевый анилидъ сульфаниловой кислоты смѣшивается съ формалиномъ. Продуктъ реакціи, послѣ удаленія избытка формалина на водяной банѣ, былъ обработанъ разбавленной HCl ; получился растворъ краснаго цвѣта, который имѣетъ свойство давать съ NaNO_2 изонитрозосоединеніе, трудно растворимое въ кислomъ растворѣ. Оно сочетается съ щелочнымъ β -нафтоломъ въ пигментъ оранжеваго цвѣта, растворимый въ щелочахъ. Изъ щелочныхъ растворовъ этотъ пигментъ осаждается кислотами въ видѣ оранжеваго аморфнаго тѣла. Амміакъ при усредненіи имиднаго основанія въ кислomъ растворѣ даетъ желтый, растворимый въ водѣ пигментъ, не имѣющій красящихъ свойствъ.

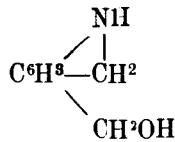
Для получанія чистаго имиднаго основанія амміачный растворъ выпаренъ былъ досуха; сухой остатокъ облить 95%-нымъ спиртомъ и обработанъ недостаточнымъ количествомъ HCl (21° Б). Тогда въ спиртовой растворъ перешла хлористоводородная соль имиднаго основанія. Спиртовой растворъ былъ упаренъ, и изъ него выдѣлился аморфный



Статья 2*).

§ 66. Въ предъидущей статьѣ я коснулся введенія группъ— CH^2OH и— CH^2 —въ анилинъ, нафтиламины и сульфаниловую кислоту, но не представилъ болѣе точныхъ элементарныхъ анализовъ, полученныхъ продуктовъ конденсаціи.

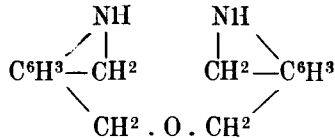
I. Свободное основаніе, полученное изъ форманилида, послѣ тщательной промывки и высушиванія при 100° , было подвергнуто анализу на содержаніе N по способу Кьелдаля: азота оказалось 10,3—10,4%, что отвѣчаетъ элементарной формулѣ:



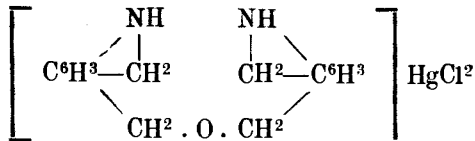
съ молекулярн. вѣсомъ 135.

Желтый порошокъ основанія, при высушиваніи до 140° , бурѣетъ, но не плавится. Элементарный анализъ его (высушен. при 140°) далъ: N 11,1%, C 76,2%, H 6,3%.

Остальное до 100% мною принято было за кислородъ. Отсюда элементарная формула: $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{N}^2\text{O}$ или



Такой же формулѣ строенія соответствуетъ желтое ртутное соединеніе, осажденное изъ солянокислаго раствора хлорной ртутью, какъ на то указываетъ анализъ его (см. статью 1-ю):



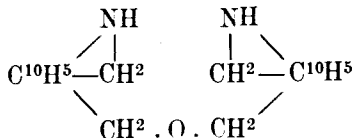
Сожженіе вещества для опредѣленія его элементарнаго состава производилось по способу Девиштедта. Азотъ опредѣлялся по способу Кьелдаля; для окисленія употреблялась сѣрная кислота, содержащая нѣкоторое количество SO^3 (препаратъ, выписанный отъ Кальбаума, спеціально для анализовъ по Кьелдалю) и желтая окись ртути.

*) Ж. Р. Х. О. (1905).

Въ предварительномъ сообщеніи мною было указано на свойство свободнаго основанія трудно растворяться въ минеральныхъ кислотахъ; дальнѣйшее изученіе свойствъ основанія указало на лучшую растворимость его въ кристаллической уксусной кислотѣ.

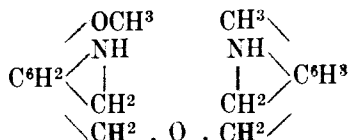
II. Свободное основаніе, полученное изъ формнафталида (3), послѣ высушиванія при 140° , имѣло слѣдующій элементарный составъ: С 81,9%, Н 5,8%, N 7,9%.

Таковой составъ скорѣе всего отвѣчаетъ элементарной формулѣ $C^{24}H^{20}N^2O$ или



Сожженіе вещества и опредѣленіе N производились такъ же, какъ въ предыдущемъ случаѣ.

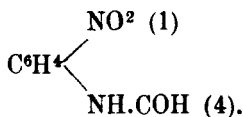
III. Введеніе группъ— CH^2 и— CH^2OH въ параанизидинъ. Изъ параанизидина сначала былъ приготовленъ форм-*n*-анизидидъ нагрѣваемъ основанія съ 95% муравьиной кислотой и отгонкой избыта кислоты. Оставшійся въ колбѣ форм-*n*-анизидидъ былъ обработанъ растворомъ NaOH (1:2) и формалиномъ такъ, чтобы точно на 1 мол. анизидида приходились 1 мол. NaOH и 4 мол. CH^2O . Смѣсь я нагрѣвалъ прежде всего на водяной банѣ, затѣмъ, по охлажденіи, подвергнулъ обработкѣ этиловымъ эфиромъ. Послѣ отдѣленія эфирнаго слоя и удаленія эфира отгонкой, въ колбѣ осталось густое масло. Масло это было обработано крѣпкой соляною кислотой: въ послѣдней оно растворимо вполне; если разбавлять растворъ водою, то изъ него выдѣлялся коричневый осадокъ. Для осажденія свободнаго основанія, солянокислый растворъ былъ обработанъ содой (въ растворѣ), осѣло основаніе желтоватаго цвѣта, которое при нагрѣваніи перешло въ бурое масло. Тщательно промытое повторнымъ кипяченіемъ съ водою основаніе по охлажденіи становится густымъ и липкимъ, а при высушиваніи въ сушильномъ шкапѣ переходитъ въ темнобурое масло, застывающее въ бурюю смолу. Анализъ этого основанія далъ слѣдующіе результаты: С 69%, Н 6,5%, N 8,8%; таковой составъ ближе всего соответствуетъ элементарной формулѣ: $C^{18}H^{20}N^2O^3$ или



Основаніе это, вельдствие значительной растворимости въ соляной кислотѣ, можетъ найти техническое примѣненіе въ красильныхъ фабрикахъ для полученія прямообразующихся пигментовъ на волокнѣ.

IV. Введеніе группъ— $\text{C}^6\text{H}^4\text{NO}^2$ и— $\text{C}^6\text{H}^4\text{NH}^2$ —въ паранитранилинѣ. Смѣсь

42,5 гр. паранитранилина C^6H^4 $\left\{ \begin{array}{l} \text{NO}^2 \text{ (1)} \\ \text{NH}^2 \text{ (4)} \end{array} \right.$ и 50 гр. муравьиного эфира (съ 18% COH) была нагрѣта до 200° 210° . По охлажденіи, изъ глициринового раствора выдѣлились кристаллы



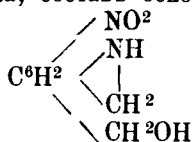
Къ смѣси я прибавилъ 56 гр. раствора NaOH (1:2), при чемъ наблюдается слабое разогрѣваніе: получилась кашицеобразная бурая масса. Послѣдняя по охлажденіи была обработана 37%-нымъ формалиномъ. Наблюдалось слабое разогрѣваніе. На днѣ колбы выдѣлился буроватый осадокъ, а въ самой жидкости, когда она приняла комнатную температуру,—плавали игольчатые мелкіе кристаллы желтаго цвѣта. Осадокъ съ кристаллами былъ отфильтрованъ. Фильтратъ имѣлъ желтый цвѣтъ (очевидно, небольшое количество образовавшагося продукта растворилось въ щелочномъ глицеринѣ). Собранный на фильтрѣ осадокъ былъ обработанъ эфиромъ; въ послѣднемъ осадокъ растворимъ (38 гр. осадка растворились въ 300 гр. эфира). Послѣ отгонки эфира оставшаяся масса имѣла грязно-желтый цвѣтъ. Масса вполне растворима, при нагрѣваніи, въ крѣпкой (21°Б.) соляной кислотѣ. Получается темный растворъ. Изъ этого раствора, по разбавленіи водою, выдѣляется желтый осадокъ, быстро осмоляющійся и пристающій къ стѣнкамъ сосуда.

Такой же желтый осадокъ получается при дѣйствіи раствора соды и NaOH . Въ избыткѣ соды или ѣдкаго натра осадокъ растворяется; получается жидкость желтаго цвѣта.

Растворъ основанія (въ крѣпкой HCl) послѣ разбавленія двойнымъ объемомъ воды выдѣлилъ бурый осадокъ; онъ былъ отфильтрованъ, а жидкость (фильтратъ) обработана содой для осажденія свободного основанія, которое и выпало въ видѣ грязно-желтаго порошка, быстро осмоляющагося. Порошокъ, при нагрѣваніи съ NaOH , растворимъ въ послѣднемъ; изъ щелочного раствора при упариваніи вновь осажается въ видѣ грязно-желтаго порошка. Основаніе, тщательно промы-

тое и высушенное при 100°, было проанализовано; получено С 53,5%, Н 4,38%, N 15,25%, золы осталось при сожжении 0,1%.

По даннымъ анализа, составъ основанія удовлетворяеть формулѣ:



съ молекул. вѣсомъ 180.

Основаніе, вслѣдствіе растворимости въ HCl, можетъ найти техническое примѣненіе для получевія прямо-образующихся пигментовъ на волокнѣ.

V. Введеніе группы—CH²—въ нафтіоновонатріевую соль. Исходными

материалами служатъ: нафтіоновонатріевая соль $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{cases} \diagup \text{NH}^2 \text{ (1)} \\ \diagdown \text{SO}^2\text{Na} \text{ (4)} \end{cases}$

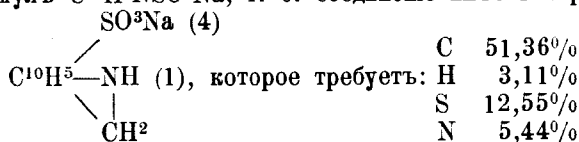
муравьиноглицериновый эфиръ (съ 18,8% HCO), ѣдвій натръ и формалинь.

50 гр. муравьиноглицериноваго эфира нагрѣты были съ 98 гр.

$\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{cases} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{SO}^2\text{Na} \end{cases}$. При 120°—130° смѣсь закипѣла; затѣмъ она была нагрѣта до 160°, при чемъ превратилась въ твердую массу желтаго цвѣта. По охлажденіи, къ массѣ я прилилъ 28 гр. NaOH (1:2) и нагрѣвалъ смѣсь на водяной банѣ до размягченія. Послѣ этого я прибавилъ 166 гр. формалина и помѣстилъ сосудъ со смѣсью въ водяную баню; послѣднюю нагрѣвалъ до кипѣнія. Желтая твердая масса въ сосудѣ растворилась. Получилась бурая жидкость, флуоресцирующая въ отраженномъ свѣтѣ съ синевато-фіолетовымъ цвѣтомъ (изъ этого раствора въ эфиръ переходитъ очень незначительное количество). Бурюю жидкость оставляю стоять въ продолженіе сутокъ; изъ раствора осаждається желтый порошокъ; чтобы ускорить осажденіе, прибавляю соляной кислоты и нагрѣваю. Отфильтрованный и промытый виннымъ спиртомъ порошокъ имѣеть блѣдно-желтый цвѣтъ; высушенный при 130°—140° и проанализованный, онъ имѣеть слѣдующій элементарный составъ: С 51,6%, Н 3,5%, N 5,3% S 12,5%.

При сжиганія вещества по способу Деннштедта въ платиновой лодочкѣ осталось золы 14,2% по вѣсу вещества, въ томъ числѣ O,2% NaCl; слѣдов. вещество было неволювѣ промыто.

Вышеприведенный элементарный состав болѣе всего удовлетворяет формулѣ $C^{11}H^8NSO^3Na$, т. е. соединеніе имѣет строеніе:

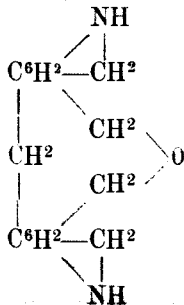


Полученное соединеніе въ холодной водѣ довольно трудно растворимо; при нагрѣваніи растворяется вполнѣ; изъ насыщеннаго нагрѣтаго раствора выдѣляется вновь соль упомянутаго состава при охлажденіи.

Соединеніе въ присутствіи HCl отъ прибавленія $NaNO^2$ нитрозируется и даетъ съ щелочнымъ β -нафтоломъ оранжевый, растворимый въ щелочахъ, пигментъ.

Въ красильныхъ фабрикахъ полученное соединеніе едва ли можетъ найти техническое примѣненіе для полученія прямо-образующихся пигментовъ на волокнѣ, вслѣдствіе малой растворимости.

VI. Введеніе группъ— CH^2 —и— $CH^2(OH)$ диазидодифенилметанъ
 $C^6H^4NH^2-CH^2-C^6H^4NH^2$. 35 гр. диазидодифенилметана были нагрѣты съ 35 гр. муравьиноголицириноваго эфира (18,8⁰/₀ COH), затѣмъ прибавлено 40 гр. раствора NaOH (1:2) и 100 куб. с. 95⁰ (Тр.) спирта; смѣсь была нагрѣта на водяной банѣ; къ смѣси былъ прилитъ избытокъ формалина (4 мол. CH^2O на 1 мол. $CH^2(C^6H^4NH^2)^2$). Выдѣлилась масса слегка розоватаго цвѣта; она была отфильтрована, промыта спиртомъ, а затѣмъ высушена при 100⁰. Отъ высуниваемой массы въ продолженіе высушиванія пахло формалиномъ. Послѣ просушки измельченная въ порошокъ масса была обработана крѣпкой HCl; въ растворъ перешло очень незначительное количество сухого вещества. Свободное основаніе, осажденное изъ солянокислаго раствора содой и промытое, предъ анализомъ было высушено при 100⁰, при чемъ оно ниже 100⁰ сплавлялось въ бурюю массу. Анализъ основанія далъ: C 77,3⁰/₀, H 6,0⁰/₀, N 10,6⁰/₀, что соотвѣтствуетъ элементарной формулѣ $C^{17}H^{16}N^2O$ съ молекул. вѣсомъ 264. Согласно формулѣ соединенію надо приписать строеніе:

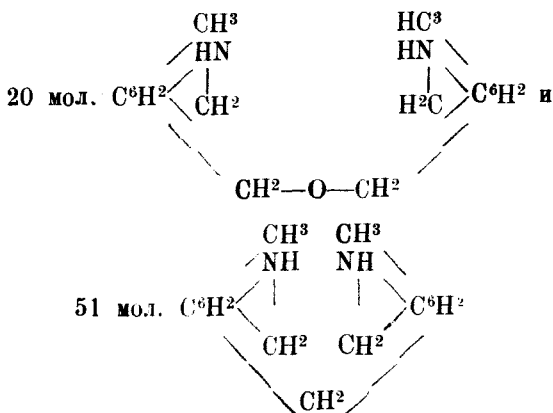


Вслѣдствіе малой растворимости въ минеральныхъ кислотахъ, соединеніе едва ли найдетъ непосредственное примѣненіе на красильныхъ фабрикахъ для полученія прямо красящихъ пигментовъ на волокнѣ.

VII. Введеніе группъ— CN^2 —и— $\text{CN}^2(\text{OH})$ въ паратолуидинъ. Исходными матеріалами служатъ: паратолуидинъ, муравьиноглицериновый эфиръ, ѣдкій натръ и формалинь (35—40%-ный).

66 гр. паратолуидина, 100 гр. муравьиноглицериноваго эфира (съ 18,8— COH), ѣдкій натръ и формалинь.

Первоначальный продуктъ конденсаціи, какъ и при работѣ съ форманилидомъ, —маслообразная жидкость, которая сначала была просушена при 109° , а затѣмъ обработана крѣпкой (21°B.) HCl . Получилась однородная жидкость. При разбавленіи водою, послѣдняя образовала красноватую муть. Свободное основаніе, выдѣленное съ помощью соды изъ нагрѣтаго солянокислаго раствора, имѣло видъ липкаго желтобурого масла, быстро на воздухѣ осмоляющагося. По охлажденіи вещество отвердѣваетъ; тщательно промытое водою съ повторнымъ выпяченіемъ, затѣмъ высушенное при 130° — 140° , основаніе застываетъ при комнатной температурѣ въ массу янтарнаго цвѣта. Анализъ этого основанія далъ слѣдующіе результаты: $\text{C } 81\%$, $\text{H } 7,4\%$, $\text{N } 10\%$, что соотвѣтствуетъ 20 мол. $\text{C}^{18}\text{H}^{20}\text{N}^2\text{O}$ и 51 мол. $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{N}^2$, т. е.

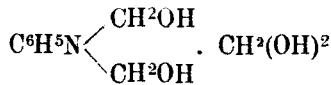


Спрашивается, почему образовался продуктъ неоднороднаго состава, а смѣсь. На этотъ вопросъ отвѣтять изложенные далѣе опыты (VIII, 1, 2, 4) надъ первоначальными продуктами конденсаціи формалина и натріеваго форманилида и формтолуидовъ (*n*-и-*o*).

Солянокислые растворы первоначальнаго продукта конденсаціи, а также евоободнаго основанія, легко нитрозируются, если обрабатывать

ихъ азотистонатріевой солью. Полученныя изонитрозосоединенія вступаютъ въ сочетаніе съ щелочнымъ β -нафтоломъ и другими проявителями и поэтому могутъ найти техническое примѣненіе въ красочномъ и красильномъ дѣлѣ. Изонитрозосоединеніе при стояціи пореходитъ въ нитрозосоединеніе—аморфный красноватый порошокъ. Нитрозосоединеніе растворимо въ кристаллич. уксусной кислотѣ. На то, что мы имѣемъ дѣло въ этомъ случаѣ дѣйствительно съ нитрозосоединеніемъ, указываетъ реакція Либерманна: нѣкоторое количество этого нитрозосоединенія было растворено въ концентр. сѣрной кислотѣ, прибавлено 2—3 кристалла фенола; растворъ окрасился въ темнозеленый цвѣтъ; при дѣйствіи избытка NaOH растворъ окрашивается въ синезеленый цвѣтъ; на поверхности раствора плаваютъ желтоватыя хлопья. При нагреваніи синезеленый цвѣтъ исчезаетъ, растворъ становится желтымъ.

VIII. Разные опыты конденсаціи формалина съ натріевымъ форманилидомъ и формтолуидами. 1. 33 гр. натріеваго форманилида и 81 гр. 37⁰/₀-наго формалина обливаю 100 куб. с. виннаго спирта и нагреваю на водяной банѣ. Потомъ спиртъ былъ отогнанъ. Продуктъ реакціи былъ обработанъ эфиромъ; эфирную вытяжку я отдѣлилъ въ дѣлительной воронкѣ отъ нижняго воднаго солевого слоя; извлеченіе эфиромъ повторено было нѣсколько разъ, пока эфиръ пересталъ окрашиваться. Эфиръ былъ упаренъ на водяной банѣ. Въ колбѣ осталась маслянистая жидкость. Нагреваніе на водяной банѣ продолжалось нѣкоторое время (1/2 часа). Въ колбѣ всего масла оказалось 45 гр.; когда оно было нагрѣто, отъ него пахло формалиномъ; но при обыкновенной температурѣ запаха не ощущалось. Выходы, перечисленные на грамм-молекулу натріеваго форманилида: 33 гр. $C^6H^5NNaCHO$ даютъ 45 гр. масла, а 143—200. Итакъ мы имѣемъ масло состава;



Мною было обращено вниманіе на тотъ фактъ, что при нагреваніи отъ масла сильно пахло формалиномъ, слѣд. формалинъ въ этомъ первоначальномъ продуктѣ конденсаціи играетъ отчасти роль кристаллизационной воды и при нагреваніи улетучивается, теряется.

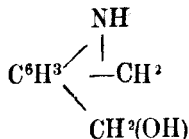
Часть полученнаго масла была подвергнута нагреванію съ цѣлью опредѣлить наибольшую потерю вещества въ процентномъ отношеніи. После 7-часоваго нагреванія при 100⁰ въ жидкости появляются мголь-

чатые кристаллы, убыль въ вѣсѣ=46,71%; продолжаю нагрѣваніе въ продолженіе слѣдующихъ 2 часовъ, убыль дошла до 52,28%; при нагрѣваніи отъ масла все еще пахло формалиномъ; нагрѣваніе продолжалось еще 2 часа, убыль дошла до 54,3%; охлажденная масса выдѣлила игольчатые кристаллы; изолировать ихъ невозможно; при дальнѣйшемъ нагрѣваніи потеря дошла до 75,6%; отъ нагрѣтой массы все время пахло формалиномъ. Эти опыты убѣдили меня, что потеря при нагрѣваніи происходитъ не только отъ улетучиванія CH_2O , но и отъ испаренія самаго основанія. Такимъ образомъ получить продуктъ опредѣленнаго состава, удаливъ испареніемъ 1 мол. CH_2O , 2 мол. CH_2O и т. д., не представляется возможнымъ.

Теперь вернемся къ первоначальному продукту конденсаціи—маслу,

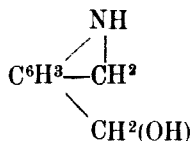
которое, судя по выходамъ, имѣетъ составъ $\text{C}^6\text{H}^5\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{cases} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})^2$

Масло это растворимо въ спиртѣ; если къ спиртовому раствору прилить 100%-ной уксусной кислоты, то получается однородная желтоватая прозрачная жидкость. Если къ полученной прозрачной жидкости прилить воды, то образуется бѣлая муть (получается эмульсія въ родѣ молока). Обработанный такимъ образомъ растворъ упаривается на водяной банѣ; получается на днѣ сосуда масло янтарнаго цвѣта (первоначальный продуктъ). Въ разбавленной HCl это масло значительно растворимо, особенно при нагрѣваніи, съ желтымъ цвѣтомъ. Въ крѣпкой HCl масло также растворимо: если разбавлять водою, то выдѣляется бѣловатый осадокъ, который при нагрѣваніи переходитъ въ желтую массу, очень похожую на упомянутое выше (I) соединеніе состава:



Осажденное растворомъ NaOH изъ солянокислаго раствора основаніе имѣетъ видъ бѣлаго аморфнаго осадка, который по отфильтровываніи, по мѣрѣ высыхания, уплотняется и измѣняетъ свой цвѣтъ въ желтый. Осадокъ, промытый тщательно для удаленія слѣдовъ NaOH в соды (реакція на лакмусову бумажку) и высушенный при 100° , былъ подвергнутъ изслѣдованію на содержаніе N по способу Кьельдаля. Азо-

та оказалось 10,3—10,2%, что соответствует молекул. вѣсу 135 или составу:



Масло состава $\text{C}^6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^2\text{OH} \\ \diagdown \text{CH}^2\text{OH} \end{array} \cdot \text{CH}^2(\text{OH})^2$, вслѣдствіе растворимо-

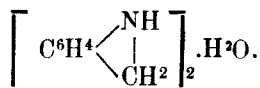
сти въ спиртѣ, уксусной кислотѣ и разбавленной HCl, можетъ находить примѣненіе въ крашеніи хлопчатой бумаги въ пигменты, образующіеся непосредственно на волокнѣ, такъ какъ уксуснокислые и солянокислые растворы основанія по прѣбавленіи NaNO_2 нитрозируются; получающееся въ растворѣ изонитрозосоединеніе легко вступаетъ въ сочетаніе съ нѣкоторыми щелочными проявителями (β -нафтоломъ) съ образованіемъ пигментовъ.

2. 32 гр. $\text{C}^6\text{H}_5\text{NNaCHO}$ и 18 гр. формалина (съ 37% CH_2O). Смѣсь растираю въ ступкѣ пестикомъ; получилась слегка желтоватая масса. Къ этой массѣ прибавляю 95%-наго спирта и эфира и нагрѣваю на водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ, при чемъ продуктъ реакціи переходитъ въ эфирно-спиртовый растворъ; послѣдній окрашивается въ желтый цвѣтъ. Эфирно-спиртовая жидкость была отдѣлена отъ нижняго тѣстообразнаго слоя; эфиръ-спиртъ отогнанъ; послѣ высушиванія въ паровой сушилкѣ при 100° до появленія въ маслѣ игольчатыхъ кристалловъ, получилось 23 гр. маслообразной жидкости. Я приписываю маслу слѣдующій составъ:



Маслообразная жидкость растворима въ крѣпкой HCl; изъ раствора по разбавленіи водою выдѣляется коричневый осадокъ, который при кипяченіи снова растворяется въ томъ же растворѣ, хотя и неполнѣ. Въ разбавленной HCl масло растворяется неполнѣ. Обработанное азотистонатріевой солью въ кислой средѣ соединеніе нитрозируется и вступаетъ въ сочетаніе съ щелочнымъ β -нафтоломъ съ образованіемъ пигмента. Основаніе, выдѣленное щелочами изъ солянокислаго раствора, въ началѣ имѣетъ видъ бѣловатаго аморфнаго осадка, спекающагося при нагрѣваніи въ грязно-желтую массу; послѣдняя при дальнѣйшемъ нагрѣваніи (ниже 100°) плавится въ бурое масло. Тщательно промытое основаніе и высушенное плавится ниже 80° . Анализъ

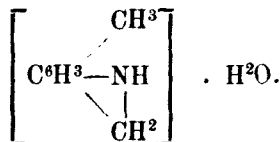
основанія на содержаніе N: 12,2%, что соотвѣтствуетъ молекулярному вѣсу 114,5 и формулѣ:



Это основаніе въ растворахъ кислотъ можетъ имѣть примѣненіе въ красильныхъ фабрикахъ для пропитыванія хлопчатой бумаги и дальнѣйшаго проявленія съ щелочными проявителями.

3. Ортотолуидинъ и муравьиноглицериновый эфиръ. Нагрѣваю смѣсь до 200°. По охлажденіи, прибавляю рассчитанное количество NaOH (1:1); наблюдается незначительное разогрѣваніе; реагируетъ только жидкая форма форм-о-толуида; кристаллическая пластинчатая форма оксалтолуида *) не реагируетъ. Затѣмъ ввожу на каждую мол. натрѣваго форм-о-толуида 4 мол. CH²O (въ видѣ 37%-наго формалина), перемѣниваю, приливаю эфира и кипячу съ обратнымъ холодильникомъ. Эфирный слой окрашивается въ желтый цвѣтъ. На границѣ эфирнаго и воднаго слоя плаваютъ кристаллы пластинчатой формы форм-о-толуида, не вступившіе въ реакцію. Послѣ 3—4 часового кипѣнія, я отдѣляю эфирный слой отъ воднаго и отфильтровываю жидкость отъ пластинчатыхъ кристалловъ. Затѣмъ удаляю эфиръ испареніемъ; въ колбѣ остается масло. Чтобы удалить избытокъ формалина, колбу нагрѣваю въ теченіе нѣкотораго времени. По охлажденіи, я получаю настолько густое масло, что оно съ трудомъ выливается изъ колбы. Это масло растворяю въ концентрированной HCl и уксусной в.; растворъ представляется однороднымъ; по разбавленіи водою изъ раствора выдѣляется нѣкоторый осадокъ, который, если нагрѣвать, снова растворяется въ той же жидкости. Изъ раствора осаждаю основаніе при помощи NaOH. Получается въ началѣ бѣлый аморфный осадокъ; онъ тщательно промывается горячей водою, при чемъ цвѣтъ осадка измѣняется въ желтый. Осторожно снявъ его съ фильтра въ фарфоровую чашку, высунываю его въ паровой сушилькѣ. Основаніе начинаетъ плавиться ниже 80°. Высунываніе произвожу около 100°. По охлажденіи, сплавленную массу бурога цвѣта измельчаю въ порошокъ и произвожу два опредѣленія на содержаніе N по способу Кьелдаля: N 10,9%, что соотвѣтствуетъ молекулярному вѣсу 256 и формулѣ:

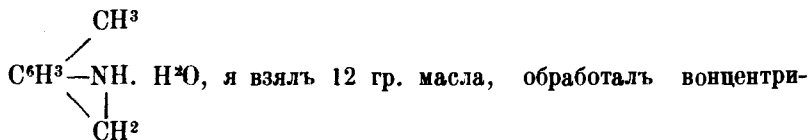
*) Ошибочно мною сначала привятаго за изомерный форм-о-толуидъ.



То же самое основаніе, высушенное въ воздушной сушилкѣ при 120°, дало N: 11,7—11,65%, что соотвѣтствуетъ молекул. формулѣ:



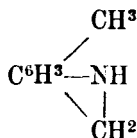
4. Опытъ, подобный третьему, былъ продѣланъ съ паратолуидиномъ, причѣмъ обращено было вниманіе на отдѣленіе кристаллической формы оксал- π -толуида ¹⁾; самое отдѣленіе производилось такъ же, какъ и въ 3 опытѣ. Въ результатѣ получилось бурое масло, которое было нагрѣто на водяной банѣ для удаленія избытка CH^2O , что опредѣлялось контрольными взвѣшиваніями. Когда по высушиваніи отъ нагрѣваемого масла осталось такое количество, которое по расчету соотвѣтствуетъ формулѣ:



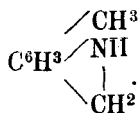
рованной HCl , получился красноватый растворъ и немного осадка; при нагрѣваніи осадокъ растворился въ томъ же растворѣ; но разбавленіи водою, снова выдѣляется осадокъ; нагрѣваю растворъ; часть осадка растворилась, а часть осталась безъ растворенія; ее отфильтровываю; фильтратъ упариваю до половины и упаренный растворъ помѣщаю въ снѣгъ для кристаллизаціи; изъ охлажденнаго раствора выкристаллизовались желтоватые игольчатые кристаллы; откидываю ихъ на фильтръ и промываю небольшимъ количествомъ воды. Высушиваю кристаллы сначала около 100°, потомъ при 140°. Кристаллы плавятся, получается бурая жидкая масса, сверху покрытая игольчатыми кристаллами. Измельчаю застывшую массу; произвожу анализъ на содержаніе азота: N оказалось 11,2%. Проба на соляную кислоту указала на содержаніе въ нѣхъ HCl : 1,7%; такое количество соляной кислоты осталось въ кристаллахъ, несмотря на продолжительное нагрѣваніе; если перечне-

¹⁾ Ошибочно сначала принята мною за изомерный форм- π -толуидъ.

лить азотъ на тотъ остатокъ, который получаемъ мы, вычитая 1,7% HCl, то N 11,38%, что соотвѣтствуетъ частичному вѣсу 123—число, весьма близкое къ 119, частичному вѣсу соединенія

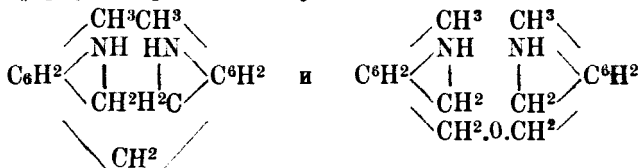


Продолжаю нагревать бурое масло (первоначальный продукт конденсаци) до потери въ общемъ вѣсѣ такого количества, чтобы остатокъ по расчету соотвѣтствовалъ формулѣ:



Получилось масло, которое при охлажденіи настолько

загустѣло, что на стѣнкахъ сосуда какъ-бы выдѣлился кристаллическій осадокъ. Обработываю это масло концентр. HCl. Образуется однородный растворъ; прибавляю воды и нагреваю; осталось немного нерастворимаго порошка, который и былъ отфильтрованъ. Фильтратъ упариваю и охлаждаю въ снѣгу; кристаллизаци не происходитъ. Для осажденія свободнаго основанія, обработываю растворъ амміакомъ; осаждается желтоватое основаніе, которое собирается въ желтоватую мягкую смолу; послѣдняя при стояніи отвердѣваетъ. Тщательно ее промываю кипящей водою, потомъ высушиваю, помѣстивъ въ фарфоровую чашку. Масса начинаетъ плавиться ниже 100°. Высушиваніе продолжаю при 130°—140°. Анализъ на содержаніе N по способу Кьеддаля далъ: 10,4—10,3%, что соотвѣтствуетъ молекулярному вѣсу 134—135 и формулѣ, средней между:



Что касается до возможности образованія этихъ соединеній, то такое вполне допустимо и согласуется съ опытами, приведенными мною выше въ VII, VIII, 1.

Относительно техническаго примѣненія продуктовъ конденсаци форм-и-толуида съ формалиномъ см. раньше VII.

Въ первой статьѣ мною было высказано предположеніе, что при дѣйствіи раствора NaNO² на растворы имидныхъ основаній въ мнѣ-

ральныхъ кислотахъ получаютъ изонитрозосоединенія; изучая ближе свойства этихъ изонитрозосоединеній въ растворахъ, остановимся прежде всего 1) на способности ихъ при стояннн переходить въ трудно растворимыя въ минеральныхъ кислотахъ нитрозосоединенія и 2) на способности вступать въ сочетаніе съ щелочными проявителями (напр. β -нафтоломъ) и образовывать пигменты, мало растворимыя въ водѣ и слабыхъ кислотахъ. Особенность трудно-растворимыхъ нитрозосоединеній та, что они въ кислыхъ растворахъ уже не вступаютъ въ сочетаніе съ щелочными фенолами (нафтолами). Все это приводитъ меня къ такому взгляду: при дѣйствіи азотистой кислоты въ началѣ обра-

зуются изонитрозосоединенія [напр. $C^6H^3 \begin{matrix} \diagup NNO \\ | \\ CH^2 \\ \diagdown CH^2(OH) \end{matrix} \right]$, которыя при

стояннн переходятъ въ настоящія нитрозосоединенія со всѣми свой-

ствами таковыхъ [напр. $C^6H^2(NO) \begin{matrix} \diagup NH \\ | \\ CH^2 \\ \diagdown CH^2(OH) \end{matrix} \right]$; изонитрозосоедине-

ніе имѣетъ свойства діазо-раствора, такъ какъ реагируетъ съ щелочными фенолами (нафтолами), но отличается отъ діазо-раствора тѣмъ, что при нагрѣваннн не разлагается съ выдѣленіемъ N и переходомъ въ соотвѣтствующій феноль, а превращается въ нитрозосоединеніе и отчасти осмолается.

