И.Т.У.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМІЯ.

141128
Провер. 1935

МОСКОВСКОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХН. УЧИЛИЩЕ
БИБЛІОТЕКА

ПРОВЕРЕНО
1932

Лекціи профессора А. А. Колли.

Изданіе Максимова и Масленникова.
1897 ак. г

Изданіе лекцій разрѣшаю:

Общая часть.

Введение.

При разсмотрѣніи различныхъ элементовъ и ихъ соединеній въ курсѣ общей химіи, мы вывели нѣсколько заключеній объ условіяхъ ихъ взаимодѣйствій, причемъ заключенія эти, какъ носящія характеръ общности, не допускали исключеній для различныхъ элементовъ, сообразно съ измѣненіемъ ихъ индивидуальныхъ свойствъ, т.е. иначе говоря, условія эти оказались сходны для всѣхъ элементовъ и ихъ соединеній. При такомъ выводѣ казалось бы излишнимъ выдѣлять углеродъ и его соединенія въ особый отдѣлъ для изученія; но такое изученіе, въ общемъ курсѣ химіи, въ виду многочисленности и крайняго разнообразія углеродистыхъ соединеній, является неудобнымъ и затруднительнымъ потому что для него пришлось бы отвести значительное время и мѣсто въ общемъ курсѣ въ ущербъ общей стройности. Выдѣленіе въ особый отдѣлъ, оказывается необходимымъ еще по той причинѣ, что изученіе реакцій углеродистыхъ соединеній показываетъ нѣкоторую особенность ихъ теченія, съ которыми мы будемъ встрѣчаться не разъ при прохожденіи предполагаемаго курса.

Итакъ, въ силу сказаннаго, разсмотрѣніе соединеній углерода выдѣляется въ особый отдѣлъ подъ названіемъ „Органической химіи".

Названіе „Органическая химія" ведется съ давнихъ временъ. Уже съ самаго начала химію дѣлили на неорганическую (минеральную) и органическую: въ первой изучались соединенія, образующія минеральную часть земли, а во второй органы растеній и животныхъ. Предполагали, что органическія вещества образуются исключительно въ живыхъ организмахъ, именно въ клѣткахъ растеній и животныхъ подъ вліяніемъ особой жизненной силы; поэтому органическая химія, еще въ началѣ настоящаго столѣтія представлялся отдѣльный предметъ, главныя основанія котораго не имѣли ничего общаго съ химіей минеральной; въ то время признавали, что міръ растеній и животныхъ подчиненъ особымъ законамъ и спеціальнымъ силамъ, не имѣющимъ мѣста среди превращеній, происходящихъ съ минералами, горными породами, рудами и т. под. Въ силу этого убѣжденія не допускалась возможность получить изъ неорганическихъ соединеній такія вещества, которыя находятся въ растеніяхъ и животныхъ, но въ

настоящее время этотъ взглядъ оказывается неуместнымъ, такъ какъ въ 1828 Вёлеръ (Wöhler) получилъ мочевину изъ ціановокислой соли и этимъ доказалъ возможность полученія мочевины помимо участія жизненныхъ процессовъ.

Такимъ образомъ Вёлеръ опровергнулъ традиціонный взглядъ предшественниковъ; съ этого времени труды химиковъ стали направляться въ сторону полученія органическихъ соединеній изъ неорганическихъ и мнѣніе о таинственной органической силѣ было оставлено.

Теперь послѣ блестящихъ открытій Berthelot, Kolbe и другихъ химиковъ наука обладаетъ способами синтетическаго приготовленія многихъ тѣлъ, которыя причисляемъ къ числу органическихъ: винный спиртъ, уксусъ, сахаристыя вещества, холинъ (составная часть желчи, мозга, яичнаго желтка), креатинъ (составная часть мяса) и др.

Синтезъ органическихъ соединеній изъ минеральныхъ веществъ имѣетъ громадное значеніе въ естествознаніи и вмѣстѣ съ тѣмъ установилъ и упрочилъ связь между органической химіей и минеральной; въ настоящее время выраженіе

„органическая химія" замѣняютъ „химіей углеродистыхъ соединеній". и только въ силу сказаннаго въ началѣ ее выдѣляютъ въ особый отдѣлъ для изученія.

Особенности органическихъ соединеній.

Реакціи между органическими соединеніями хотя по существу не отличаются отъ реакцій между неорганическими, но имѣютъ нѣкоторыя особенности, правда не столь характерныя, чтобы по виду можно было отличить одинъ типъ реакцій отъ другого.

Первая изъ этихъ особенностей состоитъ въ томъ, что органическія вещества реагируютъ между собою весьма <u>медленно</u>, даже и въ тѣхъ случаяхъ, когда вѣроятное происходитъ между органическими и неорганическими соединеніями.

Эта особенность не замѣчалась вообще при реакціяхъ тѣхъ неорганическихъ; такъ какъ скоро удовлетворено первое условіе реакціи-соприкосновеніе, и реакція вообще поставлена въ необходимыя условія, вѣроятное не замедлитъ проявиться; напримѣръ смѣсь эквивалентныхъ количествъ кислорода и водорода

мгновенно со взрывом образует воду, как скоро сквозь нее будет пропущена электрическая искра или она будет нагрета до 400°; если мы ведем реакцию между этими жидкими и несмешивающимися, то и здесь затрата времени на реакцию только кажущаяся на самом же деле во всех этих смесях, где реагирующие жидкости стали в условия необходимые для течения реакций, взаимодействие тотчас же обнаруживается или выпадением осадка или выделением тепла или газа, изменением цвета и др. Кажущаяся медленность реакции между металлами и кислотами очевидно происходит также не вследствие невозможности иного ея проявления, а лишь в силу того, что соприкосновение между металлом и кислотой, происходит не разом по всей массе, а постепенно.

В органической химии дело обстоит совсем иначе здесь в число условий реакции входит новый фактор — время. Так например, смешивая обыкновенный винный спирт с крепкой серной кислотой, замечаем от повышение температуры, указывающее на происходящее

химическое взаимодействіе; но окончаніе реакціи можетъ получить не раньше какъ цѣлыя сутки простоять не менѣе 24 часовъ, и только послѣ этого можно съ увѣренностью сказать, что реакція кончена. Время, потребное для совершенія взаимодѣйствія между органическими тѣлами, измѣряется минутами, часами или даже годами; такъ для образованія нѣкоторыхъ сложныхъ эфировъ требуется три, четыре года.

Однако и въ органической химіи есть реакціи настолько экзотермическія, что идутъ весьма быстро, напримѣръ нитрованіе и нитрованіе; но такихъ реакцій, во первыхъ весьма немного, и, во вторыхъ, онѣ часто, будучи поставлены въ иныя условія, показываютъ опять общую всѣмъ органическимъ соединеніямъ особенность въ отношеніи времени, напримѣръ смѣсь болотнаго газа CH_4 и хлора взрываетъ отъ дѣйствія свѣта, но если ее оставить въ темнотѣ, то реакція хотя и произойдетъ, но уже съ затратою нѣкотораго времени.

Поэтому эту особенность реакцій – идти медленно надо помнить въ общей смѣси. Вторая особенность органическихъ тѣлъ

это отношение их къ нагрѣванію; огромное 2)
большинство ихъ нельзя нагрѣть далѣе до температуры 100° – они разрушаются. Стойкость органическихъ веществъ при нагрѣваніи стоитъ въ прямой зависимости отъ сложности состава; такъ напр. съ одной стороны самое простое органическое вещество – метанъ CH_4 образуется лишь при высокихъ температурахъ, такъ что его долгое время считали неразложимымъ и только въ недавнее время узнано, что метанъ также подчиняется правиламъ сухой перегонки; съ другой стороны, существуетъ рядъ весьма сложныхъ соединеній – бѣлковыхъ веществъ, которыя не выдерживаютъ нагрѣванія и уже при 70° они свертываются; между этими соединеніями существуетъ цѣлый рядъ тѣлъ, съ возрастающей сложностью частицы прочность которыхъ постепенно уменьшается. Замѣтимъ, что въ неорганическихъ соединеніяхъ мы нигдѣ не видимъ обратное явленіе, такъ напр. силикаты, имѣющіе весьма сложный составъ, представляются веществами наиболѣе прочными и стойкими въ отношеніи нагрѣванія и наоборотъ, случается, что вещества крайне простого состава, являются

чрезвычайно непрочными, примером может служить хлористый азот NCl_3.

В минеральной химии разложение веществ от нагревания идет так, что более сложное вещество, при известной температуре, разлагается на тела более простого состава, которые постоянны при этой температуре; с повышением температуры эти тела разлагаются и дают новые тела, опять постоянные при данной температуре и т. д.; напр. при нагревании медного купороса происходит разложение его на CuO и SO_3, а при дальнейшем повышении температуры SO_3 разлагается на SO_2 и O. Из этого примера видно, что только при известных температурах происходит разложение, в промежуточных же между этими температурами продукты разложения остаются без перемены и что самое разложение неорганических тел идет скачками. Не то замечается при разложении органических соединений; так если взять какое-нибудь органическое тело, напр. углеродистый водород и подвергать его нагреванию, то состав получаемых тел будет изменяться чуть не с каждым новым гра-

средней температуры, так что разложение здесь идет постепенно, а не скачками и состав продуктов разложения для каждой температуры будет иной.

Таким образом нагревая какое нибудь органическое соединение или смесь органических веществ, можно при одной температуре получить вещество одного состава, а при другой — вещество другого состава. Это обстоятельство утилизируется в практике для получения различных органических веществ; так, если нагревать смесь глицерина $C_3H_8O_3$ и кристаллической щавелевой кислоты $C_2H_2O_4$, то она будет давать различные продукты, смотря по тому, до какой температуры мы будем нагревать ее; если температуру довести до 100° и поддержать ее некоторое время, то будет выделяться CO_2, а в перегонке получится муравьиная кислота CH_2O_2; если будем повышать температуру, то заметим, что около 110° выделение CO_2 сделается слабым, и при 150° почти совсем остановится; выше 150° жидкость как бы перестает совсем реагировать, но около 200° будет

дъленіе CO_2 начинается вновь и въ перегонъ получается уже совсѣмъ другое тѣло – амиловый спиртъ $C_5H_{12}O$.

Эта особенность органическихъ тѣлъ при разложеніи объясняется особенностью природы самого углерода; извѣстно, что онъ при низкихъ температурахъ является совершенно индифферентнымъ веществомъ, при высшихъ же представляется однимъ изъ самыхъ энергичныхъ элементовъ, такъ что уже способенъ отнимать кислородъ отъ различныхъ окисловъ. Такъ въ одной стадіи при нагрѣваніи калій отнимаетъ кислородъ отъ CO_2 и освобождаетъ углеродъ, а въ другой – K_2O разлагается при накаливаніи съ углемъ, освобождая металлическій K; слѣдовательно при высокихъ температурахъ энергія углерода превосходитъ энергію калія. Потому то можетъ быть при разложеніи органическихъ соединеній, съ повышеніемъ температуры на каждый градусъ элементы соединяются въ новыхъ комбинаціяхъ и пропорціяхъ, образуя новыя вещества.

Въ заключеніе обзора особенностей реакцій органическихъ тѣлъ надо прибавить то

обстоятельство что, такъ какъ CO_2, CO, CS_2 и CCl_4 не показываютъ этихъ особенностей, то считаютъ болѣе удобнымъ разсматривать ихъ въ курсѣ неорганической химіи.

О составѣ органическихъ соединеній.

Органическія тѣла слагаются изъ весьма небольшого количества элементовъ. Основной элементъ, входящій во всѣ органическія соединенія, будетъ- углеродъ немногимъ существенной составной частью ихъ оказывается и водородъ съ кислородомъ.

Кромѣ C, H и O органическія тѣла содержатъ нерѣдко N, S и P, а искусственно органическія соединенія могутъ быть получены почти со всѣми элементами, но нѣтъ ни одного между ними, которое не заключало бы водорода. Всѣ тѣ соединенія углерода, которыя не заключаютъ H, отнесены нами въ курсъ „неорганической химіи", такъ что „органическую химію" въ болѣе тѣсномъ смыслѣ можно сейчасъ назвать химіей углеродистыхъ водородовъ и ихъ производныхъ.

Благодаря однообразности состава органическихъ тѣлъ качественный анализъ ихъ не

имѣетъ такого значенія, какъ въ минеральной химіи, и потому онъ разсматривается отдѣльно отъ количественнаго, который является болѣе важнымъ въ данномъ случаѣ.

Для распознаванія состава органическихъ тѣлъ методы неорганическаго анализа примѣнимы быть не могутъ, во первыхъ вслѣдствіе крайняго разнообразія состава этихъ тѣлъ, во вторыхъ, они здѣсь оказываются и недостаточными, такъ какъ часто два или нѣсколько органическихъ тѣлъ, одного процентнаго содержанія элементовъ совершенно разнятся въ своихъ физическихъ и химическихъ свойствахъ, напр., формальдегидъ CH_2O, уксусная кислота $C_2H_4O_2$, виноградный сахаръ $C_6H_{12}O_6$.

Какъ видно изъ формулъ этихъ совершенно различныхъ по свойствамъ тѣлъ процентное отношеніе C, O и H въ нихъ тождественно и дѣлая качественный и количественный анализъ, мы получимъ одинаковыя данныя для сужденія о составѣ этихъ тѣлъ. Поэтому то опредѣленіе величины частицы въ органической химіи играетъ важную роль при анализѣ. Ее получаютъ для тѣлъ летучихъ и образующихся въ парахъ безъ разложенія, изъ опредѣ-

ления плотности пара, руководствуясь формулой Жерара ($M=2D$)

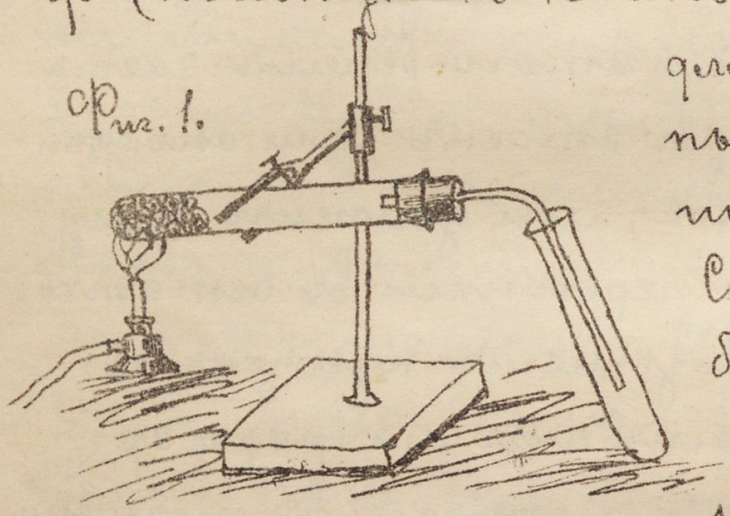
Качественный анализъ органическихъ соединений.

Имѣя какое либо вещество, подлежащее анализу мы должны предварительно рѣшить вопросъ субъективно-ли предлагаемое вещество органическое. Для этого берешь часть его и прокаливаешь; при этомъ если оно субъективно органическое, мы должны получить по окончаніи сухой перегонки въ остаткѣ уголь, напр. если мы возьмемъ кусочекъ сахара и будемъ его накаливать на фарфоровомъ или платиновомъ блюдечкѣ въ пламени газовой горѣлки, то онъ будетъ разлагаться, выдѣляя нѣкоторое количество газообразныхъ горючихъ продуктовъ, и въ концѣ концовъ на блюдечкѣ останется чистый уголь; его легко узнать по состоянію аггрегаціи и реакціямъ; но самый простой способъ – это прокаливать его, по возможности при большемъ доступѣ воздуха, т. е. сверху, напр. блюдечко съ края пламени; при этомъ уголь

должен сгорать весь безъ остатка въ CO_2.

Отсутствіе при сожиганіи вещества, углю еще не можетъ служить признакомъ отсутствія органическаго вещества, такъ какъ среди послѣднихъ часто встрѣчаются такія, которыя улетучиваются безъ разложенія и такія, которыя содержатъ вполнѣ достаточное количество для сожиганія всего углерода (послѣднихъ немного). Въ этомъ случаѣ, для открытія углерода, испытуемое вещество смѣшиваютъ съ окисью мѣди CuO и накаливаютъ въ пробиркѣ (фиг. 1); органическое вещество сгораетъ на счетъ кислорода окиси мѣди въ CO_2, который по газоотводной трубкѣ проводится въ пробирку съ баритовой (или известковой) водой $Ba(OH)_2$; образованіе бѣлаго осадка углекислаго барія указываетъ намъ на присутствіе углерода.