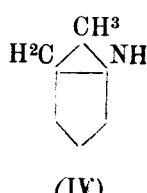
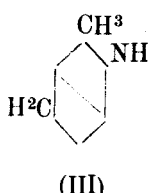
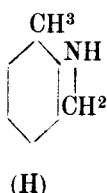
Имидныя основанія въ кристаллической и 80%-ной уксусной кислотѣ довольно хорошо растворимы и въ уксусныхъ растворахъ нитрозируются (даже безъ минеральныхъ кислотъ): изонитрозосоединенія въ уксусныхъ растворахъ имѣютъ вышеупомянутыя свойства изонитрозосоединеній.

Образующіяся при стояннн настоящія нитрозосоединенія растворимы въ 100%-ной уксусной кислотѣ; дѣйствіемъ водорода въ моментъ выдѣленія ($Sn + 2HCl$) возстаовляются въ соотвѣтственные амины—имиды; послѣдніе свѣтло-желтаго цвѣта, трудно растворимы при обыкновенной температурѣ въ минеральныхъ кислотахъ; при кипяченнн растворимость ихъ повышается.

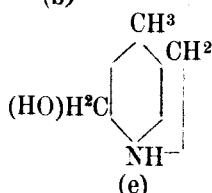
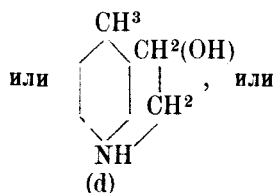
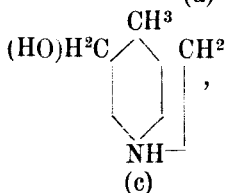
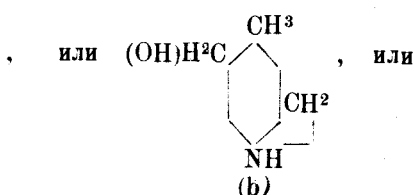
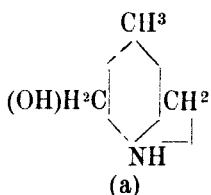
Въ заключеніе я позволю себѣ высказать нѣсколько словъ о строеннн полученныхъ имидныхъ основаній.

Сопоставляя опыты VIII: 3 и 4, IV, V, я въ правѣ сдѣлать слѣдующее заключеніе: изъ орто-замѣщенныхъ основаній образуется толь-

ко трехзамѣщенное соединеніе, но какое?—Ихъ можетъ получиться четыре. Напр.:

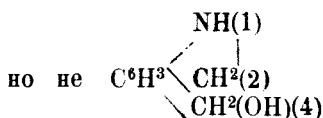
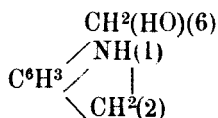


Изъ паразамѣщенныхъ основанийъ можетъ получиться четырехзамѣщенное соединеніе, но какое изъ слѣдующихъ пяти комбинацій, которыми не исчерпываются и другія комбинаціи?

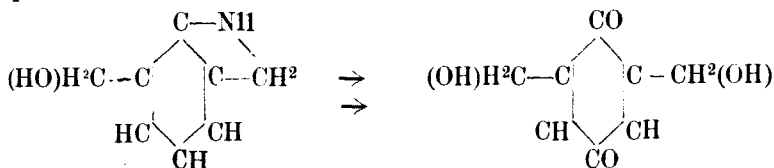


Принимая же во вниманіе упомянутый фактъ, что изъ ортооснованийъ образуется только трехзамѣщенное производное, а изъ пара—четырезамѣщенное, мы дѣлаемъ такой выводъ: группа орто мѣшаетъ въ соединеніи вступать въ бензольное ядро группѣ CH²(OH), а группа пара не препятствуетъ; отсюда изъ возможныхъ по предположенію формулъ самыми вѣроятными будутъ формулы: II и (a), потому что, допустивъ въ первомъ случаѣ любую изъ I, III и IV, мы не сумѣли бы объяснить, почему тогда въ бензольное ядро не можетъ войти группа—CH²(OH).

Если мы обратимся теперь къ строенію продукта, получаемого изъ форманилида, то по аналогіи съ разсмотрѣнными соединеніями, полученными нами изъ орто и паратолуидиновъ, мы должны допустить строеніе:



Отсюда понятно отношеніе этого соединенія къ кислотамъ окислителямъ (CrO_3 , FeCl_3): получаются продукты хиноннаго характера, при чемъ группа $-\text{NH}-$ элиминируется въ видѣ NH_3 , а углероды (1) и (4) связываются между собою при посредствѣ двухатомнаго кислорода, напр.



Продукты окисленія мною не были изучены.

Новый синтез бензиленимидовъ. *)

§ 67. Исходными матеріалами служатъ: анилинъ, продажный формалинъ съ содержаніемъ 40—35% HCOH и винная кислота (какъ уплотняющее вещество).

Въ закрытой стеклянкѣ нагрѣваю 150 гр. винной кислоты (1 мол.) въ порошокѣ съ 180 граммами формалина (что соотвѣт. 2 мол. CH_2O) до тѣхъ поръ, пока винная кислота не растворится въ водномъ формалинѣ. По охлажденіи смѣси, приливаю 2 мол. анилина = 186 гр.; наблюдается сильное разогрѣваніе жидкости, которое умѣряется постановкой сосуда въ холодную воду; если же не предпринять этого, то температура смѣси можетъ подняться до 90° (и выше), и тогда жидкость начинаетъ вскипать. По окончаніи приливанія, продуктъ реакціи имѣетъ видѣ желтой массы; для растворенія ея употребляю 70%-ную уксусную кислоту (можно и разбавленную 83%, а равно и кристаллическую) и нагрѣваю въ фарфоровой чашкѣ на азбестовой сѣткѣ: происходитъ раствореніе желтой массы; по мѣрѣ удаленія воды и упариванія, продуктъ реакціи густѣетъ, по охлажденіи застываетъ въ желе, которое въ проходящемъ свѣтѣ имѣетъ красный, а въ отраженномъ—зеленоватый цвѣтъ. Для осажденія основанія изъ раствора, беру часть этого желе, растворяю въ дистиллированной водѣ, профильтровываю, если есть въ томъ нужда (напр. при раствореніи не все растворилось, въ жидкости плаваютъ хлопья); растворъ осаждаю амміакомъ; сначала выдѣляется бѣловатый осадокъ, который при стояніи желтѣетъ; осадокъ промываю для удаленія NH_3 кипящей во-

*) Ж. Р. Х. О. (1905).

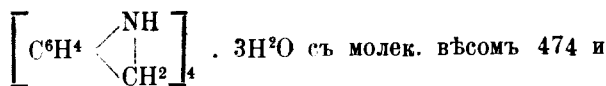
дою, затѣмъ для удаленія непрореагировавшаго анилина (на всякій случай) повторно кипячу съ водою (4—5 разъ). Основаніе можно осадить, кромѣ NH_3 , ѣдкою щелочью и даже содой, а также разбавляя большимъ количествомъ воды. Осѣвленное основаніе тщательно промывается водою для удаленія слѣдовъ NaOH , соды и др. солей; наконецъ предпринимается повторное кипяченіе съ водою для удаленія летучихъ основаній ($\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}_2$). Промытое и слѣпившееся въ желтую массу основаніе измельчаю въ порошокъ, промываю спиртомъ, эфиромъ и высушиваю при температурѣ не выше 100° , спешившійся (слежавшійся) при высушиваніи порошокъ измельчаю и продолжаю высушивать до постояннаго вѣса. Если нагревать выше 100° , спекшаяся масса въ нѣкоторыхъ мѣстахъ бурѣетъ. Анализъ высушеннаго при 100° основанія на N далъ: 11,85%, 11,77%, 11,70%. Въ среднемъ 11,77%, что соотвѣтствуетъ молекулярному вѣсу 118,9 или удвоенному тому же вѣсу 237,8.

Если бы мы имѣли основаніе состава $\left[\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_2 \text{H}_2\text{O}$ съ молекул. вѣсомъ 228, то N: 12,28%; а если бы формула основанія была $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{NH}^2 \\ | \\ \text{CH}_2(\text{OH}) \end{array}$ съ молекул. вѣсомъ 123, то N=11,38%. Итакъ продуктъ, получающійся при высушиваніи не выше 100° , содержитъ количество N, среднее между 12,28 и 11,38—11,83%.

Выходы свободнаго основанія: 30 гр. винной кислоты, 35 гр. формалина съ 35% CH_2O и 37 гр. анилина даютъ при конденсаціи 55 гр. основанія въ видѣ желтаго порошка (по высушиваніи при 100°), что соотвѣтствуетъ теоритич. выходу, если соединеніе принять

за среднее между $\left[\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_2 \text{H}_2\text{O}$ и $\left[\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. От-

сюда формула этого соединенія:



Химическія свойства основанія $\left[\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Основаніе въ видѣ желтаго порошка хорошо растворимо при ки-

паченіи какъ въ разбавленной, такъ и въ кристаллической уксусной кислотѣ, при чемъ получается оранжевая, а потомъ красная жидкость; жидкость упаривается въ желе. Въ спиртѣ и эфирѣ основаніе вполне нерастворимо. Въ хлороформѣ немного растворимо. Изъ хлороформен. раствора, при отгонкѣ CHCl_3 , выдѣляется въ видѣ коллоидной массы, которая послѣ высушиванія при 100° была проанализирована на содержаніе N; послѣдняго найдено $11,4\%$, что соотвѣтств. элементар-

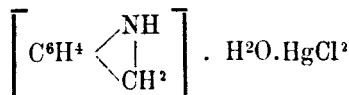
ному составу: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{cases} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Уксусные растворы при избыткѣ

уксусной кислоты возможно значительно разбавлять водою, приготовляя даже $\frac{1}{100}$ норм. растворы основанія. Дѣйствуя минеральными кислотами (HCl , H_2SO_4) на разбавленные растворы основанія въ уксусной кислотѣ, получаемъ желтые осадки, которые при нагрѣваніи вновь растворяются, а при охлажденіи выдѣляются. Интересно отношеніе раствора FeCl_3 : хлорное желѣзо при кипяченіи не окисляетъ основанія; признакъ, что мы имѣемъ дѣло съ паразамѣщеннымъ продуктомъ, а не орто (ср. § 66, копецъ статьи).

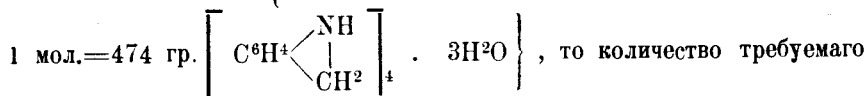
Основаніе, растворенное въ уксусной кислотѣ, даже въ отсутствіи минеральныхъ кислотъ или солей послѣднихъ, нитрозируется отъ прибавленія NaNO_2 ; нитрозо-растворы (правильнѣе назвать — *изонитрозорастворы*) довольно стойки при обыкновенной температурѣ и вступаютъ въ сочетаніе съ щелочнымъ β -нафтоломъ, съ щелочнымъ β -нафтолдисульфонатрѣмъ (β -соль: $\frac{\text{OH SO}^3\text{H}}{2}, \frac{\text{SO}^3\text{H}}{3}, \frac{\text{SO}^3\text{H}}{6}$).

Хлопчатобумажное волокно, пропитанное растворомъ изонитрозосоединенія въ уксусной кислотѣ и затѣмъ обработанное щелочнымъ β -нафтоломъ, окрашивается въ пунцовый цвѣтъ, очень похожій на β -нитробензолазонафтоловый пунцовый. Пигментъ, полученный сочетаніемъ изонитрозораствора съ β -нафтолдисульфокислымъ натрѣмъ (β -соль), въ щелочной средѣ окрашиваетъ хлопчатобумажное волокно въ гераниевый цвѣтъ. Сочетаніе изонитрозосоединенія съ нафтіоновокислымъ натрѣмъ въ щелочной средѣ даетъ пигментъ, окрашивающій хлопковъ въ розовый цвѣтъ. Пигментъ, образующійся отъ сочетанія изонитрозосоединенія съ щелочнымъ резорциномъ, окрашиваетъ хлопчатую бумагу въ красивый желтый цвѣтъ; при сочетаніи съ гваяколомъ получается пигментъ, окрашивающій ту же бумагу въ блѣдно-желтый цвѣтъ.

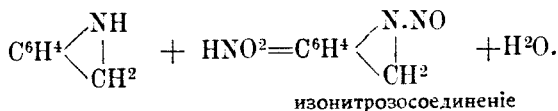
Основаніе въ растворѣ уксусной кислоты съ избыткомъ хлорной ртути даетъ желтоватый осадокъ, который при нагрѣваніи отчасти растворимъ въ водѣ, а при охлажденіи изъ раствора снова выпадаетъ въ видѣ пороника зеленоватаго цвѣта; при кипяченіи онъ снова соединяется въ осадокъ желтаго цвѣта. Осадокъ тщательно промывается для удаленія HgCl_2 , затѣмъ высунивается при 100° и изслѣдуется на содержаніе N: азота оказалось 5,6%, что соотвѣтствуетъ молекулярному вѣсу 499. Формула этого соединенія:



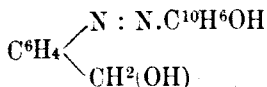
Для техническихъ цѣлей (нитрозированія и сочетанія съ щелочными фенолами или нафтолами) вѣтъ необходимости изолировать свободное основаніе изъ первоначальнаго желеобразнаго продукта реакціи и затѣмъ вновь его переводить въ растворъ кипяченіемъ съ уксусной кислотой: такъ какъ выходы образующагося основанія строго теоретическіе { изъ 4 мол $\text{C}^6\text{H}_5\text{NH}_2=362$ гр. получается



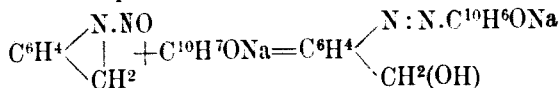
для нитрозированія нитрита натрія (NaNO_2) можно вычислить по израсходованному анилину. Обращаю вниманіе на слѣдующее условіе приготовленія изонитрозораствора: для полученія вполне прозрачнаго стойкаго изонитрозораствора необходимъ избытокъ уксусной кислоты. При долгомъ стояніи изонитрозосоединеніе превращается въ нитрозосоединеніе, которое выдѣляется въ видѣ аморфнаго оранжеваго осадка. Реакцію HNO_2 на основаніе въ растворѣ можно изобразить такъ:



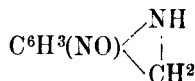
Изонитрозосоединеніе при сочетаніи съ щелочнымъ β -нафтоломъ даетъ азопигментъ, вѣроятно состава:



Реакцію можно представить такъ:



При стояніи изонитрозосоединенію переходитъ въ нитрозосоединеніе:



Это послѣднее и выдѣляется въ видѣ аморфнаго осадка оранжеваго цвѣта. Что дѣйствительно въ послѣднемъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ нитрозосоединеніемъ, на это указываетъ реакція Либерманна (только цвѣтъ щелочнаго раствора не синій, а синева-зеленый). Съ щелочнымъ β -нафтоломъ не вступаетъ въ сочетаніе.

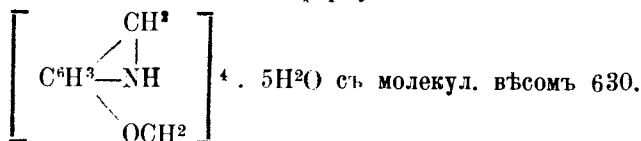
Синтезъ бензиленимиднаго основанія можно произвести, работая въ иномъ порядкѣ сравнительно съ описаннымъ ранніе, въ началѣ статьи: прежде всего, смѣшивая формалинь съ анилиномъ, приготовляю ангидроформалдегиданилинъ: $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{C}^6\text{H}^5\text{N}:\text{CH}_2$; послѣднее соединеніе ($\text{C}^6\text{H}^5\text{N}:\text{CH}_2$) нагрѣваю до кипѣнія съ воднымъ растворомъ винной кислоты (1 : 2) и кристаллической уксусной к.; ангидроформалдегиданилинъ мало-по-малу превращается въ присутствіи винной кислоты въ $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ | \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$; послѣднее соединеніе, по мѣрѣ

образованія, растворяется въ уксусной кислотѣ.

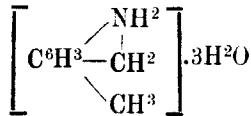
Кромѣ анилина, я попробовалъ примѣнить описываемую мною реакцію къ ортоанизидину, ортотолуидину и паратолуидину.

Первоначальные продукты реакціи, упаренные съ уксусною кислотою, представляютъ собою желе желтаго цвѣта. Выдѣленные свободныя основанія (изъ *o*-аязидина и *o*-толуидина)—аморфныя осадки, которые плавятся ниже 100°. Основаніе, полученное изъ *m*-толуидина и осажденное изъ раствора, имѣетъ видъ мягкой смолы, которая на воздухѣ немного твердѣетъ.

Высушенное при 100° основаніе, приготовленное изъ *o*-анизидина, дало на содержаніе N: 8,87%, что соотвѣтствуетъ молекулярному вѣсу: $n \times 157,8$, или частичной формулѣ:



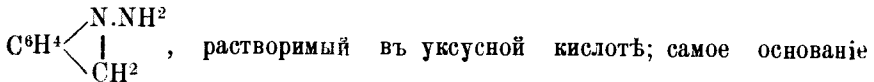
Высушенное при 100° основаніе, полученное изъ *o*-толуидина, дало на содержаніе N 9,64%, что соотвѣтствуетъ молекул. вѣсу $n \times 146$ или частичной формулѣ:



Эти основанія имѣютъ всё свойства описаннаго выше бензилен-имида.

Непосредственное примѣненіе въ красочныхъ и красильныхъ фабрикахъ должны найти основанія, приготовленныя изъ анилина и *о*-аниидина.

Что касается до характеристики этихъ соединеній, то въ растворахъ они характеризуются слѣдующими свойствами: 1) въ уксусныхъ растворахъ даютъ изонитрозосоединенія; 2) изонитрозосоединенія, подобно діазосоединеніямъ, вступаютъ въ сочетаніе съ щелочными фенолами и нафтолами; 3) при нагрѣваніи и стояніи растворы изонитрозосоединеній превращаются въ нитрозосоединенія, а не фенолы: между тѣмъ какъ діазосоединенія при нагрѣваніи всегда переходятъ въ фенолы съ выдѣленіемъ N²; 4) изонитрозосоединенія отличаются отъ діазосоединеній тѣмъ, что: а) при дѣйствіи на ихъ кислые растворы воднымъ KJ, выдѣляется не N, а NO, и продуктъ отчасти іодуруется; іодозамѣщенный продуктъ трудно растворимъ въ уксусной кислотѣ; при высушиваніи превращается въ темную массу. Растворы его въ кристаллич. уксусной к., при дѣйствіи Na NO², снова даютъ изонитрозоединенія, вступающіе въ сочетаніе съ щелочн. β—нафтоломъ въ пигментъ оранжеваго цвѣта; б) при дѣйствіи на ихъ кислые растворы свѣже осажденной мѣдью выдѣляется также NO, а не N; 5) уксусные растворы ихъ при дѣйствіи цинковой пыли даютъ гидразинъ, состава:



осаждается щелочью въ видѣ бѣлаго осадка, приобретающаго при высушиваніи палевый цвѣтъ; это гидразиновое основаніе восстанавливаетъ серебро изъ амміачнаго раствора послѣдняго, но медленно и при кипяченіи.

За имидный характеръ свободныхъ основаній говорятъ и другія обстоятельства: аморфность ихъ, нерастворимость въ обычныхъ растворителяхъ (незначительная растворимость въ хлороформѣ), малая растворимость въ водѣ хлористыхъ и сѣрнокислыхъ солей ихъ; растворимость въ уксусной кислотѣ, при чемъ упаренные растворы имѣютъ видъ желе: уксусная кислота является здѣсь не только растворителемъ

но играет роль гидратной (или кристаллизационной) уксусной кислоты, подобно гидратной водѣ свободныхъ оснований, см. ихъ формулы; растворимость хлористыхъ солей въ спиртѣ.

§ 68 Опытъ конценсаціи ацетоуксуснаго эфира и формалдегида въ присутствіи ѣдкаго натра *)).

Исходными матеріалами служатъ: ацетоуксусный эфиръ, формалинь съ содержаніемъ 38,9% CH_2O и растворъ ѣдкаго натра (1 ч. NaOH въ 2 ч. воды).

Къ раствору 12 гр. NaOH въ 24 гр. воды прибавляю при охлажденіи 38 гр. ацетоуксуснаго эфира $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$. Образуется творожистая бѣлая масса, затвердѣвающая при охлажденіи. Истираю ее въ ступкѣ въ кашку и прибавляю къ ней мало-по-малу 23 гр. формалина (съ 38,9% CH_2O) при одновременномъ растираніи; наблюдается разогрѣваніе. Получается совершенно однородная желтоватая густая жидкость. Переливаю ее изъ ступки въ стаканъ и споласкиваю стаканъ 24 граммами воды; помѣщаю стаканъ для нагрѣванія въ водяную баню; при нагрѣваніи однородность жидкости нарушается, и на днѣ стакана собирается желтоватый кристаллическій осадокъ; растворъ кипятить (отъ выдѣленія $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$). По окончаніи нагрѣванія, продолжающагося около 2 часовъ, изъ жидкости выкристаллизовывается густая кашка кристалловъ. Для отфильтровыванія, продуктъ реакціи разбавляю метиловымъ спиртомъ (95° по Тр.), а кристаллическій осадокъ откидываю на фильтръ; промываю кристаллы спиртомъ. По излѣдованіи, эти кристаллы оказались содою. Спиртовый же фильтратъ нагрѣваю на водяной банѣ для отгонки спирта. Въ колбѣ остается густая желтаго цвѣта жидкость съ плавающимъ поверхъ ея густымъ масломъ.

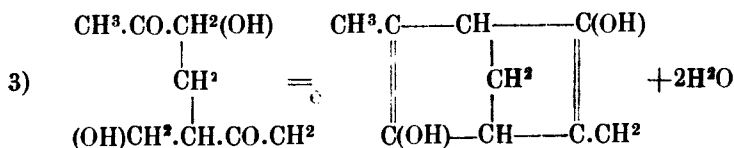
Для извлеченія масла, жидкость была обработана этиловымъ эфиромъ въ нѣсколько приемовъ. Отдѣленіе эфирнаго слоя отъ нижняго воднаго производилось въ дѣлительной воронкѣ. По отгонкѣ эфира, въ колбѣ остается густое желтоватое масло съ пріятнымъ запахомъ. Составъ масла мною не былъ опредѣленъ, такъ какъ при попыткахъ раздѣлить его дробной перегонкой и собрать фракціи при какой нибудь температурѣ я наблюдалъ разложеніе масла, если перегонять его при обыкновенномъ давленіи; перегонять же масло подъ уменьшеннымъ давленіемъ я не могъ, такъ какъ пмѣвшійся въ лабораторіи водяной насосъ работалъ неудовлетворительно.

*) Ж. Р. Х. О. (1906), 1200.

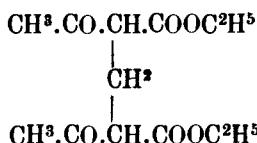
Водный растворъ, послѣ извлеченія масла эфиромъ, я нагрѣваю на водяной банѣ: одну половину съ растворомъ ѣдкаго натра (4 гр. NaOH въ 8 гр. воды), а другую безъ щелочи. При нагрѣваніи, но мѣрѣ упариванія, въ обоихъ случаяхъ изъ раствора выдѣляется желтое кристаллическое тѣло, которое послѣ охлажденія жидкости и разбавленія ея метиловымъ спиртомъ было отфильтровано и промыто спиртомъ. Вещество это оказалось состоящимъ изъ угленатріевой соли и небольшого количества уксуснатріевой соли.

Фильтратъ со смывками спирта былъ нагрѣтъ для удаленія спирта и затѣмъ обработанъ разбавленною соляною кислотою до вислой реакціи. Изъ раствора выдѣлилось аморфное тѣло оранжеваго цвѣта. Не отфильтровывая его, нагрѣваю смѣсь на водяной банѣ: на днѣ стакана собралось маслообразное тѣло, которое при охлажденіи затвердѣло и превратилось въ оранжевую смолу. Ее отфильтровываю, измельчаю въ порошокъ, обрабатываю эфиромъ для удаленія постороннихъ примѣсей. Въ эфиръ переходитъ очень незначительная часть твердаго тѣла. Смолистое вещество обрабатываю ѣдкимъ натромъ въ растворѣ; въ щелочи оно растворимо. Отсюда дѣлаю заключеніе: вещество имѣеть кислотный или фенольный характеръ. Осаждаю изъ щелочного раствора разбавленною HCl, осадокъ отфильтровываю и промываю до удаленія HCl. Въ водѣ вещество немного растворимо; водные растворы имѣють желтоватую окраску и на лакмусовую бумажку реагируютъ слабо-кисло. Промытый осадокъ кипячу съ водою, при чемъ около 100° смола уже не плавится. Высушиваю при 110°—118°. При этой температурѣ смола не плавится, а вспучивается. Въ ѣдкомъ натрѣ, амміакѣ высушенная масса хорошо растворима, а также въ спиртѣ; въ этиловомъ эфирѣ очень незначительно; въ бензолѣ нерастворима. Въ уксусномъ эфирѣ растворяется значительно; при нагрѣваніи отчасти растворима въ CHCl₃ и нитробензолѣ; хорошо растворима въ паратолуидинѣ и фенолѣ (карболовой к.).

Для цѣлей анализа я нагрѣвалъ нѣкоторое количество вещества съ уксуснымъ эфиромъ, при чемъ получался насыщенный растворъ эфира; его еливалъ въ кристаллизаторъ и оставлялъ для испаренія растворителя при комнатной температурѣ. Вещество выдѣлилось въ видѣ сплошного слоя, очень похожаго на шеллакъ. Высушенное вещество при 110° въ видѣ порошка имѣеть составъ: C—70,5; H 8,0%; O 21,5%, что соответствуетъ элементарной формулѣ C⁹H¹²O² (C—71,05%; H—7,89%; O—21,06%).

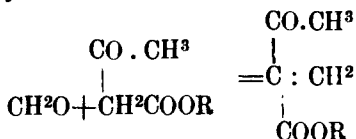


По вышеприведенной схемѣ конденсируется не весь ацетоуксусный эфиръ, а только часть его; другая же часть конденсируется иначе, очень можетъ быть по схемѣ Кнёвенагеля въ метиленацетоуксусный эфиръ:



Какъ извѣстно, послѣднее соединеніе было приготовлено Кнёвенагелемъ изъ 1 мол. CH^2O (въ 40%-омъ водномъ растворѣ) и 2 мол. ацетоуксуснаго эфира въ присутствіи небольшого количества диэтиламина.

Возможна и другая схема конденсаціи (D. R. P. 80216; 74884);



Такъ: дѣйствуя молекулой CH^2O на молекулу ацетоуксуснаго эфира въ присутствіи уксуснонатрѣевой соли, получаютъ метиленацетоуксусный эфиръ.

Упомянутый мною фактъ нахождения уксуснонатрѣевой соли въ кристаллическомъ осадкѣ вмѣстѣ съ угленатрѣевой солью указываетъ, что при конденсаціи происходитъ подѣйствіемъ щелочи и кислотное расщепленіе.

Я обращаю вниманіе: 1) на двупятичленное кольцо полученнаго мною соединенія и 2) на нѣкоторое сходство полученнаго соединенія въ свойствахъ съ шеллакомъ. Я далекъ отъ мысли отождествлять ихъ, но изученіе свойствъ новаго вещества можетъ быть помочь намъ разобратся въ строеніи такихъ смоль, представителемъ которыхъ является шеллакъ.

§ 69. О конденсаціи нѣкоторыхъ овеинкислотъ и формалдегида подѣйствіемъ пикриновой кислоты *).

1. Исходными матеріалами служатъ: пикриновая к., формалинъ (38,9%), лимонная кислота. Растворитель: метиловый спиртъ въ 95%

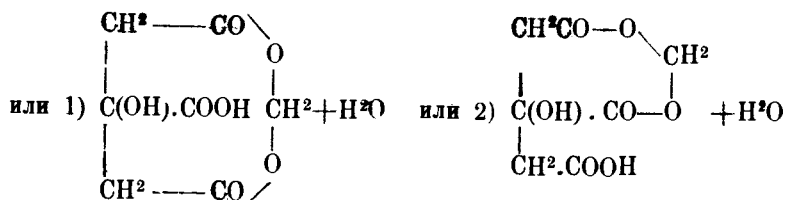
*) Ж. Р. Х. О. (1906) 1211.

по Тр.; 15 гр. пикриновой к. (=1 молек.), 5,1 гр. формалина съ 38,9⁰/₀ СН²О (=1 мол.), 13,7 гр. лимонной к. (=1 мол.).

Растворяю въ спиртѣ, нагрѣваю на водяной банѣ до кипѣнія спирта. Затѣмъ отгоняю спиртъ. Изъ спирта кристаллизуются желтоватые кристаллы въ видѣ удлиненныхъ пластинокъ. Въ эфирѣ эти кристаллы неполнѣ растворимы; остается бѣлый порошокъ, трудно растворимый въ немъ. При кипяченіи съ водою, этотъ порошокъ растворимъ въ ней, но при охлажденіи изъ раствора выдѣляются кристаллы въ видѣ бѣлой корочки, а иногда въ видѣ поронка. Тщательно промытые кристаллы для удаленія всякой желтизны и высушенные сначала на воздухъ, а потомъ въ эксикаторѣ, имѣли точку плавленія 98⁰—118⁰. Отсюда я заключаю; мы имѣемъ дѣло съ неоднородными кристаллами. Помѣщаю кристаллы на часовомъ стеклѣ въ сушильный шкапъ и высушиваю ихъ въ продолженіе нѣкотораго времени при 110⁰; кристаллы расплавились; получилась густая сиропообразная жидкость; помѣщенная въ эксикаторъ она продолжительное время не кристаллизовалась; наконецъ съ вращенія и съ поверхности стала покрываться корочкой кристалловъ, что я объяснилъ слѣдами поглощенной влажности. Высушенная снова при 100⁰ въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ, масса представляла густую жидкость, въ высшей степени гигроскопическую, съ поверхности быстро покрывающуюся кристаллической пленкою, вислаго характера.

Анализъ ея далъ: С 37,49⁰/₀ и Н 4,59⁰/₀, что соотвѣтствуетъ формулѣ С⁷Н¹⁰О⁸, для которой требуется С 37,8⁰/₀ и Н 4,5⁰/₀.

Для опредѣленія основности, взята была навѣска въ 0,3083 гр., растворена при нагрѣваніи въ водѣ и, по охлажденіи, протитрована $\frac{1}{10}$ норм. NaOH. Такъ какъ при охлажденіи выдѣлились на днѣ стакана кристаллы кислоты, то титрованіе производилось $\frac{1}{10}$ норм. щелочью очень медленно, пока всѣ кристаллы не перешли въ растворъ. Индикаторъ—фенолфталеинъ. Всего $\frac{1}{10}$ норм. NaOH израсходовано 14 куб. с., что соотвѣтствуетъ 0,0014 гр. водорода кислоты въ навѣскѣ 0,3083; отсюда переходимъ къ молекулярному вѣсу: $\frac{0,3083}{0,0014} = 220$; по теоріи же формулѣ С⁷Н¹⁰О⁸ соотвѣтствуетъ молекул. вѣсъ 222. Такимъ образомъ кислота одноосновна. Въ виду одноосновности кислоты и ея способа образованія ей слѣдуетъ приписать строеніе.

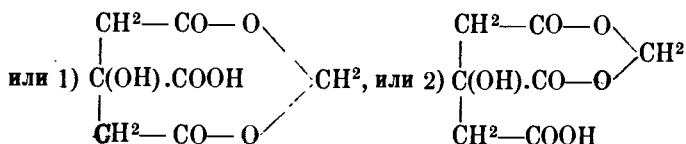


При продолжительном кипячении съ аммиачнымъ растворомъ серебра, кислота обнаруживаетъ слабо восстановительныя свойства. Растворъ кислоты, разбавленный бѣдымъ натромъ, съ растворомъ двойной соли 2KJ. HgJ^2 , при нагреваніи, выдѣляетъ молекулярную ртуть. Два послѣдніе опыта указываютъ, что метиленовая группа $\text{---CH}^2\text{---}$ подѣйствіемъ NH^3 и NaOH отщепляется въ видѣ первоначальной группы CH^2O ; послѣдняя и восстанавливаетъ аммиачный растворъ серебра, и щелочный растворъ ртути.

Какъ было уже упомянуто, изъ водныхъ растворовъ кислота кристаллизуется въ видѣ кристалловъ—безцвѣтныхъ пластинокъ, иногда на днѣ стакана осаждающихся въ видѣ корочки, трудно растворимыхъ въ холодной водѣ, но легко въ горячей. Кристаллы эти сначала были высушены на воздухѣ, а потомъ въ паровой сушилкѣ при 80° .

Для опредѣленія молекулярнаго вѣса были протитрованы $\frac{1}{10}$ норм. щелочнымъ растворомъ, съ употребленіемъ фенолфталеина въ качествѣ индикатора.

Навѣска въ 0,306 гр. кристалловъ потребовала при титрованіи $\frac{1}{10}$ норм. NaOH —12,45 куб. с., что соответствуетъ 0,001245 гр. водорода въ кислотѣ или молекул. вѣсу $0,306 : 0,001245 = 240$. Итакъ въ кристаллической формѣ кислоты, какъ она получается изъ водныхъ растворовъ, мы имѣемъ кислоту состава: $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^8 + \text{H}^2\text{O}$; строеніе же ихъ:



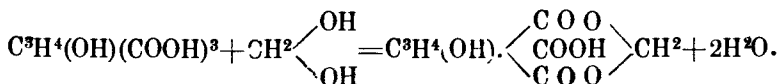
Характерныхъ солей мнѣ не удалось получить. Растворъ кислоты, при нагреваніи съ NH^3 и хлористымъ кальціемъ, даетъ бѣлый порошкообразный осадокъ. Но анализъ сухой соли на содержаніе CaO далъ результаты, соответствующіе скорѣе щавелевокальціевой соли, чѣмъ кальціевой соли изслѣдуемой кислоты. Поэтому я полагаю, что

при кипячені съ амміакомъ происходитъ разрушеніе кислоты, и въ калыцевой соли мы имѣемъ продуктъ распада.

Теперь обратимся къ точкѣ плавленія кристалловъ кислоты, полученныхъ изъ воднаго раствора.

Начало плавленія кристалловъ 98° и конецъ плавленія 118° . Кислота имѣетъ составъ $C^7H^8O^7 + 2H^2O$. Но мѣрѣ нагрѣванія при плавленіи она теряетъ воду и переходитъ въ гидратъ состава $C^7H^8O^7 + H^2O$, потомъ $C^7H^8O^7$. Кислота формулы $C^7H^8O^7$ жидкость, сиропообразна и получается при высушиваніи около 118° . Кислота состава $C^7H^8O^7 + H^2O$ образуетъ сиропобразную жидкость, покрытую пленкой кристалловъ.

Уплотненіе лимонной кислоты съ формалиномъ въ приуствіи пикриновой к. можно представить такъ:



II. Исходными матеріалами служатъ: пикриновая кислота, формалинь (съ $39\% CH_2O$) и винная кислота; 30 гр. пикриновой кислоты, растворенной въ 200 куб. с. метиловаго спирта въ 95° Тр.; 20,15 гр. формалина ($39\% CH_2O$); 9,83 гр. винной к. Смѣсь нагрѣваю до кипѣнія и отгоняю спиртъ. Продуктъ реакціи изъ спирта выкристаллизовывается въ слабозеленоватыхъ пластинкахъ. Послѣ отгонки спирта оставшуюся массу кристалловъ растворяю въ этиловомъ эфирѣ; все растворяется; отсюда дѣлаю заключеніе, что съ винной кислотой произошло измѣненіе, такъ какъ она нерастворима въ эфирѣ. Изъ эфира кристаллизуются пластинки грязнозеленоватаго цвѣта. Перекристаллизовываю ихъ изъ эфира. Температура плавленія перекристаллизованныхъ изъ эфира и высушенныхъ въ эксикаторѣ кристалловъ 115° — 117° . При плавленіи наблюдается летучесть соединенія, при чемъ возгоняются кристаллы на стѣнкахъ пробирки въ видѣ иголь, располагающихся вѣерообразно или снопиками. Расплавленные же кристаллы застываютъ въ видѣ волоконъ.

Кромѣ эфира и спирта, кристаллы растворимы въ водѣ, хлороформѣ, бензолѣ, нитробензолѣ.

Въ водномъ растворѣ ніанистый калий указываетъ на присутствіе пикриновой к.; при смѣшиваніи воднаго раствора соединенія съ KJ , съ NH^4Cl выпадаютъ кристаллы въ видѣ иголь нитратовъ калия и аммонія. Итакъ въ водныхъ растворахъ, а также въ спиртовыхъ (какъ

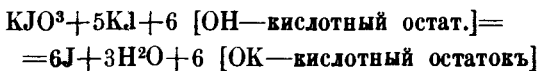
было обнаружено при дальнѣйшемъ изслѣдованіи), происходить распадѣніе полученнаго двойнаго соединенія, при чемъ пикриновая кислота реагируетъ, какъ таковая. Опредѣленіе молекулярнаго вѣса криоскопическимъ методомъ. Растворитель—нитробензолъ.

$$1) M = \frac{70.100.0 \ 0838}{0,17.16,7643} = 255.$$

$$2) M = \frac{70.100.0,2156}{0,42.16,7643} = 214.$$

Криоскопическое изслѣдованіе указываетъ на распадѣніе въ растворителѣ сложной частицы двойнаго соединенія на составныя частицы, какъ и слѣдуетъ ожидать.

Опредѣленіе кислотности выкристаллизованныхъ изъ эфира пластинокъ. Для опредѣленія кислотности методомъ титрованія щелочью нельзя было воспользоваться вслѣдствіе желтаго цвѣта раствора. На основаніи этого для опредѣленія основности соединенія я прибѣгъ въ другому способу: органическія кислоты и фенолы сильной кислотности выдѣляютъ изъ растворовъ смѣси KIO^3 и KJ свободный іодъ во слѣдующей схемѣ:



Взяты были три навѣски вещества:

1) 0,2432 гр., 2) 0,232 и 3) 0,2093 гр.

Къ водному мхъ раствору въ линтнеровской стьянкѣ было прибавлено нѣкоторое количество KJO^3 и избытокъ KJ ; закупоривъ стьянку, я нагрѣвалъ ее на водяной банѣ до 70^0 ; такъ я поступалъ съ двумя изслѣдуемыми образчиками; третій же образчикъ былъ оставленъ мною при комнатной температурѣ на сутки. Выдѣлившійся іодъ былъ протитрованъ $\frac{1}{10}$ норм. $Na^2S^2O^3 \cdot 5H^2O$; найденныя количества іода были перечислены на водородъ, при чемъ каждый атомъ выдѣлившагося іода соотвѣтствуетъ 1 ат. водорода въ кислотномъ гидроксилѣ; слѣдов. каждый куб. сант. $\frac{1}{10}$ норм. $Na^2S^2O^3 \cdot 5H^2O$ соотвѣт. 0,0127 гр. $J = 0,001$ гр. Н

Получены были слѣдующія числа:

$$11,8 \text{ куб. с. } \frac{1}{10} \text{ норм. } Na^2S^2O^3 \cdot 5H^2O$$

$$\begin{array}{l} 11,4 \text{ " " " " " " } \\ 10,1 \text{ " " " " " " } \end{array}$$

Эти данныя соотвѣтствуютъ молекулярнымъ вѣсамъ: 206; 203; 207. Последнее обстоятельство показываетъ, что сложная молекула изслѣдуемаго соединенія распалась на составныя молекулы, и кислотность соотвѣтствуетъ только одной пикриновой кислотѣ.

Анализъ кристалловъ, выкристаллизованныхъ изъ эфира, на азотъ сожженіемъ по способу Дюма далъ слѣдующее: навѣска кристаловъ 0,1307 гр.; при сожженіи выдѣлилось 14 куб. с. N при 0° и 760 мм. баром. давленія, что соотвѣтствуетъ приближ. 13,4% N или формулѣ: $2C^6H^2(NO^2)^3OH + C^6H^6O^6$ съ молекул. вѣсомъ 632.

Итакъ мы имѣемъ въ соединеніи пикратъ: подѣ дѣйствіемъ пикриновой кислоты 1 молекула винной к. уплотняется съ 2 мол. формальдегида въ диметилентартратъ (лактидъ), который съ 2 молек. пикриновой кислоты образуетъ пикратъ.

Такъ какъ диметилентартратъ растворимъ въ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ и бензолѣ, то мнѣ не удалось изолировать его отъ пикриновой кислоты, которая также растворима въ этихъ растворителяхъ. Интересно, что форма кристаловъ и цвѣтъ ихъ зависятъ отъ состава пикрата: при употребленіи пикриновой к., винной к. + формальдегида въ такихъ количествахъ; чтобы на 1 мол. $C^6H^2(NO^2)^3(OH)$ приходилось 2 мол. $C^6H^6O^6$ и 1 мол. $C^4H^6O^6$, получаютъ кристалы иной формы и иного цвѣта. При кристаллизаціи ихъ изъ спирта можно получить кристаллы пикрата, болѣе богатые пикриновой к., чѣмъ первоначальныя, между тѣмъ какъ маточный раствор обогащается лактидомъ.

Если составъ полученнаго мною пикрата отвѣчаетъ двойному молекуляр. вѣсу пикриновой кислоты + лактидъ диметилвинной кислоты, то отсюда понятны данныя криоскопическаго изслѣдованія, а также нахожденія основности и молекулярнаго вѣса по ней: въ обоихъ случаяхъ получены мною числа, приблизит. въ три раза меньшія, чѣмъ дѣйствительный вѣсъ молекулы пикрата. Какъ и слѣдуетъ ожидать, двойное соединеніе $[2C^6H^2(NO^2)^3(OH) + C^6H^6O^6]$, содержащее около 72,5% пикриновой кислоты, обладаетъ взрывчатыми свойствами.

§ 70. Способъ полученія смолы изъ скипидаровъ въ приготовленіе изъ нея лаковъ, политуръ и т. д. *).

Работа эта представляетъ чисто техническій интересъ. Въ прошломъ году мною былъ взятъ въ Германіи патентъ (№191011) на способъ полученія смолы изъ скипидара и приготовленія изъ нея лаковъ.

*) Ж. Р. Х. О, 40 (1908). 4 вып. реф.

Такъ какъ въ Россіи а не намѣренъ брать привилегію, то въ ниже-слѣдующемъ я опубликовываю содержаніе этого патента для широкаго ознакомленія съ нимъ лицъ, интересующихся лаковымъ дѣломъ.

„Къ 100 вѣс. частямъ скипидара, лучше и дешевле всего русскаго или польскаго, медленно (по каплямъ) приливаемъ съ помѣшиваніемъ 200 вѣс. ч. купороснаго масла (66°Б.); во время приливанія рекомендуемъ держать температуру около 40° Ц.

Когда будетъ введена вся сѣрная кислота, медленно (по каплямъ) приливаемъ 55—56 вѣс. частей (40—39⁰/₁₀) формалина, при чемъ температура не должна подниматься выше 40°. Оставляемъ полученную кислую смѣсь стоять впродолженіе 12 часовъ при комнатной температурѣ, потомъ усредняемъ ее при помѣшиваніи амміакомъ (24⁰/₁₀-нымъ растворомъ), пока черная окраска массы не станетъ измѣняться въ зеленоватую. Это измѣненіе цвѣта оканчивается вмѣстѣ съ усредненіемъ.

По окончаніи послѣдняго, смѣсь охлаждается при обыкновенной температурѣ, потомъ водный растворъ сѣрноаммоніевой соли, находящійся подъ массой смолы, отсасывается, масса смѣшивается снова съ растворомъ амміака и нагрѣвается до кипѣнія, при чемъ цвѣтъ массы мало-по-малу переходитъ въ желтый или красноватожелтый. Желтое вещество отдѣляется отъ воднаго раствора, повторно промывается водою при кипяченіи, отжимается отъ воды и высушивается при 70—80° въ высокихъ есосудахъ. Полученный такъ продуктъ представляетъ смолистую массу желтокоричневаго цвѣта, растворимую отчасти въ спиртѣ, бензолѣ, толуолѣ, эфирѣ, уксусномъ, эфирѣ съ желтымъ цвѣтомъ. Для превращенія неполнѣ растворимаго продукта въ растворимый вполнѣ, въ растворителяхъ смола нагрѣвается въ высокомъ перегонномъ аппаратѣ на голомъ огнѣ, при чемъ около 80° начинаетъ отгоняться вода съ нѣкоторымъ количествомъ масла (непрореагировавшая часть скипидара). Содержимое перегоннаго аппарата сильно пѣнится. Самая сильная пѣна наблюдается около 110—150°. Потомъ содержимое перегоннаго аппарата нагрѣвають до 290°. Расплавленную массу выливаютъ изъ сосуда, и она затвердѣваетъ при охлажденіи въ черновато-коричневую твердую смолу, крайне легко растворимую въ бензолѣ, толуолѣ, уксусномъ эфирѣ, въ алкоголь, бензинѣ только отчасти. Растворы смолы въ лсткомъ каменноугольномъ (маслѣ) дегтѣ и уксусномъ эфирѣ даютъ быстро сохнущіе лаки. Скипидаръ не рекомендуемъ употреблять въ качествѣ растворителя для полученія лаковъ, потому что онъ мѣшаетъ

быстрому высыханію лакового слоя и дѣлаеть его клейкимъ. Примѣшиваніе магnezіальнаго или цинковаго канифольнаго мыла съ осажденными на немъ органическими пигментами сообщаетъ лакавъ при нагрѣваніи окраску. Всѣ полученные лаки отличаются особенною эластичностью. Выходы смолы въ среднемъ составляютъ 80—83 проц. отъ первоначально взятаго въ дѣло скипидара.“ Щелочи при нагрѣваніи не дѣйствуютъ на смолу. Химическій составъ ея мною не былъ опредѣленъ; однако съ увѣренностью можно сказать, что это углеводородъ или ихъ смѣсь. Въ основу синтеза положенъ нѣсколько измѣненный способъ конденсаціи нафтиленовыхъ углеводородовъ съ формалдегидомъ, предложенный А. М. Настюковымъ (его диссертация: „О конденсаціи циклическихъ углеводородовъ“). Изучая реакцію въ различныхъ стадіи обработки продукта, я прихожу къ слѣдующему предположенію: пинены, образующіе главную составную часть скипидаровъ при дѣйстви сѣрной кислоты съ одной стороны даютъ съ нею продукты присоединенія (по двойной связи) и дальнѣйшаго уплотненія (подобно изобутилену, изоамилену), а съ другой—претерпѣвають изомеризацію въ другіе терпены, напр. терпиноленъ. Какъ продукты уплотненія, такъ и другіе терпены при дѣйстви на нихъ CN^2O , присоединяють эту группу съ образованіемъ сѣрнокислыхъ метилолъ терпеновыхъ эфировъ. Послѣдніе же, при обработкѣ амміакомъ или щелочью, переходять въ трех-четырёхатомные метилолъ—терпеновые спирты которые во время нагрѣванія теряють двѣ частицы воды и превращаются въ сложныя метиленовыя производныя терпеновъ или политерпеновъ.

При потерѣ воды, наблюдается бурѣніе массы, что обусловливается окисленіемъ ея по мѣсту двойной связи, т. е. присоединеніемъ кислорода, подобно тому какъ это наблюдается въ паракаучукѣ.

Для полученія смолы, сплавляющейся и растворимой въ органическихъ растворителяхъ,—очень важно, чтобы взятый для синтеза скипидаръ не былъ фальсифицированъ керосиномъ (какъ это часто у насъ, въ Россіи, практикуется), такъ какъ въ этомъ случаѣ получается неплавкая масса, которая при нагрѣваніи чернѣетъ и разлагается, въ растворителяхъ же растворяется далеко неполнѣ. Поэтому существенно важно опредѣлять въ скипидарѣ примѣсь углеводородовъ, не связываемыхъ концентрированной сѣрною кислотой. Опредѣленіе я произвожу такъ: наливаю въ градуированный цилиндръ 10 куб. с. H_2SO_4 въ 60°B и 5 куб. с. дымящейся сѣрной кислоты, перемѣшиваю, потомъ вриливую 10 куб. с. изслѣдуемаго скипидара; взбалтываю нѣсколько разъ и-

даю отстояться; невязываемые сѣрною кислотою углеводороды выливаютъ наверхъ черной массы въ видѣ отдѣльнаго слоя. Количество ихъ въ скипидарѣ допустимо отъ 12 до 15%. Найденное выше этого содержанія количество принимается мною за фальсификацію керосиномъ.

Полученная синтетически смола въ нѣкоторыхъ случаяхъ можетъ вполне замѣнить дешевые сорта копала. Прибавленіе къ скипидару до 30—50% канифоли не измѣняетъ качества смолы, приготовляемой по вышеуказанному способу, и добываемыхъ изъ нея лаковъ, такъ какъ канифоль при слѣдующихъ обработкахъ сѣрною к. и формалиномъ даетъ также продукты конденсаціи желтаго цвѣта.

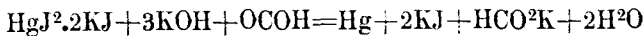
Высказываю слѣдующее предположеніе: цвѣтъ полученной мною смолы долженъ быть гораздо свѣтлѣе, если нагрѣваніе массы производить подъ уменьшеннымъ давленіемъ напр. въ вакуумѣ.

Конденсація терпеновыхъ углеводородовъ и кислотъ съ CH_2O (по способу А. М. Настюкова) совершенно нетронутая область для изслѣдованія, и дальнѣйшее изученіе ея можетъ дать немало сюрпризовъ техники.

Анализъ формалдегида.

§ 71. I. Иодометрическій методъ *).

Въ первой части книги я описалъ иодометрической методъ Ромейна. Предполагаемый мною способъ опредѣленія основывается на слѣдующей реакціи. Если разбавленный растворъ формалина смѣшать съ щелочнымъ растворомъ двойной соли іодной ртути и іодистаго калия ($\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$), то іодная ртуть возстановляется до металлической ртути, которая и осаждается въ видѣ сѣраго аморфнаго порошка. Реакцію можно представить такъ:



Выдѣлившаяся металлическая ртуть отфильтровывается при помощи азбестовскаго фильтра, промывается водою, и азбестовый фильтр съ отфильтрованной ртутью выталкивается въ растворъ ѣдкаго натра, спускается изъ бюретки избытокъ $\frac{1}{10}$ норм. J, растворъ подкисляется соляною кислотою и обратно титруется $\frac{1}{10}$ норм. сѣрноватистонатріевой солью. По разности между первоначальнымъ количествомъ іода и количествомъ, связаннымъ сѣрноватистонатріевой солью, можно судить,

*) Ж. Р. Х. О. 1904, 7 вын.

сколько куб. сант. $\frac{1}{10}$ норм. іода пошло на связываніе ртути, а слѣдовательно и муравьиного алдегида, такъ какъ 1 куб. с. $\frac{1}{10}$ норм. $J \xrightarrow{>} 0,01$ гр. $Hg \xrightarrow{>} 0,0015$ гр. CH^2O

Ходъ анализа: прежде всего опредѣляемъ удѣльный вѣсъ формалинового раствора; напр., при 15° онъ оказался равнымъ 1,077. Беремъ такого раствора 5 куб. сант., слѣдовательно на граммы=5,385 гр. Разбавимъ его дистиллир. водою до 500 куб. с. и для каждаго опредѣленія беремъ 5 куб. с. (т. е. $\frac{1}{100}$ раствора) приливаемъ къ нимъ 10 куб. с. раствора $HgJ^2 \cdot 2KJ$ (см. дальше) и 10 куб. с. KOH (1:2). При смѣшиваніи ртуть выдѣляется въ свободномъ видѣ (сѣрый порошокъ). Ртуть отфильтровываемъ чрезъ азбестовый фильтръ; фильтръ вмѣстѣ съ осадкомъ помещаемъ въ стаканчикъ, обливаемъ 10 куб. сант. $NaOH$ (растворъ III, см. дальше) и спускаемъ изъ бюретки 30 куб. с. $\frac{1}{10}$ норм. J , усредняемъ щелочь кислотою лучше всего уксусною, и выдѣлившійся свободный J титруемъ $\frac{1}{10}$ норм. $Na^2S^2O^3 \cdot 5H^2O$, при чемъ послѣдняго раствора потребовалось спустить 21,9 куб. с. На обратное титрованіе $\frac{1}{10}$ норм. J пошло 5,5 куб. с. Отсюда на соединеніе съ Hg потребовалось J : $35,5 - 21,9 = 13,6$ куб. Это на $\frac{1}{100}$ взятаго количества формалина, на всю же навѣску потребуется 1360 куб. с. Такъ какъ 1 куб. с. $\frac{1}{10}$ норм. J открываетъ 0,0015 гр. $HCHO$, то 1360 куб. с. открываютъ 2,04 гр. Отсюда: на 5,385 гр.—2,04 гр.; на $100 - x$; $x = 37,88\%$. Предлагаемый мною методъ, по сравненію съ іоднымъ методомъ, гарантируетъ большую точность

Выработанный мною способъ анализа формалина даетъ возможность опредѣлить присутствіе муравьиного алдегида въ продажномъ древесномъ спиртѣ. Если въ древесномъ спиртѣ содержится муравьиный алдегидъ, то изъ щелочного раствора двойной соли $2KJ \cdot HgJ^2$, по прилигнн древеснаго спирта, выдѣляется сѣрый осадокъ металлической ртути, между тѣмъ какъ содержашіеся въ древесномъ спиртѣ ацетонъ и высшіе гомологи его даютъ съ упомянутымъ растворомъ ртути желтый осадокъ. Но эта реакція относительно древеснаго спирта имѣетъ лишь качественное значеніе, для количественнаго опредѣленія ее нельзя рекомендовать въ такомъ видѣ, какъ она примѣняется для анализа формалина.

Для анализа требуются слѣдующіе растворы:

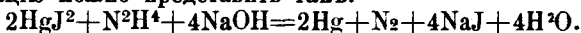
I. 30 гр. хлорной ртути и 130 гр. KJ , растворъ поставить на 500 куб. с.

II. 100 гр. KOH . въ 200 куб. сант. воды.

III. 10 гр. $NaOH$ въ 100 куб. с. воды.

II. Газоволюметрический методъ

Онъ основанъ на слѣдующемъ наблюдении: если къ щелочному раствору $\text{HgJ}^2 \cdot 2\text{KJ}$ прибавить избытокъ сѣрнокислаго гидразина N^2H^4 . H^2SO^4 (или въ видѣ кристаловъ, растертыхъ въ порошокъ, или въ видѣ раствора) и взболтать, то гидразинъ разрушается съ выдѣленіемъ свободного азота, ртутный же растворъ восстанавливается до свободной ртути. Реакцію можно представить такъ:



Если эту реакцію мы будемъ производить въ реактивной стеклянкѣ азотомера Кюпа, то выдѣляющійся азотъ можно собрать въ газометрической бюреткѣ надъ водою и его количество измѣрить (газометрической титръ ртутнаго раствора).

Теперь если къ одинаковому объему ртутнаго раствора предварительно прилить 1—5 куб. с. формалиноваго раствора (пригот. по I сп.), взболтать, потомъ прибавить избытокъ сѣрнокислаго гидразина, также взболтать, то гидразинъ разрушается остаткомъ непрореагировавшей ртутной соли, выдѣляется азотъ, но количество послѣдняго уже значительно меньше, чѣмъ въ первомъ случаѣ (безъ формалдегида), потому что часть ртути уже восстановилась изъ соли растворомъ CH^2O . По разности объемовъ азота, выдѣляющихся въ томъ и другомъ случаѣ, можно судить, сколько ртути восстановилось формалдегидомъ, а отсюда сколько послѣдняго содержалось въ взятомъ для реакціи объемѣ раствора.

П р и м ѣ р ы:

а. 10 куб. сант. раствора $2\text{KJ} \cdot \text{HgJ}^2$ (см. I сп.) и 10 куб. с. раствора KOH (см. I сп.).

Растворы сливаемъ въ реактивную стеклянку азотомера Кюпа. Въ каучуковый наперстокъ или пробирку отсыпаемъ около 0,5 гр. сѣрнокислаго гидразина въ видѣ пороника. Соединяемъ стеклянку съ газометрической бюреткой, уровень воды въ послѣдней устанавливаемъ на 0. Затѣмъ взбалтываемъ, такъ чтобы гидразиновая соль изъ наперстка или пробирки высыпалась въ щелочной растворъ ртутной соли. Тотчасъ начинается выдѣленіе азота; объемъ послѣдняго послѣ окончанія выдѣленія (по прошестеи́и $\frac{1}{4}$ часа) отчитывается въ газометрической бюреткѣ.

Объемъ	N	при t^0 и B.
	15,7	куб. с. 16^0 740 мм.
	15,4	" " 16^0 740 "
Въ среднемъ	15,55	" "

По приведеніи къ 0° и 760 мм. баром. давленія, получимъ:
14,02 куб. с. N.

6. 10 куб. с. ртутнаго раствора 2KJ.HgJ^2

10 " " раствора KOH.

5 " " формалиноваго раствора (приготовленнаго по I сп.)

Взболтать. Ввести гидразивовую соль. Взболтать. Выдѣлившійся азотъ занимаетъ:

объемъ при t° и B.

7,6 куб. с. $14,5^{\circ}$ 749 мм.

7,5 " " 15° 749,5 "

По приведеніи къ 0° и 760 мм. барометр. давл: получимъ: 7,05 и 6,89 куб. с.; въ среднемъ: 6,97 куб. с.

Разность: $14,02 - 6,97 = 7,05$ куб. с. приходится на возстановленную ртуть, слѣд. на окисленный формалдегидъ.

В ы ч и с л е н і е:

22300 куб. с. N соотвѣтствуютъ 60 гр. CH^2O

7,05 " " " " x.

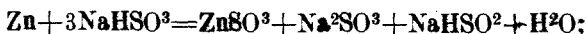
$$x = \frac{60 \cdot 705}{22 \cdot 300} = 0,019$$

Число 0,019 надо умножить на 100, чтобы опредѣлить количество формалдегида въ 5 куб. с. формалиноваго раствора; увеличивъ это число на 20, найдемъ количество CH^2O въ 100 куб. с. изслѣдуемаго раствора.

Присутствіе ацетона и другихъ кетоновъ не препятствуетъ точности опредѣленія; но если въ растворѣ содержатся другіе алдегиды, то они также выдѣляютъ ртуть изъ щелочнаго ртутнаго раствора, слѣд. при вычисленіи принимаются за CH^2O .

§ 72. О строеніи гидросѣрнистаго и формалдегидсульфоксидоваго натрія (критика господствующихъ теорій). Анализъ техническихъ препаратовъ ¹⁾.

1. Шютценбергеръ, открывшій натріевую соль гидросѣрнистой кислоты въ растворахъ, сначала приписалъ ей формулу: NaHSO^2 и самый способъ образованія этой соли формулировалъ слѣдующимъ равенствомъ:



но затѣмъ послѣ обнародованія изслѣдованій Беритссна, долженъ былъ

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 39, 1585.

уступить послѣднему во взглядахъ на происхожденіе соли и ея получе-
ніе изобразилъ равновѣсьемъ:



Бернтсенъ, выдѣлившій натріевую соль гидросѣрнистой кислоты въ твердомъ видѣ, отсаливая поваренной солью концентрированный водный ея растворъ, предложилъ для кислоты формулу $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^4$, а для ея солей $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4$, ZnS^2O^4 и т. д. Споръ, возникшій между Шютценбергеромъ и Бернтсеномъ, относительно формулы гидросѣрнистой кислоты, приходилъ къ концу и, казалось, разрѣшался въ пользу нѣмецкаго учеваго. Полученіе чистой натріевой соли Бацленомъ (Бег. 33, 126), а также Муассаномъ еще болѣе подтверждали правильность взглядовъ Бернтсена. Такъ обстояло дѣло до 1904 г., когда химики московской фирмы Циндель: Бауманъ, Тесмаръ и Фроссаръ ¹⁾, которымъ удалось, при дѣйстви CH^2O въ видѣ раствора на гидросѣрнистый натрій, добыть смѣсь двухъ соединеній: $\text{CH}^2\text{O} \cdot \text{NaHSO}^3$ и $\text{CH}^2\text{O} \cdot \text{NaHSO}^2$ и ихъ раздѣлить, высказали такое мнѣніе: гидросѣрнистый натрій, $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4$, представляетъ не единичное соединеніе, а смѣсь, получающуюся вслѣдствіе гидролитической диссоціаціи изъ NaHSO^2 и NaHSO^3 . Того же мнѣнія придерживается и Прюдомъ. Такимъ образомъ во взглядахъ на формулу строенія гидросѣрнистаго натрія снова произошелъ поворотъ въ сторону первоначальнаго мнѣнія Шютценбергера. Критикуя взглядъ упомянутыхъ химиковъ и Прюдома, Бернтсенъ указываетъ на обстоятельство слѣдующаго рода: если бы смѣсь содержала NaHSO^3 , то она была бы способна возстановляться цинковою пылью и усредняться щелочью, чего однако на самомъ дѣлѣ не наблюдается. Поэтому онъ предлагаетъ оставить названіе „гидросульфиты“ „гидросѣрнистая кислота“ для соединеній типа $\text{R}^2\text{S}^2\text{O}^4$ и не замѣнять его другимъ названіемъ. Проще было бы признать въ $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4$ довольно прочный комплексъ, выдѣляющійся при отсаливаніи, подобно органическимъ комплексамъ,—напр.: $\text{CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OSO}^2\text{Na} \end{matrix}$. По если даже гидросѣрни-
стому натрію мы будемъ приписывать формулу $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4$, то все-таки относительно строенія этого соединенія господствуютъ различныя мнѣнія. Между тѣмъ какъ Бернтсенъ и съ нимъ вмѣстѣ Бацлевъ разсматриваютъ гидросѣрнистыя соли, какъ соли смѣшаннаго ангидрида сѣрнистой и гипотетической сульфоксиловой кислотъ: $\text{NaOS—O—SO}^2\text{Na}$,

¹⁾ Rev. Gép. des Matières Color. Bd. 8, 353.

Бухереръ и Швальбе допускаютъ симметрическую конфигурацію и прямую (диіоновою) связь между обоими атомами сѣры гидросѣрнистой кислоты, соотвѣтственно формуламъ:



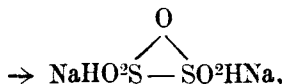
Вотъ въ краткихъ словахъ основанія, которыя дали возможность Бухереру и Швальбе высказать свой взглядъ, несогласный со взглядомъ Беритсена и Бацлена:

1) Происхожденіе ангидро-подобныхъ соединеній при такихъ реакціонныхъ условіяхъ, которыя приводятъ къ образованію гидросѣрнистыхъ солей, отличается лишь незначительною степенью вѣроятія.

2) Способность сохраненія ангидроподобныхъ соединеній формулы $\text{NaOS} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}^2\text{Na}$ въ сильнощелочныхъ растворахъ не находитъ никакой аналогіи въ извѣстныхъ до сего времени обстоятельствеахъ, даже стоять въ противорѣчій съ ними. Напомнимъ здѣсь положеніе Беритсена, что „кристаллическій гидросѣрнистый натрій изъ своихъ растворовъ высаливается ѣдкимъ натромъ въ растворахъ“, и по даннымъ Бацлена въ своемъ составѣ, какъ и раніе, соотвѣтствуетъ формулѣ $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. Приводимъ къ тому же для сравненія данныя патентовъ D. V. P. №: 171362 и 171363, по которымъ добываніе свободныхъ отъ кристаллизаціонной воды гидросѣрнистыхъ щелочей происходитъ при дѣйствіи высокопроцентной ѣдкой щелочи или даже твердыхъ щелочей при болѣе высокой температурѣ.

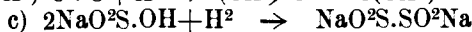
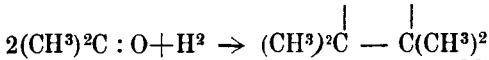
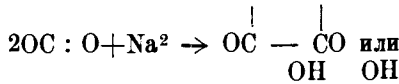
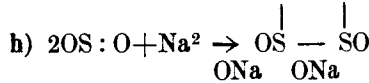
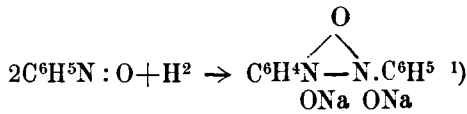
Приписывая гидросѣрнистому натрію строеніе: $\text{NaO}^2\text{S} \text{---} \text{SO}^2\text{Na}$

или $\text{NaHO}^2\text{S} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \text{SO}^2\text{HNa} \end{array}$, Бухереръ и Швальбе дѣлаютъ попытку объяснить происхожденіе ихъ слѣдующими равенствами:

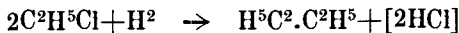


соотвѣтственно извѣстному возстановительному процессу:

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 17 (1904), 1447—1451; Berl. Ber. 39 (1906), 2814.



аналогично реакции Вюрца:



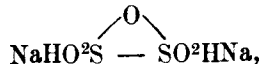
б) $\text{NaN} + \text{SO}^2 \rightarrow \text{NaO}^2\text{SH}$ (гипотетический сульфокислотный натрий)
и $2\text{NaO}^2\text{SH} \rightarrow \text{NaO}^2\text{S} \cdot \text{SO}^2\text{Na} + [\text{H}^2]$ соответственно:

$\text{NaN} + \text{CO}^2 \rightarrow \text{NaO}^2\text{CH}$ (муравьино-натриевая соль) и

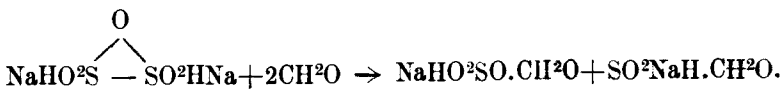
$2\text{NaO}^2\text{CH} \rightarrow \text{NaO}^2\text{C} \cdot \text{CO}^2\text{Na}$ (шавелевонатриевая соль) + $[\text{H}^2]$.