Фиг. 1.



Опредѣленіе углерода по этому способу соединяется обыкновенно съ количественнымъ опредѣленіемъ водорода, такъ какъ въ случаѣ его присутствія, онъ входитъ въ видѣ

воды, которая осаждается въ верхней части прибирки наклонно.

Кислородъ, входящій въ составъ вещества, не опредѣляется прямо, но „по разности" т. е. такимъ образомъ, что найденные вѣса элементовъ складываютъ и ихъ сумму вычитаютъ изъ вѣса взятаго вещества: разность покажетъ вѣсъ кислорода. Напримѣръ, если качественный анализъ покажетъ, что анализируемое тѣло состоитъ изъ C, H и N, а по количественному анализу на 100 частей вещества углерода приходится 40 частей, водорода — 5 ч. и азота — 10 ч., то остальныя 45 частей считаютъ за количество кислорода; въ случаѣ же его отсутствія сумма частей C, H и N весьма близко подходитъ къ 100, и погрѣшность отъ неточности работы бываетъ весьма ничтожной.

Азотъ прежде всего узнается по характерному запаху, распространяемому при сгораніи органическихъ тѣлъ (запахъ жженаго пера, волоса, шерсти и т. п.), но дѣлать окончательное заключеніе, руководствуясь исключительно этимъ признакомъ, не принято, такъ какъ извѣстны болѣе точные способы опредѣленія его.

МОСКОВСКОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХН. УЧИЛИЩЕ БИБЛИОТЕКА

При накаливании азотистых веществ со щелочами, N соединяется с водородом въ NH_3, за исключеніемъ тѣхъ случаевъ, когда въ тѣлѣ онъ находится въ связанномъ состояніи въ видѣ кислородной группы; NH_3 легко узнать по запаху, а также по дѣйствію на лакмусовую бумажку и по выдѣленію дыма при дѣйствіи соляной кислоты. Для испытанія употребляется натронная известь (обыкновенная известь, гашеная крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго натра, не плавящаяся при высокой температурѣ и не разъѣдающая стекло), которая при дѣйствіи на органическое вещество (напримѣръ- казеинъ - азотистое вещество, находящееся въ молокѣ) выдѣляетъ NH_3 (Способъ Вёлера).

Самый общій способъ открытія азота сплавленіемъ (Лассэнь): испытуемое соединеніе прокаливаютъ въ узкой пробиркѣ съ металлическимъ каліемъ (или натріемъ); если оно содержитъ азотъ, то образуется ціанистый калій. По охлажденіи прибавляютъ въ пробирку воды, причемъ избытокъ взятаго металла переходитъ въ ѣдкое кали или натръ. Въ виду того, что при прибаваніи воды про-

бирка часто лопается, ее вставляют предварительно в другую, большего диаметра. Полученный раствор отфильтровывают от избытка угля, к фильтру прибавляют небольшое количество соли закиси и окиси железа (здесь этого берут слегка окислившийся железный купорос, всегда содержащий окись железа), причем образуется осадок окисловь железа. Действием соляной кислоты эти окислы растворяются и синий осадок берлинской лазури становится видимым. Смысл происходящей реакции такой: сначала KCN, реагируя с солью закиси железа, дает желтую кровяную соль (железисто-синеродистый калий) $K_4Fe(CN)_6$, а эта последняя с солью окиси железа дает берлинскую лазурь $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, синий осадок которой заметается после прибавления кислоты, нейтрализующей избыток щелочи (нейтрализация необходима по той причине, что щелочь, действуя на берлинскую лазурь, разлагает его)

Присутствие галлоидов в органических веществах узнается прокаливанием с известью, при чем они дают галлоидное соединение с Ca ($CaCl_2$, CaJ_2) соль выщелачивается

водой, и открытіе галлоидовъ сводится на реакцію $AgNO_3$ (получается нерастворимый осадокъ галлоиднаго соединенія серебра - AgX)

Сѣра, фосфоръ и мышьякъ открываются сплавленіемъ вещества съ селитрой KNO_3 и содой Na_2CO_3, причемъ 1 часть соли сѣрной кислоты, обнаруживаемой хлористымъ баріемъ, 1 часть соли фосфорной кислоты, которая открывается молибденовымъ аммиакомъ, 1 часть же соли мышьяковой кислоты, открываемой по характернымъ для нея реакціямъ. Эти три элемента открываются еще окисленіемъ органическихъ веществъ въ запаянныхъ трубкахъ азотной кислотой (Карія) удѣльнаго вѣса 1,4; для чего ихъ подвергаютъ нагрѣванію до 200-300° въ особыхъ печахъ до тѣхъ поръ, пока не появится зеленое окрашиваніе жидкости отъ образовавшейся азотистой кислоты HNO_2, что свидѣтельствуетъ о совершившемся окисленіи; вообще же реакція продолжается долго и для полнаго окисленія требуется нѣсколько часовъ.

Свинецъ, встрѣчающійся въ соединеніи съ органическими тѣлами, опредѣляется тоже

сплавленіемъ съ KNO_3 и Na_2CO_3 и изслѣдованіемъ полученнаго при этомъ свинцоваго соединенія. Большинство же неорганическихъ веществъ, какъ K и т. п., входящихъ въ составъ органическаго тѣла, опредѣляется анализомъ золы по методамъ неорганическаго анализа.

Очевидно, что описанные выше методы анализа должны видоизмѣняться сообразно состоянію агрегаціи вещества; нельзя напр., при открытіи углерода или водорода въ газообразныхъ тѣлахъ, поступать такъ, какъ мы это сдѣлали, имѣя тѣло твердое; въ данномъ случаѣ, напримѣръ приходится пропускать газъ черезъ накаленныя трубки, гдѣ помѣщена чистая CuO и т. д. Въ нашемъ краткомъ очеркѣ неудобно было-бы останавливаться на этихъ подробностяхъ.

Количественный анализъ органическихъ соединеній.

Элементы, входящіе въ составъ органическихъ веществъ, при количественномъ анализѣ опредѣляются въ видѣ наиболѣе прочныхъ соединеній, а нѣкоторые и въ элементарномъ видѣ. Углеродъ переводится въ CO_2, водородъ въ H_2O, азотъ

определяется въ видѣ NH_3 (способъ Варрентрапа и Вилля) или въ чистомъ видѣ (способъ Дюма) Кислородъ, какъ было указано, всегда опредѣляется по разности.

Для опредѣленія углерода и водорода, органическое вещество подвергается реакціи окисленія при высокой температурѣ своеобразнымъ пріемомъ, называемымъ сожженіемъ. Основаніе этого пріема состоитъ въ слѣдующемъ: отвѣшанное чистое и сухое вещество нагрѣвается съ CuO; при этомъ H весь обращается въ H_2O, а C – въ CO_2, которыя отводятся въ поглотительные снаряды; здѣсь $CaCl_2$ въ одномъ снарядѣ поглощаетъ воду, а KHO въ другомъ поглощаетъ CO_2, потому привѣсъ трубки съ $CaCl_2$ даетъ намъ количество воды, а привѣсъ трубки съ KHO даетъ количество углекислоты. Вообще окисленіе или сожженіе производится въ стеклянныхъ трубкахъ помощью веществъ легко отдѣляющихъ свой кислородъ, какова напримѣръ окись меди CuO, хромово-кислый свинецъ $PbCrO_4$, а иногда и чистый кислородъ. Главное условіе, соблюдаемое при сожженіи, состоитъ въ томъ, чтобы вещество было совершенно чистое и сухое.

Для выдѣленія чистаго вещества изъ смѣси

приходится указать на нѣсколько случаевъ: или они кипятятъ вмѣстѣ съ тѣлами летучими, или кристаллизующимися, и наконецъ съ тѣлами растворимыми въ одной жидкости и нерастворимыми въ другой (какова напр. смола); во всѣхъ этихъ случаяхъ можно съ достаточной точностью вынуть одно какое-либо вещество изъ среды другихъ.

Разсмотримъ вкратцѣ пріемы, практикуемые въ этихъ случаяхъ, и положимъ для примѣра, что мы имѣемъ смѣсь двухъ жидкостей спирта и воды, точки кипѣнія которыхъ различны; спиртъ кипитъ при температурѣ 78,5 С, а температура кипѣнія воды принимается равной 100° С. Пользуясь различными точками кипѣнія этихъ жидкостей, легко отдѣлить одну отъ другой. Надо замѣтить, что точка кипѣнія спирта въ растворѣ повышается и спиртъ начинаетъ перегоняться только при 80°.

Предположимъ, что мы не знаемъ изъ чего состоитъ данная смѣсь и тогда будемъ поступать такъ: въ перегонный аппаратъ нальемъ данную жидкость и ее перегонимъ, но при этомъ наблюдаемъ температуру во

время перегонки, какъ въ моментъ полученія первой капли перегона, такъ и въ конецъ опыта; напр въ данномъ случаѣ въ началѣ перегонки температура будетъ 80°, а затѣмъ во все время температура будетъ повышаться и въ концѣ будетъ равна 100°С. Опредѣливъ среднюю температуру перегонки (въ данномъ случаѣ 90°), мы дѣлимъ нашу смѣсь на двѣ порціи (фракціи). Возьмемъ теперь первую порцію и начнемъ ее подвергать перегонкѣ, причемъ замѣтимъ, что перегоняющаяся эта жидкость начнетъ при температурѣ 80°, а затѣмъ температуру станемъ повышать; когда температура достигнетъ 90°, останавливаемъ перегонку и оставшуюся жидкость выливаемъ во вторую порцію, которую также подвергаемъ перегонкѣ, причемъ перегонъ, полученный при температурѣ не выше 90°, сливаемъ съ первой порціей, а перегонку второй порціи продолжаемъ до конца, затѣмъ эту операцію повторяемъ нѣсколько разъ по временамъ отливая изъ перегоняемыхъ жидкостей порціи, которыя перегоняются при постоянной температурѣ (80°-100°). Эти жидкости будутъ уже чистый спиртъ и воду. Манипулируя такимъ образомъ, мы

получить въ первой порціи чистый спиртъ, а во второй чистую воду. Описываемый способъ выдѣленія, сообразно съ веденіемъ его, называется дробной или фракціонной перегонкой и основывается на различіи точекъ кипѣнія составныхъ частей смѣси.

Чтобы убѣдиться, что полученныя при этой операціи тѣла суть химическіе индивидуумы, надо нужно установить какіе нибудь признаки чистаго вещества; таковыми преимущественно служатъ, постоянство точекъ кипѣнія, плавленія, и также отчасти удѣльный вѣсъ и др. Если полученное нами вещество мы предполагаемъ химическимъ индивидуумомъ, и опредѣляя точку кипѣнія его, замѣчаемъ, что она остается постоянной, можемъ съ полною увѣренностью сказать, что имѣемъ дѣло съ чистымъ веществомъ; если же она измѣняется, то вещество не чисто и перегонка не доведена до конца.

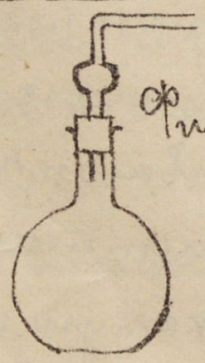


Фиг 2.

Приборы, обыкновенно употребляемые для перегонки, слѣдующіе: реторты и колбы. Онѣ бываютъ стеклянныя, глиняныя и металлическія, смотря по тому какую жид-

кость мы беремъ перегонять. Реторты сравнительно неудобны для перегонки, такъ какъ брызги перегоняемой жидкости залетаютъ въ закраину носа реторты и оттуда могутъ попасть въ пріемникъ. Употребляя же колбу (рис. 2) можно достичь того, что въ пріемникъ не будутъ попадать брызги перегоняемой жидкости, этому помагаетъ согнутая подъ прямымъ угломъ длинная трубка В.

Если имѣется для перегонки смѣсь нѣсколькихъ жидкостей и извѣстна для каждой жидкости своя опредѣленная температура перегона, то слѣдовательно первая будетъ перегоняться та жидкость, которая кипитъ при низшей температурѣ. Вмѣстѣ съ парами этой жидкости, при небольшемъ увеличеніи температуры, будутъ отчасти испаряться и другія жидкости, чтобы избѣжать по возможности этого, устраиваютъ дефлегматоры. Самый простой изъ нихъ это шарикъ, непосредственно касающійся горлышка колбы (фиг. 3). Здѣсь пары перегона, встрѣчая сравнительно большую поверхность шарика

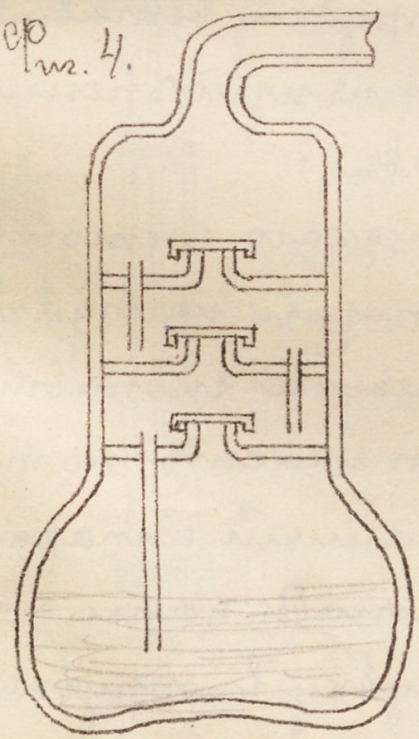


Фиг. 3.

отчасти охлаждаются, притомъ конечно охлаждаются скорые пары той жидкости, которая кипитъ при высшей температурѣ, чѣмъ остальныя жидкости. Охладившись, пары стекаютъ назадъ въ колбу.

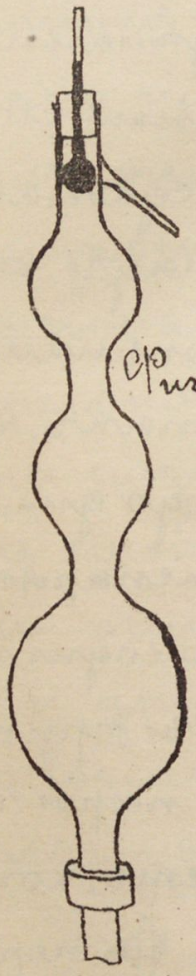
Принципъ дефлегматоровъ взятъ изъ техники, гдѣ онъ впервые былъ употребленъ. Напримѣръ, въ винокуреніи производствѣ употребляется и употребляется теперь такой дефлегматоръ: въ котелъ (фиг. 4) надѣ жидкостью сдѣланы перегородки одна надъ другой соединенныя спиралями; въ каждой изъ перегородокъ сдѣлано отверстіе съ закраиной, при чемъ надъ каждымъ отверстіемъ опрокидывается стаканчикъ такъ, что края его не доходятъ до дна. Когда жидкость начнетъ испаряться, то пары будутъ проходить подъ краями стаканчиковъ приподнимая его, притомъ пары частью сгущаются въ жидкость, которая будетъ располагаться на первой перегородкѣ (флегмса), а частью пары будутъ проходить черезъ эту флегму и скопившись въ

Фиг. 4.



первомъ отдѣленіи достаточно, пройдутъ во второе, гдѣ произойдетъ то же самое, что и въ первомъ отдѣленіи. Въ концѣ концовъ выйдутъ пары почти чистаго спирта, такъ какъ пары воды и другихъ жидкостей задерживаются флегмами, при этомъ конечно первая флегма будетъ богаче водой, а послѣдняя спиртомъ.

Въ лабораторной практикѣ употребляются дефлегматоры Вюрца, Гинскаго и Вейтингера.

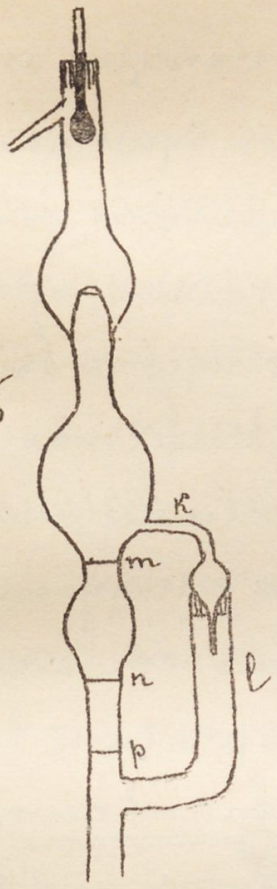

Фиг. 5

Дефлегматоръ Вюрца (фиг. 5) основывается на охлажденіи черезъ увеличеніе поверхности и состоитъ изъ трубки съ 3мя шарообразными расширеніями; въ верхній конецъ трубки вставляется термометръ для измѣренія температуры паровъ.

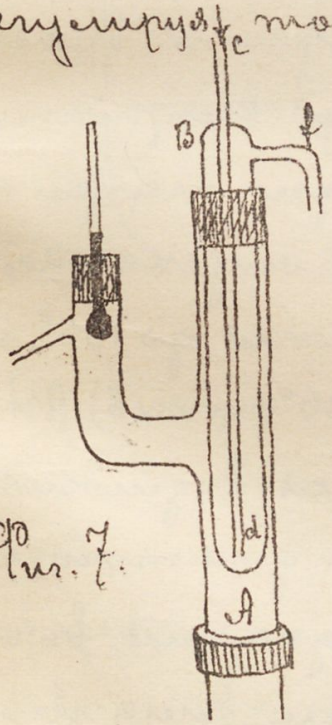
Дефлегматоръ Гинскаго состоитъ изъ трубки, въ которой находятся сѣтки m, n, p; флегма скопившаяся на сѣтку m, стекаетъ по трубкамъ K и l въ перегонный аппаратъ (фиг. 6); для того, чтобы пары не стремились въ трубку l, трубочка K оканчивается капилляромъ.

Дефлегматоръ Вейтингера состоитъ изъ

трубки, имѣющей форму, изображенной на фиг. 7; въ этой трубкѣ помѣщается холодильникъ AB, въ него по трубкѣ cd вливается холодная вода, которая нагрѣвшись вытекаетъ обратно по трубкѣ f. Пары кипящей жидкости, придя въ соприкосновеніе съ холодильникомъ, охлаждаются и стекаютъ въ перегонный аппаратъ. Удобство этого устройства состоитъ въ томъ, что регулируя токъ холодной воды, мы тѣмъ самымъ регулируемъ охлажденіе перегоняемой жидкости.



Фиг. 6



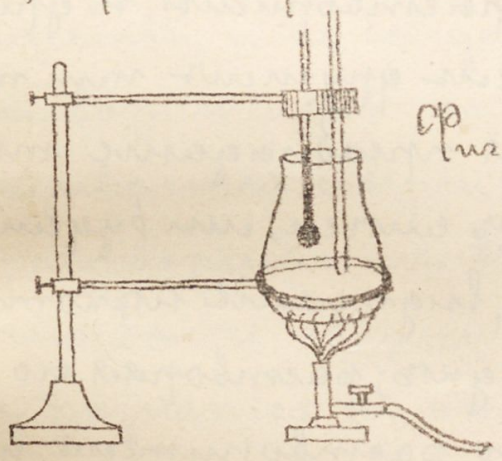
Фиг. 7.

Если жидкость не можетъ перегоняться безъ разрушенія, то прибѣгаютъ къ кристаллизаціи. Пріемъ веденія этой операціи много чѣмъ отличается отъ способа дробной перегонки, здѣсь также сначала растворяютъ выкристаллизовавшуюся на половину, полученную соль собираютъ и растворяютъ въ новомъ количествѣ растворителя и вновь застаиваютъ

кристаллизоваться, собирая первыя порціи опять отдѣльно и т. д. Такъ какъ вести кристаллизацію испареніемъ раствора оказывается довольно продолжительнымъ, то дѣлаютъ прямо пресыщенные растворы и кристаллизація идетъ быстрѣе.

Здѣсь за критеріумъ чистоты вещества принимаютъ опредѣленіе постоянства температуры плавленія, при этомъ пользуются слѣдующимъ практическимъ пріемомъ: берутъ стеклянную трубочку и оттягиваютъ ее на горѣлкѣ въ очень тоненькій кончикъ, который запаиваютъ; тонокъ этотъ кончикъ долженъ быть для того, чтобы испытуемое тѣло, положенное въ него (нѣсколько крупинокъ) могло легко воспринимать температуру окружающей среды; такая трубка вмѣстѣ съ термометромъ опускается въ водяную баню, если тѣло плавится до 100°, или парафиновую баню, если выше 100° (фиг. 8). Шарикъ термометра помѣщается возможно ближе къ узкому концу трубки для того, чтобы разность температуръ наблюдаемыхъ въ окружающей средѣ и внутри трубки, была наименьшая; жидкость въ ваннѣ нужно все время тщательно перемѣшивать мѣшалкой. При такомъ веденіи дѣла легко замѣтить,

когда вещество начнетъ плавиться; въ этотъ моментъ отнимаютъ горѣлку и замѣчаютъ показаніе термометра. Если полученная при кристаллизаціи двѣ смежныхъ порціи даютъ одну и ту же точку плавленія, то температуру плавленія всего вещества считаютъ постоянной, что и указываетъ на индивидуальность полученнаго тѣла. Точность съ которою можно опредѣлить этимъ способомъ точку плавленія, простирается до десятыхъ долей градуса.



Фиг. 8.

Въ веществахъ не улетучивающихся и не кристаллизующихся химики встрѣчаютъ серьезныя затрудненія, такъ какъ здѣсь не находится ни одного точнаго способа убѣдиться въ индивидуальности даннаго вещества; опредѣленіе точки плавленія для аморфныхъ тѣлъ является крайне затруднительнымъ въ силу того, что очень трудно замѣтить тотъ моментъ, когда вещество начинаетъ плавиться; другое дѣло когда имѣли вещество кристаллическое, здѣсь моментъ плавленія легко замѣчается по потерѣ формы кристалла.

Несмотря на всѣ неудобства и въ этомъ случаѣ существуютъ нѣкоторые пріемы, дающіе возможность выдѣлять вещества изъ смѣси съ нѣкоторой увѣренностью въ чистотѣ ихъ. Пріемы эти называются дробнымъ осажденіемъ по существу своему сходны съ вышеизложенными пріемами дробной перегонки и повторной кристаллизаціи: дѣло въ томъ, что относящіяся сюда вещества всегда бываютъ растворимы въ одной жидкости и нерастворимы въ другой; зависитъ одинъ растворитель другимъ или правильнѣе сказать, изъ-за преобладанія того того, что другого растворителя въ смѣси, или будетъ тѣмъ самымъ получать выдѣленіе нѣкотораго количества вещества въ осадокъ; растворяя его въ новомъ количествѣ перваго растворителя и прибавляя къ жидкости достаточное количество втораго растворителя, мы вызовемъ вновь осажденіе нѣкоторой части прежняго осадка. Этотъ послѣдній мы сможемъ предполагать болѣе чистымъ, чѣмъ предыдущій и т. д. Положимъ напримѣръ, что имѣемъ два вещества: одно изъ нихъ растворимо въ водѣ и спиртѣ, а другое будучи растворимо въ водѣ, характеризуется нерастворимостью въ спиртѣ; если мы, имѣя

эти два вещества въ водномъ растворѣ, будемъ прибавлять въ него спирту, то, приливъ нѣкоторое количество его, мы вызовемъ выпаденіе части вещества въ осадокъ.

Поступая съ осадкомъ по предыдущему нѣсколько разъ, мы получимъ наконецъ увѣренность въ чистотѣ послѣднихъ порцій. Конечно на практикѣ дѣло обстоитъ не всегда такъ просто, какъ показано въ разобранномъ примѣрѣ, потому что во первыхъ, не всегда мы имѣемъ смѣсь двухъ только веществъ, и не всегда они относятся одинаково къ растворителямъ т.е. часто какое нибудь тѣло оказывается совершенно нерастворимымъ въ одномъ и растворимымъ въ другомъ растворителѣ; конечно, болѣе общимъ будетъ тотъ случай, гдѣ тѣла различаются по отношенію къ растворителямъ только коэффиціентами растворимости и притомъ на небольшое число.

Либихъ первый далъ точный методъ количественнаго анализа органическихъ веществъ, указалъ пріемы анализа и предложилъ удобные приборы. Опредѣленіе углерода и водорода по его способу совершается до сихъ поръ безъ всякихъ существенныхъ перемѣнъ; съ началомъ употребленія

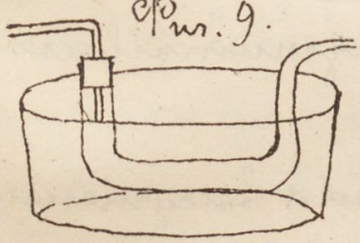
въ лабораторіяхъ свѣтильнаго газа приборы Либиха получили нѣкоторое усовершенствованіе, такъ вмѣсто угольныхъ печей Либиха стали употреблять газовыя, и сообразно съ этимъ пришлось въ нѣкоторыхъ случаяхъ измѣнить и другія части его приборовъ, но принципъ тотъ остался тотъ же.

Мы познакомились ниже съ приготовленіемъ и примѣненіемъ окислителей, а теперь разсмотримъ приборы, потребные для анализа и узнавъ затѣмъ приступимъ къ изученію пріемовъ анализа.

Первое, что нужно имѣть въ виду, приступая къ анализу – это, что мы имѣемъ вещество чистое и сухое; такъ какъ вся ткань имѣетъ способность притягивать влажность не только соприкасаясь непосредственно съ водою, но и просто изъ воздуха. Поэтому когда мы получили какое либо вещество и убѣдились въ его индивидуальности, то нужно его еще высушить. Эту операцію нужно дѣлать не только надъ анализируемымъ веществомъ, но и надъ всѣми тѣлами, которыя должны быть употреблены въ реакціи сожженія, напримѣръ, окисью мѣди, хромовокислымъ свинцомъ и т. п. равно и

самыми приборами.

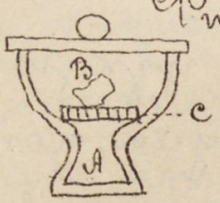
Для сушения вещество ставятъ въ U-образную широкую трубку, изображенную на фигуре 9-ой, оттянутую съ одного конца и съ вставленной въ другое конецъ ея пробкой, сквозь которую


Фиг. 9.

пропущена другая, болѣе тонкая трубка; вся эта система помѣщается въ кипящую баню, и надъ веществомъ сквозь узкую трубку пропускаютъ токъ сухого воздуха, который и уноситъ, выдѣляющуюся изъ вещества влажность. Болѣе удобнымъ оказывается поступить слѣдующимъ образомъ.

Вещество берутъ въ фарфоровую лодочку и помѣщаютъ въ баню, нагрѣтую до той температуры, которую способно выдержать вещество безъ разложенія, баню съ веществомъ ставятъ подъ колоколъ воздушнаго насоса, выкачиваютъ воздухъ и оставляютъ такъ стоять нѣкоторое время. Вещество такимъ образомъ сушится довольно скоро и хорошо, такъ какъ баня испаряетъ довольно медленно, а выкачиваемый воздухъ ускоряетъ испареніе и уноситъ съ собою влажность. Обыкновенно бываетъ достаточно повторить два раза надъ рядъ описанную

операцію, чтобы вещество было вполнѣ высушено. Время, когда слѣдуетъ прекратить сушеніе узнается, когда два слѣдующія взвѣшиванія дадутъ одинаковые результаты. Вещества для анализа берется отъ 0,2 – 0,5 гр. сообразно съ величиной снарядовъ, которыя обыкновенно разсчитываются на такое количество.



Фиг. 10.

Для предохраненія высушеннаго и отвѣшеннаго вещества отъ новаго поглощенія влажности, его помѣщаютъ подъ колоколъ эксикатора-прибора, состоящаго изъ банки, въ которую наливается крѣпкая сѣрная кислота въ А, въ В кладется (фиг. 10) вещество на рѣшетку С и банка плотно закрывается стеклянной крышкой; здѣсь вещество сохраняется до сожженія. Если же окислителемъ будетъ служить окись ртути, то для этой цѣли нельзя брать окись ртути, осажденную щелочами изъ ртутныхъ солей, такъ какъ этимъ способомъ она не можетъ быть получена чистою, щелочи вообще трудно отмываются. Для сожженія окись ртути получаютъ прокаливаніемъ азотно-ртутной соли $Hg(NO_3)_2$, которая при этомъ разлагается на окись ртути (HgO) и окислы азота, или же прямо окисляя

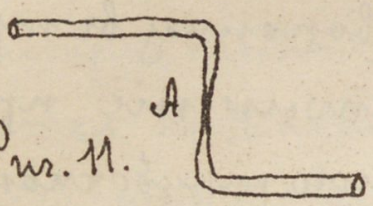
кислородомъ металлическую мѣдь въ видѣ стружекъ въ наклоненныхъ стеклянныхъ трубкахъ; въ послѣднемъ случаѣ получается такъ называемая чешуйчатая окись мѣди. Во всякомъ случаѣ, какъ бы ни была получена окись мѣди, передъ смѣшиваніемъ съ веществомъ ее еще разъ прокаливаютъ въ тиглѣ для удаленія влажности и еще тонко растираютъ съ веществомъ въ агатовой или фарфоровой ступкѣ, которая опять же во избѣжаніе влажности, должна быть нагрѣта. Хорошо перетертое вещество съ окисью мѣди насыпается черезъ мѣдную воронку въ трубку для сожиганія или лучше наполненіе производится зачерпываемой смѣсью самою трубочкою.

Что бы все вещество было употреблено въ дѣло и ни одной частицы его не потерялось, ступку, гдѣ производилось смѣшеніе, нѣсколько разъ ополаскиваютъ сухою окисью мѣди, которую тѣмъ же способомъ вносятъ въ трубку.

Сожиганіе производится въ стеклянныхъ трубкахъ изъ тугоплавкаго стекла (богемскаго) отъ 1 до 1,5 сантим. въ діаметрѣ. Длина трубки, смотря по роду анализа, измѣняется; она должна быть однако не менѣе 0,5 метра. Такъ какъ сожиганіе обыкновенно оканчиваютъ пропуска-

писать кислорода или воздуха, то одному концу трубки должно придать форму удобную для надѣванія каучуковой трубки, приводящей кислородъ изъ газометра.

Берутъ стеклянную трубку вдвое большей длины, чѣмъ требуется для приготовленія одной трубки; разогрѣваютъ ее по серединѣ на паяльной лампѣ и оттягиваютъ въ сторону подъ угломъ въ тонкій кончикъ; такимъ образомъ получаютъ трубку формы которой изображена на фигурѣ 11; въ самомъ тонкомъ мѣстѣ (А)



Фиг. 11.

ее перерѣзываютъ и запаиваютъ кончики, получаютъ двѣ трубки. Открытый конецъ такой трубки оплавляютъ на паяльной лампѣ, что бы удобнѣе было вставлять пробку, однако впрочемъ не суживая раструбъ (въ противномъ случаѣ вставленная пробка легко можетъ выскочить). Передъ каждымъ анализомъ трубка должна быть хорошо высушена, нагрѣваніемъ и протягиваніемъ воздуха и затѣмъ освобождена окисью мѣди. Наполненіе трубки производится въ слѣдующемъ порядкѣ: вершка на полтора [или 5-7 сант] насыпается чистая сухая окись мѣди, затѣмъ порція, полученная при

ополаскиваніи ступки окисью мѣди и въ концѣ опять небольшое количество окиси мѣди, затѣмъ осторожнымъ встряскиваніемъ такимъ образомъ наполненной трубки, заставляютъ окись мѣди изъ носика упасть въ самую трубку и взявъ послѣднюю горизонтально, постукиваютъ, чтобы надъ окисью мѣди образовался каналъ для прохода паровъ и газовъ, затѣмъ трубка осторожно переносится въ печь для сожженія.

Большое вниманіе надо обратить на пробку, закрывающую трубку. Пробка должна быть тщательно пригнана къ трубкѣ. Удобнѣе пригоняется каучуковая пробка, но еще при сравнительно невысокой температурѣ каучукъ даетъ продукты перегонки; почему чаще употребляется простая пробка. При употребленіи простой пробки, надо наблюдать, чтобы послѣдняя не обугливалась и выбирать пробку плотную (непористую). Предъ сожженіемъ пробки высушиваются въ банѣ при температурѣ 100°С. Послѣ пригонки пробокъ, послѣднія заливаютъ сургучемъ.

Угольная печь Либиха представляетъ собою узкій, длинный ящикъ изъ листоваго желѣза,

на дно которого есть подставка для поглощения трубки при сожжении и проделовается отверстие для тяги. Передняя стенка печи снабжена круглым отверстием, в которое выходит открытый конец трубки, соединяемый с приборами для поглощения. Трубка нагревается раскаленными углями. Так как трубку нагревают постепенно от переднего конца к заднему, то для предотвращения преждевременного нагревания, употребляют железные щипцы, которыми ставят поперек ящика и этим отодвигают трубку от раскаленных углей. По временам подкладывают свежих углей и смотрят чтобы отверстие для тяги не засыпалось золой.