Параллелизм между гипотетическим сульфокислотным натрием, до сих пор еще не изолированным, и муравьионатриевой солью позволяет Бухереру и Швальбе предполагать, что сульфокислотная кислота представляет легко изменяющееся вещество, претерпевающее уже при низких температурах то же самое изменение, которое отмечается уже при более высоких температурах (400°) для солей муравьиной кислоты, при чем последние переходят в соли шавелевой кислоты, аналогичные гидросернистым солям (предположение авторов теории).

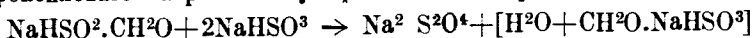
При гидролизе, который наступает при присутствии формальдегида, симметрическое соединение $\text{NaO}^2\text{S} \cdot \text{SO}^2\text{Na}$ или



распадается на 2 неравновесные части, как это вытекает из следующего равенства:

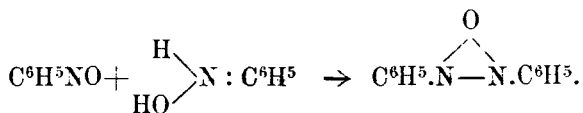


А также происхождение гидросернистаго натрия из формальдегид-сульфокислотного натрия и бисульфита согласно равенства:



1) *Nabl. Monatsh. für Ch.* 1899, 679.

находить аналогію въ образованіи азоксибензола изъ нитрозобензола-фенилгидроксиламина:



Здѣсь также наблюдается соединеніе двухъ неодинаковыхъ компонентовъ, изъ которыхъ первый представляетъ болѣе высокую степень окисленія сравнительно со вторымъ,—въ симметрической продуктъ уплотненія.

Таковы взгляды Бухерера и Швальбе на строеніе гидросѣрнистыхъ соединеній.

Послѣдніе химики, выходя изъ критики взглядовъ Бертсена и Бацлена, для доказательства своей теоріи строенія ссылаются лишь на однѣ апалогіи изъ области органической химіи и какихъ-либо аналитическихъ или термохимическихъ данныхъ для обоснованія ихъ не представляютъ, забывая, что аналогіями для доказательства пользоваться слѣдуетъ въ высшей степени осторожно.

Строеніе, предложенное ими, допускаетъ въ гидросѣрнистыхъ соляхъ: 1) появленіе дитіоновой связи между атомами сѣры (какъ въ дитіоновой кислотѣ) по одной формулѣ и 2) то же самое + присутствіе замаскированнаго ангидриднаго кислорода, противъ котораго такъ ратуютъ они, разбирая строеніе, предложенное Бертсеиомъ. Обратимся къ строенію гидросѣрнистаго соединенія на основаніи формулы: $\text{NaO}^2\text{S} - \text{SO}^2\text{Na}$. Симметрическое по строенію соединеніе, въ которомъ S четырехатомна, распадается при дѣйствіи $2\text{CH}^2\text{O}$ на двѣ неодинаковаго строенія молекулы $\text{NaHO}^2\text{SO} \cdot \text{CH}^2\text{O}$ и $\text{SO}^2\text{NaH} \cdot \text{CH}^2\text{O}$, и легкость, съ какою происходитъ этотъ распадъ,—все это говоритъ противъ дитіоновой связи между атомами S и симметричности строенія соединенія.

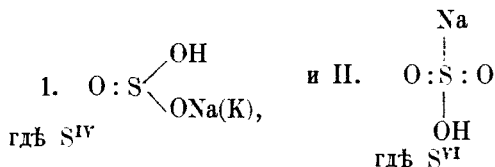
Возьмемъ другую формулу: $\text{NaHO}^2\text{S} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \text{SO}^2\text{HNa}$, также симметрическую, въ которой S шестиатомпа; она предполагаетъ дитіоновую связь и ангидридный кислородъ. Противъ ангидридоподобной формулы можно было бы возразить здѣсь тоже самое, что Бухереръ и Швальбе возражали противъ формулы Бертсена. Дитіоновая же связь не соответствуетъ легкости распаденія. Противъ симметричности формулы говоритъ несимметричность распаденія при дѣйствіи CH^2O . Допустивъ въ формулѣ шестиатомную сѣру, мы тогда не сѹмѣемъ объяснить воз-

становительныхъ свойствъ $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4$ и др. солей. Далѣ несимметрическое распаденіе ангидриднаго соединенія, согласно вышеприведеннаго равенства, предполагаетъ не предварительное присоединеніе 1 мол. воды и затѣмъ уже конденсацію той и другой частицы въ соединеніи съ CH^2O , а несимметричный при этомъ сдвигъ кислорода въ одну сторону, въ чемъ можно усмотрѣть скрытое распаденіе содержащейся въ соединеніи 1 мол. H^2O на OH и H , каковое распаденіе потребуетъ затраты энергіи извнѣ, между тѣмъ какъ этого на самомъ дѣлѣ не происходитъ; напротивъ, гидролизъ гидросѣрнистаго натрія подѣ дѣйствіемъ CH^2O сопровождается выдѣленіемъ теплоты. Кромѣ того сопровождающееся выдѣленіемъ теплоты распаденіе конфигураціи съ 6-ти-атомной сѣрой (съ меньшимъ запасомъ потенциальной энергіи) на конфигураціи: съ четырехатомной сѣрой (по крайней мѣрѣ для одной группы) и двухатомной (для другой), т. е. на такія конфигураціи, въ которыхъ предполагается большой запасъ потенциальной энергіи,—не выдерживаетъ критики и съ термохимической точки зрѣнія. А также разрушеніе дитіоновой связи не вяжется съ выдѣленіемъ теплоты. Всѣ эти соображенія заставляютъ отвергнуть теорію строенія Бухерера и Швальбе.

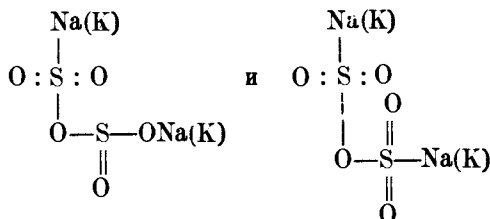
Изучая отношеніе свѣжеприготовленныхъ растворовъ гидросѣрнистаго натрія къ $\frac{1}{10}$ норм. J , $\frac{1}{10}$ норм. NaOH , отношеніе ихъ къ нейтральному и щелочному раствору $2\text{KJ} \cdot \text{HgJ}^2$, а также титрованіе $\frac{1}{10}$ норм. NaOH послѣ іодированія и обработки нейтральнымъ растворомъ $2\text{KJ} \cdot \text{HgJ}^2$, я принялъ къ нижеслѣдующимъ выводамъ относительно строенія гидросѣрнистаго натрія, въ основѣ которыхъ положена теорія измѣняющихся конфигурацій группъ элементовъ съ переменнѣйшей атомностью.

Происхожденіе гидросѣрнистаго натрія.

Въ болѣе или менѣе концентрированныхъ растворахъ кислыхъ солей сѣрнистой кислоты (бисульфитовъ) всегда имѣется равновѣсная система въ двухъ различныхъ конфигураціяхъ:

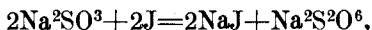


Обѣ конфигураціи при концентрированіи растворовъ соединяются между собою и даютъ пиросѣрнистыя соли:

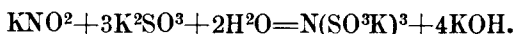


Такимъ образомъ онѣ стремятся дать систему, состоящую изъ четырехатомной и шестиатомной сѣры и переходящую въ систему съ шестиатомной сѣрой.

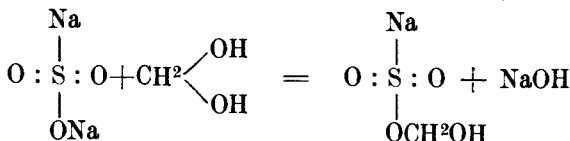
Даже въ растворахъ среднихъ Na^2SO^3 и K^2SO^3 существуютъ обѣ конфигураціи, и первая съ 4-хъ-атомной S стремится перейти во вторую съ 6-ти-атомной. Присутствіемъ только послѣдней конфигураціи, возможно объяснить образованіе изъ Na^2SO^3 и іода дитіоновой соли:



а также реакцію образованія нитрилсульфонокалеевой соли изъ KNO^2 и сѣрнистокалеевой соли:



Изъ этихъ двухъ конфигурацій, при окисленіи кислородомъ воздуха съ одновременнымъ усредненіемъ раствора $1/10$ норм. NaOH , одна конфигурація скорѣе окисляется, чѣмъ другая [мое объясненіе наблюденія Рашига: *Zeit. für angew. Chemie* 16 (1904), 580 и 1407 и 18 (1906), 1756]. При дѣйствіи на растворъ Na^2SO^3 формальдегида въ водномъ растворѣ, происходитъ: $\text{NaHSO}^3 \cdot \text{CH}^2\text{O}$ и NaOH , согласно схемѣ:



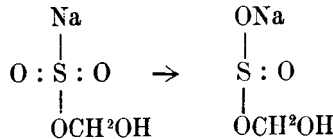
(Реакція сопровождается выдѣленіемъ теплоты). Формальдегидбисульфиту слѣдуетъ приписать принятое мною строеніе на томъ основаніи, что при дѣйствіи іода формальдегидбисульфитъ въ средней средѣ не окисляется, что объяснимо нахожденіемъ въ частицѣ шестиатомной сѣры. Съ другой стороны натрій, связанный съ S въ этой системѣ, имѣть

нныя свойства, чѣмъ Na въ Na^2SO^3 : $\text{O} : \text{S} : \text{O}$, а именно исчезновеніе

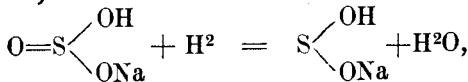
$$\begin{array}{c}
 \text{Na} \\
 | \\
 \text{O} : \text{S} : \text{O} \\
 | \\
 \text{ONa}
 \end{array}$$

кислорода водорода сообщаетъ Na при S нѣкоторыя кислыя функціи,

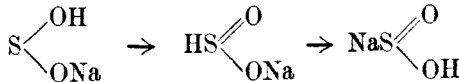
вслѣдствіе чего въ формалдегидбисульфитѣ Na не можетъ связываться іодомъ, какъ это происходитъ при образованіи дитіоновой соли изъ Na^2SO^3 , такъ что атомъ натрія находится какъ бы въ колебательномъ состояніи относительно реактива (J), придающемъ системѣ устойчивость:



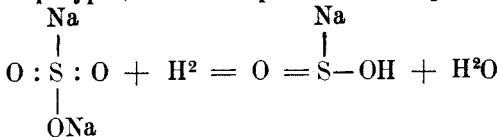
При дѣйствіи водорода въ моментъ выдѣленія (въ присутствіи цинковой пыли) на концентрированные растворы NaHSO^3 , первая конфигурація даетъ гипотетическую сульфоксילוوناتріевую соль (номенклатура: Бергсена) по схемѣ:



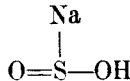
въ которой S—двухатомна; но это соединеніе въ свободномъ видѣ не существуетъ въ растворахъ и тотчасъ переходитъ въ конфигураціи съ четырехатомной S:



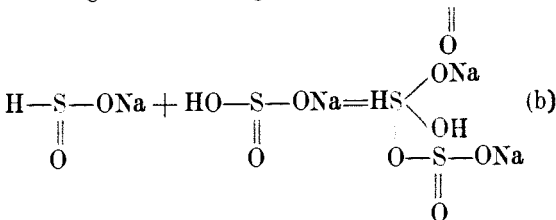
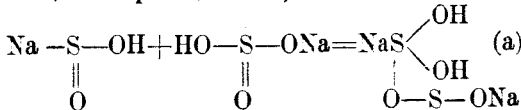
Вторая конфигурація (съ шестиатомной S) при возстановленіи переходитъ въ конфигурацію съ четырехатомной сѣрой:



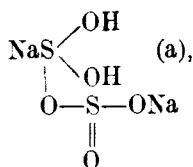
Возстановленное соединеніе



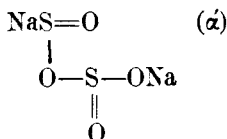
способно къ реакціямъ присоединенія, подобно алдегидамъ и кетонамъ:



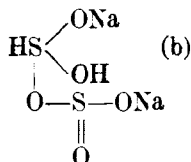
Соединение



теряя воду, переходить въ



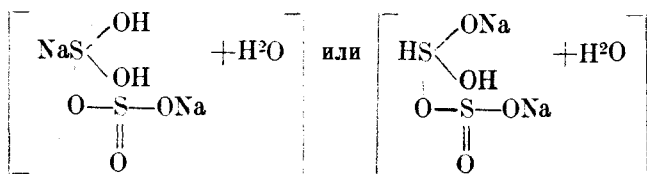
Отсюда въ растворахъ гидросѣрнистаго натрія всегда имѣются кислый и средній продукты присоединения, при чемъ перваго продукта (кислаго).



образуется около $\frac{2}{3}$, а втораго средняго (α) около $\frac{1}{3}$. Титрование $\frac{1}{10}$ нор. NaOH водныхъ 1%-ныхъ растворовъ обнаруживаетъ такое равновѣсiе въ продуктахъ присоединения. (Индикаторъ фенолфталеинъ). Во всякомъ гидросѣрнистомъ натрiи, кромѣ этихъ продуктовъ присоединения, имѣется въ большинствѣ случаевъ свободная конфигурація гидросѣрнистаго натрія:

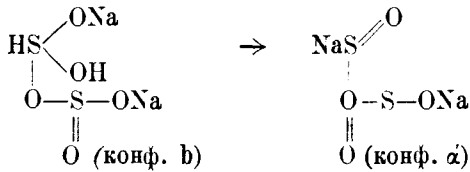


Образовавшиеся продукты присоединения, подобно бисульфиталдегидамъ или—кетонамъ, можно назвать бисульфитгидросѣрнистыми солями. Натрiевая соль кристаллизуется съ 1 мол. H²O и даетъ кристаллы состава:



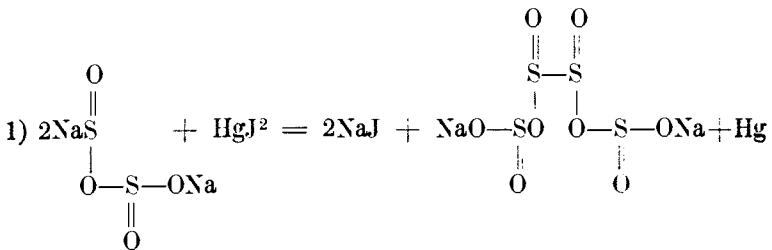
что соотвѣтствуетъ формулѣ Беритсена, подтвержденной Бацленомъ: Na²S²O⁴.2H²O.

При дѣйствіи концентрированныхъ растворовъ продуктъ присоединенія *b* переходитъ въ *α*:

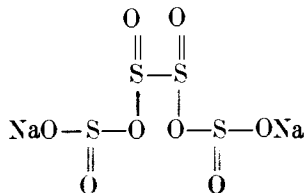


въ водныхъ же разбавленныхъ растворахъ между ними устанавливается подвижное равновѣсіе.

Водородъ (или металл), связанный непосредственно съ S, имѣетъ восстановительныя свойства и этимъ напоминаетъ 1 атомъ водорода въ фосфористой и 2 ат. H въ фосфорноватистой кислотахъ, но въ отличіе отъ послѣднихъ проявляетъ въ водныхъ растворахъ нѣкоторую подвижность, мѣняясь мѣстами съ Na (переходъ при дѣйствіи нѣкоторыхъ реактивовъ отъ конфигураціи *b* къ конфигураціи *α*, и обратно). Отъ свойствъ этого водорода (или металла) и зависитъ восстановительная способность гидросѣрнстыхъ соединенийъ относительно AgNO_3 , $\text{HgJ}^2 \cdot 2\text{KJ}$, индиговаго раствора и т. д. Изъ раствора SiSO^4 не восстанавливается мѣдь въ видѣ закиси, но изъ щелочного или амміачнаго раствора этой соли возможно восстановление мѣди до Si^2O . Кислородомъ воздуха водородъ окисляется. Интересно отношеніе продуктовъ присоединенія въ водныхъ растворахъ къ $\text{HgJ}^2 \cdot 2\text{KJ}$ (средній растворь):

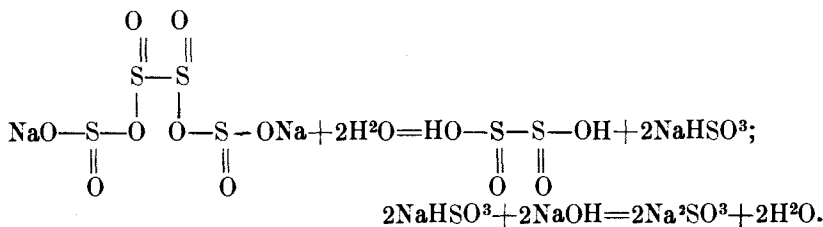


Соединеніе

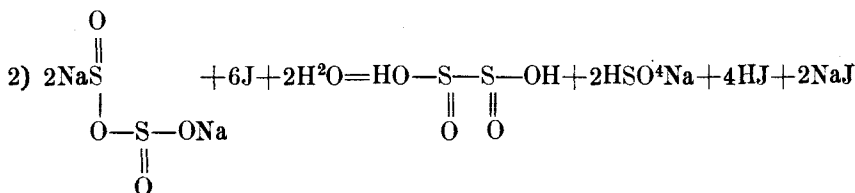


въ водныхъ растворахъ диссоціируетъ; если отфильтрованный растворъ послѣ дѣйствія $\text{HgJ}^2 \cdot 2\text{KJ}$ мы протитруемъ 1_{10} нор. NaOH, то послѣд-

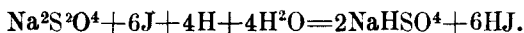
иго идетъ только такое количество, сколько требуется для связыванія кислой сѣрнистонатріевой соли, т. е.



Къ іодированію относится такъ:

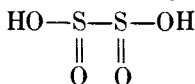


Между тѣмъ какъ по Бернтсену іодированіе идетъ по слѣдующему равенству:

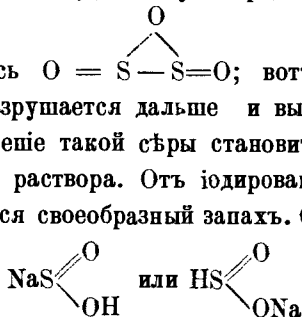


Это совершенно невѣрно. (Одинъ изъ аргументовъ, на которыхъ строилъ Бернтсенъ свои возраженія Шютценбергеру, отпадаетъ, какъ невыдерживающій критики).

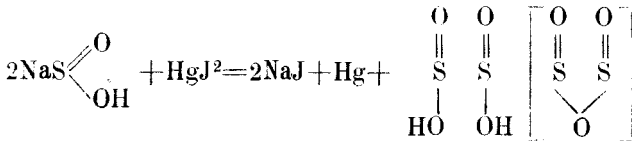
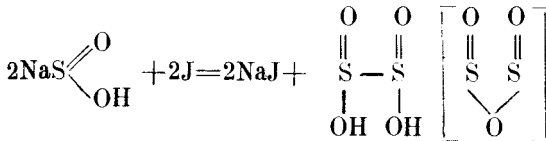
Если іодированный растворъ мы будемъ титровать $\frac{1}{10}$ норм. NaOH, то щелочи потребуется въ 3 раза больше, чѣмъ въ 1-мъ случаѣ. Образующееся соединеніе при вышеупомянутой реакціи



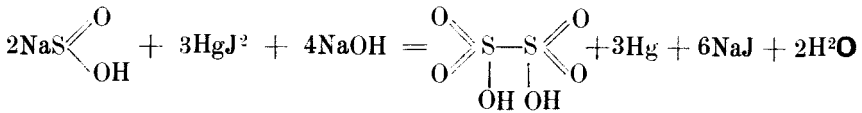
не имѣетъ кислыхъ свойствъ; поэтому я предполагаю, что оно переходить въ полутороокись $\text{O} = \text{S} - \text{S} = \text{O}$; вотъ почему растворъ при іодированіи иногда разрушается дальше и выдѣляется сѣра въ видѣ мути; особенно выдѣленіе такой сѣры становится замѣтно при нагрѣваніи проіодированнаго раствора. Отъ іодированнаго разбавленнаго раствора всегда чувствуется своеобразный запахъ. Свободная конфигурація:



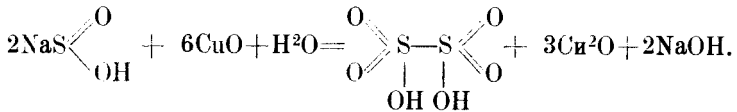
относится къ титрованію $\frac{1}{10}$ нор. J или къ реактиву $\text{HgJ}^2 \cdot 2\text{KJ}$ точно такъ же, какъ и продукты присоединенія:



Но совершенно иное отношение свободной конфигурации къ щелочному раствору $\text{HgJ}^2 \cdot 2\text{KJ}$, а именно:



Образуется дитионовонатриевая соль, и выдѣляется значительно больше ртути, чѣмъ въ случаѣ 1. То же самое и относительно аммиачнаго раствора CuSO^4 :



(Такимъ образомъ отпадаетъ и второй аргументъ возраженій Бернтсена, сдѣланныхъ послѣднимъ Шютценбергеру).

Анализъ твердаго гидросѣрнистаго натрія:

a) 10 гр.	} твердаго гидросѣрнистаго натрія баденскаго содо-анилиноваго завода въ 1 литрѣ воды.
b) 10,1312 гр	
c) 10,0762 "	
d) 9,8076 "	

Для титрованія я пользовался свѣжеприготовленными растворами въ теченіе перваго часа послѣ растворенія. Обращаю вниманіе на взятіе средней пробы изслѣдуемаго препарата въ виду того, что въ крупныхъ кускахъ твердый гидросѣрнистый натрій лучше сохраняется, чѣмъ въ порошокъ. Растворы его быстро измѣняются.

Для каждаго опредѣленія я бралъ 25 куб. с. приготовленнаго раствора. Растворы имѣютъ кислую реакцію на лакмусовую бумажку, которую они хотя и выбѣливаютъ, однако красный цвѣтъ замѣтень по краямъ расплывающейся на бумажкѣ капли.

Для опредѣленія требуются слѣдующіе растворы: $\frac{1}{10}$ нор. J; $\frac{1}{10}$ нор. $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$; $\frac{1}{10}$ нор. NaHO и растворъ $\text{HgJ}^2 \cdot 2\text{KJ}$, пригото-

вляемый такъ: растворяють 30 гр. хлорной ртути и 130 гр. іодистаго калия въ 500 куб. с. воды.

1) 25 куб. с. приготовленнаго раствора гидросѣрнистаго натрія протитровано $\frac{1}{10}$ нор. NaOH съ употребленіемъ 1—2 кап. фенолфталеина. При титрованіи розовый цвѣтъ раствора появляется и затѣмъ исчезаетъ: опять спускають щелочь до появления его и такъ нѣсколько разъ, пока розовый цвѣтъ перестанетъ пропадать; спущено $\frac{1}{10}$ нор. NaOH:

для б) . . .	10 куб. с.	}	Сравнить 5) и 3)
" д) . . .	10 " "		

2) Опредѣляютъ предварительно, сколько потребуется $\frac{1}{10}$ нор. J для титрованія 25 куб. с. приготовленнаго раствора синяго цвѣта отъ крахмальнаго клейстера. Затѣмъ изъ бюретки спускають въ стаканъ избытокъ $\frac{1}{10}$ нор. J, напр. 50—55 куб. с. и приливають въ іодный растворъ при помощи пипетки 25 куб. с. приготовл. раствора гидросѣрнистаго натрія; избытокъ іода титруютъ $\frac{1}{10}$ нор. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и обратно $\frac{1}{10}$ нор. J. Всего для титрованія потребовалось:

а) 52,6	куб. с.	$\frac{1}{10}$ нор. J.
б) 52,8	"	" " "
в) 50,54	"	" " "
д) 55,75	"	" " "

3) 25 куб. с. раствора послѣ іодированія протитрованы $\frac{1}{10}$ нор. NaOH; потребовалось послѣдняго:

для в) **44,35—44,4** куб. с.

$\frac{1}{3}$ этого числа=14,8 (сравнить 5. с).

4) 25 куб. с. раствора гидросѣрнистаго натрія смѣшаны были съ 10 куб. с. раствора $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$, отфильтрованы отъ Hg при помощи двойнаго плотнаго фильтра; ртуть на фильтрѣ промыта, и растворъ протитрованъ $\frac{1}{10}$ нор. J.

Спущено: б) 32,95	куб. с.	}	Половинныя числа:
в) 30	" "		
д) 34,5	" "		

5) 25 куб. с. гидросѣрнистаго натрія, послѣ отфильтрованія отъ Hg и промывки, протитрованы $\frac{1}{10}$ нор. NaOH съ 1—2 кап. фенолфталеина.

Спущено было: а) 15,3 куб. с.

б) 15,4 " "

в) 14,7 " "

6) 5 куб. с. приготовленнаго раствора + 15 куб. с. щелочнаго

раствора $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{KJ}$ ¹⁾. Ртуть отфильтрована при помощи асбестового фильтра и водяного насоса, отфильтрованную ртуть вмѣстѣ съ асбестовымъ томпономъ обрабатываютъ ѣдкимъ натромъ, стѣнки фильтровальной трубки споласкиваютъ водою, смывки прибавляютъ къ щелочному раствору; затѣмъ спускаютъ 50 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. J, подкисляютъ уксуною кислотою, и связываютъ свободный іодъ $\frac{1}{10}$ нор. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и снова титруютъ $\frac{1}{10}$ нор. J до появленія синяго цвѣта отъ крахмального клейстера. (Такъ какъ разбухнѣій асбестъ служить помѣхой при распознаваніи синяго цвѣта крахмала, то операцію я рекомендую продѣлывать въ объемистомъ широкомъ стаканѣ, разбавивъ проіодированный растворъ избыткомъ воды). Пошло: 6,8 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. J (для сл. d). Отсюда на 25 куб. с. гидросѣрнистаго раствора:

$$6,8 \times 5 = 34 \text{ куб. с. для случая d.}$$

7) 25 куб. с. гидросѣрнистаго раствора поелѣ окисленія его воздухомъ чрезъ 1—2 сутки и поелѣ прибавленія 10 куб. с. $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{KJ}$ (и отфильтрованія осадка въ случаѣ его появленія) протитрованы $\frac{1}{10}$ нор. NaOH . Спущено было:

для случая b) 9,3 куб. с.
 9 " "

8) 25 куб. с. гидросѣрнистаго раствора, послѣ окисленія воздухомъ но проишествіи 1—2 сутокъ, были протитрованы $\frac{1}{10}$ нор. J. Потребовалось:

a) 31 куб. с.
 b) 29,64 " "
 c) 32,8 " "

9) 25 куб. с. гидросѣрнистаго раствора, послѣ окисленія чрезъ 2 сут. и іодированія, были протитрованы $\frac{1}{10}$ нор. NaOH . Спущено:

b) 26,5 куб. с. $\frac{1}{10}$ норм. NaOH
 c) 24,85 " " " "
 d) 24,6 " " " "

Сопоставляя числа 9) и 5) приходится признать, что число 24,6(d) соотвѣтствуетъ суммѣ 5) и 1).

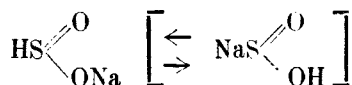
10) Сопоставивъ числа 2) и 4), находимъ, что возстановленная ртуть соотвѣтствуетъ:

a) $52,6 - 30,6 = 22$ куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. J.
 b) $52,8 - 32,95 = 19,85$
 c) $50,54 - 30 = 20,54$
 d) $55,75 - 34,5 = 21,25$

¹⁾ Предварительно готовятъ смѣсь изъ 10 куб. с. упомянутого ртутнаго раствора + 5 куб. с. KOH (1 : 1).

Если сравнить числа 4) съ 8), то окажется нѣкоторая разница, что обусловливается тѣмъ обстоятельствомъ, что при окисленіи воздухомъ происходитъ отчасти и окисленіе солей сѣрнистой кислоты.

11) Сравнивая числа 10: 22; 19,88; 20,54 съ числами 4), мы убѣдимся въ разницѣ. Последняя обусловливается присутствіемъ въ гидросѣрвистомъ натрѣ свободныхъ группъ:



12) Сравнивая половинныя числа 4) съ числами 5), а также 3с), мы находимъ нѣкоторую разницу [для b и c], что зависитъ отъ присутствія средней сѣрнистонатріевой соли въ изслѣдуемомъ препаратѣ.

13) $\frac{1}{3}$ числа 3) соотвѣтствуетъ числу 5,с).

14) Сравнивая 1) съ 3) и 5), находимъ, что въ гидросѣрвистомъ натрѣ содержится около $\frac{2}{3}$ кислаго продукта присоединенія и около $\frac{1}{3}$ среднего, согласно предложенной моею теоріи;



15) Сопоставляя число 6) съ разностью 10, d): 21,25, находимъ, что первое число на 12,65 куб. с. больше второго. Разность эта обусловливается тѣмъ, что свободная гидросѣрвистая конфигурація изъ среднего $\text{HgJ}^2 \cdot 2\text{KJ}$ осаждаетъ второе меньше ртути, чѣмъ изъ щелочнаго (см. раньше).

Отсюда анализъ твердаго гидросѣрвистаго натрія можно такъ поставить:

Тщательно приготовить среднюю пробу.

Для каждаго опредѣленія отвѣсить 0,2—0,25 гр. вещества.

1) Въ стеклянку съ притертой пробкой изъ бюретки спустить 50—60 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. J, разбавить водою (еще 50 куб. с.) и въ растворъ помѣстить навѣску; оставить до растворенія ея. Затѣмъ титровать избытокъ іода $\frac{1}{10}$ нор. $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, прибавить крахмальнаго клейстера и обратно титровать $\frac{1}{10}$ нор. J. Разность между всѣмъ количествомъ израсходованнаго іода и сѣрноватистонатріевою солью = a куб. с.

2) Вторую навѣску = 0,2 гр. помѣстить въ избытокъ $\text{HgJ}^2 \cdot 2\text{KJ}$

(=10 куб. с.), дать раствориться; восстановленную ртуть отфильтровать через двойной фильтр, промыть водою до исчезновения кислой реакции и протитровать раствор $\frac{1}{10}$ норм. J. Получим число=в куб. с.

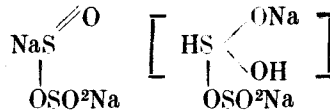
Третью навѣску=0,05—0,04 гр. помѣстить въ избытокъ щелочного раствора HgJ^2 . 2KJ [10 куб. с. раствора HgJ . 2KJ+5 куб. с. KOH [1 : 1], дать раствориться и отфильтровать восстановленную ртуть черезъ азбестовый фильтръ при помощи водяного насоса, азбестовый тампонъ помѣстить съ восстановленную ртутью въ избытокъ $\frac{1}{10}$ нор. NaOH (60 кус. с.), спустить сюда 50 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. J, затѣмъ подкислить уксусною кислотою и избытокъ J титровать $\frac{1}{10}$ нор. $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ и обратно $\frac{1}{10}$ нор. J (прибавивъ крахмального клейстера). Получимъ разность=c.

Числа a, b и c приводимъ къ числовой единицѣ, напр. къ 1 грамму; получимъ величины: A. B и C. Сравнимъ ихъ:

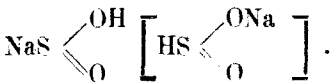
$$\begin{aligned} A - B &= D \\ C - D &= E \end{aligned}$$

Раздѣливъ E на 2; частное отнимемъ отъ D.

$$D - \frac{E}{2} = \text{возстановительной способности въ видѣ:}$$



$$\frac{E}{2} = \text{возстановительной способности въ видѣ свободной группы:}$$



Такъ какъ для насъ важно выразить восстановительную способность въ видѣ H^2 , причемъ $1\text{H} \equiv 1\text{H}$, то число $(D - \frac{E}{2})$.

$100.0,0001\%$ H и $\frac{E}{2} 100.0,0001\%$ H, если навѣска была приведена къ 1 грамму.

Вопросъ: откуда въ гидросѣристомъ яатріѣ получается свободная группа: $\text{NaS} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{OH} ?$

Присутствіе ея зависитъ отъ происхожденія: если къ бисульфиту предъ прибавленіемъ цинковой пыли прилить водный растворъ SO^2 (въ 4° Б.), то не образуется или образуется весьма мало свободного гидросѣрнистаго натрія; если же для добывавія гидросѣрнистыхъ растворовъ ограничиваться употребленіемъ одного только бисульфита и цинковой пыли, согласно слѣдующаго равенства:



то для продуктовъ соединенія можетъ недоставать NaHSO^3 , и тогда

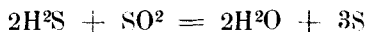
въ растворахъ остается конфигурація $\text{NaS} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$ въ свободномъ ви-

дѣ. Присутствіе свободной конфигураціи $\text{NaS} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$ въ растворахъ и

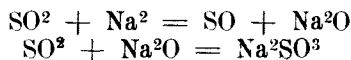
въ твердой соли было причиной ошибки Бернтсена, утверждавшаго, что окисленіе гидросульфитной сѣры въ сѣрную кислоту требуетъ 3 атомовъ іода и 1 мол. амміачнаго мѣднаго купороса. Та же ошибка повторяется и у другихъ изслѣдователей.