Для улавливания образующейся при сожжении воды и угольной кислоты, трубка с веществом соединяется с рядом поглотительных снарядов.

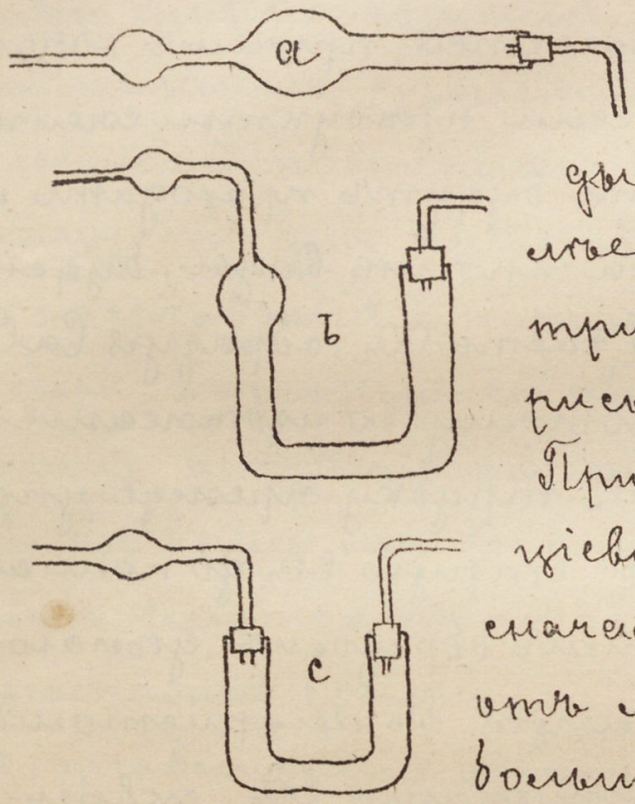
Для поглощения воды употребляется обезвоженный хлористый кальций. Для обезвоживания $CaCl_2$, полученный действием соляной кислоты на мрамор $CaCO_3$, подвергают прокаливанию до тех пор, пока вся вода не улетучится. Полученную пористую, белую массу, которая еще

не остыла измельчаютъ въ ступкѣ; мелочь отсѣ-
ваютъ, оставшимися же крупными кусочками
наполняютъ поглотительные снаряды. При этомъ
нужно однако принять во вниманіе слѣдующее
обстоятельство: хлористый кальцій при прока-
ливаніи отчасти разлагается, причемъ образу-
ется окись кальція и если продукты сжиганія,
вода и угольная кислота будутъ проходить надъ
такою смѣсью, то она кромѣ воды, будетъ
поглощать также и часть CO_2, образуя $CaCO_3$,
что нежелательно, а потому во избѣжаніе этого
черезъ наполненную $CaCl_2$ трубку прежде употре-
бленія ея пропускаютъ струю CO_2 до полнаго
насыщенія CaO, и такимъ образомъ дѣлаютъ
присутствіе окиси кальція въ хлористомъ —
безвреднымъ. Послѣ пропусканія CO_2, сквозь-труб-
ки, для изгнанія оставшейся тамъ CO_2, пропуска-
ютъ токъ сухаго воздуха и трубка оказыва-
ется готовой къ употребленію.

Приборы, въ которые помѣщается хлори-
стый кальцій, представляютъ разнообразной
формы трубки. Всѣ онѣ приготовляются изъ
тонкостѣннаго стекла, для того чтобы вѣсъ
прибора былъ возможно малый. Устройство

хлоркальціевыхъ трубокъ (фиг. 12) ясно изъ предлагаемыхъ рисунковъ, въ каждой изъ нихъ имѣется вначалѣ маленькій шарикъ, въ которомъ сгущается вода, образующаяся при сожженіи, такъ что въ самую хлоркальціевую трубку проникаютъ только пары воды, что способствуетъ болѣе долгому употребленію трубки, безъ перемѣны хлористаго кальція.

Фиг. 12

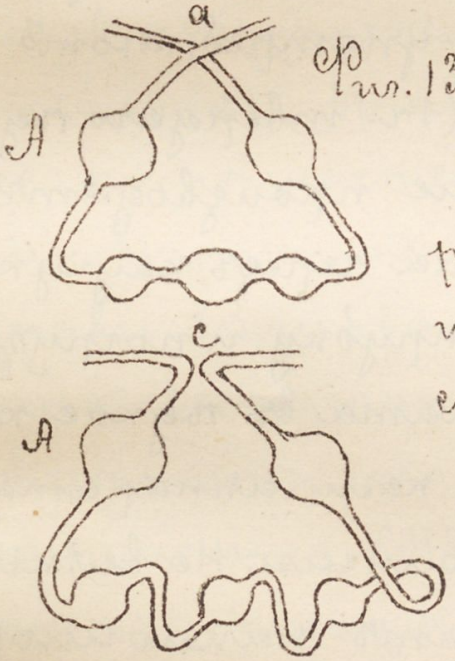


При наполненіи хлоро-кальціевой трубки закрываютъ сначала отверстіе, ведущее отъ маленькой трубки къ большему шару, ватой и присыпаютъ при встряхиваніи зерненаго хлористаго кальція, до наполненія всей трубки и на концѣ опять закладываютъ кусокъ ваты, затѣмъ въ открытое колѣно вставляютъ пробку съ прямой стеклянной трубкой, служащей для соединенія съ кали-аппаратомъ

Для поглощенія угольной кислоты употребляютъ приборы (кали-аппараты), наполненые крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали.

Теперь въ употребленіи двѣ формы кали-аппаратовъ: кали-аппаратъ Либиха и кали-аппаратъ Гейслера, представляющей видоизмѣненіе перваго.

Кали-аппаратъ Либиха (фиг. 13 а и с) состоитъ изъ 5 шариковъ, находящихся въ одной вертикальной плоскости, соединенныхъ узкими трубками. Изъ верхнихъ двухъ шариковъ одинъ значительно больше другаго; отъ нихъ идутъ стеклянныя трубочки для соединенія кали-аппарата съ одной стороны съ хлорокальціевой трубкой, а съ другой стороны, съ кали-трубкой.



Фиг. 13.

При наклонномъ положеніи наполненнаго ѣдкимъ кали прибора углекислота должна пройти четыре шарика и тонкія трубки, наполненныя ѣдкимъ кали. Этимъ достигается при незначительномъ количествѣ ѣдкаго кали и значитъ при маломъ вѣсѣ прибора, большая поверхность для поглощенія углекислоты.

Выходящую трубку кали-аппарата соединяют съ маленькой тонкостѣнной стеклянной трубочкой, въ которую между асбестовыми пробками помѣщаютъ кусочки твердаго кали. Кали-трубки служатъ для поглощенія паровъ воды, могущихъ выдѣляться изъ раствора твердаго кали при быстромъ токѣ газовъ.

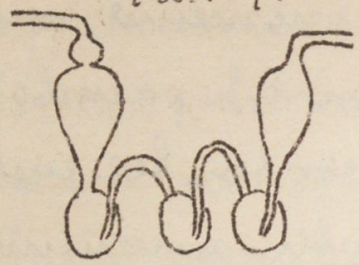
Для наполненія прибора употребляютъ крѣпкій растворъ твердаго кали (1 ч. твердаго твердаго кали и 2 ч. воды). Наполненіе производятъ осторожно всасываніемъ воздуха черезъ каучуковую трубку, надѣтую на кали-трубку, и погруживъ другую трубку кали-аппарата въ твердое кали. Всѣ три низшіе шарика кали-аппарата должны быть совершенно наполнены. На всякій случай, держа кали-аппаратъ наклонно (какъ онъ стоитъ при анализѣ), притягиваютъ воздухъ и наблюдаютъ, проходятъ-ли пузырьки воздуха черезъ три слоя раствора твердаго кали въ трехъ нижнихъ шарикахъ и черезъ четвертый. Въ послѣднемъ т.е. верхнемъ маломъ шарикѣ растворъ долженъ занимать не болѣе половины его.

Большой шарикъ А служитъ для предохраненія перебрасыванія жидкости изъ кали-аппа-

рата въ хлоркальціевую трубку, что легко могло-бы случиться, когда при концѣ сожженія, притокъ угольной кислоты прекращается, а раствореніе ея, вслѣдствіе химическаго сродства, все еще продолжается; при этомъ вслѣдствіи уменьшенія давленія легко можетъ вытянуться КНО въ хлорокальціевую трубку. Существованіе же шарика А предупреждаютъ этотъ случай, ибо КНО, втягиваясь въ аппаратъ угольною кислотою, все помѣщается въ шарикѣ, и разность давленій внутренняго и наружнаго начинаетъ уравновѣшиваться пузырьками воздуха, проскакивающими черезъ КНО извнѣ. Слѣдуетъ замѣтить, что для поглощенія CO_2 нужно брать непремѣнно КНО, а не NaHO, такъ какъ послѣдній при реакціи сильно пѣнится

Кали-аппаратъ Гейслера (фиг. 14) представляетъ незначительное видоизмѣненіе прибора Либиха и состоитъ также изъ 5 шариковъ (вульфовыхъ склянокъ), соединенныхъ тонкими трубками; аппаратъ стоитъ на 3-хъ нижнихъ шарикахъ. Кали-аппаратъ Гейслера снабжаютъ также кали-трубкой; наполненія и прочія манипуляціи съ этимъ приборомъ

Фиг. 14.



дѣлаютъ, также какъ было выше указано. Существенный недостатокъ Гейслерова кали-аппарата тотъ, что въ 1й вульфовой склянкѣ КНО весь переходитъ въ K_2CO_3 и роль склянки уничтожается.

Весь приборъ располагается нѣсколько наклонно въ сторону кали-аппаратовъ; трубка съ $CaCl_2$ ставится наклонно для того, чтобы образующаяся вода стекала въ маленькій шарикъ; по цвѣту ея можно судить о правильности хода сожженія, при чемъ она должна получиться совершенно безцвѣтной и прозрачной. Трубка, въ которой производится сожженіе, должна выходить изъ печки открытымъ концомъ не болѣе, какъ на вершокъ или полтора и имѣть болѣе или менѣе высокую температуру для того, чтобы пары воды, образующіеся въ ней, не могли здѣсь сгущаться, а всецѣло поступали бы въ хлорокальціеву трубку; кали аппаратъ ставится, какъ было уже сказано, нѣсколько наклонно, причемъ трубкѣ съ большимъ шарикомъ придаютъ вертикальное положеніе.

Когда такимъ образомъ приборъ установленъ, то слѣдуетъ еще убѣдиться, что онъ нигдѣ не пропускаетъ газовъ, какъ говорятъ, „держитъ"; это легко сдѣлать. Входной шарикъ нагрѣваютъ, тогда согрѣтый воздухъ проходитъ пузырьками; когда же прекратимъ нагрѣваніе, жидкость въ входномъ шарикѣ подымется, и если этотъ уровень держится 2 и 3 минуты, то это значитъ, что аппаратъ „держитъ" т.е. нигдѣ не проходитъ воздухъ и убѣдившись въ этомъ, приступаютъ къ сожженію. Нагрѣваютъ трубку не вдругъ, а частями - постепенно. Сначала нагрѣваютъ ее разомъ съ обоихъ концовъ, затѣмъ начинаютъ накаливать ту часть ея, гдѣ помѣщается CuO, который мы споласкивали ступку и такимъ образомъ подходятъ къ самому веществу; регулируютъ нагрѣваніе частей ширмами. Указателемъ нормальнаго хода операціи служитъ быстрота проходящихъ газовъ. Причемъ нормальнымъ ходомъ операціи считаютъ тотъ ходъ, когда въ секунду черезъ жидкость проходятъ два пузырька газа. Когда сожженіе кончено, отламываютъ запаянный кончикъ трубки, и для того, чтобы выгнать оставшійся CO_2

и пары воды, непрошедшие еще через поглотительные снаряды, сквозь приборы просасывают струю сухого воздуха или кислорода, затем сами снаряды охлаждаются, взвешиваются отдельно хлорокальциевая трубки и кали-аппарат съ кали-трубкой

Прибыль въ вѣсѣ въ первомъ случаѣ покажетъ намъ количество образовавшейся воды, а во второмъ случаѣ количество CO_2

Охлаждение приборовъ передъ взвѣшиваніемъ необходимо потому, что вслѣдствіе отсутствія влажности и тяги воздуха, будетъ значительное уменьшеніе вѣса. Количество вещества, употребляемое для сожженія, устанавливается эмпирически.

При этомъ надо принимать въ соображеніе слѣдующее: чѣмъ меньше количество вещества, тѣмъ скорѣе окончится реакція, но ошибка будетъ чувствительнѣе, такъ какъ сколько бы ни взяли вещества, ошибка будетъ одна и та же, и слѣдовательно на малое количество эта ошибка отразится чувствительнѣе (такъ какъ условіе, вліяющее на ошибку, одно и тоже) Очень большое количество тоже не беретъ, такъ какъ весь приборы и количество KHO и $CaCl_2$

рассчитаны не для большого количества вещества и напр. КНО может годиться только на два сожжения, причем годность КНО для второго сожжения сомнительна.

Съ употребленіемъ газовой печи въ методъ для определенія углерода и водорода введены нѣкоторыя улучшенія; прежде чѣмъ говорить о нихъ скажемъ нѣсколько словъ о самой газовой печи.

Газовая печь состоитъ изъ желоба по всей длинѣ нагрѣваемаго горѣлками, на которой помѣщаютъ при анализѣ трубку, въ которой производятъ сожженіе. Желобъ бываетъ или желѣзный (въ такомъ случаѣ онъ посыпается слоемъ обожженной магнезіи), или изъ тугоплавкой массы. Вдоль желоба, съ обѣихъ сторонъ печи, на подставкахъ помѣщаются горѣлки; пламя, отражаясь отъ внутренней поверхности печи, нагрѣваетъ верхнюю часть трубки.

Каждая изъ газовыхъ горѣлокъ печи снабжена подвижнымъ бараванчикомъ для уменьшенія притока воздуха, если желаютъ имѣть слабое пламя. Всѣ газовые горѣлки вставлены въ общую цилиндрическую трубку, которая съ одной стороны съ помощью каучуковыхъ трубокъ соединяютъ съ газопроводомъ. [Такъ какъ для производства сожженія требуется большое количество газа, газопроводъ долженъ быть

снабжены двумя кранами, большими, чѣмъ обыкновенные]. При производствѣ анализа печь ставятъ нѣсколько наклонно [уклономъ къ приборамъ для поглощенія] Въ лабораторіяхъ въ послѣднее время обыкновенно употребляютъ печь Бунзенъ-Эрленмейера.

Для сожиганія въ газовой печи берется открытая съ обѣихъ концовъ трубка; что касается до ея длины, то она сразмѣряется съ длиной самой печи; вообще же она простирается отъ 60 до 70 сант. Трубку наполняютъ или окисью мѣди, или хромово-кислымъ свинцомъ, оставляя одинъ конецъ трубки свободнымъ, для чего, при наполненіи ея названными веществами, этотъ конецъ затыкается бумажной пробкой на требуемую длину.

Анализъ начинаютъ съ сушенія окиси мѣди, которое производится здѣсь въ самомъ приборѣ. Наполненную трубку до $^2/_3$ длины ея помѣщаютъ на металлической желобкѣ печи для сожиганія, который выложенъ асбестомъ для сохраненія трубки, и соединяютъ съ помощью пробку, черезъ которую проходитъ стеклянная трубка съ газометромъ, дающимъ воздухъ. Нагрѣвъ осторожно ту часть трубки (60°-70°C), гдѣ находится окись мѣди, пропускаютъ сухой воздухъ (въ это время можно взвѣсить приборы для поглощенія). Когда

окись меди хорошо высушена, разбивают трубку с газометром, прикрепляют к переднему концу прибора для поглощения, а с заднего, помощью стеклянной палочки, вдвигают в трубку платиновую или фарфоровую лодочку с веществом, почти до окиси меди. Затем возобновляют сообщение с газометром, проверяют, держит-ли прибор и пускают слабый ток воздуха. Нагревают переднюю часть трубки с окисью меди или хромово-кислым свинцом до темно-красного каления и затем уже начинают накаливать [заменяя две горелки] задний конец, ближайший к газометру и постепенно переходят к нагреванию лодочки.

Нагревание должно быть осторожное, скорость, с которою можно вести анализ, определяется скоростью пузырьков в калиаппарате [не больше 2 пузырьков в секунду].

Органическое вещество начинает при этом пузыриться, чернеть, выделять газы и словом в передней части, прилегающей к лодочке, начинается сухая перегонка; образующиеся при этом, в виде бурых паров, продукты сухой перегонки идут по направлению к поглотительным снарядам, разлагаясь по пути накаленною окисью меди

въ CO_2 и H_2O.

Когда вещество обуглилось и перестало пузыриться, то значитъ сухая перегонка кончилась, и для сожиганія оставшагося въ лодочкѣ угля, токъ воздуха замѣняется токомъ сухого кислорода, который быстро сожигаетъ остатокъ, при этомъ трубку покрываютъ пластинками изъ кирпича для сохраненія температуры. Сожженіе кончится, когда лодочка очистится, и изъ прибора для полученія начнетъ выходить кислородъ, [который можно узнать, поднося къ концу трубки тлѣющую спичку], тогда токъ кислорода опять замѣняютъ токомъ воздуха и изгоняютъ такимъ образомъ его изъ прибора. Для предохраненія трубки отъ лопанія медленно гасятъ горѣлки, даютъ всѣмъ принадлежностямъ остыть и затѣмъ приступаютъ къ ихъ взвѣшиванію.

Этимъ способомъ достигается во первыхъ большая точность въ опредѣленіи водорода, такъ какъ сушеніе окиси мѣди производится не отдѣльно (какъ въ способѣ Либиха), а въ самомъ снарядѣ для сожженія, а потому не приходится наблюдать за полнотой ея высушенности, словомъ она поступаетъ въ сухомъ высушенная идеально и во вторыхъ, выигрывается время, потребное

для анализа. Такъ какъ при сожженіи не довольствуются однократнымъ опытомъ, а повторяютъ его minimum два раза, то производя эту операцію по способу Либиха, мы должны будемъ употребить значительно большее время, такъ какъ для каждаго раза потребовалось-бы приготовлять вновь весь приборъ, здѣсь же свѣсивъ поглотительные снаряды, мы будемъ имѣть приборъ готовый уже ко второму сожженію.

Описанные способы опредѣленія углерода и водорода претерпѣваютъ нѣкоторыя видоизмѣненія въ зависимости отъ состава и свойствъ анализируемаго вещества.

Если вещество содержитъ только углеродъ и водородъ, то безразлично, что брать-ли для сожженія CuO или хромово-кислый свинецъ; но если въ веществѣ находится напримѣръ сѣра, то употребляя для сожженія окись мѣди, въ трубкѣ легко можемъ получить мѣдный купоросъ $CuSO_4$, который при накаливаніи разлагается, выдѣляя O и SO_2, а послѣдній, какъ летучее вещество легко можетъ попадать въ калиаппараты и дѣлать такимъ-образомъ, опредѣленіе углерода невѣрнымъ, поэтому въ этомъ случаѣ употребляютъ хромовокислый свинецъ.

Въ присутствіи галлоидовъ можетъ образоваться $CuCl_2$, которая довольно легко летуча, а потому можетъ попадать и задерживаться въ хлорокальціевыхъ трубкахъ, сильно увеличивая вѣсъ ихъ. Употребляя хромово-кислый свинецъ, мы этого избѣгаемъ, такъ какъ могущія образоваться при этомъ $PbSO_4$ и $PbCl_2$ болѣе прочны и менѣе летучи. Во всякомъ случаѣ ради предосторожности держатъ выходной конецъ трубки при сравнительно невысокой температурѣ, а иногда еще кладутъ въ него серебряныя стружки, которыя удерживаютъ летучія соединенія галлоидовъ. Наконецъ, когда вещество содержитъ азотъ, то въ выходную часть трубки обязательно помѣщаютъ мѣдныя стружки и сѣтку, свернутую въ цилиндръ, которыя раскисляютъ, могущія образоваться при сожженіи и попасть въ калиаппараты окислы азота.

Сказаннымъ ограничимся объ опредѣленіи углерода и водорода въ органическихъ веществахъ. Ошибка, которая допускается при этомъ, для количества C не болѣе 0,2%, а для количества H не болѣе 0,1% на взятое вещество.

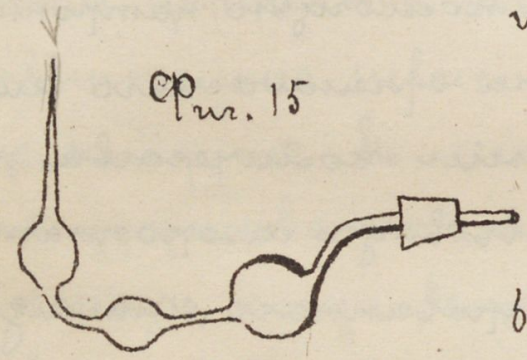
Опредѣленіе азота.

Для опредѣленія азота примѣняются два способа. Первый способъ Дюма, общій для анализа всѣхъ сортовъ азотистыхъ соединеній, состоитъ въ полномъ сожженіи органическаго вещества, въ выдѣленіи азота и въ измѣреніи объема полученнаго азота. Другой способъ Варрентрапа и Вилля, заключается въ переведеніи съ помощью натронной извести всего количества азота органическаго вещества въ амміакъ и опредѣленіи количества послѣдняго всѣмъ извѣстнымъ путемъ, въ видѣ хлороплатината или съ помощью титрованнаго анализа. Способъ Варрентрапа и Вилля можетъ быть примѣненъ для опредѣленія азота такихъ тѣлъ, гдѣ онъ находится или въ видѣ амміака и его остатковъ, или же группы ціана, если-же азотъ находится въ окисленномъ видѣ, то употребить способъ Вилля нельзя и тогда употребляютъ способъ Дюма.

Способъ Варрентрапа и Вилля

состоитъ, какъ было сейчасъ сказано въ выдѣленіи азота въ видѣ NH_3, для чего отвѣшанное количество вещества смѣшиваетъ съ натронной

известью и помѣщается въ стеклянную трубку, запаянную съ одного конца, для сожженія, наполняется смѣсью съ тѣми же предосторожностями, какъ и въ описанныхъ способахъ опредѣленія углерода и водорода, затѣмъ трубка соединяется съ поглотительными снарядами. Для поглощенія NH_3 здѣсь употребляется HCl, которая наливается въ особый поглотительный снарядъ [фиг. 15], состоящій изъ трехъ стеклянныхъ шариковъ, изъ которыхъ два крайніе больше третьяго, лежащаго между ними. Отъ одного изъ большихъ шариковъ идетъ трубка, которая помощью пробки соединяетъ аппаратъ съ трубкой для сожженія, другой шарикъ кончается тонкой стеклянной трубкой. Соляной кислоты наливается столько, что бы она при нѣсколько наклонномъ положеніи прибора не наполняла шарикъ съ тонкой трубкой при продуваніи сквозь снарядъ воздуха. Сожженіе ведется въ томъ же порядкѣ, какъ и при опредѣленіи углерода и водорода; по окончаніи его отламываютъ кончикъ трубки и просасываютъ сквозь приборъ воздухъ. Весь азотъ органическаго вещества при сожженіи переходитъ въ NH_3



Фиг. 15

и, поглощаясь соляной кислотой, образуетъ $(NH_4)Cl$. Опредѣленіе количества $(NH_4)Cl$ ведется методами количественнаго синтеза или въ видѣ хлороплатината или же способомъ титрованія; въ послѣднемъ случаѣ для поглощенія NH_3 берется H_2SO_4. Самый способъ титрованія, въ краткихъ чертахъ, состоитъ въ томъ, что опредѣляютъ количество оставшейся свободной кислоты, прибавляя къ раствору щелочи опредѣленной крѣпости до момента появленія средней реакціи, что весьма точно узнается при помощи подкрашиванія раствора лакмусомъ. Зная количество потраченной щелочи, легко, пользуясь химическими уравненіями, вычислить количество свободной кислоты, на нейтрализованіе которой пошла щелочь. Кромѣ того зная первоначальное количество кислоты легко вычислить сколько пошло ея на образованіе аммоніевой соли, и отсюда опредѣлить вѣсъ самого азота.

Квельдаль употребляетъ слѣдующій пріемъ для опредѣленія неокисленнаго азота: органическое вещество кипятятъ съ H_2SO_4, причемъ оно отдаетъ азотъ въ видѣ NH_3 и само разрушается такъ, что въ результатѣ получается $(NH_4)_2SO_4$, избытокъ употребленной кислоты и уголь; послѣдній прибавленіемъ

окисляющих веществ очищается, затем раствор переливается щелочью; $(NH_4)_2SO_4$ разлагается и выделяющийся аммиак собирают в поглотительных снарядах серной кислотой, дальнейшая работа сводится к предыдущему.

Как было уже ранее замечено, изложенные сейчас способы не применяются в тех случаях, когда азот органического вещества находится в окисленном состоянии, здесь употребляется метод Дюма, где азот получается в элементарном состоянии.

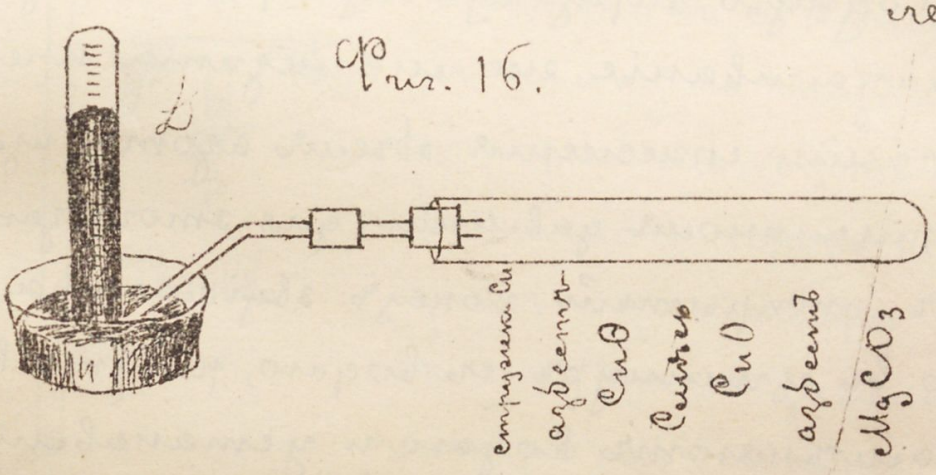
Органическое вещество сжигается с окисью меди в углекислоту, воду и азот. Газообразные продукты сжигания собираются в градуированном цилиндре, в котором после поглощения углекислой кислоты едким кали, при определенных условиях, измеряют объем полученного азота и вычисляют следовательно его весь.

Сожжение органического вещества при определении азота ведется в тугоплавкой стеклянной трубке (фиг. 16), запаянной с одного конца, длиной 70-80 сант.

Трубка закрывается пробкой; через эту пробку проходит стеклянная трубочка, с которой посредством толстой каучуковой трубочки соеди-

нается изогнутая стеклянная трубка, ведущая подъ градуированный эвдіометръ D, наполненный ртутью съ небольшимъ слоемъ ѣдкаго кали, для поглощенія CO_2.

Понятно, что при опредѣленіи азота нужно принять предосторожности противъ того, чтобы въ эвдіометръ не попалъ азотъ воздуха, наполняющаго приборъ, поэтому передъ сожженіемъ, воздухъ изгоняется изъ прибора наполненіемъ посѣдняго угольной кислотой, для чего въ трубку для сожженія кладется сперва слой вещества



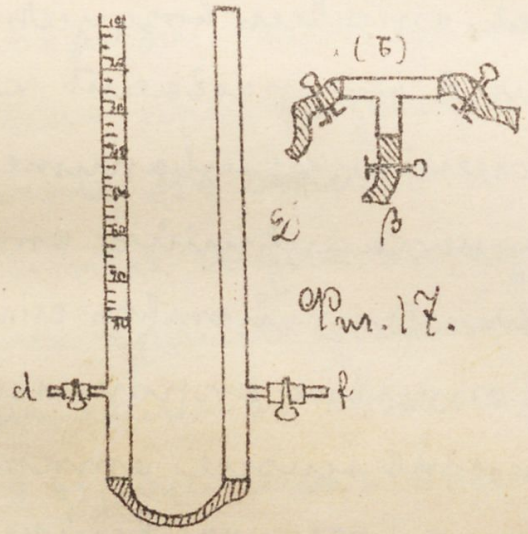
Фиг. 16.

легко отдающаго CO_2, какова напримѣръ: сода или лучше магнезитъ ($MgCO_3$). Затѣмъ отдѣливъ его асбестовой пробкой насыпаютъ слой окиси мѣди, далѣе помѣщаютъ смѣсь вещества съ окисью мѣди, опять слой чистой CuO, отдѣляютъ его вновь асбестовой пробкой и наконецъ трубку выполняютъ слоемъ свѣжевосстановленныхъ мѣдныхъ стружекъ, которыя назначены для раскисленія образующихся

при сожженіи окисловъ азота. Сожженіе начинаютъ удаленіемъ воздуха, для чего нагрѣваютъ ту часть трубки, гдѣ помѣщенъ магнезитъ, причемъ газоотводную трубку не подводятъ еще подъ эвдіометръ, а даютъ выйти воздуху. Когда послѣдній весь удаленъ, что узнается полнымъ поглощеніемъ выдѣляющихся газовъ ѣдкимъ кали, налитымъ въ опрокинутую пробирку, погруженную въ одну и ту же ванну съ эвдіометромъ, то зажигаютъ горѣлки подъ веществомъ и газоотводную трубку подводятъ подъ эвдіометръ, накаливаніе же магнезита прекращаютъ.

По окончаніи сожженія объемъ азота измѣряется при нормальномъ давленіи, для этого, заткнувъ пальцемъ открытый конецъ эвдіометра, переносятъ его въ цилиндръ съ водою, ртуть выливаютъ и замѣняютъ водою и устанавливаютъ такъ чтобы вода въ трубкѣ и цилиндрѣ была на одномъ уровнѣ, такимъ образомъ давленіе внутри трубки будетъ одинаково съ внѣшнимъ. Потомъ дѣлаютъ поправку на объемъ по формулѣ Маріотта и Гей-Люссака, приводя его къ 0° и 760 m/m давленія; помножая затѣмъ на вѣсъ одного кубическаго сантиметра азота, узнаютъ вѣсъ всего количества азота.*) (см. слѣд. стр.)

Удобное собираніе азота производить въ слѣдующемъ приборѣ Зуелковскаго (срм. 17). Двѣ стеклянныя трубки, изъ которыхъ одна эвіометрическая съ дѣленіями, а Д открытая соединены каучуковой трубкой и имѣютъ маленькой, впаянной въ нижнемъ концѣ, трубочки съ стеклянными кранами d и f, обѣ наполнены ѣдкимъ кали. При сожженіи эвіометръ соединяютъ съ газоотводной трубкою, которая въ этомъ случаѣ имѣетъ форму буквы T(**) (срм. 17(б))



срм. 17.

отростокъ ея в опускаютъ въ чашку со ртутью и зажегши открываютъ; такъ что въ началѣ черезъ нее выходитъ изъ прибора воздухъ, въ это время зажегши эвіометръ (d) бываетъ закрытъ. Если желаютъ узнать, весь-ли воздухъ изгнанъ изъ прибора и сложено-ли

(**) Такая форма дѣлается для предохраненія перехода ртути въ трубку для сожженія и для удобства производства пробъ.

*) Вѣсъ азота $= \frac{\sqrt{(H-h)}}{760(1+0,00367.t)} \times 0,001256 v$, гдѣ v объемъ азота въ куб. сант., H-высота барометра, h-упругость водянаго пара въ м/м ртутн. столба при t-рѣ измѣренія, t-температура, при которой совершено измѣреніе.

приступить къ сожиганію самого вещества, стоитъ лишь закрыть зажимъ трубки B и пропустить по трубочкѣ (d) нѣсколько пузырьковъ газа въ эвіометръ, если воздухъ весь изгнанъ, то пузырьки должны медленно поглощаться KHO эвіометра, какъ состоящіе изъ одной только CO_2, въ противномъ случаѣ нерастворившаяся часть укажетъ намъ, что воздухъ изъ прибора еще не вытѣсненъ и что слѣдуетъ продолжать накачивать медленнѣе. Когда посредствомъ такихъ пробъ мы убѣдимся, что весь воздухъ удаленъ, закрываемъ зажимъ B, открываемъ кранъ a и приступаемъ къ сожиганію, предварительно удаливъ изъ эвіометра накачивающій отъ пробъ воздухъ, что при такомъ устройствѣ снаряда легко сдѣлать, стоитъ только опрокинуть эвіометръ и держать ниже открытой трубки D, тогда очевидно воздухъ выйдетъ изъ эвіометра, и послѣдній наполнится ѣдкимъ кали. Удобство этого снаряда состоитъ еще въ томъ, что при опредѣленіи объема азота нѣтъ нужды переносить эвіометръ въ сосудъ съ водою давленіе внутреннее и наружное уравновѣшиваютъ, приводя къ одному уровню ѣдкое кали въ обѣихъ трубкахъ снаряда, что сдѣлаютъ, под-

трубку D выше или ниже, или выливая изъ снаряда помощію трубки f избытокъ жидкости.