Теперь зададимъ вопросъ: какое строеніе надо приписать тому гидросѣрнистому натрію, который получается дѣйствіемъ SO^2 на металлическій натрій? Составъ полученнаго соединенія $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4$.

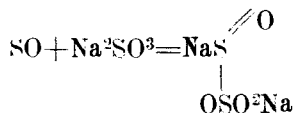
Извѣстно, что, кромѣ возстановительныхъ свойствъ, SO^2 имѣетъ окислительныя; такъ напр.: зажженная лента магнія продолжаетъ горѣть въ SO^2 , причемъ образуются сѣра и окись магнія; сѣроводородъ окисляется сѣрнистымъ газомъ; реакція идетъ по уравненію:



Относительно металлическаго натрія окислительныя свойства SO^2 проявляются, по моему мнѣнію, такъ:



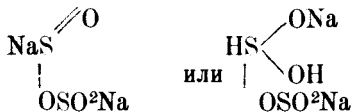
Окись сѣры, SO , въ свободномъ видѣ не получена до сихъ поръ; она соединяется тотчасъ съ Na^2SO^3 въ соединеніе $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4$:



То же самое можно сказать и о строеніи ZnS^2O^4 .

Въ заключеніе спрашивается: какая же формула гидросѣрнистой кислоты болѣе правнѣна? Шютценбергера или Бернтсена? Отвѣтъ: та

и другая. Формула Бернтсена соответствует бисульфитгидросѣрни-
стому натрію (за которымъ въ технику установилось названіе гидро-
сульфита, гидросѣрнистаго натрія):



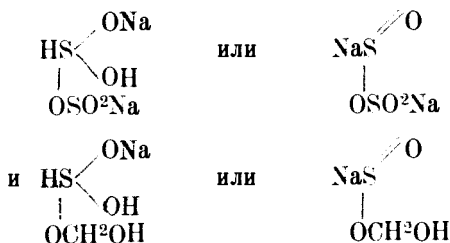
т. е. принадлежить продукту присоединенія, а не самой гидросѣрни-
стой кислотѣ или ея соли. Формула Шютценбергера H^2SO^2 и ея натріе-
вая соль NaHSO^2 отвѣчаетъ настоящему, хотя и не полученному въ
свободномъ видѣ соединенію: если гипотетической окиси сѣры припи-

сывать формулу SO , а гидрату $\text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \end{array}$, то гидросѣрнистая кислота есть

не что иное, какъ гидратъ окиси сѣры. (Названіе этой кислоты сульфо-
кисловой кислотою я считаю неудачнымъ, такъ какъ оно мало выра-
жаетъ истинное понятіе о степени окисленія сѣры, между тѣмъ какъ
названіе гидросѣрнистой к. указываетъ на происхождение, не говоря
уже объ исторической справедливости). Такъ какъ водородное соеди-
неніе сѣры имѣетъ уже кислый характеръ, то отъ гидрата окиси сѣры
или гидросѣрнистой кислоты надо ожидать еще болѣе кислаго харак-
тера, а слѣд. и солей ея. Но оказывается, что кислота эта не двух-
основна, а одноосновна, подобно фосфорноватистой кислотѣ, т. е.
въ водныхъ растворахъ ея соли тотчасъ претерпѣваютъ превра-

щеніе: $\text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{ONa} \\ \diagdown \end{array}$ въ $\text{HS} \begin{array}{l} \diagup \text{ONa} \\ \diagdown \end{array}$ или $\text{NaS} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array}$. Въ видѣ послѣднихъ

конфигурацій гидросѣрнистыя соли способны давать продукты присоеди-
ненія:

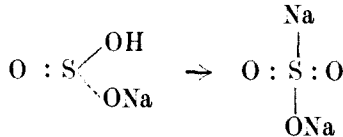


Итакъ въ основѣ предлагаемой мною теоріи измѣняющихся кон-
фигурацій кислородо-водородныхъ соединеній сѣры лежатъ слѣдую-
щія положенія:

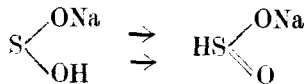
1) Сѣра можетъ въ соединеніяхъ быть или двухатомной, или четырехатомной, или шестиатомной.

2) Въ одномъ и томъ же соединеніи, при переходѣ отъ конфигураціи съ низшей атомностью къ конфигураціи съ высшей, по мѣрѣ измѣненія атомности, устойчивость соединенія возрастаетъ.

3) Въ тѣхъ конфигураціяхъ, въ которыхъ S можетъ быть четырехатомной или шестиатомной, если возможно, конфигурація стремится перейти въ высшій типъ, какъ наиболѣе устойчивый:



а тамъ, гдѣ S двухатомна, она переходитъ въ четырехатомную конфигурацію:

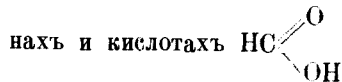


4) Съ водородомъ S даетъ лишь одно соединеніе по типу двухатомной сѣры, но непрочнаго характера: водородъ въ немъ имѣетъ и восстановительныя, и слабо кислотныя свойства.

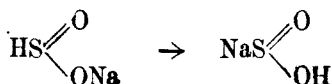
5) При попыткахъ получить кислородо-водородное соединеніе по этому типу, образуется уже конфигурація $\text{HS} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$, въ которомъ S четырехатомна.

6) Въ конфигураціи $\text{HS} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ имѣется только одинъ кислый H, другой же H отличается восстановительными свойствами.

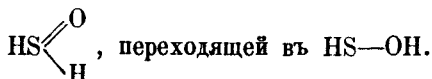
7) Кислородъ въ этой 4-хъ атомной конфигураціи связанъ съ S двумя подвижными связями, подобно кислороду въ алдегидахъ, кетонахъ и кислотахъ $\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$



8) H, связанный съ S въ четырехатомной $\left[\text{HS} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \right]$ конфигураціи, кромѣ восстановительныхъ свойствъ, отличается еще нѣкоторою подвижностью, вслѣдствіе чего онъ можетъ обмѣниваться мѣстами съ металломъ, замѣщающимъ въ соляхъ кислый водородъ:



9) Кроме соединений типа H^2SO^2 , должно существовать еще соединение типа H^2SO (алдегидного типа) с конфигурацией:



Соединение в конфигурации $\text{HS} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ должно иметь очень большое сходство с CH^2O , отличаясь от него сильно кислыми свойствами.

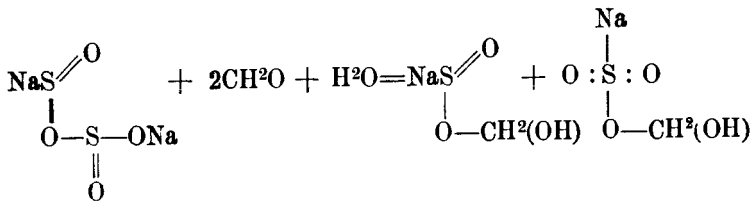
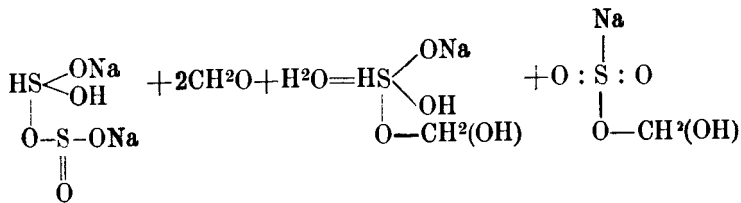
§ 73. О формалдегидсульфоксидовомъ натріѣ. Анализъ техническихъ препаратовъ: ронгалита С, гиралгита, гидросульфита NF.

II. Смѣшиваніе растворовъ гидросѣрнистаго натрія съ растворами формалдегида сопровождается выдѣленіемъ теплоты; происходитъ взаимодействіе между гидросѣрнистой солью и CH^2O ; въ результатѣ образуется смѣсь двухъ соединений состава $\text{HSO}^2\text{Na} \cdot \text{CH}^2\text{O}$, и $\text{HSO}^3\text{Na} \cdot \text{CH}^2\text{O}$. Осаждая изъ раствора метиловымъ спиртомъ формалдегидбисульфитъ $\text{HSO}^3\text{Na} \cdot \text{CH}^2\text{O}$ и выкристаллизовывая сначала изъ спиртоваго раствора нечистые кристаллы $\text{HSO}^2\text{Na} \cdot \text{CH}^2\text{O}$, очищаютъ ихъ экстрагированіемъ при помощи спирта. Составъ кристалловъ на основаніи анализа ихъ $\text{HSO}^2\text{Na} \cdot \text{CH}^2\text{O} + 2\text{H}^2\text{O}$. Бацленъ получилъ то же самое соединеніе, работая нѣсколько иначе ¹⁾. Возстановляя формалдегидбисульфитъ цинковой пылью въ присутствіи уксусной кислоты, Рейнкнигъ, Денель и Лабгардъ пришли къ полученію того же самаго соединенія ²⁾ другимъ путемъ. Химическое названіе, данное соединенію $\text{HSO}^2\text{Na} \cdot \text{CH}^2\text{O}$, — формалдегидсульфоксидовый натрій.

Согласно принятаго мною строенія гидросѣрнистаго натрія, образованіе формалдегидбисульфита и — сульфоксидоваго натрія изъ гидросѣрнистаго натрія и CH^2O можно представить такъ:

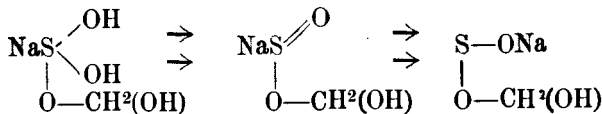
1) Berl. Ber. 1905, 1057.

2) Berl. Ber. 1905, 1069.

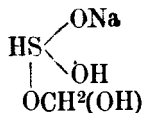


Формалдегидгидросѣрнистый натрій $\begin{array}{c} \text{HS} \begin{array}{l} \diagup \text{ONa} \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \\ | \\ \text{O} - \text{CH}_2(\text{OH}) \end{array}$ (моя номенклатура),

въ водныхъ растворахъ, соприкасаясь съ различными реактивами, реагируетъ въ видѣ конфигурацій:

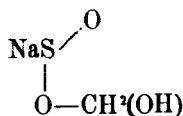


Формалдегидгидросѣрнистый натрій,

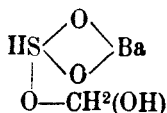


прочіе формалдегидбисульфита, что доказывается способностью перваго соединенія образоваться даже въ присутствіи NaOH, между тѣмъ какъ второе соединеніе при этихъ условіяхъ не образуется (наблюденіе Бацлена), а также прочностью гидросѣристой группы въ продуктахъ конденсаціи формалдегидгидросѣрнистаго натрія съ аминами ароматическаго ряда въ отличіе отъ продуктовъ конденсаціи формалдегидбисульфита съ тѣми же аминами.

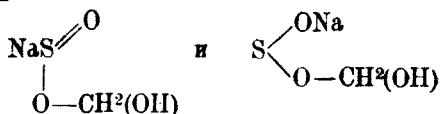
Водные растворы формалдегидгидросѣрнистаго натрія, а также техническихъ препаратовъ,—нейтральны относительно фенолфталеина, что можно объяснить присутствіемъ конфигураціи:



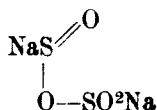
Но въ нѣкоторыхъ случаяхъ сохраняется и прежняя конфигураціи; такъ Баценомъ была получена баріевая соль состава BaSCO^4H^4 , въ видѣ длинныхъ иголь, т. е. согласно моей теоріи, имѣющая строеніе:



Что же касается натріевыхъ солей, всегда имѣются въ растворахъ конфигураціи

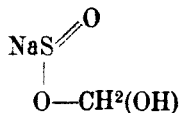


взаимно переходящія одна въ другую; на это указываютъ: 1) нейтральность растворовъ, 2) свойство ихъ относиться къ нѣкоторымъ реактивамъ иначе, чѣмъ это наблюдается для

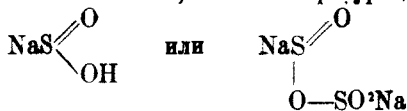


3) стойкость растворовъ и 4) одно отношеніе раствора къ реактиву $\text{HgJ}^2 \cdot 2\text{KJ}$ въ нейтральной средѣ, другое отношеніе къ тому же реактиву въ щелочной средѣ, въ чемъ проявляется какъ бы способность атомныхъ группъ ориентироваться въ зависимости отъ среды (начало приспособленія въ сторону наибольшей устойчивости).

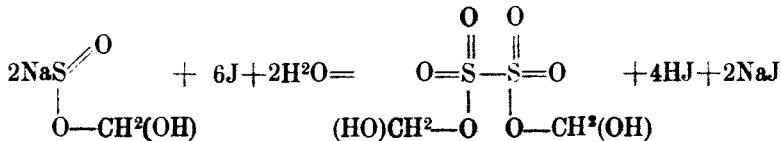
Въ водныхъ растворахъ



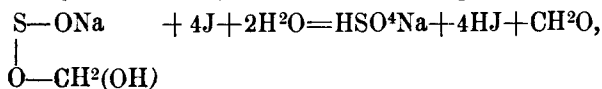
въ раствору іода иначе относится, чѣмъ конфигураціи



Такое различное отношеніе, по моему мнѣнію, обуславливается не свободнымъ состояніемъ I ат. кислорода, а связью его съ $-\text{CH}^2(\text{OH})$. Иодированіе протекаетъ по слѣдующему равенству:



Если бы іодированіе протекало согласно равенства, предложеннаго Бауманомъ, Тесмаромъ и Фроссардомъ и принятаго безъ провѣрки другими химиками (Рейнкингомъ, Денелемъ и Лабгардтомъ):



тогда число куб. с. $\frac{1}{10}$ норм. J, спущенное для титрованія определеннаго количества раствора, было бы на $\frac{1}{4}$ меньше числа куб. с. $\frac{1}{10}$ норм. NaOH, какое потребовалось бы для связыванія NaHSO^4 и 4HJ послѣ іодированія (индикаторъ фенолфталеинъ); на самомъ же дѣлѣ послѣднее число гораздо меньше перваго. Бухереръ и Швальбе, относясь критически къ общепринятому анализу формалдегидсульфоксиловаго ¹⁾ натрія, между прочимъ, высказываютъ слѣдующее, не лишнее основанія, соображеніе: извѣстно, что формалдегидбисульфитъ въ нейтральной средѣ не поддается дѣйствію іода; если же принять, что окисленіе іодомъ сульфоксиловаго натрія протекаетъ по общепринятой схемѣ, то мы должны были бы допустить при окисленіи постепенный переходъ отъ первоначальнаго продукта чрезъ формалдегидбисульфитъ къ окончательному продукту окисленія HSO^4Na , но формалдегидбисульфитъ, какъ уже сказано было, не іодируется; слѣдовательно, вышеупомянутая схема окисленія возбуждаетъ сомнѣніе въ достаточной степени. Свою критику упомянутые излѣдователи не довели до конца.

Отношеніе къ раствору $\text{HgJ}^2 \cdot 2\text{KJ}$ различно, смотря по тому, въ какой средѣ дѣйствуетъ реактивъ—въ средней или щелочной. Въ средней отношеніе таково: прилитіе $\text{HgJ}^2 \cdot 2\text{KJ}$ къ раствору формалдегидсульфоксиловаго натрія сначала не вызываетъ мути или осадка; послѣ нѣкотораго стоянія образуется легкая бѣлесоватая муть; иногда даже небольшой осадокъ, что обусловливается присутствіемъ въ изслѣдуемомъ препаратѣ бисульфита, который обратно переводитъ формалдегидсульфоксиловый натріи въ гидросѣрнистый натріи (если не вполне, то частично; наблюденіе Бацлена), иногда приливаніе формалина къ такому раствору значительно усиливаетъ количество сѣраго осадка Hg: это указываетъ на присутствіе въ изслѣдуемомъ препаратѣ нѣкотораго количества Na^2SO^3 , который образуетъ съ CH^2O формалдегидбисульфитъ и ѣдкій натръ; формалдегидсульфоксиловый натріи въ свою очередь въ присутствіи хотя небольшого количества NaOH даетъ съ $\text{HgJ}^2 \cdot 2\text{KJ}$ осадокъ возстановленной ртути. Чѣмъ объяснить теперь такое отно-

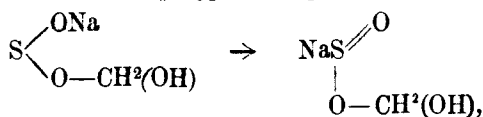
¹⁾ Номенклатура Бернтсена.

шение формалдегидсульфоксилового натрія къ $\text{HgJ}^2 \cdot 2\text{KJ}$? Можно принять, что въ средней или слабо-кислой средѣ соединеше въ растворѣ

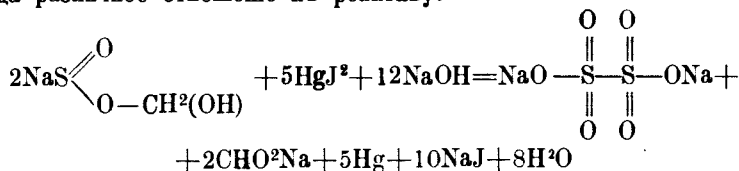
превращается въ конфигурацію: $\text{S} \begin{cases} \text{ONa} \\ \text{O}-\text{CH}^2(\text{OH}) \end{cases}$, болѣе устойчивую

относительно внѣшнихъ вліяній: вышеупомянутаго реактива, кислотъ и воздуха, такъ какъ S въ этой конфигураціи является какъ бы окисленной вполнѣ.

Совершенно другое отношеніе растворовъ формалдегидсульфоксилового натрія къ $\text{HgJ}^2 \cdot 2\text{KJ}$ въ щелочной средѣ; подъ дѣйствіемъ NaOH , сульфоксиловая конфигурація переходитъ въ другую:



отсюда различное отношеніе къ реактиву:

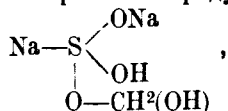


Очевидно, щелочная среда способствуетъ переходу отъ одной конфигураціи къ другой. Почему же въ щелочной средѣ группа

$\text{NaS} \begin{cases} \text{O} \\ \text{O}-\text{CH}^2(\text{OH}) \end{cases}$ является болѣе устойчивой, чѣмъ группа

$\text{S} \begin{cases} \text{ONa} \\ \text{O}-\text{CH}^2(\text{OH}) \end{cases}$? Я держусь того мнѣнія, что въ присутствіи щелочи

(NaOH) сначала получается непрочный продуктъ присоединенія



который и вступаетъ затѣмъ въ реакцію.

Въ продажныхъ препаратахъ: ронгалитъ С, гидралитъ и гидросульфитъ NF, кромѣ формалдегидсульфоксилового натрія, всегда содержится нѣсколько $\text{NaHSO}^3 \cdot \text{CH}^2\text{O}$, NaHSO^3 и Na^2SO^3 . Присутствіе послѣднихъ веществъ зависитъ отъ способовъ добыванія техническихъ

препаратовъ. Свободной же группы $\text{NaS} \begin{cases} \text{O} \\ \text{OH} \end{cases}$ или группы $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4$ я не

обнаружилъ: если бы таковыя были въ растворѣ, то ихъ легко доказать, для чего достаточно прилить раствора $\text{HgJ}^2 \cdot 2\text{KJ}$, и тотчасъ выдѣлился бы черный или сѣрый осадокъ Hg .

Анализъ продажныхъ препаратовъ до сего времени представлялъ нѣкоторую трудность. Довольствовались техническими методами, оставляющими желать много относительно точности.

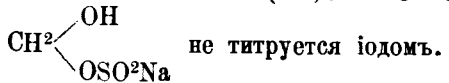
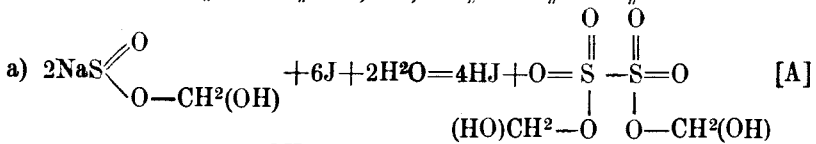
Въ видѣ крупныхъ кусковъ препараты довольно однородны; въ видѣ же порошка или мелочи неоднородны. Обращаю вниманіе на взятіе средней пробы на случай анализа.

Навѣска: = 1) 6,3928 гр. { продажнаго ронгалита С, растворена
 " 2) 6,5909 " { въ водѣ, и растворъ долить до 1 л.

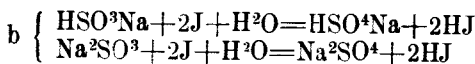
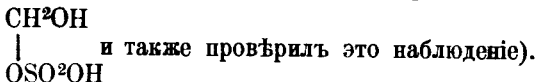
I. 25 куб. с. приготовленнаго раствора были проіодированы. Именно: въ 50 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. J были спущены 25 куб. с. раствора (съ помощью пипетки), избытокъ іода былъ связанъ $\frac{1}{10}$ нор. сѣрноватостонатріевою солью; по прибавленіи крахмального клейстера, избытокъ $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ обратно протитрованъ $\frac{1}{10}$ нор. J.

Спущено было: 1) 38,2 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. J,

" " 2) 39,55 " " "



(Наблюденіе Керна, *Arbeitmeth. aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte* 21, 180—225, 372—376. Бухереръ и Швальбе подтверждаютъ это и также О. Шмидтъ; я приготовилъ препаратъ



$$\text{Отсюда: } \text{a} + \text{b} = 38,2 \quad (1)$$

$$\text{a} + \text{b} = 39,55 \quad (2)$$

Н. Къ 25 куб. сант. раствора точно спущено было то количество $\frac{1}{10}$ нор. J, какое пошло для іодирования по I, и смѣсь была протитрована $\frac{1}{10}$ нор. NaOH (индик. 1—2 капли фенолфталеина). Послѣдняго раствора потребовалось 26,45 куб. с. . . [1]. Сравнить это число съ 38,2.

III. 5 куб. с. приготовленного для титрования раствора были спущены въ 50 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. J, прибавлено 70 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. NaOH + затѣвъ 70 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. HCl, выдѣлившийся свободный іодъ былъ связанъ $\frac{1}{10}$ нор. сѣрноватнонатріевой солью и избытокъ послѣдней обратно протитрованъ $\frac{1}{10}$ нор. J до появленія свяго окрашиванія отъ крахмала.

Израсходовано: 50 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. J
 + 2 " " "
 Итого 52 " " "

Для связыванія избытка J потребовалось 38,7 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. $\text{Na}_2\text{S}^2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

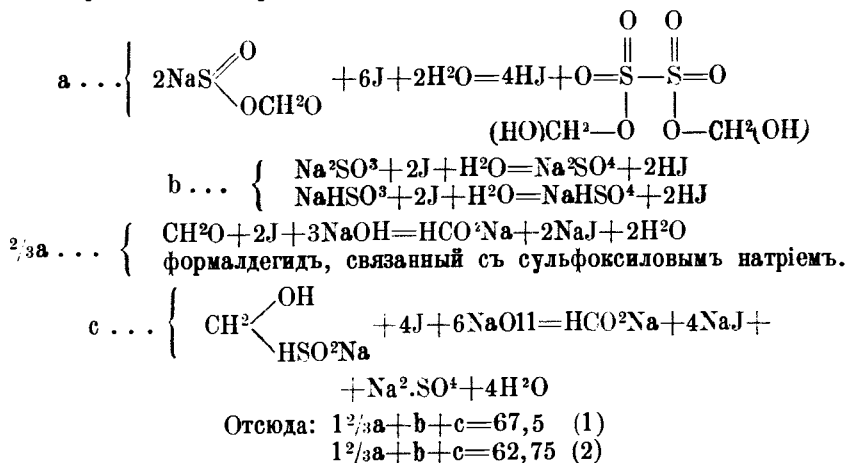
Разность = 13,5 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. J для 1 случая. Для 2 случая разность равняется 50,8 — 38,25 = 12,55 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. J.

На 25 куб. с. приготовленного раствора потребуется:

$$13,5 \times 5 = 67,5 \quad (1)$$

$$12,55 \times 5 = 62,75 \quad (2)$$

Израсходованное количество $\frac{1}{10}$ норм. J соответствует слѣдующимъ реакціоннымъ равенствамъ:



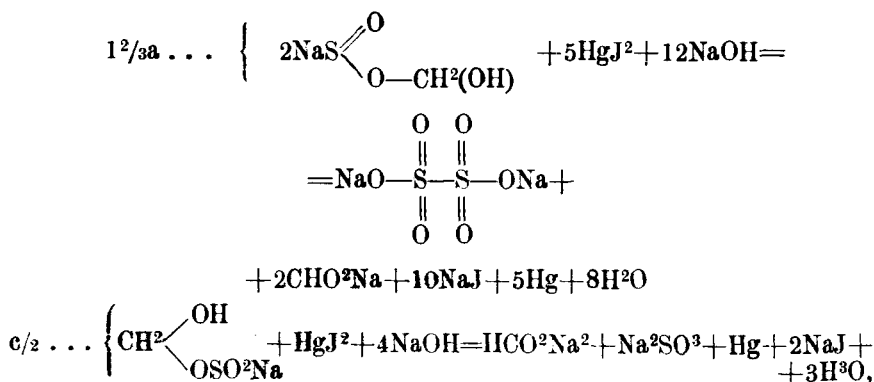
IV. 5 куб. сант. приготовленного раствора спускаютъ въ 10 куб. с. раствора $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ} + 5$ куб. с. KOH (1 : i); выдѣлившуюся ртуть отфильтровываютъ при помощи азбестоваго фильтра съ отсасываніемъ: фильтръ вмѣстѣ съ ней помѣщаютъ въ широкій стаканъ: трубку, въ которой находится азбестъ для отфильтрованія, смываютъ водою; сплоски сливаютъ въ тотъ же стаканъ; приливаютъ избытокъ KOH (NaOH) и спускаютъ 50 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. J, потомъ подкисляютъ уксусною

кислотою, выдѣлившійся іодъ связываютъ $\frac{1}{10}$ нор. $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, избытокъ послѣдней обратно титруютъ $\frac{1}{10}$ нор. J до появленія синяго оврашиваюя отъ крахмального клейстера. Въ обоихъ случаяхъ было спущено 50,4 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. J; сѣрноватистонатріевой соли для связыванія потребовалось 41 куб. с. Разность 9,4 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. J соотвѣтствуетъ выдѣлившейся ртути согласно равенства:



Отсюда на 25 куб. с. приготовленнаго раствора потребуется $9,4 \times 5 = 47$ куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. J въ обоихъ случаяхъ.

Такъ какъ іодъ соотвѣтствуетъ возстановленной ртути согласно слѣдующихъ реакціонныхъ равенствъ:



то эти соотношенія можно алгебраически выразить въ видѣ слѣдующаго уравненія:

$$1^{2/3a} + c/2 = 47 \quad (1)$$

$$1^{2/3a} + c/2 = 47 \quad (2)$$

Итакъ для рѣшенія мы имѣемъ три уравненія:

$$\begin{cases} a + b = 38,2 \quad (39,55) \\ 1^{2/3a} + b + c = 67,5 \quad (62,75) \\ 1^{2/3a} + \frac{1}{2}c = 47 \quad (47) \end{cases} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{(схема I)} \end{array} \right.$$

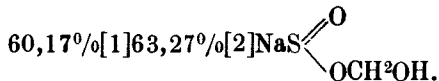
Рѣшая эти уравненія, находимъ:

$$\begin{array}{ll} 1) \ a = 24,45 \text{ куб. с. } \frac{1}{10} \text{ соотвѣт.} & \text{NaS} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OCH}^2(\text{OH}) \end{array} \\ b = 13,75 \quad \text{''} \quad \text{''} \quad \text{''} \quad \text{''} & \text{Na}^2\text{SO}^3(\text{NaHSO}^3) \\ c = 12,5 \quad \text{''} \quad \text{''} \quad \text{''} \quad \text{''} & \text{CH}^2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OSO}^2\text{Na} \end{array} \end{array}$$

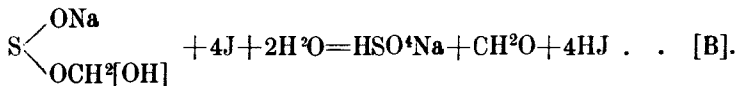
$$\begin{aligned}
 2) \quad a &= 26,5 \text{ куб. с. } \frac{1}{10} \text{ нор. J} \\
 b &= 13,05 \text{ " " " " } \\
 c &= 5,5 \text{ " " " " }
 \end{aligned}$$

Каждый куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. соотвѣт.	0,0039333 гр.	$\text{NaS} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OCH}^2[\text{OH}] \end{array}$
" " " " "	0,063	" Na^2SO^3
" " " " "	0,00335	" $\text{CH}^2[\text{OH}]$
		$\text{OSO}^2[\text{OH}]$

Отсюда изслѣдуемый препаратъ содержитъ:



Когда я приступилъ къ изслѣдованію технического препарата [ронгалита С], то мнѣ пришлось встрѣтиться съ двумя слѣдующими обстоятельствами: 1] препаратъ не представлялъ чистаго формальдегидсульфоксиловаго натрія, а содержалъ значительное количество примѣсей въ видѣ NaHSO^3 , Na^2SO^3 и $\text{NaHSO}^3 \cdot \text{CH}^2\text{O}$; 2] я находился подъ впечатлѣніемъ того анализа, который былъ установленъ для формальдегидсульфоксиловаго натрія прежними изслѣдователями, а именно:



Если принять реакціонное равенство [B], то полученные мною іодометрическія данныя возможно было бы истолковать слѣдующими алгебраическими уравненіями:

$$\left. \begin{aligned}
 a + b &= 39,55 \\
 1,5a + b + c &= 62,75 \\
 1,25a + \frac{1}{2}c &= 47
 \end{aligned} \right\} \text{ для второго случая [схема II]}$$

причемъ были приняты всѣ прочія реакціонныя равенства такъ, какъ они у меня выражены, и тогда $a=35,4$; $b=4,15$; $c=5,5$. Сначала, когда я не провѣрилъ вышеупомянутаго іодометрическаго равенства, а принялъ его на вѣру, какъ и другіе изслѣдователи, я пришелъ къ рѣшенію неизвѣстныхъ a , b , c по схемѣ [II]; но затѣмъ, провѣривъ кислотность раствора послѣ дѣйствіи іода, я долженъ былъ отказаться отъ такого рѣшенія и составить для реакціи іодирования другое равенство. Затѣмъ, не довольствуясь этимъ, я пытался рѣшить вопросъ о составѣ на основаніи другихъ реакціонныхъ равенствъ, такъ какъ я допускалъ, что я гдѣ-нибудь ошибался, особенно въ IV п., ибо непосредственно доказать образованіе дитіоновонатріевой соли я не могъ;

но, принявъ всякія другія равенства для разрѣшенія вопроса и составляя по нимъ уравненія, при нахожденіи по нимъ числовыхъ величинъ для неизвѣстныхъ, я приходилъ къ нелѣпости, такъ что вопросъ я считаю разрѣшимымъ или такъ, какъ я его разрѣшилъ, или по схемѣ [II]. Но реакціонное равенство [B] пришлось отвергнуть, какъ неудовлетворяющее дѣйствительности. Остается только одинъ путь для рѣшенія, избранный мною при переложеніи полученныхъ мною іодометрическихъ данныхъ на языкъ химическихъ и алгебраическихъ уравненій.

Теперь коснусь установленія формулы формалдегидсульфоксилового натрія химиками Рейкингомъ, Денелемъ и Лабгардтомъ:

$\text{CH}_2[\text{OH}]$
 $\quad \quad \quad + 2\text{H}^2\text{O}$. Они вывели эту формулу изъ данныхъ анализа: навѣска =
 OSONa

0,1028 гр. для овисленія потребовала 26,2 куб. с. $\frac{1}{10}$ нор. J. Прини-

мая, что окисленіе 1 граммола. $\text{CH}_2[\text{OH}]$ требуется 4 J, они вычислили
 OSONa

молекулярный вѣсъ 156, вмѣсто теорет. 154, при чемъ въ молекулѣ должны содержаться мол. кристаллиз. воды. Этотъ же іодомъ окисленный растворъ, осажденный баріемъ, далъ 0,1538 гр. BaSO_4 .

Отсюда $S=20,5\%$ по теоріи же $=20,8\%$.

Если же принять, что іодированіе формалдегидсульфоксилового натрія протекаетъ по предложенной мною схемѣ, т. е. на 2 граммола. требуется 6 J, то числа, полученные для навѣски $=0,1028$ гр. даютъ молек. вѣсъ $=117,7$ вмѣсто 118 теор., причемъ мол. формалдегидсульфоксилового натрія принимается безъ кристал. воды. Что касается до опредѣленія S, то осаждая ее хлористымъ баріемъ изъ подкисленнаго раствора при нагрѣваніи, въ видѣ BaSO_4 , легко можно впасть въ ошибку: образующаяся при обмѣнномъ разложеніи дитіоновобаріевая соль при выпяченіи кислаго раствора легко могла перейти въ BaSO_4 и BaSO_3 , послѣдняя окислиться, если взять былъ избытокъ J, и такимъ образомъ при вычисленіи и выводѣ впасть въ ошибку. Истолковывая упомянутый анализъ согласно предложеннаго мною равенства, я признаю за формалдегидсульфоксиловымъ натріемъ формулу: $\text{NaSO}-\text{O}-\text{CH}_2[\text{OH}]$ безъ кристаллизаціонной воды.

Выяснивъ строеніе формалдегидсульфоксилового натрія, а также бисульфитгидросѣрнистаго н., зададимъ вопросъ: какое изъ этихъ соединений, помимо прочности формалдегидсульфоксилового н. въ водныхъ растворахъ, имѣетъ большія возстаивательныя свойства? Дѣло

въ томъ, что сульфоксиловая конфигурація проявляетъ возстановительныя

свойства только тогда, когда она переходитъ въ $\text{NaS} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OCH}^2[\text{OH}] \end{array}$ [въ при-

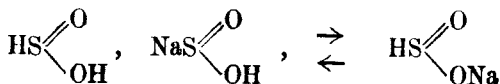
сутствіи щелочи, при занариваніи въ вытравкахъ], а потому въ смыслъ возстановительной способности она не отличается особыми преимуществами. Другой вопросъ о прочности этого соединенія, т. е. устойчивости въ растворахъ относительно кислорода воздуха. Въ этомъ отношеніи сульфоксиловой конфигураціи съ CH^2O надо отдать предпочтеніе. Далѣе, судя по возстановительнымъ дѣйствіямъ относительно $\text{HgJ}^2 \cdot 2\text{KJ}$, выгоднѣе пользоваться для возстановленія щелочной средой. Теперь переходимъ къ названію формалдегид-

сульфоксиловаго натрія, $\text{CH}^2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OSONa} \end{array}$. Въ виду выясненнаго мною

строенія его, какъ производнаго одноосновной гидросѣрнистой кислоты,

$\text{HS} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$, было бы лучше называть это соединеніе формалдегидгидросѣр-

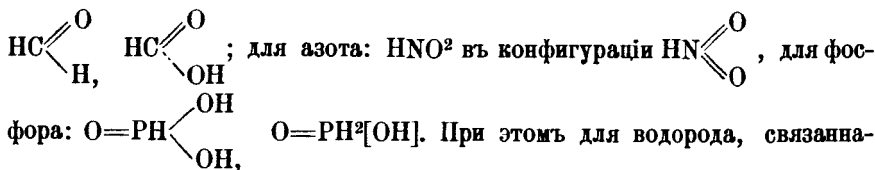
нистымъ натріемъ, принявъ для гидросѣрнистой кислоты в ея солей формулы:



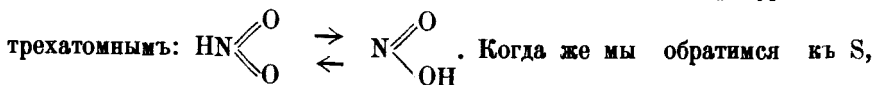
Такое названіе должно имѣть за собою также историческую почву, такъ какъ Шютценбергеръ, открывшій первый NaHSO^2 и давшій эту формулу, назвалъ его гидросѣрнистымъ натріемъ. Это названіе и должно быть оставлено ему! Позднѣйшіе изслѣдователи, особенно нѣмецкой школы, выдѣлившіе въ твердомъ видѣ не самыя соли гидросѣрнистой кислоты, а только продукты присоединенія натріевой [цинковой] соли и бисульфитовъ, стали придавать гидросѣрнистымъ соединеніямъ иное строеніе, а теперь даже во вновь изученномъ продуктѣ присоединенія, формалдегидгидросѣрнистой натріи, желаютъ уничтожить самое названіе „гидросѣрнистый“, замѣнивъ его „сульфоксиловымъ“. Въ предыдущемъ изложеніи я уже высказался о двухъ аналитическихъ аргументахъ Бернтсена, указавъ ихъ несостоятельность, между тѣмъ какъ онъ на нихъ главнымъ образомъ и гарцевалъ въ своихъ возраженіяхъ Шютценбергеру и едва не убѣдилъ послѣдняго. Только особое чутье истиннаго химика, провидѣвшаго, что онъ стоитъ на вѣрной позиціи, удерживало его отъ окончательнаго признанія вѣр-

ности формулы Бернтсена. Смерть его оставила поле сраженія за послѣднимъ, который побѣдоносно со своей школой сталъ низвергать прежнія названія и водворять свою номенклатуру [техническую].

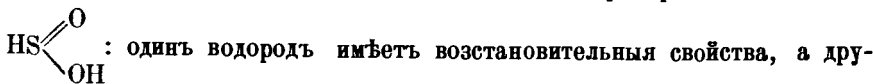
Относительно восстановительной функціи одного водороднаго атома въ низшихъ степеняхъ окисленія элементовъ, владѣющихъ переменною атомностью, можно прослѣдить нѣкоторую аналогію съ сѣрой и у другихъ элементовъ, напр., у С, Н, Р. Для углерода:



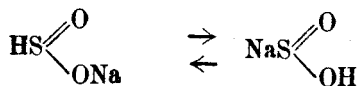
го съ С, наблюдается только восстановительный характеръ, а кислотныхъ свойствъ этотъ водородъ не имѣетъ; значить, функція его фиксирована. Если мы перейдемъ къ азотистой кислотѣ, HNO^2 , то восстановительный водородъ играетъ роль кислотнаго водорода, причемъ тогда конфигурація съ пятиатомнымъ N переходитъ въ конфигурацію съ



то убѣждаемся въ слѣдующемъ: въ SH^2 оба водорода имѣютъ и кислоты, и восстановительныя свойства; въ гидросѣрнистой кислотѣ



гой кислотныя; такимъ образомъ роль ихъ фиксирована; въ соляхъ ея наблюдается еще такая особенность: водородъ можетъ обмѣниваться своимъ мѣстомъ съ металломъ:



Восстановительныя свойства соединений углерода H^2CO и HCO^2H , проявляются въ щелочной средѣ [въ присутствіи NaOH , NH_3], воспита-

вательныя свойства HNO^2 . $\text{PH} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown [\text{OH}]^2 \end{array}$ и $\text{PH}^2 \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ въ кислой средѣ,

у H^2S — въ кислой средѣ, но у $\text{HS} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{ONa} \end{array}$ какъ въ кислой средѣ,

такъ и въ щелочной.

Изъ всѣхъ элементовъ, характеризующихся переменной атомностью, слѣдуетъ выдѣлить N и S въ особый разрядъ; послѣдніе, соединяясь съ кислородомъ и водородомъ въ группы, въ низшихъ степеняхъ окисленія отличаются особой подвижностью атомовъ N и O, причемъ вслѣдствіе таковой легко переходить отъ одной конфигураціи къ другой, но у N всетаки преобладаютъ кислотныя и окислительныя свойства, напротивъ у S въ низшихъ степеняхъ окисленія восстановительныя (и кислотныя). Заслуживаетъ интереса то, что происходитъ при взаимодействіи окисловъ N и окисловъ S, когда они встрѣчаются вмѣстѣ: это—реакціи, играющія выдающуюся роль при камерномъ процессѣ добыванія сѣрной кислоты. Но входитъ въ ихъ подробное разсмотрѣніе и объясненіе механизма переноса кислорода уже выходитъ изъ рамокъ этой статьи.

§ 74. Синтезъ этилена изъ окиси углерода и водорода при посредствѣ смѣшаннаго никкелеваго и палладіеваго контакта.

Кусочки кокса, величиною съ орѣхъ, были пропитаны растворомъ азотнониккелевой соли, высушены и прокалены въ никкелевой чашкѣ на голомъ огнѣ. Потомъ пропитаны были растворомъ $\text{PdCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, высушены и также прокалены на голомъ огнѣ. Подготовленные такъ кусочки кокса для возобновленія никкеля и отчасти палладія были нагрѣты въ мѣдной трубкѣ въ струѣ метиловаго спирта и для удаленія слѣдовъ спирта высушены въ сушильномъ шкапѣ. Такъ мною полученъ былъ коксъ съ распределенными на его поверхности и въ порахъ никкелемъ и палладіемъ. Наполняя кусочками двѣ U—образныя стеклянныя трубки, помѣщая ихъ въ водяную ванну, нагрѣваемую до $95\text{—}100^\circ$, и пропускаю чрезъ нихъ смѣсь водорода и окиси углерода (приблизительно въ равныхъ объемахъ); оба газа предварительно высушивались пропусканіемъ чрезъ сѣрную кислоту.

Исходящіе изъ трубокъ газы промывались водою и собирались въ газометръ. Они отличались своеобразнымъ, сладковатымъ запахомъ, знакомымъ мнѣ по той газовой смѣси, съ которой я имѣлъ уже дѣло при добываніи формалдегида съ помощью платиноваго и желѣзнаго контакта. Изслѣдованіе какъ самыхъ газовъ, такъ и промывной воды на содержаніе формалдегида, не обнаружило послѣдняго. При анализѣ газовой смѣси, оказалось, что она состоитъ изъ CO , H_2 , C_2H_4 и небольшого количества воздуха; метана же не было найдено: O и CO поглощались обычными поглотителями; H_2 и C_2H_4 сжигались въ смѣси съ воздухомъ пропускаемъ анализируемой смѣси надъ палладированнымъ азбестомъ; образующаяся при сжиганіи углекислота поглощалась вѣднемъ кали (KOH). Такъ въ одной газовой смѣси мною было найдено:

1,5	%	O_2
42,9	"	CO
43	"	H_2
6,6	"	C_2H_4
6	"	N_2

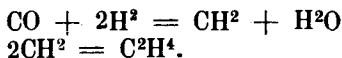
Анализъ другой газовой смѣси далъ:

2,7% O_2 ; 50,9— CO ; 27,4— H_2 , 8,3— C_2H_4 и 10,7— N .

При пропусканіи этихъ газовъ чрезъ крѣпкій растворъ $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ} + \text{NaOH}$, сначала образуется желтоватая муть, а потомъ желтый осадокъ: признакъ, что мы имѣемъ дѣло съ этиленомъ или этиле-

новыми углеводородами. Дѣйствуя іоднымъ растворомъ на этотъ осадокъ въ присутствіи щелочи, наблюдается исчезновеніе осадка и появленіе характернаго запаха C_2H_4 . Последнее обстоятельство ясно указываетъ на то, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ этиленомъ.

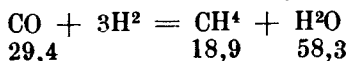
Какъ объяснить происхожденіе этилена изъ CO и H_2 ? Я предполагаю, что сначала окись углерода возстановляется въ присутствіи палладіеваго и никкелеваго катализаторовъ въ метиленовую группу, а затѣмъ послѣдняя переходитъ въ C^2H^4 :



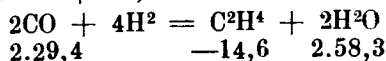
Интересно, что при попыткахъ поглотить этиленъ изъ газовой смѣси бромной водою и бромомъ, это мнѣ не удалось. Объясняю я такую неудачу слишкомъ большою разбавленностью C^2H^4 другими газами. Поэтому концентрированный растворъ HgJ^2 . 2KJ въ ѣдкомъ натрѣ является болѣе надежнымъ поглотителемъ этилена изъ газовой смѣси, чѣмъ бромъ или бромная вода.

Въ литературѣ имѣются указанія относительно каталитическаго дѣйствія возстановленнаго никкеля (при нагрѣваніи) на смѣсь окиси углерода и водорода и на этиленъ въ присутствіи водорода; при чемъ окись углерода возстановляется въ CH^4 , а этиленъ въ этапъ, при большомъ давленіи и нагрѣваніи наблюдалось также разложеніе этилена на H^2 и CH^4 , а также полимеризація C^2H^4 въ жидкіе углеводороды (Сабатье и Сандеренъ, Ипатьевъ).

Образованіе этилена вмѣсто ожидаемаго метана было для меня неожиданностью и какъ бы противорѣчило съ одной стороны наблюденіямъ другихъ изслѣдователей, а съ другой—тѣмъ термохимическимъ даннымъ, на основаніи которыхъ скорѣе долженъ былъ бы получиться метанъ, чѣмъ этиленъ; привожу термохимическія данныя:



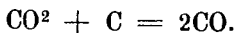
Разность: + 47,8



Разность: + 43,2.

Вмѣсто окиси углерода, я испробовалъ было уголекислоту: смѣсь CO^2 и H^2 пропускалъ при 95—100° чрезъ трубки, наполненныя кусочками кокса съ распределенными въ порахъ его и на поверхности никкелемъ и палладіемъ. Въ исходящихъ газахъ мною не было обнаружено ни CH^2O , ни этилена, ни метана.

Тотъ же опытъ, повторенный при болѣе высокой температурѣ (въ стеклянной трубкѣ, нагрѣваемой въ печи для органическаго анализа тремя бузеновскими горѣлками), далъ отрицательный результатъ относительно образованія C_2H_2 . Что же касается до возстановленія CO_2 , то оно происходитъ въ C_2H_4 и CH_4 . Возстановленіе въ C_2H_4 также противорѣчитъ даннымъ другвхъ изслѣдователей, утверждающимъ, что возстановленіе протекаетъ только до CH_4 . Полученіе этилена и метана я объясняю такъ: углекислота возстановляется въ присутствіи накаленного кокса въ окись углерода:



Образовавшаяся окись углерода возстановляется въ C_2H_4 и CH_4 .

Въ первой части этой книги (10 стр.) я сообщилъ нѣкоторыя литературныя данныя относительно возстановленія CO_2 въ CH_2O дѣйствіемъ водородистаго палладіа. Въ оригиналѣ этого сообщенія я не читалъ, такъ что не знаю, какими реактивами было обнаружено присутствіе CH_2O ; но если это сообщеніе принадлежитъ Баху, и если онъ пользовался для открытія CH_2O тѣмъ же реактивомъ—диметиланилиномъ, какимъ онъ пользовался для обнаруженія CH_2O въ другихъ своихъ изслѣдованіяхъ (стр. 58 этой книги), то мои опыты даютъ мнѣ въ достаточной степени право сомнѣваться въ способности углекислоты возстановляться до CH_2O въ присутствіи водородистаго палладіа; для этого требуется болѣе энергичный возстановитель, какъ напр. металлич. магній (наблюденія Фентона: J. Chem. Soc. 91, 687).

§ 75. О контактномъ окисленіи этиловаго эфира. *)

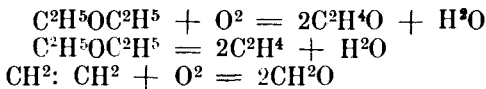
Въ колбу, снабженную дефлегматоромъ и термометромъ сверху послѣдняго, наливается эфиръ. Подогрѣва не требуется. Струя воздуха, съ которой уносятся пары эфира, проходитъ надъ жидкостью, но не чрезъ нее. Это даетъ возможность получить смѣсь воздуха и паровъ эфира, способную во время опыта поддерживать контактный слой въ раскаленномъ состояніи. Контактъ—слой мѣдной сѣтки длиною 10 сант.; предъ мѣдной сѣткой, соприкасаясь съ нею, помѣщается контактный запаль (3—4 кусочка платинированной и палладированной пемзы). Предъ началомъ опыта струю воздуха и паровъ эфира надо прогрѣть до 100° . По пронествіи нѣкотораго времени,

*) Ж. Р. Х. О (1908), вып. 4, реф.

прогрѣтая смѣсь начнетъ окисляться и раскаливаетъ контактный запаль. Когда скорость подаваемого воздуха достигнетъ 4,2 л. въ 1', приходитъ въ раскаленное состояніе передняя часть мѣдной сѣтки. Въ числѣ продуктовъ окисленія мною обнаружены CN^3 , COH и CN^2O . Количество послѣдняго меньше перваго. Въ одномъ опытѣ, при скорости воздушной струи 4,4 л. въ 1' и при t^0 вверху дефлегматора = 18—16°, 1 л. воздуха уносилъ 0, 764 гр. эфира; въ 33 мин. было израсходовано 110 гр. эфира. Газовый анализъ:

CO^2	— 7,55%
O^2	— 2,11 "
CO	— 5,33 "
H^2	— 1,86 "
N^2	— 78,25 "
углеводородевъ	— 2,9 "
(C^2H^4)	

Образованіе уксуснаго и муравьиного алдегидовъ можно изобразить слѣдующими равенствами:



Такъ какъ эфиръ отличается летучестью, то значительное количество его, въ случаѣ непрореагированія, уносится исходящими газами; поэтому въ заводской практикѣ контактное окисленіе эфира едва ли пойдетъ примѣненіе. Но значеніе реакціи я усматриваю въ другомъ отношеніи. Контактный запаль *) не въ состояніи вызвать воспламененіе смѣси воздуха и паровъ этиловаго, пропиловаго, изобутиловаго и амиловыхъ (броженія) спиртовъ. Если же смѣсь воздуха пропуститъ надъ этиловымъ эфиромъ и, подогрѣвъ ее до 100°, направить на контактный запаль, то послѣдній начнетъ раскаливаться и вызоветъ раскаливаніе мѣдной сѣтки. Какъ только послѣднее произойдетъ, тотчасъ на контактъ возможно направить уже смѣсь воздуха и паровъ одного изъ упомянутыхъ спиртовъ. Итакъ, употребленіе эфира дастъ возможность широкому распространенію контактнаго запала въ контактныхъ окислительныхъ реакціяхъ, при чемъ удобность въ печахъ при аппаратахъ моей системы совершенно устраняется.

*) См. 314 стр. этой книги.

Контактное пирогенетическое окисление водорода и окиси углерода воздухомъ.

§ 76. Въ числѣ продуктовъ распада при контактномъ превращеніи метилового спирта въ формалдегидъ мною обнаружено присутствіе водорода и окиси углерода. Поэтому у меня возникъ естественно вопросъ объ изученіи контактнаго пирогенетическаго окисленія этихъ газовъ, при условіи, чтобы 1) процессъ окисленія сопровождался самодѣйствующимъ раскаливаніемъ контактнаго сѣтчатого слоя (мѣди или платины) и 2) чтобы былъ избытокъ окисляемаго тѣла, т. е. при наибольшей концентраціи H^2 и CO . Окисленіе послѣднихъ съ этой точки зрѣнія до сего времени не было изучено (въ литературѣ не имѣется указаній).

1. Окисленіе водорода.

2 газометра (вмѣстимостью 13—14 л.) были наполнены: одинъ водородомъ, другой воздухомъ. Истекающіе изъ нихъ газы въ каждомъ газометрѣ находились подъ давленіемъ водяного столба $\frac{930+160}{2} = 545$ мм.

Предъ смѣшеніемъ газы по отдѣльности были просушены пропусканіемъ ихъ черезъ концентрированную сѣрную кислоту. Контактный слой—мѣдная (или платиновая) сѣтка длиною 10 сант. (3 сант.), находящаяся въ стеклянной трубкѣ, какаѣ употребляется для сожженія при органическомъ анализѣ; трубка предъ опытомъ впрогрѣвалась 2 бунзеновскими горѣлками въ томъ мѣстѣ, гдѣ въ ней помѣщался контактъ. Когда во время пропусканія газовой смѣси контактъ внутри трубки приходилъ въ раскаленное состояніе, внѣшнее подогрѣваніе прекращалось, и опытъ ставился мною въ условіи самодѣйствующаго раскаливанія. Большая часть исходящихъ газовъ, послѣ прохожденія чрезъ вульфову трехгорлую стеклянку съ водою, направлялась въ газовые часы, при помощи которыхъ эта часть измѣрялась, меньшая же часть газовъ отводилась въ газометръ; вытѣсненное ими количество воды изъ послѣдняго измѣрялось градуированнымъ цилиндромъ; оно соотвѣтствуетъ объему газовъ, набранному въ газометръ. Этотъ объемъ прибавлялся къ измѣренному при помощи газовыхъ часовъ количеству исходящихъ газовъ. По окончаніи опыта, производился анализъ послѣднихъ въ содержаніи O^2 и H^2 ; остатокъ принимался за N^2 . Такъ какъ окисленіе водорода при нѣкоторыхъ условіяхъ сопровождается взрывами, то въ передней части стеклянной трубки мною помѣщался мѣдный сѣтчатый

томпонъ; тройчатка, съ помощью которой предъ трубкой, тотчасъ за осунителями, смѣшивались газы, мною употреблялась металлическая, и внутри ея введенъ былъ слой мѣдной сѣтки. (Всѣ эти предосторожности предпринимались мною для избѣжанія передачи взрыва въ ту часть соединительныхъ трубокъ, гдѣ происходило смѣшиваніе газовъ, а также въ тройчатку). Далѣе мною наблюдалось такое явленіе: при нѣкоторыхъ концентраціяхъ H^2 и O^2 въ газовой смѣси происходятъ взрывы; послѣдніе—тѣмъ чаще, чѣмъ съ большею скоростью подаются газы изъ газометровъ. Это явленіе, по моему мнѣнію, находится въ связи съ большимъ диффундированіемъ водорода въ петли раскаленного мѣднаго контакта сравнительно съ кислородомъ, и слѣдовательно зависитъ отъ скорости движенія газовъ по трубкѣ.

Привожу данныя 6 опытовъ, изъ которыхъ 5 произведены мною съ употребленіемъ мѣднаго контакта, а 6-ой платинового, при чемъ контактный слой самокаливался: передній конецъ его на протяженіи 2, 5—3. сант. приходилъ въ красное каленіе.

Опыты съ

1 опытъ (мѣдн. к.)	2 (мѣдн. к.)
V=749,5 мм. t°=16° Ц.	V=751,5 мм. t°=15° Ц.
Опытъ продолжался 7'52''=7,86' .	14 м.
Исходящихъ газовъ измѣрено 8,065 л.	18,276 л.
Газовый анализъ: 1% O ² .	0,54% .
40 " H ² .	42,46 "
59 " N ² .	57 "
100 " "	100 "
Na въ исходящихъ газлахъ . 4,76 л.	10,420
Изъ газометра пропущено воздуха . 6,02 "	13,189
Въ томъ числѣ кислорода . 1,26 "	2,769
Въ исходящихъ газлахъ кислорода . 0,08 "	0,099
Прореагировало " . 1,18 "	2,67
" водорода . 2,36 "	5,34
Въ исходящихъ газлахъ водорода . 3,225 "	7,456
Итого водорода поступило изъ газометра . 5,585 "	12,796
H ² и воздуха поступило изъ газометровъ . 11,605 "	25,985
Исходящихъ газовъ и образовавшихся водяныхъ паровъ . 8,065	18,276
+ 2,36	+ 5,34
10,426	23,616
Среднее количество газовъ, проходящихъ чрезъ контактъ $\frac{11,605+10,425}{2}=11,015$	24,499
Средняя скорость въ 1 мин. . 1,401	1,75
Начальная скорость въ 1 мин. $\frac{11,605}{7,86}=1,476$	1,856
Начальная скорость къ средней скорости =1,053 (r) .	r = $\frac{1,856}{1,75}=1,06$
Начальная концентрація H ² : $\frac{5,585}{11,605}=0,4812$	C = 0,492
" " O ² : $\frac{1,26}{11,605}=0,10857$	C ₁ = 0,1065
Концентрація водяныхъ паровъ: $\frac{2,36}{11,015}=0,2142$	C ₁₁ = 0,2179
$\frac{C^2 C_1}{C^2_{11}} = \frac{0,4812^2 \cdot 0,1086}{(0,2142)^2} = 0,546$	$\frac{C^2 C_1}{C^2_{11}} = 0,543$
$\frac{K^2 K_1}{C^2_{11}} = 0,01356$	$\frac{K^2 K_1}{C^2_{11}} = 0,00785$
K и K ₁ — концентраціи H ² и O ² въ исходящихъ газлахъ. C ₁₁ — концентрація водяныхъ паровъ.	

водородомъ.

3 (мѣдн. к.)	4 (мѣдн. к.)	5 (мѣдн. к.)	6 (лат. к.)
=751,5 мм. t°=15° Ц.	=744 мм. t°=15°	=743,8 t°=13,5°	=751 t°=16°
26 м.	14 м.	12,5 м.	15,5 м.
19,34 л.	16,6 л.	14 л.	13,115 л.
1% .	0,6% .	1% .	0,7 % .
42,05	42,0 "	41 "	41,75 "
56,95	57,4 "	58 "	58,55 "
100 "	100 "	100 "	100 "
11,014	9,53	8,12	
13,94	12,06	10,278	
2,926	2,53	2,158	
0,1934	0,099	0,14	
2,7266	2,431	2,018	
5,4532	4,862	4,036	
8,133	6,972	5,74	
13,588	11,834	9,776	
27,526	23,894	20,054	
19,34	16,6	14	
+ 5,453	+ 2,431	4,036	
24,793	19,031	18,036	
26,159	22,678	19,045	
1,006	1,619	1,52	
1,0584	1,7087	1,604	
r=1,052	r=1,055	r=1,055	
C=0,4935	C=0,495	C=0,4874	C=0,487
C ₁ =0,1063	C ₁ =0,105	C ₁ =0,1076	C ₁ =1,077
C ₁₁ =0,2084	C ₁₁ =0,214	C ₁₁ =0,2119	C ₁₁ =0,2175
$\frac{C^2 C_1}{C^2_{11}} = 0,549$	$\frac{C^2 C_1}{C^2_{11}} = 0,55$	$\frac{C^2 C_1}{C^2_{11}} = 0,56$	$\frac{C^2 C_1}{C^2_{11}} = 0,54$
$\frac{K^2 K_1}{C^2_{11}} = 0,0164$	$\frac{K^2 K_1}{C^2_{11}} = 0,008977$	$\frac{K^2 K_1}{C^2_{11}} = 0,01487$	

II. Окисленіе окиси углерода.

Изученіе этого процесса мною было поставлено въ тѣ же условія, нѣ какнхъ изучалось окисленіе водорода. Опыты, сопровождающіеся оамокакаливаніемъ контакта, удовлетворительно протекли у меня только съ платиновымъ контактомъ; съ мѣднымъ же не удалось, что я приписываю не совсѣмъ удачному подбору скоростей истеченія окиси углерода и воздуха изъ газометровъ. Тѣ скорости истеченія обоихъ газовъ, которыя достаточны для поддержанія платиновой сѣтки въ раскаленномъ состояніи, по моему мнѣнію—недостаточны для мѣдной. Платиновый контактъ во время опытовъ раскаливался на переднемъ концѣ до свѣтло-желтаго каленія на протяженіи 2,5—3 сант. (впрочемъ относительно причины, почему мѣдная сѣтка не раскаливалась, я указалъ лишь на неудачный подборъ скоростей истеченія окиси углерода и воздуха, но и обстоятельство иного рода могло также вліять на неудачу, а именно: можетъ быть, мною была неудачно выбрана толщина проволоки мѣдной сѣтки).

Изъ многихъ опытовъ привожу результаты 3:

Опыты с СО

1	2	3
Продолжительность опыта 18'41 $\frac{1}{2}$ "=18,7'	12'5"=12,08'	17'43"=17,7'
Исходящих газов=19,75 л.	10,875 л.	18,675 л.
Газовый анализ:		
CO ² —21,29%	26,03%	26,27%
O ² —0,46 "	0,34 "	0,68 "
CO—36,55 "	21,53 "	32,18 "
N—41,7 "	52,1 "	40,87 "
100 "	100 "	100 "
N ² в исходящ. газах 8,236 л.	5,666 л.	7,633
Пропущено из газометра воздуха . 10,425 "	7,172 "	9,666
В томъ числѣ кислорода . 2,189 "	1,506 "	2,033
Осталось непрореагировавшего кислорода . 0,09 "	0,037 "	0,13
Прореагировало " . 2,099 "	1,469 "	1,9
Окислилось СО " . 4,198 "	2,938 "	3,8
Непрореагировавшей СО 7,219 "	2,341 "	6,01
Пропущено из газометра окиси углерода . 11,417 "	5,279 "	9,81
Всего окиси углерода и воздуха . 21,842 "	12,451 "	20,26
Среднее количество газовой смѣси, проходящей чрезъ контактъ: 21,842+19,75=20,796	12,451+10,875=11,663	20,26+18,675=19,4625
$\frac{2}{20,796}$	$\frac{2}{11,663}$	$\frac{2}{19,4625}$
начальн. колич. $\frac{21,842}{20,796}=1,051$	$\frac{12,451}{11,663}=1,067$	$\frac{20,26}{19,4625}=1,04$
среднее колич. $\frac{21,842}{20,796}$	$\frac{12,451}{11,663}$	$\frac{20,26}{19,4625}$
Начальная концентрація СО: C=0,522	C=0,424	C=0,4845
Начальная концентрація O ² : C ₁ =0,1002	C ₁ =0,1209	C ₁ =0,108
Средняя скорость V=1,11	V=0,965	V=1,099
$\frac{C^2 \cdot C_1}{V^2} = \frac{0,027303}{1,2321} = 0,022$	$\frac{C^2 \cdot C_1}{V^2} = \frac{0,01974}{0,931225} = 0,0211$	$\frac{C^2 \cdot C_1}{V^2} = \frac{0,02612}{1,209} = 0,021$
$V^3 = 1,367631; \frac{CO^2}{CO} = 0,3676$ (первоис.)	$V^3 = 0,89863; \frac{CO^2}{CO} = 0,556$ (н.)	$V^3 = 1,3287; \frac{CO^2}{CO} = 0,3873$ (н.)

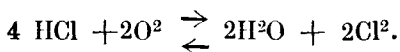
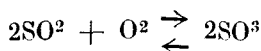
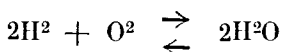
§ 77. Общія положенія о контактнѣхъ реакціяхъ окисленія, сопровождающихся самонакаливаніемъ (само-нагрѣваніемъ) контактнаго слоя.

Всѣ контактныя окислительныя реакціи съ вышеуказаннымъ признакомъ я раздѣляю на два класса:

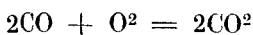
I. Реакціи обратимыя.

II. Реакціи необратимыя въ условіяхъ опыта.

Къ I классу принадлежать:



Къ II классу:



Окисленіе спиртовъ: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$ и т. д.

I. Изъ реакцій I класса съ точки зрѣнія самодѣйствующаго процесса мною изучено было окисленіе водорода; двухъ же послѣднихъ реакцій я пока не изучалъ. На основаніи однихъ только термохимическихъ данныхъ судить нельзя, будутъ ли онѣ протекать съ выдѣленіемъ такого количества тепла, чтобы процессъ поддерживался безъ подогрѣванія извнѣ, или не будутъ, такъ какъ въ данномъ вопросѣ большую роль играетъ теплоемкость контактной массы, ея распредѣленіе и т. д. (см. 307—309 стр. этой книги). Окисленіе SO^2 кислородомъ воздуха протекаетъ съ самонагрѣваніемъ платинированнаго азбеста,—это мнѣ извѣстно.

Скорость, съ какою поступаетъ на нагрѣтый слой контакта смѣсь H^2 и O^2 , не играетъ существенной роли; какъ обратимый процессъ окисленіе ограничено предѣломъ. Константа обратимаго процесса при температурѣ краснаго каленія и различныхъ скоростяхъ равняется въ среднемъ 0,55. Наблюдаемая одна и та же степень раскаляемости мѣдной и платиновой сѣтки (красное каленіе на протяженіи 2—3 сант.), а также константа = 0,55 служатъ указаніемъ, что реакція протекаетъ приблизительно при одной и той же температурѣ (независимо отъ ско-

рости прохождения газовой смеси через контакт). При таких условиях между константой 0,55 и константами исходящих газов должно существовать некоторое соотношение: а так как знаменатели, при выводѣ константъ, выражались однимъ и тѣмъ же числомъ (квадратомъ концентраціи водяныхъ паровъ), то вышеупомянутое соотношение сводится къ соотношенію между начальными и конечными концентраціями H^2 и O^2 .

Меня всегда удивляло обстоятельство такого рода: во время контактного процесса раскаливаемость мѣдной или платиновой сѣтки ограничивалась слоемъ въ 2—3 сант.; остальная же часть той же мѣдной или плат. сѣтки оставалась темной, нераскаленной; температура этой части, а равно температура исходящихъ газовъ по моимъ наблюдениямъ не такъ уже велика, какъ температура раскаленного слоя (на 309 стр. этой книги я касался этого по другому вопросу). Отчего это зависитъ? Почему исходящіе газы, какъ только выйдутъ изъ раскаленной части контакта, имѣютъ уже значительно пониженную температуру сравнительно съ раскаленной его частью? Явленіе носитъ такой характеръ: какъ будто газы оставляютъ большую часть своей теплоты въ томъ слое, гдѣ разыгрывается главный процессъ, и потому, по выходѣ изъ этого слоя, имѣютъ уже пониженную температуру. Это же равносильно тому, что газы, при своемъ прохожденіи черезъ раскаленный слой, имѣютъ большую скорость, чѣмъ за этимъ слоемъ. А такъ какъ давленіе на протяжении 2—2,5 сант. измѣняется очень незначительно, и безъ большой натяжки можно допустить, что оно постоянно, то явленіе сводится въ тому, что въ раскаленномъ слое газы занимаютъ больший объемъ V^m чѣмъ за нимъ; т. е. по выходѣ изъ раскаленной части V^m измѣняется въ V . Въ виду этого, я выразилъ связь между начальными и конечными концентраціями H^2 и O^2 слѣдующимъ соотношеніемъ:

$$\left[\frac{C^2 \cdot C_1}{r^2} \right]^{V^m} = \left[K^2 K_1 \right]^V$$

(Обозначенія C , C_1 , r , K и K_1 см. таблицу опытовъ).

Отсюда $V^m \log \frac{C^2 \cdot C_1}{r^2} = V \log K^2 \cdot K_1$.