Опредѣленіе галлоидовъ.

Въ органическихъ соединеніяхъ галлоиды иногда въ рѣдкихъ случаяхъ находятся въ формѣ доступной для прямого открытія и опредѣленія ихъ съ помощью азотносеребряной соли. Таковы напр. галлоидоводородныя соли органическихъ основаній, галлоидангидриды кислотъ, дающіе прямо при разложеніи галлоидоводородныя кислоты. Въ этихъ немногихъ случаяхъ и для открытія и для опредѣленія галлоида прилитьемъ прямо дѣйствіе раствора азотно-серебряной соли въ обыкновенныхъ условіяхъ.

Въ огромномъ большинствѣ случаевъ, галлоидныя органическія соединенія ни въ водномъ, ни въ спиртовомъ растворѣ не дѣйствуютъ на азотно серебряную соль. Открытіе и опредѣленіе галлоида должно сопровождаться полнымъ разрушеніемъ органическаго соединенія.

Опредѣленіе прокаливаніемъ съ известью.

Отвѣшенное количество вещества смѣшиваетъ

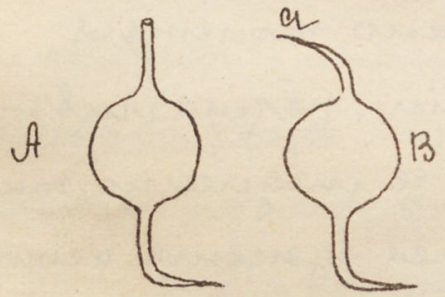
съ известью, не содержащей галоидовъ, для чего известь приготовляется изъ чистаго мрамора, затѣмъ смѣсь помѣщаютъ въ трубку изъ тугоплавкаго стекла, длиною около 40-50 сант. Сперва помѣщаютъ небольшой слой чистой извести, затѣмъ смѣсь съ веществомъ; ступочку, гдѣ производилось растираніе, ополаскиваютъ известью, чтобы не потерялось вещество; у выходнаго конца кладутъ также нѣсколько чистой извести и затѣмъ, образовавъ постукиваніемъ каналъ, трубку осторожно накаливаютъ, начиная съ передняго конца, когда трубка прогрѣта, - накаливаніе прекращаютъ и вытряхиваютъ содержимое въ воду. Весь хлоръ при прокаливаніи соединяется съ известью, образуя $CaCl_2$ - избытокъ извести растворяютъ въ азотной кислотѣ, фильтруютъ и осаждаютъ $AgNO_3$, весь хлоръ въ осадкѣ въ видѣ $AgCl$. Неудобство этого способа состоятъ въ томъ, что $AgCl$ отчасти растворяется въ растворахъ, содержащихъ много солей, а здѣсь очевидно будетъ много известковыхъ солей и кромѣ того оно также растворимо въ избыткѣ азотной кислоты.

Въ виду этого описанному способу предпочитаютъ

следующий, предложенный Карiусомъ, который состоитъ въ разрушении органическаго вещества крѣпкой азотной кислотой при высокой температурѣ и окончательномъ опредѣлении галоида въ видѣ серебряныхъ соединений.

Опытъ ведутъ въ запаянной трубочкѣ. Вещество взвѣшиваетсяъ въ тонкостѣнномъ шарикѣ съ оттянутымъ въ сторону кончикомъ. Шарикъ приготовляется изъ тонкой стеклянной трубочки; сперва на ней выдувается небольшое расширеніе съ возможно тонкими стѣнками и одинъ конецъ трубки оттягивается (фиг. 18) затѣмъ взвѣшиваютъ приготовленную такимъ образомъ трубку вѣсы, напол-

Фиг. 18.



няютъ шарикъ анализируемымъ веществомъ, запаиваютъ и оттягиваютъ другой конецъ трубки, такъ что вещество оказывается помѣщеннымъ въ запаянный съ двумя отростками шарикъ (ампулку) (фиг. 18 B), снова взвѣшиваютъ его и шарикъ съ веществомъ, вычитая изъ суммы полученныхъ двухъ чиселъ вѣсъ трубки съ шарикомъ, до оттягиванія другого кончика, получаютъ вѣсъ вещества въ шарикѣ. Приготовленный такимъ

образомъ марки кладутъ въ толстостѣнную широкую стеклянную трубку, запаянную съ одного конца; туда же помѣщаютъ куски $AgNO_3$ въ количествѣ болѣе, чѣмъ нужно для осажденія галоидовъ, и наливаютъ крѣпкой азотной кислоты, удѣльнаго вѣса 1,4, ее наливаютъ столько, чтобы приблизительно 1/3 трубки была заполнена ею; длина же трубки сравнительно съ длиною печи, въ которой будетъ производиться накаливаніе. Затѣмъ трубку запаиваютъ; но здѣсь нужны нѣкоторыя предосторожности такъ какъ трубка въ печи при накаливаніи будетъ испытывать большое внутреннее давленіе, то при запаиваніи нужно стараться, чтобы оттягиваемый конецъ имѣлъ возможно толстыя стѣнки, для чего при запаиваніи, разогрѣвъ конецъ трубки, оттягиваютъ ее медленно, такъ что въ этомъ мѣстѣ образуется суженіе и стѣнки трубки останутся толстыми; когда діаметръ суженія весьма малъ, то нагрѣваютъ опять это мѣсто и затѣмъ уже быстро оттягиваютъ капилляръ и запаиваютъ его, затѣмъ давши остыть запаянному кончику вертикальнымъ трубки разбиваютъ ампулку, этому помогаетъ, во первыхъ тонкостѣнность самого

шарика и оттянутый кончикъ, которые дѣлаютъ его болѣе ломкимъ. Приготовленная трубка помѣщается въ печь для накаливанія, которая состоитъ изъ желѣзнаго ящика съ отверстіями въ одной стѣнкѣ, куда вставлены нѣсколько наклонно толстыя желѣзныя или чугунныя трубки, въ нихъ-то и помѣщаютъ стеклянную трубочку; въ крышку печи вставляютъ термометръ и нагрѣваютъ на газовой горѣлкѣ, держа температуру отъ 200° до 250° и даже до 300°. Время, которое потребно для окончанія реакціи, различно и измѣняется съ измѣненіемъ вещества; для веществъ жирнаго ряда окисленіе наступаетъ быстро, такъ что достаточно нагрѣваніе отъ четырехъ до пяти часовъ; вещества же ароматическаго ряда требуютъ нагрѣванія отъ 10 до 30 часовъ. Конецъ окисленія узнается по цвѣту жидкости. Пока органическое вещество присутствуетъ, азотистая кислота не можетъ образоваться; когда же все оно окислено, начинаетъ образоваться азотистая кислота синяго цвѣта, которая съ желтымъ цвѣтомъ окисловъ азота даетъ зеленое окрашиваніе жидкости, такимъ образомъ появленіе этого окрашиванія и будетъ служить указателемъ конца реакціи.

Во время нагревания надо смотреть, чтобы отверстия печи не были направлены на работающего, так как при этом опыт от большого внутреннего давления трубка легко может лопнуть, и осколки ее летят на большое расстояние; для предосторожности поэтому печь помещают отверстиями в угол, или ставят перед ней деревянный ящик, тогда в случае взрыва все летит в него.

Когда окисление кончено, трубку вынимают из печи, дают ей несколько остыть, потом накаливают тонкий кончик на горелке; от внутреннего давления в этом месте образуется пузырь, который лопается, и внутреннее и наружное давление уравновешиваются; затем отрезав кончик в месте и им и содержимое трубки выливают в стакан, разбавляют водой; трубку также несколько раз ополаскивают и выливают сюда же, затем работа сводится к предыдущему т.е. к определению количества образовавшегося $AgCl$.

Изложенный способ Карiуса отличается большей точностью. Этим же способом можно определить серу, фосфор, хлор и др. элементы.

Вышеописанным способом производятся

анализъ органическихъ твердыхъ веществъ; этимъ же способомъ пользуются при анализѣ нелетучихъ и летучихъ жидкихъ веществъ. Взвѣшиваніе летучихъ жидкостей производится въ маленькомъ шаровидномъ сосудѣ А; въ узкое горлышко котораго вводится пробка: при производствѣ операціи сперва въ трубку вкладывается побольше CuO; затѣмъ впускается шарикъ (сосудикъ А) съ жидкостью и опять вкладывается окись мѣди. Если жидкость нелетучая, то шарикъ замѣняется стаканчикомъ.



Постановка формулъ органическихъ соединеній.

При анализѣ, какъ мы видѣли, элементы анализируемаго вещества получаются въ видѣ какихъ либо соединеній, такъ углеродъ получается въ видѣ CO_2, водородъ въ видѣ H_2O, N въ видѣ NH_3 и т. д.

Чтобы перейти отъ вѣсовъ этихъ соединеній къ вѣсу опредѣляемаго элемента въ немъ заключающагося, надо знать пропорцію, выражающую отношеніе молекулярнаго вѣса соединенія къ атомному вѣсу этого элемента; для примѣра, положимъ, что при анализѣ какого либо

соединения получено (а) грам. CO_2 и (b) грам. H_2O, тогда, зная что молекулярный вѣсъ CO_2 равенъ 44, а атомный вѣсъ C=12, мы заключаемъ, что въ 44 част. по вѣсу CO_2 приходится 12 на углеродъ, слѣдовательно въ нашихъ а грам. угольной кислоты углерода будетъ во столько разъ меньше, во сколько 12 < 44. т.е. обозначая черезъ x это количество углерода, будемъ имѣть пропорцію: 44 : 12 = a : x, откуда легко опредѣлить x; подобную же пропорцію имѣемъ и для водорода 18 : 2 = b : y.

Для постановки сравненія тѣмъ безразлично въ какихъ бы долях не были выражены количества элементовъ, но такъ какъ при анализѣ, для большей точности, не ограничиваются однимъ опытомъ, а всегда повторяютъ его два или три раза и при этомъ, беря каждый разъ для анализа неодинаковыя Количества вещества, получаютъ въ результатѣ числа несравнимыя, поэтому принято результаты анализа переписывать на проценты.

Изъ многочисленныхъ опытовъ норма ошибки при опредѣленіи углерода и водорода отъ неточности работы, несовершенства снарядовъ и другихъ причинъ, установлена такая: для углерода допускается ошибка ± 0,2%, а для водорода ± 0,1%; при ошибкѣ, выходящей изъ этого

предѣла maximum'а, слѣдуетъ повторить опытъ. Приведемъ примѣръ: въ I^мъ случаѣ для анализа взято 0,2166 грам. вещества, во II^мъ случаѣ — 0,2400 гр. — результаты полученныхъ элементовъ выражены въ граммахъ и процентахъ.

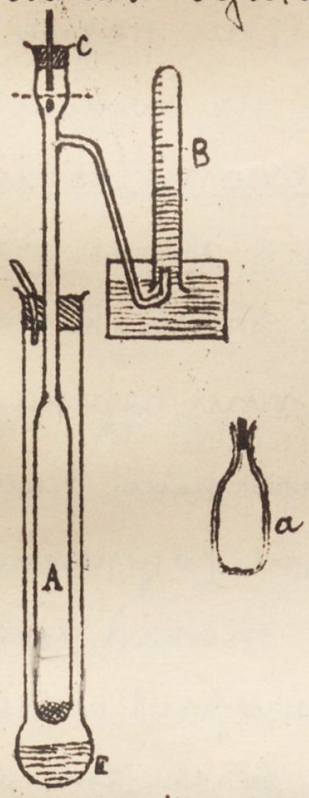
	взято вещества	Получено C - въ грам.	въ %	Получено H - въ грам.	въ %
I	0,2166	0,0912	42,13	0,0104	4,80
II	0,2400	0,1009	42,07	0,0115	4,80

Покончивъ съ анализомъ, приступаютъ къ вычисленію формулы. Прежде всего нужно узнать сколько атомовъ каждаго элемента заключается въ полученныхъ нами вѣсахъ углерода, водорода и кислорода, а второе: въ какомъ отношеніи они находятся въ соединеніи?

Для рѣшенія перваго вопроса намъ очевидно достаточно раздѣлить вѣсъ полученнаго количества каждаго элемента на его атомный вѣсъ, при этомъ мы получимъ нѣкоторое дробное число, для того же, чтобы узнать отношеніе количества атомовъ въ соединеніи, мы должны выбрать себѣ изъ данныхъ чиселъ единицу для сравненія. Беря наименьшее число и дѣля на него всѣ остальныя, мы получимъ нѣкоторыя простыя отношенія. Положимъ

мы имѣемъ уксусную кислоту, поступая такимъ образомъ мы нашли, что число атомовъ углерода, водорода и кислорода относятся между собой, какъ числа 1 : 2 : 1, тогда формула уксусной кислоты должна быть такая: CH_2O. Выведенная этимъ путемъ формула носитъ названіе эмпирической и, какъ мы увидимъ сейчасъ, не составляетъ еще истинную формулу тѣла. Въ минеральной химіи мы видѣли, что тѣла, имѣющія одинаковое отношеніе атомовъ въ частицѣ, отличаются различной частичной формулой (напр. NO_2 и N_2O_4), поэтому и здѣсь остается нерѣшеннымъ еще вопросъ, какую формулу слѣдуетъ придать уксусной кислотѣ, найденную-ли эмпирическую или удвоенную $C_2H_4O_2$, или утроенную $C_3H_6O_3$ и т. д. Чтобы рѣшить этотъ вопросъ, для насъ является существенно важнымъ опредѣлить величину частицы. Для тѣлъ летучихъ и обращающихся въ паръ безъ разложенія, опредѣленіе плотности пара, является удобнымъ способомъ вычисленія величины частицы, руководствуясь формулой Жерара $M = 2D$, которая даетъ возможность, зная плотность, весьма просто опредѣлить вѣсъ частицы. Изъ

многихъ способовъ опредѣленія плотности мы отмѣтимъ здѣсь наиболѣе употребительный – <u>способъ вытѣсненія</u> Виктора Мейера. Онъ основывается на томъ, что въ пространствѣ A, нагрѣтомъ до постоянной температуры t (окруженномъ парами постоянно кипящей жидкости) данный нагрѣтый заключенному воздуху (или другому газу) и когда это произойдетъ, въ это пространство



бросаютъ ампулку a съ отвѣшеннымъ количествомъ испытуемой жидкости. Она тотчасъ превращается въ паръ и онъ вытѣсняетъ воздухъ въ измѣрительный снарядъ (цилиндръ) В. П о объему этого воздуха судятъ объ его количествѣ, а слѣдовательно и объемѣ при t, а потому и объемѣ занятомъ парами. Расположеніе прибора въ общихъ чертахъ дано на предлагаемомъ чертежѣ.

Но этотъ весьма удобный методъ оказывается далеко не всегда примѣнимымъ. И въ самомъ дѣлѣ, здѣсь необходимымъ условіемъ является возможность существованія даннаго тѣла въ газообразномъ состояніи, а между тѣмъ много

тѣла или вовсе неспособны превращаться въ паръ (нелетучи) или, если и превращаются, то различаясь при этомъ. Въ такихъ случаяхъ на помощь является другой методъ - т. н. криоскопическій, предложенный Рауленъ. Изслѣдованія этого ученаго дали намъ слѣдующій законъ: „Эквимолекулярные растворы затвердѣваютъ при одинаковыхъ температурахъ". Эквимолекулярными растворами мы называемъ такіе, которые содержатъ на равныя количества растворителя такія количества растворенныхъ веществъ, которыя относятся между собою, какъ частичные вѣса этихъ послѣднихъ. Если напр. взять бензолъ и подвергать его охлажденію, то при температурѣ около +6 онъ будетъ кристаллизоваться. Теперь, если мы растворимъ въ немъ какое нибудь вещество и потомъ начнемъ охлаждать, то замерзаніе (кристаллизація) тоже наступитъ, но при низшей температурѣ. Слѣд., прибавленіе посторонняго вещества къ растворителю понижаетъ температуру его замерзанія. Это понижение температуры зависитъ не отъ природы растворяемаго вещества, а лишь отъ количества частицъ его взятыхъ для растворенія; такъ что, если взять какія угодно два тѣла, но въ частичныхъ

количествамъ и растворить ихъ въ одинаковыхъ количествахъ одного и того же растворителя, то получается одинаковое понижение температуры замерзания въ обоихъ случаяхъ, несмотря на то, что вѣсовыя количества растворенныхъ тѣлъ различны. Нужно замѣтить, что законъ имѣетъ силу лишь для растворовъ разбавленныхъ. Между понижениемъ температуры затвердѣванія растворителя и количествомъ частицъ тѣла, растворенного въ немъ, существуетъ прямая пропорціональность, которая и дала возможность вывести въ указанной формѣ слѣдующее ур—ніе $M = \frac{r.p}{\Delta.g}$ (*), гдѣ

(*) Примѣчаніе издателя.

Предлагаемъ выводъ указаннаго ур-ія. Если въ g грам. растворителя растворимъ n молекулярныхъ вѣсовыхъ частей какого нибудь вещества, то Δ - понижение температуры замерзанія растворителя - будетъ: $\Delta = r\frac{n}{g}$, гдѣ r постоянная зависящая только отъ природы растворителя (а не растворимаго). Эту постоянную r можно опредѣлить растворяя въ извѣстности вещество, котораго частичный вѣсъ извѣстенъ, и опредѣляя понижение температуры замерзанія Δ; отсюда имѣемъ: $r = \frac{\Delta.g}{n}$. Затѣмъ, чтобы опредѣлить (неизвѣстный) частичный вѣсъ m другого вещества, p грам. его растворяютъ въ g грам. растворителя и опредѣляютъ точку замерзанія раствора. Такимъ образомъ, получаемъ: $n = \frac{p}{m}$, а слѣдов. $\Delta = \frac{r.p}{m.g}$ или $m = \frac{r.p}{\Delta.g}$

M весь частицы растворенного тѣла, p - вѣсъ его, r - постоянная величина для одного и того же растворителя, опредѣляемая отдѣльно; такъ, для бензола она = 50, для уксусной кислоты = 39, для воды = 19. g - взятое количество растворителя и Δ - наблюдаемое понижение температуры. Самый опытъ производится такъ: отвѣшивается растворитель, точно опредѣляется температура его замерзанія, затѣмъ даютъ кристалламъ расплавиться, растворяютъ опредѣленное количество испытуемаго тѣла, вновь опредѣляютъ температуру замерзанія и полученное число градусовъ вычитаютъ изъ того числа, которое получено для чистаго растворителя, а затѣмъ отыскиваютъ въ особыхъ таблицахъ величину r для даннаго растворителя и по этимъ даннымъ съ помощью вышеприведеннаго уравненія вычисляется вѣсъ частицы. Въ заключеніе замѣтимъ, что все сказанное о температурѣ замерзанія растворовъ, вполнѣ приложимо и къ температурѣ ихъ кипѣнія; только здѣсь наблюдается не пониженіе, а повышеніе температуры кипѣнія растворителя, послѣ того какъ въ немъ растворено какое нибудь тѣло. Сравнительно, опредѣляя температуры кипѣнія растворителя и раствора, мы также имѣемъ возможность судить о вели-

чить частицы испытуемаго тѣла. Вышеприведенное ур-іе и здѣсь остается безъ измѣненія, только величина Δ будетъ обозначать разницы повышенія температуры и кромѣ того постоянная ч здѣсь будетъ другая.

Если возьмемъ для уксусной кислоты формулу CH_2O, то молекулярный вѣсъ уксусной кислоты будетъ $=12+2+16=30$; слѣдовательно плотность пара будетъ $=15$; при формулѣ $C_2H_4O_2$ – $M=60$, $D=30$; при формулѣ $C_3H_6O_3$ – $M=90$, $D=45$. Опредѣливши плотность пара уксусной кислоты, мы найдемъ, что она $=30$ слѣдовательно $M=60$ и формула уксусной кислоты будетъ $C_2H_4O_2$.

Такимъ образомъ поступаютъ если тѣло обращается въ паръ безъ разложенія, но если тѣло оказывается нелетучимъ безъ разложенія и не обращающимся въ паръ, то установить величину частицы дѣлается затруднительнымъ, и тогда до рѣшенія этого вопроса обращаются къ изученію реакцій даннаго тѣла и его производныхъ.

Изомерія.

Въ общей химіи частичная формула соединенія вполнѣ характеризовала тѣло, не такимъ опредѣленнымъ символомъ является она въ химіи

углеродистых соединений, если бы число органических тел было бы меньше и здесь являлась бы возможность полной характеристики соединения только частичной средницей. Причина сказанного лежит, во первых в многочисленности органических соединений, которая стоит в зависимости от некоторой особенности самого углерода. Эта особенность заключается в способности атомов углерода соединяться между собою углеродными же средствами. Подобные примеры мы имели уже в Минеральной химии, напр. такую способность атомов показывает кремний в соединении с хлором, где две группы $FeCl_3$ связаны в частицу хлорного железа железными же средствами в группы Fe_2Cl_6.

В более сильной степени показывает тоже и кремний, например в образовании сложных силикатов; в углероде же эта способность простирается чрезвычайно далеко, напр. есть соединения, в которых углеродная цепь содержит до 30 атомов углерода. Эти соединения называются летучими без разложения, что указывает на их прочность. Сложность органических соединений увеличивается еще тем, что две отдельные цепи обладают способностью свя-

вается между собою посредством других элементов. При таких условиях, как ни точны методы количественного анализа для большинства тел, в этих случаях они оказываются грубыми и ошибки, происходящие при количественном определении, достигают иногда просчета нескольких атомов. Возьмем для примера какое-нибудь сложное органическое вещество, в индивидуальности которого мы можем быть уверены, таковым для нас может служить гемоглобин, так как это вещество кристаллизуется и сравнительно может быть получено чистым. Это вещество содержится в кровяных шариках и играет немаловажную роль в процессе дыхания, так как оно является разносителем кислорода по организму.

Количественный анализ его показал, что оно содержит следующие элементы: C, H, O, N, S и Fe; количественный анализ показал, что C содержится 54,2%, H - 7,2%, S - 0,4% и т.д.

При постановке формулы этого соединения, как выше было указано, нужно каждое из этих чисел разделить на атомный вес соответствующего ему элемента и затем найти отношение этих частных, взяв за единицу наименьшее.

Такимъ образомъ оказывается, что на одинъ атомъ серы приходится 330 атомовъ водорода и 207 атомовъ углерода. Если бы мы вместо 207 атомовъ С поставили въ формулу 208 или 206, то нарушили бы этимъ процентное содержаніе углерода въ гемоглобинѣ менѣе нежели на 0,3% т.е. на число, которое почти допускается, какъ ошибка при работѣ. Для водорода мы могли бы взять далее (330 ± 5)H и тогда бы это отразилось на процентномъ содержаніи водорода менѣе, чѣмъ на 0,1% т.е. опять на величину допускаемой ошибки. Изъ этого примѣра видно, что установить истинную формулу такихъ сложныхъ тѣлъ, какъ гемоглобинъ, оказывается весьма трудно.

Къ остальнымъ осложненіямъ, встрѣчающимся на пути къ рѣшенію поставленнаго вопроса, относится такъ называемое явленіе изомеріи; съ этимъ явленіемъ мы отчасти уже успѣли познакомиться въ Минеральной химіи, разсматривая различныя модификаціи серы, фосфора и др. Здѣсь же мы остановимся на немъ нѣсколько подробнѣе.

Изомерными въ самомъ общемъ случаѣ, называются такія тѣла, которыя состоятъ изъ тѣхъ же элементовъ и въ томъ-же отношеніи

ность количеств, тѣмъ не менѣе показываютъ разницу въ свойствахъ.

Изомерія проявляется въ различныхъ видахъ, первая болѣе грубая форма ея состоитъ въ томъ что тѣла, имѣющія одинаковый процентный составъ, но разную частичную формулу, оказываются обладающими различными свойствами. Такъ напр. эмпирической формулѣ CH_2O соответствуетъ $C_2H_4O_2$ - уксусная кислота, $C_3H_6O_3$ - молочная кислота и т. д. Этотъ родъ изомеріи называется полимеріей, а молочная кислота по отношенію къ уксусной, называется полимеромъ.

Вторая форма изомеріи состоитъ въ томъ, что тѣла имѣютъ не только общую эмпирическую формулу, но и частичныя формулы ихъ одинаковы, тѣмъ не менѣе они показываютъ разницу въ свойствахъ. Извѣстно, напр. до десяти тѣлъ, соотвѣтствующихъ частичной формулѣ $C_4H_8O_2$. Для разъясненія причинъ изомеріи въ этомъ случаѣ, возьмемъ два изъ нихъ: масляную кислоту и уксусно-этиловый эфиръ; эти два тѣла, хотя имѣютъ общую частичную формулу, но различаются въ свойствахъ, такъ они имѣютъ различный запахъ, разныя точки кипѣнія, первое изъ нихъ кипитъ при 163°, а второе при 74° и т. п.; словомъ

это будутъ тѣла изомерныя.

Что бы узнать причину разницы въ свойствахъ, обратимся къ изученію реакцій этихъ тѣлъ. При рѣшеніи этого вопроса намѣтимъ путь, по которому мы будемъ слѣдовать въ примѣненіи реакцій.

Припомнимъ, что еще въ Минеральной химіи мы разсѣчили тѣла на три большія категоріи: кислоты, основанія и соли, въ Органической химіи мы встрѣчаемся также съ этими химическими функціями.

Для начала рѣшенія нашей задачи, достаточно посмотрѣть, не относятся ли эти два тѣла къ различнымъ категоріямъ. Если опыты, сдѣланные въ этомъ направленіи, дадутъ положительный отвѣтъ, то можно легко объяснить себѣ и причину разницы свойствъ.

Въ минеральной химіи мы изучили взаимное дѣйствіе основаній, кислотъ и солей - применимъ по аналогіи наши выводы къ данному случаю.

Возьмемъ самое энергичное основаніе, какое считается КНО и подѣйствуемъ имъ на наши тѣла; если они носятъ характеръ кислотный, то должна пройдти реакція образованія соли и воды, если они относятся къ солямъ, то

ѣдкое кали должно вытѣснить окиселъ и наконецъ въ случаѣ, если тѣло есть основаніе, то реакціи не должно происходить. Дѣйствуя на первое изъ этихъ веществъ (масляная кислота) ѣдкимъ кали, мы замѣтимъ, что происходитъ реакція, результатомъ которой является образованіе тѣла $C_4H_7KO_2$ и воды

$$C_4H_8O_2 + KHO = C_4H_7KO_2 + H_2O$$

разсматривая эту реакцію, замѣтимъ, что она представляетъ полную аналогію образованію соли въ Минеральной химіи, отсюда прямой выводъ, что наше вещество характеризуетъ себя, какъ кислоту. Эта кислота — одноосновна, такъ какъ только одинъ атомъ H замѣстился металломъ. Дѣйствуя KHO на уксусно-этиловый эфиръ, замѣчаемъ, что также происходитъ реакція $C_4H_8O_2 + KHO = C_2H_3KO_2 + C_2H_6O$

Если по окончаніи ея подвергнуть образовавшійся тѣла раздѣленію перегонкой, то въ ретортѣ, въ остаткѣ получится тѣло $C_2H_3KO_2$, а въ пріемникѣ перейдетъ C_2H_6O вещество основнаго характера. Сопоставляя эту реакцію съ реакціями минеральной химіи, замѣчаемъ, что она ближе всего стоитъ къ реакціямъ между солью и основаніемъ, и слѣд.; уксусно-этиловый эфиръ относится

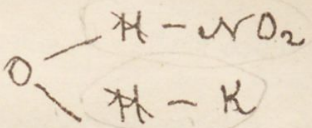
къ категоріи солей. Теперь, оказывается понятнымъ, почему эти два тѣла проявляютъ разницу въ свойствахъ, и становится яснымъ, что одинаковость структуры ихъ не больше, какъ совпаденіе.

Химическія структуры нельзя вполнѣ возможно полно характеризовать тѣло, а потому для выполненія этого условія относительно тѣлъ изомерныхъ, приходится включить въ нихъ характеризующія эти тѣла реакціи т.е. нужно умѣть писать структуры этихъ тѣлъ такъ, чтобы при первомъ взглядѣ на нихъ можно было отнести его къ какой нибудь категоріи.

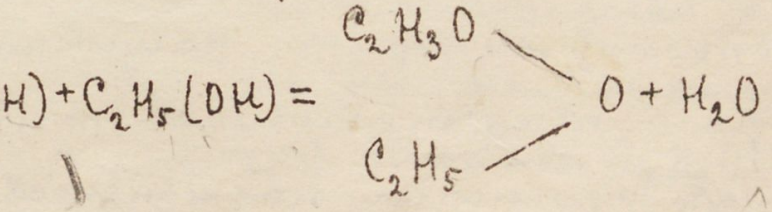
Въ Минеральной химіи мы сдѣлали иногда для характеристики кислоты и ея основности выдѣленіе изъ структуры, въ скобки, ея водорныхъ атомовъ напр. $(NO_2)OH$. По аналогіи и здѣсь, для характеристики $C_4H_8O_2$, какъ масляной кислоты можно писать ея структуру такимъ образомъ: $C_4H_xO(OH)$; этимъ мы обозначаемъ, что одинъ изъ восьми атомовъ водорода находится въ ней въ особомъ положеніи и способенъ замѣщаться металлами.

Со вторымъ тѣломъ разсуждаемъ такъ: это тѣло солеобразное, а въ неорганической химіи мы соли представляли себѣ, какъ воду, въ которой одинъ водородъ замѣщенъ металломъ, а

другой остатокъ кислоты: напримѣръ соль KNO_3 представимъ такъ:



Соль $C_2H_3KO_2$ содержитъ одинъ атомъ калія, слѣдовательно она произошла изъ одноосновной кислоты, формула которой будетъ $C_2H_3O(OH)$ — (уксусная кислота). Другое вещество, полученное при этой реакціи C_2H_6O очевидно основное, ибо оно было соединено съ кислотой; въ минеральной химіи, въ основаніяхъ мы также предполагали существованіе водного остатка, напр. мы писали $Ca(OH)_2$, $K(OH)$ и т.п.; по аналогіи и наше основное вещество мы можемъ изобразить, выдѣливши изъ него водный остатокъ: $C_2H_6O = C_2H_5(OH)$; далѣе нами тѣло $C_4H_8O_2$, какъ носящее характеръ соли, мы можемъ разсматривать, какъ происшедшее черезъ соединеніе кислоты $C_2H_3O(OH)$ и основанія $C_2H_5(OH)$ съ выдѣленіемъ частицы воды:



Формула $\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O$ характеризуетъ вещество $C_4H_8O_2$, какъ сложное такія формулы носятъ

названіе раціональныхъ и указываютъ намъ не только составъ тѣла, но и характеризующія его реакціи; въ нихъ входятъ различныя углеродныя группы и водные остатки, послѣдніе оказываются подвижными комплексами такъ какъ при реакціяхъ различныя замѣщенія происходятъ на ихъ счетъ; онѣ называются обыкновенно гидроксилами; углеродныя же группы, называемыя радикалами, переходятъ при реакціяхъ изъ одного соединенія въ другое, не измѣняясь.

Возьмемъ еще одно изъ тѣлъ, имѣющихъ формулу $C_4H_8O_2$ это метилъ-пропиловый эфиръ, раціональная формула котораго при изслѣдованіи, подобномъ для уксусно-этиловаго эфира, оказывается такою: $\begin{matrix} C_3H_5O \\ CH_3 \end{matrix} > O$; при взглядѣ на эту формулу, вещество это характеризуется также какъ и уксусно-этиловый эфиръ, солеобразнымъ, причина же изомеріи здѣсь лежитъ въ различіи радикаловъ этого тѣла и уксусно-этиловаго эфира, раціональная формула котораго представлялась такою $\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix} > O$; этотъ родъ изомеріи называется метамеріей, и тѣла уксусно-этиловый и метилъ пропиловый эфиры и масляная кислота —

метамерными тѣлами.

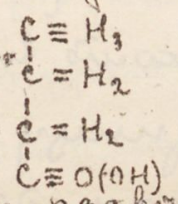
Итакъ разобранный родъ изомеріи можетъ зависить отъ 2 причинъ; или отъ того, что тѣла этой категоріи относятся къ различнымъ химическимъ функціямъ, или же радикалы ихъ различны. Представленными двумя случаями формы изомеріи не исчерпываются, есть тѣла съ одинаковыми эмпирическими, частичными и раціональными формулами, (слѣдовательно они относятся къ одинаковымъ функціямъ), но тѣмъ не менѣе они показываютъ разницу въ свойствахъ, этотъ случай и есть собственно изомерія въ тѣсномъ смыслѣ слова.