Вставляя числовыя величины $\frac{C^2 \cdot C_1}{r^2}$ и $K^2 \cdot K_1$, для первыхъ четырехъ опытовъ я получилъ частныя $\frac{V^m}{V}$, равныя: 6; 6,87; 5,87;

6, 8. Итакъ скорость газовъ, при переходѣ изъ раскаленной части контакта въ нераскаленную, измѣняется въ 6; 6,8; 5,8; 6,8 разъ. Потеря же скорости газовыхъ частицъ сопряжена съ выдѣленіемъ теплоты, которая остается въ раскаленномъ елоѣ. Выразимъ разницу температуръ въ градусахъ термометра, пользуясь равенствомъ:

$$V = V^m \left[1 - \frac{t^0}{273^0} \right] \quad \text{или} \quad \frac{V^m}{V} = \frac{273^0}{273^0 - t^0}$$

Тогда получимъ для четырехъ опытовъ слѣдующія температуры:

1. При $\frac{V^m}{V} = 6$, $t^0 = 227^0$
2. " " = 6,87, $t^0 = 233^0$
3. " " = 5,87, $t^0 = 226^0$
4. " " = 6, 8, $t^0 = 230^0$

Среднее пониженіе = 230^0 . И на самомъ дѣлѣ, если слой контакта = 8—12 сант., разница между раскаленной частью его и нераскаленной приблизительно равняется 230^0 . Столь поразительное совпаденіе указываетъ на правильность нашего допущенія, что между начальными и конечными концентраціями H^2 и O^2 — имѣетъ мѣсто соотношение:

$$\left[\frac{C^2 \cdot C_1}{r^2} \right] \frac{V^m}{V} = K^2 \cdot K_1.$$

Величины n , вычисленныя мною для 4 опытовъ при условіи, что V равняется всему объему прошедшихъ чрезъ контактъ газовъ и паровъ, равняются: 1,746; 1,6025; 1,542; 1,6.

Если измѣненіе скорости газовыхъ частицъ изъ V^m въ V сопровождается пониженіемъ температуры съ T_1 до T_2 (на 230^0), то обратно въ раскаленномъ контактѣ для предварительнаго перехода отъ V до V^m должно тратиться столько же теплоты, сколько ея потомъ должно выдѣлиться; въ результатѣ эта часть работы сводится къ 0, и весь процессъ въ раскаленной части контакта представляется послѣдовательнымъ расширеніемъ и сокращеніемъ объема. Такимъ образомъ въ дѣйствующемъ елоѣ контакта выдѣлившаяся при реакціи теплота тратится только для прогрѣванія смѣси газовъ и паровъ до температуры T_2 + для поддержанія постоянной температуры T_1 . Отсюда оки-

слительный процесс въ раскаленной части контакта въ термодинамическомъ отношеніи можно выразить уравненіемъ:

$A = Q^0 - \sigma' T_2 \ln T_2 - \sigma'' T_2^2 - \text{Const. } T_1$, гдѣ $T_1 = T_2 + 230^\circ$ для случая H^2 .

(Обозначенія см. Haber: *Thermodynamik technischer Gasreaktionen*).

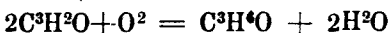
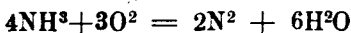
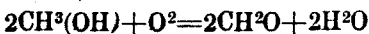
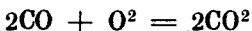
Если же мы часть трубки, начиная съ того мѣста, гдѣ оканчивается раскаленный слой контакта, заключимъ въ оболочку съ температурой T_2 , то за раскаленной частью мы уже тогда имѣемъ изотермическій процессъ, и совокупность всѣхъ реакцій можетъ быть выражена термодин. уравненіемъ:

$A = Q^0 - \sigma' T_2 \ln T_2 - \sigma'' T_2^2 - \text{const. } T_1 - RT_2 \sum \nu \ln p' + \text{const. } T_2$.

Это общее уравненіе должно обнимать всѣ окислительныя реакціи обратимыя, поставленныя въ изотермическія условія, напр. окисленіе SO^2 , HCl и т. д. На $\text{const. } T_1$, связанную съ самонагрѣваніемъ контактнаго вещества, въ опытахъ и вычисленіяхъ прежнихъ изслѣдователей не было обращено надлежащее вниманіе, и температура контактной массы принималась на всемъ ея протяженіи одинаковой, между тѣмъ какъ мои изслѣдованія освѣщаютъ вопросъ съ совершенно новой точки зрѣнія: въ томъ слѣ, гдѣ разыгрывается процессъ, температура неравна температурѣ остальной части газовой смѣси.

II. Изъ реакцій второго класса наиболѣе простыя были предметомъ моего изученія.

Я раздѣляю ихъ на два подкласса. Къ первому—принадлежать реакціи, протекающія съ избыткомъ окисляемаго тѣла, напр.:



(норм. пропи- пропіонов.
ловый спиртъ). алдегидъ.

Ко второму подклассу—реакціи, требующія для протеканія съ самокалываніемъ избытка воздуха, напр.: окисленіе этиловаго, изобутиловаго и изоамиловыхъ спиртовъ.

Для всѣхъ реакцій II класса, кромѣ концентрацій, имѣеть значеніе скорость ноступленія смѣси окисляемаго тѣла и воздуха на нагрѣтый контактный слой. Безъ определенной скорости самокалываніе не наступаетъ. Такъ напр. для CO начальная скорость въ случаѣ платиноваго контакта около 1 л. въ минуту; для CH^4O —около 2,5 л. воздуха въ 1 м., для NH^3 —1,6 (—1,7) л. воздуха въ 1 м.

$$\frac{X}{Y} = \frac{3,89358}{1,76097} = 2,21$$

$$\text{III) } X \log \frac{0,02612}{1,042^2} = Y \log 0,3088^2. \quad 0,00667$$

$$\frac{X}{Y} = \frac{3,19651}{1,51709} = 2,1$$

Если мы сравнимъ температуру раскаленной части контакта (для СО) съ температурой темной части того же контакта (слой контакта = 8 сант.), то между ихъ абсолютными температурами наблюдается приблизительно слѣдующее соотношеніе:

$$\frac{T_1 \text{ (раек.)}}{T_2 \text{ (темп.)}} = 2 \text{ (приблиз.).}$$

Отсюда такой выводъ:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{X}{Y}$$

$$\text{для I : } \frac{T_1}{T_2} = 2,04; \quad \text{II : } \frac{T_1}{T_2} = 2,21; \quad \text{III : } \frac{T_1}{T_2} = 2,1.$$

Слѣдовательно между начальными и конечными концентраціями СО и О имѣется такая зависимость:

$$\left[\frac{C^2 C_1}{r^2} \right] T_1 = (K^2 K_1) T_2$$

Такъ какъ $C^2 \cdot C_1 = 0,022 V^2$, то, вставивъ эту величину въ предъидущее равенство, имѣемъ:

$$\left[\frac{0,022 V^2}{r^2} \right] T_1 = (K^2 K_1) T_2$$

$$\text{или } K^2 K_1 = \left[0,022 \left(\frac{V}{r} \right)^2 \right] \frac{T_1}{T_2}$$

Но $\frac{V}{r}$ есть конечная скорость (V_k) исходящихъ газовъ; отсюда:

$$K^2 K_1 = \left[0,022 V_k^2 \right] \frac{T_1}{T_2}$$

Раздѣливъ $C^2 C_1$ на $K^2 K_1$, получимъ:

$$\frac{C^2 C_1}{K^2 K_1} = \frac{0,022 V^2}{\left(0,022 V_k^2 \right) \frac{T_1}{T_2}}$$

Измѣняя формулу въ иномъ отношеніи, находимъ:

$$\frac{C^2C_1 - K^2K_1}{C^2C_1} = 1 - \frac{0,022 \frac{T_1}{T_2}^{-1} V^2 \left[\frac{T_1}{T_2} - 1 \right]}{r^2 \frac{T_1}{T_2}}$$

Заключение: тѣмъ больше прорегулируетъ вещество (СО и О), чѣмъ больше r , чѣмъ меньше V и чѣмъ больше $\frac{T_1}{T_2}$

Когда мы отъ окиси углерода обратимся къ метиловому и пропиловому спиртамъ, то здѣсь мы имѣемъ дѣло съ болѣе сложнымъ процессомъ, состоящимъ изъ:

- а) первоначального окисленія,
- б) распаденія,
- в) окисленія продуктовъ распаденія.

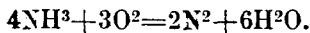
Первоначальное окисленіе происходитъ по тѣмъ же законамъ, что и окисленіе СО, т. е.

$$\frac{C^2C_1}{V^2} = \text{const.}$$

Количества окисленного спирта, выраженный въ частяхъ первоначального продукта, относятся какъ $\frac{1}{V_1^3} : \frac{1}{V_2^3} : \frac{1}{V_3^3}$ и т. д.

При благоприятныхъ условіяхъ окисленію подвергается около 71—72% CH_4O и больше 50% $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

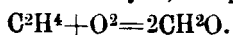
Контактное пирогенетическое окисленіе NH_3 (въ случаѣ мѣднаго контакта), хотя и сопровождается побочнымъ окисленіемъ азота въ его окислы, но количество послѣднихъ очень незначительно, такъ что вообще можно признать, что реакція окисленія NH_3 протекаетъ согласно равенства:



Но при температурѣ раскаленного мѣднаго слоя водяные пары могутъ диссоціировать, и тогда устанавливается нѣкоторое равновѣсіе $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$; въ результатѣ чего въ исходящихъ газахъ можетъ содержаться водородъ (предварит. работа въ Ж. Р. Х. О. вып. 4, 1908).

Если мы перейдемъ ко 2 подклассу необратимыхъ пирогенетическихъ реакцій окисленія, сопровождающихся самонакаливаніемъ, то оказывается: онѣ протекаютъ при избыткѣ воздуха сравнительно съ теоретически требуемымъ количествомъ его. Это явленіе объясняется

тъмъ, что кромѣ окисленія спирта въ алдегидъ происходитъ частичный его распадъ на воду и непредѣльный углеводородъ. Такимъ образомъ экзотермическій процессъ окисленія въ значительной степени дополняется параллельно идущимъ экзотермическимъ также процессомъ распада, а для поддержанія окисленія непредѣльныхъ углеводородовъ необходимъ избытокъ воздуха, напр.



Наблюденія другихъ изслѣдователей (напр. В. Н. Ипатьева) и термохимическія данныя только подтверждаютъ мои объясненія этого явленія.

Константы для этилового, изобутилового и изоамиловыхъ спиртовъ варьируютъ въ зависимости отъ избытка воздуха см. I дополнение § 78.

Большой интересъ представляетъ контактное пирогенетическое окисленіе углеводородовъ; работать надъ этимъ вопросомъ я началъ въ послѣднее время (Ж. Р. Х. О. 1908, вып. 4); продукты окисленія петролейнаго эфира (американскаго происхожденія) должны имѣть большое техническое значеніе для синтеза капроновой и гептальной кислотъ, а также ихъ глицеридовъ. (Мои работы пока еще не опубликованы).

§ 78. I дополнение о вонтактномъ окисленіи этилового, пропилового, изобутилового и амиловыхъ спиртовъ (броженія).

Въ 3 статьяхъ, помѣщенныхъ въ Ж. Р. Х. О. за 1906 г. (вып. 6, 7 и 8), я взялъ на себя трудъ выяснитъ вопросъ о контактномъ окисленіи метилового спирта въ формалдегидъ съ теоретической стороны и предложилъ для практическаго осуществленія такого превращенія аппаратъ особой трубчатой системы, въ основу устройства котораго было положено мною теоретическое изученіе вопроса.

Методъ, которымъ я пользовался для превращенія метилового спирта въ формалдегидъ, я распространилъ и на нѣкоторые другіе спирты: этиловый, пропиловый, изобутиловый и амиловые (броженія) спирты (т. к. 129°—132°). Чрезъ изелѣдуемый спиртъ, подогрѣтый или на водяной банѣ, или на банѣ съ растворомъ поваренной соли, или въ масляной банѣ (для изобутилового и амиловыхъ спиртовъ), пропускался воздухъ, подаваемый воздуходувкой съ извѣстной, отсчитываемой при помощи газовыхъ часовъ, скоростью. Воздухъ, передъ вступленіемъ въ спиртъ, предварительно просушивался пропусканіемъ чрезъ концентрированную сѣрную кислоту, хлористый кальцій и ѣдкое

жали въ кускахъ. Затѣмъ воздухъ, пропитанный парами спирта, пройдя дефлегматоръ, поступалъ въ стеклянную трубку, каковая употребляется для органическаго анализа, и въ ней проходила чрезъ нагрѣтый мѣдный контактный слой (15—16 сант. свѣжевозстановленной мѣдной сѣтки, помѣщенной въ трехъ колбаскахъ). Для лучшаго наблюденія за самораскаливаніемъ контактнаго слоя, величиною и степенью его раскаливанія, я стеклянную трубку помѣщалъ въ печи для органическаго анализа. Предъ началомъ реакціи та часть трубки въ печи, которая заключала сѣтчатый мѣдный контактъ, прогрѣвалась 2—3 бунзеновскими горѣлками. Прежде всего мною было обращено вниманіе на тѣ условія, при которыхъ процессъ окисленія протекаетъ съ самораскаливаніемъ контакта; были найдены предѣлы для концентрацій спирта и скорости подаваемого воздуха, за которые нельзя заходить; иначе самораскаливаніе уже не можетъ проявляться. Далѣе, пользуясь аналитическими данными, я попытался опредѣлить ту закономерность, для которой я нашелъ выраженіе (зависимость отъ концентрацій спирта и кислорода воздуха и скорости прохожденія смѣси паровъ спирта, воздуха и продуктовъ реакціи въ трубкѣ чрезъ контактъ):

$$\frac{C^2 \cdot C_1}{V^2} = \text{пост. величинѣ } ^1).$$

Для наглядности я привожу въ концѣ этого сообщенія нѣсколько таблицъ своихъ опытовъ, выбравъ изъ нихъ наиболѣе типичныя.

Пользуясь аналитическими данными, которыя приведены въ каждой таблицѣ, я вычислилъ для всякаго спирта величину $\frac{C^2 \cdot C_1}{V^2}$

Оказывается, что числовыя выраженія послѣдней формулы для этилового, изобутилового и амиловыхъ спиртовъ не одинаковы съ константами, найденными мною для метилового и пропилового спиртовъ; для послѣдняго спирта величина эта оказалась почти одинаковой съ константой, найденною для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, а именно: 0,00107.

Для этилового спирта = 0,0003—0,00024

„ изобутилового „ = 0,0004—0,00045

„ амиловыхъ „ = 0,0005—0,00048

Кромѣ газовъ CO_2 и CO , продуктами окисленія являются соотвѣтственные алдегиды (по преимуществу), которые собирались въ во-

¹⁾ Выводъ этого выраженія см. мою 3 статью о превращеніи метилового спирта въ формальдегидъ и полученія формалина (вып. 8, Ж. Р. Х. О.).

данных конденсаторахъ. Начиная съ пропилового спирта, получалось также нѣкоторое наело, собирающееся поверхъ воднаго слоя въ верхнихъ 2—3 конденсаторахъ. Масло отличалось летучестью, рѣзкимъ запахомъ, раздражающимъ слизистыя оболочки носа и горла в вызывающимъ каниель. Кислотъ, какъ продуктовъ окисленія, иноу констатировано было ничтожное количество, такъ что принимать во вивманіе ихъ не было необходимости. Итакъ мѣдный сѣтчатыи контактъ работаетъ главнымъ образомъ на окисленіе въ алдегидъ. Въ газообразныхъ продуктахъ, кромѣ CO_2 и CO , мноу найдены углеводороды предѣльные и непредѣльные; послѣдніе хороноу поглощаются концентрированной сѣрною кислотоу; изъ растворовъ въ послѣдней, при разбавленіи водоу, выдѣляются черныя смолистыя вещества. Выходы алдегидовъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ простирались до 66% (для этилового спирта) отъ первоначальнаго продукта. Масло, собирающееся надъ водоу въ первыхъ конденсаторахъ, содержитъ (какъ оказалось при фракціонировкѣ) непрореагировавшіе спирты и затѣмъ алдегиды; кромѣ того, въ маслѣ мноу констатированы еще другіе продукты окисленія (въ очень маломъ количествѣ кетоны: для пропилового и изобутилового спирта—ацетонъ, а для амиловыхъ—метилэтилкетонъ). Выходы сырого масла для пропилового спирта простирались до 17,5%, для изобутилового до 42,5%, а для амиловыхъ спиртовъ броженія до 50—52%. Выходы алдегидовъ въ водныхъ растворахъ простирались для $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}$: до 50%; для $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$: до 50—52% и для $\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}$: до 25%. Впрочемъ эти выходы зависѣли отъ количества воды, употребляемаго для улавливанія и промыванія исходящихъ газовъ. (Во всѣхъ моихъ опытахъ количество воды, взятой для улавливанія летучихъ продуктовъ и вромыванія газовъ, равнялось 1 лит.). Количество алдегидовъ, перешедшихъ въ масляный слой, для амилового спирта доходило до 20—23%.

Если мы вычислимъ теоретическія количества воздуха, потребныя для окисленія спиртовъ въ алдегиды, и сравнимъ ихъ съ тѣми количествами воздуха, при которыхъ окисленіе протекаетъ съ самонакаливаніемъ контакта, то усматриваемъ слѣдующую особенность: окисленіе пропилового съ самораскаливаніемъ контакта протекаетъ почти ври теоретическомъ количествѣ воздуха, даже возможно расходовать спирта немного больше теоретическаго количества на 1 лит. пропускаемаго воздуха; окисленіе этилового, изобутилового и амиловыхъ спиртовъ протекаетъ при значительномъ избыткѣ воздуха противъ теоретическаго.

Если въ этихъ случаяхъ концентрація спирта приближается къ теоретической, то самонакаливаніи контакта не наблюдается. Чѣмъ объясняется это явленіе? Объяснить возможно только тѣмъ, что кромѣ окисленія спирта происходитъ частичный распадъ его на воду и непредѣльный углеводородъ. Если такое распаденіе у пропилового спирта и есть, то въ меньшей степени, чѣмъ у этилового, изобутилового и амиловыхъ. Такимъ образомъ экзотерическій процессъ окисленія въ значительной степени дополняется параллельно идущимъ также экзотерическимъ процессомъ распаденія, и для поддержанія окисленія непредѣльныхъ углеводородовъ необходимо ввести избытокъ воздуха. Наблюденія прежнихъ изслѣдователей (напр. Ипатьевъ) и термохимическія данныя подтверждаютъ мои предположенія.

Обратимся теперь къ вышеприведеннымъ величинамъ константъ $\left(\frac{C^2 \cdot C_1}{V^2}\right)$. Для этилового спирта эта величина меньше, чѣмъ для изобутилового и амиловыхъ спиртовъ (броженія), для пропилового она приближается, если не вполнѣ совпадаетъ съ константой для метилового; послѣднее обстоятельство не можетъ ли служить для характеристики пирогенетической прочности спирта? Если пирогенетическую прочность метилового спирта выразимъ 100, то таковая для $C^2H^5(OH) = 30-24$; для изобутилового спирта $= 40-48$; для амилового $45-53\%$; для пропилового же $= 100$. Это при условіи наибольшихъ концентрацій спирта, при которыхъ процессъ окисленія протекаетъ съ самонакаливаніемъ мѣднаго (или платинового) контакта. Величина для метилового спирта $\frac{C^2 \cdot C_1}{V^2} = 0,00103$ ¹⁾ выведена при условіи избытка концентраціи спирта надъ воздухомъ. Мною былъ поставленъ и такого рода опытъ: концентрація метилового спирта $= \frac{1}{2}$ концентраціи прежнихъ опытовъ (121, 122, 129, 120, 115), концентрація же кислорода значительно превосходила теоретическую; полученная мною величина для $\frac{C^2 \cdot C_1}{V^2}$ оказалась меньше 0,001, а именно $0,00043 \left(\frac{0,1635^2 \cdot 0,21}{(4,04)^2} = 0,00043 \right)$.

Сырое масло, добытое мною при окисленіи C^3H^8O , $C^4H^{10}O$ и $C^5H^{12}O$, мною было высушено надъ свѣжепрокаленной сѣрноватрѣвою

¹⁾ 3 статья 9 вып. Ж. Р. Х. О. 1907.

солью и подвергнуто дробной перегонкѣ для раздѣленія смѣси. При этомъ мнѣ удалось раздѣлить масло на нѣсколько фракцій; низкокипящія изъ нихъ подраздѣлить на нѣсколько частей и выдѣлить соответственный для каждого спирта алдегидъ: для пропилового съ т. к. 48° — 50° ; для изобутилового 61° — 63° , для амиловыхъ— 91° — 92° . Въ первыхъ фракціяхъ мною было также обнаружено присутствіе, хотя въ видѣ незначительныхъ количествъ, кетоновъ: ацетона для C^3H^8O $C^4H^{10}O$ и метилэтилкетона для $C^5H^{12}O$. Надо замѣтить, что вслѣдствіе летучести упомянутыхъ алдегидовъ масло очень трудно поддается дробной перегонкѣ.

Переходимъ теперь къ практическимъ предположеніямъ относительно продуктовъ окисленія. Добываніе уксуснаго алдегида вполне возможно при контактномъ способѣ. При окисленіи изобутилового и амиловыхъ спиртовъ выходы можно довести до 50%. Благодаря рѣзкому запаху и значительной летучести, эти продукты окисленія можетъ быть найдутъ примѣненіе для дезинфекціи и денатурированія виннаго спирта? Дальнѣйшее изученіе ихъ свойствъ съ практической стороны разрѣнитъ этотъ вопросъ.

Аппаратомъ для окисленія спиртовъ въ техникѣ можетъ вполне служить предложенный мною аппаратъ трубчатой системы для полученія формалдегида.

Воздухъ, по выходѣ
въ газovýchъ часовъ,
высунивался пропу-
сканіемъ чрезъ концен-
триров. сѣрную кисло-
ту, хлористый кальцій
и ѣдкое кали (въ кус-
кахъ).

О п ы т ь 10-й.

Контактъ 4 мѣдныхъ
сѣчатыхъ колбаски=
=40 гр.=15 савт.

Этиловый спиртъ.

(В) Барометрическое
давленіе=763,5 мм.

(М) Манометрическое
давленіе=27 мм.

(t) Температ. входя-
щаго воздуха=15°.

Время наблюдений, для отмітокъ.	Температура водной бани.	Темпер. смѣси паровъ C_2H_5OH и воздуха.	Скорость прохожденія 3 лит. воздуха въ м. и с.	Манометрическое давленіе.	Наблюденія:	Темпер. въ кожухъ.	Газовый анализъ.
					передъ началомъ опыта температура въ кожухъ подерживалась около 350°.		
1	71°	51°	53''	28	Подогр. прекращено. Раскал. контакта до свѣтлаго каленія.		CO_2 —5,0% O_2 —0,2% CO —1,8% 7,0%
4	70	53	42	27	Раскал. до виннево-краснаго каленія.		На азотъ и углево- дороды приходится 93% исходящихъ га- зовъ; водорода не было обнаружено.
8	—	52	37	"	Раскал. до свѣтло-краснаго каленія.		На углеводороды при- ходится 8,1%; на азотъ—84,9%.
15	—	50	40	"	То-же.		Углеводороды состоятъ изъ метана и этилена при чемъ перваго 3,5%, а втораго 4,6%.
21	73	50	46	"	"	135°	По предположенію углеводороды получи- лись отъ распада спирт- та и алдегида:
23	—	51	46	"	Раскал. до виннево-краснаго каленія.	132	$CH^3 \cdot CH^2(OH) =$ $= CH^2 : CH^2 + H^2O$ $CH^3 \cdot CNO = CH^4 + CO.$
25	—	52	48	"	То-же.		
30	—	52	48	"	"		
40	73	52	47	"	"		
45	—	52	47	"	"		
50	—	52	—	"	То-же.		
55	—	52	46,5	"	"		
60	—	52	—	"	"		
65	—	52	—	"	"		
75	—	51,5	—	"	"		

Въ 75 м. пропущено было 292 лит., что по приведеніи къ 0° и 760 мм. баром. давленія=286,9 лит., въ томъ числѣ 60,25 лит. приходится на кислородъ.

Въ 1'—3,893 лит.

Расходъ 100%-наго спирта=209 гр., что составляетъ 101,77 лит. паровъ $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$ по приведеніи ихъ къ 0° и 760 мм. давленія. 1 лит. воздуха уноситъ 0,7157 гр. $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$.

Выходы: зъ первомъ конденсаторѣ было собрано 135 гр. сырого продукта съ содержаніемъ 55,88 гр. $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ и 2,208 гр. $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$.

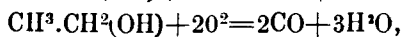
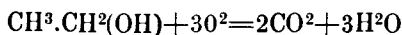
Въ водяныхъ конденсааторахъ (3) содержалось 97,68 гр. $\text{C}_2\text{H}_5\text{COH}$ и 0,486 гр. $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$.

Всего уксуснаго алдегида=133,56 гр., что послѣ перечисленія на $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ составляетъ 66% отъ израсходованнаго спирта.

0,79.292=230,68 лит. $\text{N}_2 \rightarrow 84,9\%$ исходящихъ газовъ. Отсюда исходящихъ газовъ 271,7 лит. при 15° и 790,5 мм. давленія, что по приведеніи къ 0° и 760 мм. давленія=266,1 лит.

Такъ какъ 1 м. $\text{CO}_2 \rightarrow 1,5$ мол. $\text{O}_2 \rightarrow 1,5$ мол. вод. паровъ и 1 мол.

$\text{CO} \rightarrow 1$ мол. $\text{O}_2 \rightarrow 1,5$ мол. вод. паровъ, согласно реакціямъ-



то найденныя по анализу количества газовъ соотвѣтствуютъ:

$$5\% \text{CO}_2 \rightarrow 7,5\% \text{O}_2 \rightarrow 7,5\% \text{водян. паровъ}$$

$$0,2\% \text{O}_2 \rightarrow 0,2\% \text{O}_2$$

$$1,8\% \text{CO} \rightarrow 1,8\% \text{O}_2 \rightarrow 2,7\% \text{водян. паровъ.}$$

$$\frac{7\%}{\quad} \quad \frac{9,5\%}{\quad} \quad \frac{10,2\%}{\quad} \quad \text{,} \quad \text{,}$$

9,5% O_2 отъ исходящихъ газовъ составляетъ 266,1.0,095=25,27 лит. кислорода, израсходованнаго на окисленіе спирта въ CO_2 и CO + остатокъ непрореагировавшаго кислорода.

10,2% отъ исходящихъ газовъ составляетъ 27,14 лит. при 0° и 760 мм. баром. давл.

При окисленіи спирта въ алдегидъ на счетъ 60,25—25,27=34,98 кислорода, должно образоваться $2 \times 34,98=69,96$ лит. водян. паровъ;

4,6% этилена отъ 266,1 лит. $\rightarrow 12,24$ лит., что соотвѣтствуетъ такому же количеству вод. паровъ.

Итакъ, количество воздуха и паровъ спирта предъ вступленіемъ на контактъ, по приведеніи къ 0° и 760 мм. баром. давл.=286,9+101,77=388,67 лит.

Количество паровъ и газовъ, по выходѣ изъ контактнаго слоя =
 266,1 + 101,77 + 69,96 + 27,14 + 12,24 = 477,21 лит.

Средняя скорость прохожденія въ контактѣ въ 1' $\frac{388,67 + 477,2}{2,75} = 5,77$ лит.

Концентрація кислорода 60,45: 388,67 = 0,1576.

Концентрація спирта 101,77: 388,67 = 0,2618.

$$\frac{C^2 \cdot C^1}{V^2} = \frac{0,2618^2 \cdot 0,1576}{5,772} = \frac{0,010802}{33,3} = 0,000324.$$

Опытъ 9-й.

$V = 772,8$ мм.

Этиловый спиртъ.

$M = 32,0$ „

4 мѣдныхъ сѣчатыхъ колбаски.

$t^0 = 18^0,5$ „

Время отътока.	Температура водяной ванны.	Темп. смѣси паровъ спирта и воздуха въ дефлегматорѣ.	Число сек., въ которыя проходятъ 3 лит. воздуха.	Манометрическое давленіе.	НАБЛЮДЕНІЯ.	Газовый анализъ.
1'	73°	40°	40''	32 мм.	Контактъ передъ началомъ реакціи былъ нагрѣтъ выше 300°. Когда произошло самораскалываніе контакта, первыя двѣ мѣдныя колбаски не работали вслѣдствіе окисленія.	CO ² — 6,0% O ² — 0,6% CO — 2,6% <hr/> 9,2% CH ⁴ — 3,5% <hr/> 12,7% N ² — 87,3%
5	73	45	35	„	Свѣтлое каленіе.	
8	73	47	40,5	„	То-же.	
9	73	48	38	„	„	
17	82	52	39	„	„	
30	—	53	41	„	„	
35	—	51	„	„	„	
40	82	51	„	„	„	
52	—	51	„	„	„	
60	85	51	„	„	„	
65	85	51	„	„	„	
70	86	51	„	„	„	

Опытъ продолжался 73 мин.; было пропущено 310 лит., что по приведеніи къ 0° и 760 мм. баром. давленія = 308,3 лит., въ томъ числѣ 65,743 лит. приходится на кислородъ и 243,557 лит. на азотъ.

Въ 1'—4,24 лит.

Расходъ спирта 177 гр. (100%), что соотвѣтствуетъ 0,6063 гр. $C^2H^5(OH)$.

Выходы: въ 1-мъ воздушномъ конденсаторѣ было собрано 112 гр. продукта, съ содержащемъ 45 гр. CN^3COH и 1,32 гр. $CN^3.CO^2H$.

Въ водяныхъ конденсаторахъ содержится 72 гр. CN^3COH и 0,72 гр. $CN^3.CO^2H$.

Итого 117,6 гр. $CN^3.COH$ и 2,04 гр. $CN^3.CO^2H$.

Для окисленія спирта нъ алдегидъ понадобилось 29,95 лит. кислорода и для окисленія въ кислоту 0,75 лит. кислорода при 0° и 760 ми. баром. давленія.

0,79.308,3=243,557 лит. N^2 , что составляетъ 87,3% всѣхъ исходящихъ газовъ. Отсюда исходящихъ газовъ 279 лит. при 0° и 760 ми. баром. давленія.

Газовый анализъ даетъ:

6%	$CO^2 \xrightarrow{\quad}$	9%	$O^2 \xrightarrow{\quad}$	9%	водян. паровъ
0,6%	$O^2 \xrightarrow{\quad}$	0,6%	$O^2 \xrightarrow{\quad}$	—	" "
2,6%	$CO \xrightarrow{\quad}$	2,6%	$O^2 \xrightarrow{\quad}$	3,9%	" "

12,2% отъ исходящихъ газовъ составляетъ 34,038 лит.

12,9% " " " " 35,991 лит.

При окисленіи спирта въ алдегидъ насчетъ кислорода 64,743—34,038=30,705 лит. должно образоваться 61,41 лит. водяныхъ паровъ.

Итакъ, количество воздуха и паровъ $C^2H^5(OH)$ предъ вступленіемъ въ контактный слой (по приведеніи къ 0° и 760 мм. барометр. давленія)=308,3+91,5+299,8 лит.

Количество паровъ и газовъ, по выходѣ изъ контактнаго слоя: 279+91,5+61,41+35,99=467,9 лит.

Средняя скорость прохожденія въ контактномъ слое: $\frac{399,8+467,9}{2 \times 73} = 5,94$

Концентрація (C) паровъ спирта=0,2288.

Концентрація (C^1) кислорода=0,1619.

$$\frac{C^2 \cdot C^1}{r^2} = \frac{0,2288^2 \cdot 0,1619}{(5,9)^2} = \frac{0,008472}{34,81} = 0,00024$$

Итакъ $\frac{C^2 \cdot C^1}{r^2} = 0,00024$.

Въ опытѣ 8, данныхъ котораго я не привожу здѣсь,

$$\frac{C^2 \cdot C^1}{r^2} = \frac{0,2595^2 \cdot 0,1554}{5,8^2} = \frac{0,0105}{33,6} = 0,0003$$

Наконецъ, привожу условія 11 опыта съ этиловымъ спиртомъ. Условія эти заслуживаютъ вниманія, какъ предѣлъ наивысшей концентрации спиртовыхъ паровъ и наименьшей скорости пропускаемаго воздуха, ниже которой нельзя спускаться, чтобы не прекратилось самораскаливаніе контактнаго слоя.

Время отъбѣокъ.	Температура воды ваннъ.	Температура смѣси паровъ, спирта и воздуха.	Скорость прохожденія 3 л. въ число сек.	Манометрическое давленіе.	НАБЛЮДЕНІЯ:	Газовый анализъ
—	76°	46°	—	—	Контактъ передъ началомъ реакціи былъ нагрѣтъ выше 300°.	
2'	76,5	49,5	55"	57 мм.	Контактъ раскалился. Подогрѣваніе было прекращено.	CO ² — 2,5% O ² — 0,2% CO — 1,7%
4	76	51	54	"	То-же. Темнокрасное каленіе слоя на протяженіи 5 сант.	4,4%
8	76	51	53	"	То-же.	Этил. 1,25% Метана 1,00% Азота 93,35%
15	—	51	53	"	Едва замѣтное темнокрасное каленіе (требуется подогрѣваніе).	
17	—	51	56	"	То-же.	
27	77	51	41	"	Темнокрасное каленіе.	
40	"	51	55	"	Темнокрасное каленіе съ подогрѣваніемъ.	
45	"	52	55	"	То-же.	
48	"	53	48	"	"	
50	"	54	48	"	Даже при подогрѣваніи 1 бунзеновской горѣлкой происход. лишь едва замѣтное раскаливаніе.	
59,5	"	53	48	"		

Опытъ продолжался 59, 5 м.

Пронущево было 226 лит. воздуха.

Въ 1 мин. 3,77 лит.

Расходъ: 150 гр. C²H⁵(OH), что въ видѣ паровъ занимаетъ 73,04 лит. при 0° и 760 мм. бар. давл.

1 лит. воздуха уноситъ 0,6637 гр. C²H⁵(OH).

12-й опыт

ПРОПИЛОВЫЙ СПИРТЪ.

 $B = 757$ мм. $M = 21$ " $t^0 = 15^0,5$

Контактный слой такой же, что и въ он. 10. Передъ началомъ контактный слой былъ нагрѣтъ выше 400^0 .

Время отгѣ- токъ.	t^0 —солен. ван- ны.	t^0 —смѣси на- ровъ спирта и воздуха.	Скорость прохожд. 3 л. воздуха въ мин. и секунд.	Манометрическое давленіе.	Наблюденія.	Газовый анализъ.
2'	89 ⁰	44 ⁰	62''		Подогрѣваніе пре- ращено было, когда контакъ раскалился до темнокраснаго ка- ленія.	CO ² — 3,6 ⁰ / ₀ O ² — 076 " CO — 1,4 "
8	88	54	64''		То-же.	5,4 ⁰ / ₀ Углеводоро- довъ — 11,75 ⁰ / ₀ азота — 82,85 "
12	86	53	60''		То-же на протяженіи 5 сант.	
15	90	55	56''		Едва замѣтное темно- красное каленіе.	
20	—	55	1'16''	21мм.	Для поддержанія тем- нокраснаго каленія потребовалось подо- грѣваніе.	
25	—	54	1'15''		То-же.	
31	95	57	1'15''		То-же.	
32	99	60	1'16''		То-же.	
35	"	61	—		То-же.	
37	"	62	—		То-же.	
41	"	64	1'24''		То-же.	
50	"	64	1'30''		То-же.	
55	"	60	—		То-же.	
60	"	62	—		То-же.	

Въ 60 мин. было пропущено 139 лит., что по приведеніи къ 0^0 и 760 мм. баром. давленія = 134,5 лит., въ томъ числѣ 28,25 лит. ки-слорода и 106,25 лит. азота.

Въ 1 м.—2,3166 лит.

Расходъ спирта 162 гр (100⁰/), что соотвѣтствуетъ 60.48 лит. его паровъ при 0^0 и 760 мм. баром. давленія.

1 лит. воздуха уноситъ 1,165 гр. C²H⁷ (ОН).

$$\frac{C^2 \cdot C^1}{V^2} = \frac{0,3101^2 \cdot 0,1449}{(3,52)^2} = \frac{0,013273}{(3,52)^2} = 0,00107.$$

13-й опытъ

 $V = 750$ мм.

ИЗОВУТИЛОВЫЙ СПИРТЪ

 $M = 32$ " $t^0 = 19^0,25$

Контактъ тотъ же, что и въ опытѣ 10. Передъ началомъ контактъ былъ нагрѣтъ выше 400^0 .

Время наблюдений.	t^0 масляной ванны.	t^0 смѣси паровъ спирта и воздуха въ дефлегматорѣ.	Скорость прохж. 3 л. воздуха въ мин. и секунд.	Монометрич. давленіе.	Наблюденія.	Газовый анализъ.
3'	—	50^0	40''	36 мм.	Когда контактъ раскалился, было прекращено подогрѣваніе.	CO^2 —3,6% O^2 —1,4 " CO —1 " углеводородовъ —2,43% азота -91,57%
5	94^0	57	44	—	Свѣтлое каленіе.	
8	94	59	47	—	Свѣтлое каленіе.	
10	—	59	49	36 мм.		
15						
25	100	62			Темнокрасное каленіе.	
35	100	65	48	29 мм.	Темнокрасное (7 саит.).	
38	103	67—68	50			
41	—	70	41	—	Чуть-чуть замѣтное темнокрасное каленіе.	
45	104	72	36		То-же.	
50	—	71	36	29 мм.	То-же.	
52	—	74	46	—	То-же.	
54	—	72				
56	—	72	47	—	То-же.	
57	—	70				
58	—	69				

Въ 60' пропущено 230 лит. Въ 1'—3,433 лит. воздуха.

Расходъ спирта 270 гр.

1 лит. воздуха уноситъ 1,174 гр.

$$\frac{C^2 \cdot C^1}{r^2} = \frac{0,0729 \cdot 0,1533}{29,16} = \frac{0,0118}{29,16} = 0,000404.$$

19-й опытъ

B = 762,4 мм.

АМИЛОВЫЙ СПИРТЪ БРОЖЕНІЯ.

M = 34 "

t° = 16—18°

Контактъ тотъ-же, что и въ 10 ой. Раскаленъ овъ въ органич. печи 2—3 бунзен. горѣлками выше 400°.

Время наблюде- нія и отмѣтокъ.	t° — масляной ванны.	t° — смѣси па- рой спирта и воздуха въ деф- легматорѣ.	Скорость прохожд. 3 л. воздуха въ мин. и секунд.	Монометрич. давленіе.	Наблюденія.	Газовый анализъ.	
10'	136°	72°	44''	въ соединеніи 34 мм.	Когда контактъ ра- скалился, было прекращено подо- грѣваніе.	CO ² — 7% O ² — 2 "	
15	—	68	1'		Контактъ раскал.	CO — 1,4 " углеводоро- довъ — 4,2% азота — 85,4%	
20	—	70	1'7''		Темнокрасное кал. Темнокрасное кале- ніе (едва замѣт- ное) на 10 сант.		
25	—	78	54''				
32	160	84	42,5''				
35	—	82	43''				
40	—	87	30''				
45	—	78	46''				
50	—	74	47''				
55	—	74	55''				
62	—	74	1'			Свѣтлое каленіе.	

Опытъ продолжался 62'. Пропущено воздуха 205 лит. Въ 1'—3,306 лит.

Расходъ амилового спирта 252 гр.

$$\frac{C^2 \cdot C^1}{V^2} = \frac{0,2409^2 \cdot 0,1595}{4,55^2} = \frac{0,0092512}{20,7} = 0,00447$$

Въ опытѣ 20 съ тѣмъ же амиловымъ спиртомъ.

$$\frac{C^2 \cdot C^1}{V^2} = \frac{0,1858^2 \cdot 0,179}{3,461^2} = 0,000529.$$

II. Дополненіе.

§ 79. Въ февралѣ с. г., вскорѣ за появленіемъ 3 иеой статьи: „О превращеніи метилового спирта въ формалдегидъ и полученіе формалина“ на стр. Ж. Р. Х. О. германская фирма Ф. Мейеръ (Ганноверъ—Гайнгольцъ) обратилась ко мнѣ съ просьбой указать, въ какомъ жур-

валѣ и въ какихъ вомерахъ и опубликовалъ свои статьи о добываніи формалина, такъ какъ Ф. Мейеръ, прочитавъ въ Ch. Zeit. № 13, 1908 I. о появленіи моей работы, заинтересовался ей. Въ отвѣтъ на это письмо, указавъ точно вып. Ж. Р. X. O., въ которыхъ были напечатаны мои статьи, я не преминулъ упомянуть, что мною уже начато печатаніе книги о формалдегидѣ, въ составъ которой войдутъ мои работы по интересующему Ф. Мейера вопросу, и когда книга выйдетъ изъ печати, я постараюсь ему переслать ея экземпляръ для ознакомленія. Узнавъ язь моего письма о печатаніи книги, фирма обратилась тогда ко мнѣ съ просьбой (письмо отъ 29 февраля), чтобы я въ своемъ печатномъ трудѣ упомянулъ о ней, какъ строительной фирмѣ, занимающейся уже около 10 лѣтъ добываніемъ формалдегида въ большомъ размѣрѣ, и что главное количество формалдегида, находящагося въ настоящее время въ продажѣ, получается на аппаратахъ системы Ф. Мейера. Въ виду того, что даже иностранная литература по техническимъ способамъ добыванія формалдегида очень скудна (см. 1 часть моей книги), не говоря уже о нашей, я съ большимъ удовольствіемъ отозвался на пожеланіе Ф. Мейера, поставивъ условія, чтобы фирма прислала краткое описаніе выработанной ею системы аппаратовъ, чертежъ и клише къ нему. Фирма на мои условія согласилась и 8 апр. с./г. выслала мнѣ схематическій чертежъ аппаратовъ своей системы и описаніе хода работы на нихъ. Клише же я заказалъ самъ. Въ ниже слѣдующихъ строкахъ я привожу описаніе устройства аппаратовъ системы Ф. Мейера (чертежъ см. въ концѣ книги):

„№ 1 представляетъ воздушный компрессоръ, насасывающій атмосферный воздухъ и сжимающій его въ резервуаръ № 2, при чемъ въ № 2 поддерживается все время постоянное давленіе. Резервуаръ № 3 содержитъ метиловый спиртъ, который поступаетъ въ карбориръ—аппаратъ № 4. Въ этомъ аппаратѣ находится нагрѣвательное устройство (приспособленіе), которое нагрѣваетъ поступающій внизъ воздухъ и направляетъ его противъ стекающаго сверху въ видѣ тонкихъ струй метилового спирта, который также одновременно прогрѣвается. Вслѣдствіе чего получается непрерывно воздушно-спиртовая смѣсь постоянного состава, которая поступаетъ въ окислительныя тѣла № 5, наполненныя контактной массой. Здѣсь происходитъ окисленіе метилового спирта въ формалдегидъ. Выходящая изъ № 5 смѣсь формалдегиднаго пара, азота, водяного пара и паровъ излишняго метилового алкоголя истекаетъ въ отдѣлительный аппаратъ № 6, путемъ промыванія разла-

гается на продажный жидкій формалдегидъ (40% содержанія), который вытекаетъ изъ раздѣлителя 8, на парь метиловаго спирта и азотъ; послѣдняя смѣсь направляется въ холодильникъ № 7. Въ немъ наибольшая часть излишняго метиловаго спирта конденсируется и отводится въ резервуаръ 12, откуда онъ снова накачивается съ помощью насоса 13 въ резервуаръ № 3. Удаляющійся изъ № 7 азотъ еще содержитъ (насыщенъ) метиловый спиртъ. Поэтому смѣсь азота и паровъ спирта поступаетъ въ промыватель № 9, и здѣсь отъ струи газа отмываются послѣдніе слѣды метиловаго спирта. Получаемый при этомъ разбавленный растворъ метиловаго спирта отводится въ непрерывно работающій ректификаціонный аппаратъ № 10, который отдѣляетъ метиловый спиртъ отъ воднаго раствора и концентрируетъ его. Концентрированные спиртовые пары конденсируются въ холодильникъ № 11 и опять отводятся въ резервуаръ № 3.“

Не будемъ вдаваться въ разборъ устройства окислительнаго аппарата № 5 системы Ф. Мейеръ, такъ какъ деталей его устройства у насъ не имѣется; не знаемъ, въ чемъ состоитъ его контактная масса съ окислительными тѣлами, однако изъ приведеннаго мною описанія аппаратовъ его системы можно усмотрѣть, что общая постановка формалиноваго производства, столь удачно разрѣшенная фирмой—близко подходит къ моей (см. 4 ст. и окончательный проэктъ къ ней). Опубликовывая вмѣстѣ съ своими работами и чертежами описаніе устройства по системѣ Ф. Мейера, я не могу не высказать удовольствія по поводу того, что мой 3 лѣтній трудъ по интересующему меня вопросу съ практической стороны окончился довольно удачно, въ чемъ служить порукой близкое совпаденіе въ устройствѣ аппаратовъ моей системы съ системой Ф. Мейера. Въ одномъ изъ своихъ писемъ (3 апрѣля), Ф. Мейеръ по поводу моего первоначальнаго проекта (см. 3 статью) формалиноваго производства, высказалъ слишкомъ поспѣшную увѣренность, что на аппаратахъ моей системы я не въ состояніи буду добыть 160% продажнаго 40%-наго формалина, каніе выходы фирма получаетъ на аппаратахъ своей системы. Когда Ф. Мейеръ писалъ это письмо, онъ не былъ освѣдомленъ о продолженіи моихъ работъ надъ дальнѣйшимъ усовершенствованіемъ моей системы; въ результатѣ чего появилась 4 моя статья въ Ж. Р. Х. О., въ которой я далъ описаніе контактнаго запала и другихъ нововведеній въ своей системѣ, и въ заключеніе прилагаю окончательный проэктъ устройства формалиноваго производства.

Въ предупрежденіе заводчиковъ, которые бы пожелали установить формалиновое производство у насъ, въ Россіи, позволяю себѣ дать имъ слѣдующій совѣтъ: добываніе формалина, при всей простотѣ и механичности дѣла, разъ принята извѣстная система (моя или Ф. Мейера), требуетъ интеллигентнаго руководителя дѣла и аналитика: какъ исходный матеріаль—метиловый спиртъ, такъ и добываемый формалинъ, а также самый ходъ дѣла должны находиться подъ контролемъ аналитика; только интеллигентная постановка дѣла можетъ способствовать его успѣху; съ безграмотными же мастерами производство не пойдетъ.

Замѣченныя опечатки.

Страницы.	Строки.		Напечатано:	Исправить:
	Сверху.	Снизу.		
18	2		ц.	Ц.
25	19		принципъ	принципъ
39	14		PbO^2	PbO^2 .
40	5		реакціи и	реакціи
41		5	—центрированной водѣ	—центрированномъ видѣ
47	13		сначала	сначала съ
48	19		въ переходѣ съ	въ переходѣ въ
48		2	ch.	Ch.
49		3	ch.	Ch.
53	15		дифениломъ	дифениломъ
—	16		$C^6H^4NH-N : CH^2$	$C^6H^4NH-N : CH^2$
			$C^6H^4NH-N : CH^2$	$C^6H^4NH-N : CH^2$
54	2		ди-окси-ацетонъ)	ди-окси-ацетонъ
55	21		$3C^2H^5=OC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$	$3C^2H^5=OC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$
66		13	ch.	Ch.
69		6	огран....	органич.....
71		15	пропиноваго	пропиноваго
71	8		тетрагон.	тетрагон....
73		10	105'	105, ⁰
"		1	Kefer	Refer.
74	16		соленой	соляною.
81		17	до кипѣнія	до кипѣнія,
82	18		При	при
89	13—		отсасываетъ про	отсасываютъ
	14		мываетъ	промываютъ
93	5		F.....)	f.....];
"		15	$C^{21}H^{20}OH^+$	$C^{21}H^{20}O^+$
"		2	$CH \equiv$	$C^6H \equiv$
96		17	$(C^9H^9O)N.HNO^3$	$(C^9H^9O)^3N.HNO^3$
97		18	формац.	фармаціи
100		10	метилена	метилена,
108		11	конденсаціонныхъ	конденсаціонныхъ.
109	13		солянокисл..	солянокислаго фенилгидра- зина.

110		11	формоксимъ	формоксимъ
111	4		производ.	производ.....
112	12		$C^6H^5SO^2Cl$	$C_6H_5SO_2Cl$
114		7	мочерая	мочевая
				$C^6H^5NH- - - N$ $ $ C^6H^5 $ $ $HN \quad \diagup$ $ \quad \quad $ $HN \quad \diagdown \quad C$ $ $ C^6H^5
115			въ формулѣ: CH^2O+	
115		17	ава	ани
115		14	$EeCl^3$	$FeCl^3$
117		6		ангидр.
120		7	ангидро	алдегидо—
123	4		$R.NH^2.HCl$	$R^1NH^2.HCl$
130		5	прошествіи	прошествіи
132	14		предолж.	предолж.
133	18		о—крезолъ	о—крезолъ,
137	10		фенилледі....	фениленді.....
143		2	$C^6H^5-CH^2-N$	$C^6H^5-O-CH^2-N$
145		19	составн.	составныя
150	4		$K.CO...$	$R.CO.....$
154		4	CH^3-CH^2-NO	$CH^3-CH^2-NO^2$
			$-C=C:CH^2$	$-C=C:CH^2$
158	8		$N(OH).....$	$N(OH)O.CH^2N(C^5H^{10})$
160		18	18 гр.	18 тр.;
161		3	конденсація	конденсаціею
162		15	никол.	пикол.
			\vee	\vee
		8	$H.CH^3$	$N.CH^3$
165		2	1 H^2S	H^2S
168	8		153	153°
181		22	алкоголя	алкоголя,
184	14		отработ.	обработ.
185		20	водн.	водянымъ
186		21	аураминонъ	аураминъ
194		18	нейвыш.	наивыси.
196	16		щелочи	къ щелочи
198	11		филтра...	въ разбавленномъ ф.
199	5		$2N^2O^3$	4 NO
200		13	шерсть	шерсть,
204		18		тогда
211		20	котелокъ	котелка
218		8	;	: o, ooooo 4 CH^2O

221	16		формалдегида,	форм....;
223		5	пасыщ.	пасыщ.
225	13		принимается	принимается,
226	15		Нейберту	Нейберту
231	9		прил.	предлож.
230	3		кисла	числа
236	4		$3^0 (\quad)$	$3^0 (\quad)$
247		6	$\text{CH}^2 \begin{matrix} \diagup \text{C}^9 \\ \diagdown \text{C}^6 \end{matrix}$	$\text{CH}^2 \begin{matrix} \diagup \text{C}^6 \dots \\ \diagdown \text{C}^6 \dots \end{matrix}$
251		8	гваяколь	гваяколь,
255		13	зеводъ.	заводъ,
256	15		вревр....	превращ.
289	3		CH^2	CH^2O
295	4		224	22,4
298		21	средняя	средняя
299		6	240,93	=240,93
368		19	$\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4 + 6\text{J} + 4\text{H} + 4\text{H}^2\text{O}$	$\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4 + 6\text{J} + 4\text{H}^2\text{O}$
387	11		$\text{CH}^2 \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OSONa} \end{matrix}$	$\text{CH}^2 \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OSONa} \end{matrix}$
374		4	$\text{Na} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \text{S} \\ \diagdown \text{OSO}^2\text{Na} \end{matrix}$	$\text{Na} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \text{S} \\ \diagdown \text{OSO}^2\text{Na} \end{matrix}$
388		2	$\text{HS} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{ONa} \end{matrix}$	$\text{HS} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{ONa} \end{matrix}$
405		8	$\frac{T^1 (\text{раек.})}{T^2 (\text{темп.})} = 2$ (приб.)	$\frac{T^1 (\text{раск.})}{T^2 (\text{теми.})} = 2$ (приблиз.)
407		16	... 1906	1907
410		1	9 вып.	8 вып.

СОДЕРЖАНІЕ.

Стр.	§§	
Часть I-я.		
3—4		Предисловіе
7	1	Добываніе формалдегида.
12	2	Опыты Трилла надъ окисленіемъ метиловаго спирта въ формалдегидъ.
18		Критическ. замѣтка автора относительно этихъ опытовъ.
21	3	Техническіе способы добыванія.
27	4	Свойства формалдегида.
30	5	Термохимическія данныя.
30	6	Полимерныя видоизмѣненія формалдегида: параформалдегидъ.
31		триоксиметиленъ.
34	7	Эфиры формалдегида.
35	8	Хлоропроизводныя метилала.
35	9	Дѣйствіе нѣкоторыхъ реактивовъ на CH_2O .
38		Отношеніе CH_2O къ перекиси водорода и перекиси барія.
39	10	О продуктѣ присоединенія кислой сѣрнистонатріевой соли къ формалдегиду и отношеніе его къ возстановленію:
40		Способъ Рейкинга, Денеля и Лабгардта.
43		Способъ Бацлена.
44		Разные рецепты для полученія соединений гидросѣрнистыхъ солей съ CH_2O .
		Примѣненіе.
48	11	Дѣйствіе щелочныхъ реактивовъ на CH_2O .
55	12	Дѣйствіе алкоголятовъ алюминія и магнія на параформалдегидъ (триоксиметиленъ). Работа В. Е. Тищенко.
55	13	Вопросъ объ ассимиляціи углекислоты растеніями, снабженными хлорофиломъ, и гипотеза о превращеніи ея въ формалдегидъ.
66		Критическія замѣтки автора.
69	14	<i>Продукты конденсаціи CH_2O съ тѣлами, не содержащими азота.</i>
73	15	Формалдегидъ и карбоновыя к., окси- и кето-кислоты и ихъ эфиры.
81	16	Формалдегидъ и ароматическіе углеводороды.
83	17	Формалдегидъ и другіе (не ароматическіе) углеводороды. Способъ А. М. Настюкова.
85	18	Формалдегидъ и фенолы (окси-алдегиды), ихъ эфиры (и ароматическіе гликолы).

- 93 19 Формалдегидъ и галловая кислота, танинъ.
 95 20 Формалдегидъ и хлорангидриды кислотъ.
 95 21 Образование оснoваний изъ ацетофенона, формалдегида и хлористаго аммонія.
- Азото-содержащіе конденсаціонные продукты формалдегида:*
- 97 22 Амміакъ и аммоніевыя соли и ф.
 103 23 О метилированіи амміака съ помощью ф. и добываніе триметиламина.
 105 24 Метиламинъ, этиламинъ и т. д. и ф.
 107 25 Ціанистая к. и ф.
 108 25 Ф. и гидразинъ, фенилгидразинъ.
 110 26 Ф. и гидроксиламинъ, фенилгидроксиламинъ и т. д. Формгидроксамовая к.
 113 27 Ф. и мочевиная, мочева к., трифениламиногуанидинъ.
 116 28 Ф. и анилинъ (замѣщенные анилины).
 125 29 Ф. и толуидины, нафтиламины и ихъ производныя.
 130 30 Конденсація бензидина, толидина, соотвѣт. діанизидина съ ф.
 132 31 Ф. и амидофенолы.
 137 32 Ф. и діамины.
 143 33 Добываніе ароматическихъ феноловъ съ находящеюся въ ядрѣ группой $\text{—CH}^2\text{.N} \begin{matrix} \text{<R} \\ \text{R.} \end{matrix}$
 145 34 Ф. и имида, амиды к. и аминокислоты.
 150 35 Ф. и бѣлковыя вещества.
 154 36 Ф. и нитротѣла.
 158 37 Ф. и хиолины, пиридины и т. д.
 Отношеніе къ морфину и кодеину.
 164 38 Конденсація CH^2O съ различными тѣлами.
 165 39 Сѣрнистыя производныя формалдегида.
 169 39 Полученіе сѣрнистыхъ углеводовъ.
 О соединеніяхъ тиосѣрной кислоты съ алдегидами (въ частности съ CH^2O).
 173 40 Формалдегидъ въ производствѣ органическихъ красокъ.
 188 41 Полученіе нѣкоторыхъ фармацевтич. препаратовъ.
 188 42 Примѣненіе ф. въ кожевенной техникѣ.
 190 43 Примѣненіе ф. къ проклейкѣ бумаги, обоевъ, тканей.
 Способъ М. М. Поморцева.
 194 44 Примѣненіе ф. въ фотографіи.
 196 45 Полученіе гипсовыхъ отливокъ, равномерно окрашенныхъ возстановленными окислами металловъ или металлами.
 197 46 Примѣненіе ф. для переработки остатковъ, содержащихъ благородные металлы.
 198 47 Примѣненіе ф. для добыванія дымящейся азотной к.

- 199 48 Примѣненіе ф. для бѣленія и отяжеленія шелка, для обработки шерсти и др.
- 201 49 I. Консервированіе питательныхъ продуктовъ формалдегидомъ.
- 202 II. Консервированіе растений и растительныхъ частей формалдегидомъ.
- 202 III. Консервированіе анатомическихъ препаратовъ.
- 203 IV. Примѣненіе ф. въ гистологii.
- 204 V. Формалдегидъ, какъ дезодораторъ.
- 205 Употребленіе ф. въ медицинѣ:
1) какъ дезинфекціонное средство.
2) вообще.
- 214 51 Употребленіе ф. въ свеклосахароваренномъ, винокуренномъ и пивоваренномъ производствахъ.
- 217 52 Качественныя реакціи на ф.
- 221 53 Количественное опредѣленіе ф.
- 233 Сравненіе различныхъ методовъ опредѣленія формалдегида въ растворахъ и техническихъ препаратахъ (въ сыромъ формалинѣ).
- 234 Опредѣленіе ф. въ присутствіи метилала.
- 235 Опредѣленіе ф. въ присутствіи уксуснаго алдегида.
- 236 54 Опредѣленіе метиловаго спирта въ формалинѣ.
- 240 55 Примѣненіе ф. въ количественномъ анализѣ.
- 243 Приложеніе: химико-фармацевтическіе препараты.

Часть II-я.

- 255 О превращеніи метиловаго спирта въ формалдегидъ и добываніе формалина.
- 256 56 Статья 1. Опыты при нагрѣваніи во все время процесса.
- 267 57 Статья 2. Продолженіе.
- 274 57 Опыты съ предварительнымъ только нагрѣваніемъ контактнаго слоя.
- 58 Опыты съ желѣзными стружкамъ.
- 289 59 Статья 3. Вопросъ объ обратимости реакціи: $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$
- 291 60 Вопросъ о приведеніи разбавленныхъ формалдегидныхъ растворовъ въ концентрированный видъ.
- 293 61 Къ термодинамикѣ процесса.
- 303 62 Зависимость процесса отъ концентрацій спирта и кислорода и средней скорости прохожденія газовой смѣси черезъ контактъ въ 1 мин.
- 307 О роли мѣднаго сѣтчатого контакта.
- 309 О константахъ первоначальнаго и вторичнаго разложенія.
- 311 63 Вопросъ объ устройствѣ аппарата для добыванія формалдегида и формалина. Первоначальный проектъ (Черт.).

314	64	Статья 4. Контактный запаль.
		Измѣненіе въ первоначальномъ проектѣ.
317—	65—	Введеніе въ нѣкоторые первичные амины бензольнаго
338	66	ряда группъ ($-\text{CH}^2\text{OH}$) и ($-\text{CH}^2$) и полученіе соединений имиднаго характера.
338	67	Новый синтезъ бензилеянимидовъ.
344	68	Опытъ конденсаціи ацетоуксуснаго эфира и формалдегида подѣ дѣйствіемъ ѣдкаго натра.
347	69	О конденсаціи нѣкоторыхъ оксикислотъ и формалдегида въ присутствіи пикриновой кислоты.
352	70	Способъ полученія смолы изъ скипидаревъ и приготвленіе изъ нея лаковъ, политуръ и т. д.
355	71	Анализъ формалдегида: I) іодометрической и II) газовой люметрической методы.
358	72—	О строеніи гидросѣрнистаго и формалдегидъ-сульфо-
	73	кислогокислаго натрія. (Критика господствующихъ теорій). Анализъ техническихъ препаратовъ.
390	74	Синтезъ C^2H^4 изъ CO и H^2 .
392	75	Контактное окисленіе этиловаго эфира и контактный запаль.
	76	Контактное пирогенетическое окисленіе водорода и окиси углерода кислородомъ воздуха. Опыты.
	77	О контактныхъ пирогенетическихъ реакціяхъ окисленія вообще.
407	78	Дополненіе I: Контактное окисленіе спиртовъ этиловаго, пропиловаго и т. д.
419	79	Дополненіе II: Аппаратъ системы Ф. Мейера для добыванія формалина. (Черт. къ нему).
I.		Замѣченныя опечатки. Чертежи.

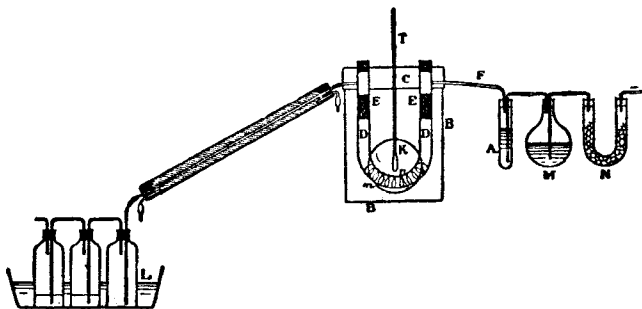


Рис. 1.

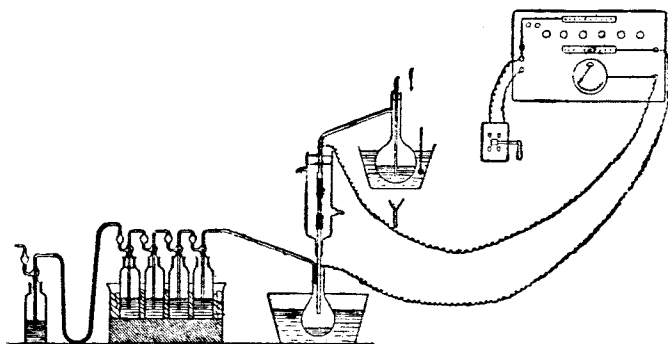


Рис. 2.

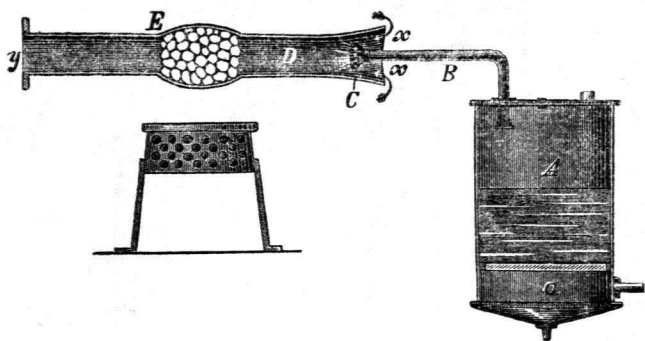


Рис. 3.

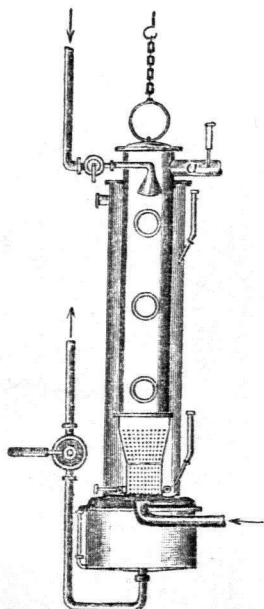
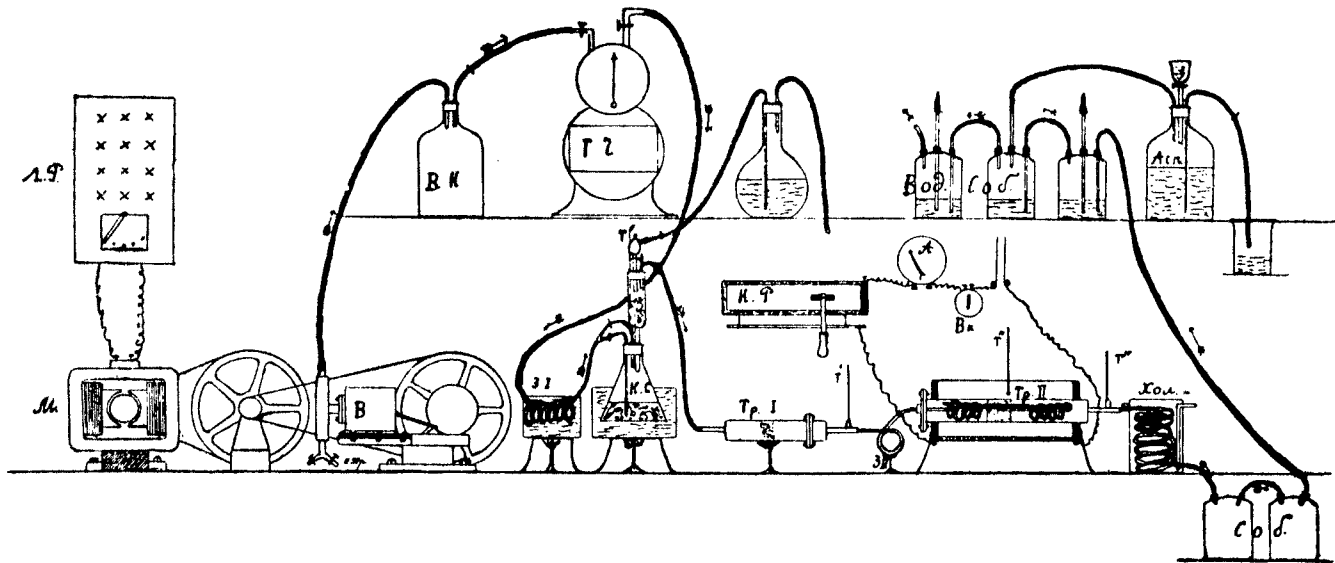


Рис. 4.



Черт. 5.

М.—Моторъ.—Л. Р.—Ламповый реостатъ.—В.—Воздуходувка.—В. К. Воздушный колпакъ.—Г. Ч.—Газовые часы—З. I.—Первый вмѣвникъ.—К. С.—Колба со спиртомъ.—Тр. I—Первая трубка (діам. 51 мм.; длина 410 м.; длина до фланца 370 мм.)
 З. II.—Второй вмѣвникъ.—Тр. II.—Вторая трубка въ криптоловоы ваннѣ (діам. 57 мм., длина 610 мм.). Хол.—Холодильникъ.
 —Соб.—Собиратели.—Вод. соб.—Водяные собиратели.—Асп.—Аспираторъ.—К. Р.—Криптоловоы реостатъ.—А.—Амперметръ.—
 Вк.—Выключатель тока.—Т.—Термометры.