Такія тѣла представляютъ уже много затрудненій при открытіи причинъ разности свойствъ ихъ. Для примѣра возьмемъ два такія тѣла: масляную кислоту ($C_4H_8O_2$), заключающуюся въ коровьемъ маслѣ и изомасляную кислоту, находящуюся въ такъ называемыхъ цареградскихъ стручкахъ; частичная формула обоихъ тѣлъ одна и та же, раціональная формула ихъ общая также $C_4H_7O(OH)$, но тѣла эти отличаются точками кипѣнія; первая кислота кипитъ при 163°, а вторая при 154°, растворимость въ водѣ различная, вторая

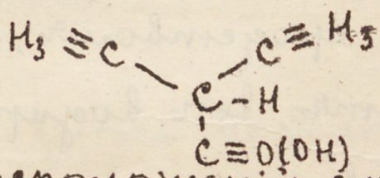
растворяется въ водѣ во всѣхъ пропорціяхъ, а первая требуетъ для своего растворенія не менѣе 5 частей воды.. Въ солеяхъ этихъ кислотъ также замѣчается разница, напр. известковая соль масляной кислоты, находящейся въ коровьемъ маслѣ, представляетъ аномалію при растореніи въ холодной и горячей водѣ, а именно въ холодной водѣ эта соль болѣе растворима, этого не показываетъ изомасляная кислота. Такъ какъ частичныя формулы и радикалы этихъ кислотъ одинаковы, то искать причину изомеріи остается только въ различномъ расположеніи атомовъ въ самихъ радикалахъ. Посмотримъ какія расположенія атомовъ въ радикалѣ на основаніи правила атомности, мы можемъ допустить; задача наша сужевается тѣмъ сразу, что во всѣхъ органическихъ кислотахъ заключается такъ называемая карбоксильная группа $CO(OH) = \overset{C^{-R}=O}{\underset{OH}{|}}$, гдѣ R радикалъ; существованіе этой группы доказывается въ органической химіи строго. Она состоитъ изъ углерода, у единицы сродства котораго потрачены на соединеніе съ кислородомъ, и трехъ съ водянымъ остаткомъ и наконецъ послѣдняя остается свободной

и помощью ея карбоксильная группа соединяется съ радикаломъ, такъ что выдѣливши изъ масляной кислоты эту группу, мы получимъ формулу масляной кислоты въ видѣ C_3H_7 / $CO(OH)$. Строеніе карбоксильной группы намъ извѣстно, такъ что остается разсмотрѣть возможныя расположенія въ группѣ C_3H_7.

Исходя изъ правилъ атомности и изъ способности углерода образовать цѣпь (что будетъ доказано далѣе), мы можемъ ~~мы можемъ~~ представить себѣ лишь двоякое расположеніе. (I) Всѣ четыре углерода связаны между собою въ цѣпь, которая остальными свободными единицами связана съ водородомъ, и одинъ изъ крайнихъ углеродовъ составляетъ карбоксильную группу.



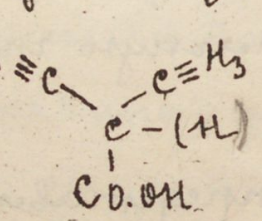
(II) Углероды представляютъ развѣтвляющуюся цѣпь, въ которой два крайніе углерода насыщены вполнѣ шестью атомами водорода, средній атомомъ и другой крайній связанъ въ карбоксильную группу

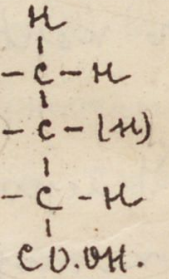


Другихъ расположеній атомовъ въ поставленныхъ условіяхъ невозможно себѣ представить. Итакъ, чтобы объяснить этотъ родъ изомеріи мы до-

пускаемъ разницу въ расположеніи атомовъ въ радикалахъ нашихъ кислотъ.

Чтобы прочно основать этотъ исходный пунктъ нашихъ разсужденій, мы должны рѣшить предварительно общій вопросъ: въ правѣ-ли мы допустить а priori что выведенное нами двоякое расположеніе атомовъ въ радикалахъ нашихъ кислотъ <u>можетъ</u> вліять на свойства кислотъ? Для рѣшенія этого вопроса обратимся къ разсмотрѣнію этого расположенія. При первомъ взглядѣ на наши формулы мы замѣчаемъ, что одинъ изъ водородовъ во второй формулѣ расположенъ иначе, нежели любой изъ Н первой формулы; написавъ наши формулы, выражающія строеніе масляныхъ кислотъ въ такомъ видѣ





замѣчаемъ разницу въ расположеніи водорода (H), которая сказывается въ томъ, что въ первой формулѣ (H) является соединеннымъ съ углеродомъ, остальныя единицы сродства котораго насыщены углеродными сродствомъ, тогда какъ во второй такого Н нѣтъ, весь водороды въ ней соединены съ углеродомъ, въ которомъ двѣ единицы сродства насыщены углеродными сродствомъ, а остальныя насыщены водородомъ, такимъ обра-

золь водорода въ нашихъ двухъ комбинаціяхъ атомовъ соединенъ при посредствѣ углерода, то съ элементомъ электроотрицательнымъ, то съ электро-положительнымъ; или иначе, то съ элементомъ, носящимъ характеръ металлоида (какова С), то съ элементомъ, носящимъ характеръ металла (какова Н), но будетъ-ли эта разница? будетъ-ли то или другое состояніе атомовъ, соединенныхъ съ углеродомъ, вліять на этотъ углеродъ, иначе сказать вліяютъ-ли вообще элементы, находясь въ соединеніи, другъ на друга? За разъясненіемъ предложеннаго обратимся къ аналогическимъ фактамъ въ Минеральной химіи и для большей рельефности изложенія ихъ, возьмемъ наиболѣе рѣзкіе примѣры.

Возьмемъ два тѣла, въ которыхъ водородъ былъ-бы соединенъ съ другимъ тѣломъ, напр. кислородомъ, въ которомъ бы оставалась еще ненасыщенною нѣкоторое количество сродства и это-то сродство пусть будетъ насыщено различно; посмотримъ, отразится ли такое различіе на свойствахъ водорода.

Укажемъ здѣсь на 2 такихъ тѣла, на ѣдкій натръ и хлорноватистую кислоту NaOH и ClOH, структурныя формулы которыхъ явятся такими, гдѣ 2 единицы кислороднаго сродства, насыщены

съ одной стороны водородомъ, а съ другой Na и Cl, тѣлами, относящимися къ 2 различнымъ категоріямъ - металламъ и метталлойдамъ. Свойства водорода въ этихъ тѣлахъ, построенныхъ по одной схемѣ, стоятъ, такъ сказать, въ прямо-противоположныхъ полюсахъ; характеръ водорода вполнѣ измѣняется: въ первомъ (въ NaOH) онъ замѣщается только кислотными радикалами, во второмъ только металлами, далѣе въ NaOH онъ соединенъ съ кислородомъ прочно, въ ClOH напротивъ легко разъединяется и т.п.

Можно указать еще на болѣе удаленные примѣры вліянія элементовъ въ соединеніи другъ на друга, хотя и не столь рѣзкіе.

Возьмемъ опять кислородъ, котораго двѣ единицы сродства насыщены съ одной стороны водородомъ, а съ другой азотомъ, свободныя единицы сродства котораго насыщены въ первомъ тѣлѣ электро-отрицательнымъ элементомъ кислородомъ, а въ другомъ электро-положительными металлами группами (CH_3)(*), эти тѣла будутъ

$H-O-N{=O \atop =O}$ и $H-O-N{-CH_3 \atop -CH_3 \atop -CH_3 \atop -CH_3}$

азотная кислота — гидратъ окиси — CH_3 си тетраметилъ аммонія.

(*) (CH_3) - метильная группа, схожая съ NH_3, но болѣе прочная и стойкая.

Въ этихъ примѣрахъ водородъ испытываетъ вліяніе черезъ два элемента O и N, и тѣмъ неменѣе разница въ свойствахъ его обнаруживается; въ азотной кислотѣ онъ легко замѣщается металлами, а въ тетраметилъ-аммоніи кислотными радикалами.

Такимъ образомъ наше предположеніе, что различное расположеніе атомовъ въ радикалахъ масляныхъ кислотъ оказываетъ вліяніе на свойства водорода, въ нихъ заключающагося, является неголословнымъ и подкрѣпленнымъ аналогичными фактами изъ общей химіи.

По анологіи съ этими фактами мы, значитъ, обязаны допустить, что водородъ въ группѣ $H-C\begin{smallmatrix}\equiv C\\ \equiv C\\ \equiv C\end{smallmatrix}$ долженъ имѣть иныя свойства, чѣмъ въ группѣ $H-C\begin{smallmatrix}\equiv C\\ \equiv H\\ \equiv C\end{smallmatrix}$, а если въ двухъ тѣлахъ, хотя одинъ атомъ имѣетъ различныя свойства, то эта разница должна отразиться и на свойствахъ всего тѣла.

Разсмотрѣніе расположенія атомовъ въ радикалахъ составляетъ въ Органической химіи теорію строенія (структуры); начало которой было положено Kekulé, установившимъ четырехъэквивалентность углерода, а дальнѣйшая разработка этой теоріи принадлежитъ А. М. Бутлерову („о химическомъ строеніи вещества" 1861).

Теорія строенія изъ предыдущаго, играетъ весьма важную роль; наиболѣе важнымъ значеніемъ ея является значеніе педагогическое. Если вести изученіе Органической химіи съ точки зрѣнія строенія, то оказывается весьма легкимъ запоминаніе формулъ, реакціи пріобрѣтаютъ картинную наглядность и вообще изученіе предмета значительно облегчается.

Теорія строенія имѣетъ для насъ еще важное техническое значеніе, такъ какъ разсмотрѣніе нѣкоторыхъ изомеровъ ведетъ часто къ весьма важнымъ примѣненіямъ въ практикѣ, напр. нѣкоторыя краски получаются только изъ одного какого-либо изомернаго вида. Нельзя не упомянуть здѣсь о противникахъ этой теоріи, которые отвергаютъ ее, какъ нѣчто чрезчуръ уже фантастическое. Во главѣ этихъ противниковъ стоитъ Менделѣевъ и Гертель, послѣдній личность весьма крупная, усвоившая себѣ оригинальное воззрѣніе на міръ химическихъ реакцій; онъ не признаетъ никакого строенія тѣлъ, ни водныхъ остатковъ, ни формулъ Жерара и вообще никакихъ удовлетворительныхъ частей химіи. Но вѣдь теорія есть временное представленіе совокупности фактовъ, которое съ развитіемъ

науки сможетъ измѣниться; сможетъ быть и теорія структуры современемъ будетъ замѣнена другой, но во всякомъ случаѣ пользуясь ею въ дѣлѣ изученія органическихъ веществъ огромна и только благодаря ей Органическая химія получила такое широкое развитіе за послѣднее время.

Основныя положенія теоріи строенія

Подобно тому, какъ мы сдѣлали при узнаваніи строенія тѣлъ метамерныхъ, наши выводы изъ изученія химическихъ реакцій, мы и здѣсь будемъ руководствоваться этими же данными. Замѣтимъ предварительно, что структурныя формулы не имѣютъ претензіи изображать расположеніе атомовъ въ пространствѣ, относительное положеніе ихъ въ частицѣ остается для насъ пока неизвѣстнымъ, хотя въ послѣднее время и сдѣлаются попытки въ этомъ направленіи. Структурныя формулы имѣютъ цѣлью показать только послѣдовательную связь атомовъ въ частицѣ. Наши дальнѣйшіе выводы будутъ опираться на одно очевидное допущеніе,

которое нужно принять, какъ химическую аксіому.

Это допущеніе относится до слѣдующаго обстоятельства; если мы имѣемъ реакцію двойнаго обмѣна, которая идетъ легко и если при этомъ не образуется побочныхъ продуктовъ, ~~то этотъ~~ элементъ или группа, которая производитъ замѣщеніе станетъ въ это соединеніе на то мѣсто, гдѣ стоитъ замѣщаемый элементъ. Напримѣръ если на іодистый бутилъ C_4H_9J будемъ дѣйствовать водою, то образуется HJ и $C_4H_{10}O$

$$C_4H_9J + H_2O = C_4H_9(OH) + JH.$$

эта реакція чистая, т. е. кромѣ $C_4H_9(OH)$ и HJ ничего другого не образуется. Наше допущеніе состоитъ въ томъ, что OH, замѣщая J, становится на то именно мѣсто, которое занималось J, соединяется съ тѣмъ сродствомъ, которое освободилось отъ выступленія J, такъ что, если положимъ въ нашемъ примѣрѣ мы имѣли такое соединеніе іодистаго бутила CH_3, то вновь образовавшееся тѣло будетъ

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH. \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2J \end{array}$$

Прежде чѣмъ перейти къ дальнѣйшему изло-

женію, сдѣлаемъ слѣдующее замѣчаніе относительно углерода.

Углеродъ четырехъэквивалентный элементъ и эквиваленты его строго сохраняются въ его соединеніяхъ. Когда говоримъ, что углеродъ четырехъ эквивалентный элементъ, то этимъ мы не обособляемъ какъ нибудь энергію углерода предположеніемъ, напримѣръ въ атомѣ углерода четыре центра притяженія или 4 направленія дѣйствія силы. Этимъ мы выражаемъ только, что количество его энергіи равняется суммѣ энергій четырехъ атомовъ водорода, и если мы обозначимъ углеродъ черезъ $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ съ четырьмя черточками, то этимъ мы только указываемъ на количество этой энергіи, въ сравненіи съ энергіей водорода, а не обособляемъ каждую единицу сродства.

Для насъ самымъ важнымъ въ теоріи строенія оказывается вывести изъ фактовъ способность атомовъ углерода соединяться между собою углероднымъ сродствомъ и образовать цѣпь. Могутъ существовать слѣдующія связи атомовъ углерода въ цѣпи: если въ цѣпи атомъ углерода соединенъ ~~съ~~ одной единицей сродства съ другимъ атомомъ углерода C-C-C....., то такая связь называется простой; если атомы углерода соединены двумя единицами сродства C=C=C....., то получаемъ двойную связь,

примѣръ – этиленъ C_2H_4; если атомы углерода соединены тремя единицами сродства $C \equiv C \equiv C \ldots$, то это будетъ тройная связь, прим. ацетиленъ C_2H_2.

Для доказательства существованія этихъ различныхъ связей въ углеродной цѣпи, возьмемъ болотный газъ (метанъ) CH_4 и дѣйствуя на него хлоромъ, будемъ послѣдовательно замѣщать въ немъ атомы водорода и получимъ рядъ такихъ производныхъ CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$. Возьмемъ первую изъ нихъ CH_3Cl хлористый метилъ; если будемъ дѣйствовать на него металлическимъ натріемъ, то можемъ ожидать отнятія хлора и полученія, слѣдовательно новаго тѣла; дѣйствительно реакція идетъ такимъ образомъ:

$$2CH_3Cl + 2Na = 2NaCl + C_2H_6 \text{ (этанъ)}$$

При этой реакціи мы не получимъ CH_3, какъ можно было этого ожидать, а получимъ удвоенное тѣло C_2H_3; какимъ же образомъ оно могло образоваться? Очевидно оно состоитъ изъ 2-хъ группъ CH_3, связанныхъ между собою. Покажемъ, что такое соединеніе не можетъ произойти иначе, какъ на счетъ углероднаго сродства. Дѣйствительно, на основаніи принятаго нами положенія хлоръ, замѣщая въ болотномъ газѣ (CH_4) водородъ становится на

его место, т. е. образует тело, в которое они связаны с углеродом непосредственно $H-\overset{H}{\underset{Cl}{C}}-H$; при дальнейшей реакции действия Na, хлор выступая из этого соединения, освобождает очевидно одно углеродное средство, а так как из опыта мы видим, что реакция идет с удвоением, то освободившиеся два группы CH_3 с свободными единицами углеродного средства, не могут связаться между собою иначе, как на счет этого средства т. е. тело C_2H_6 может иметь только такое строение $\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{|}}$ и мы получаем цепь с простой связью.

Если мы эту реакцию повторим со второй стадией замещения вместо CH_2Cl_2 то получим следующее:

$$2CH_2Cl_2 + 4Na = 4NaCl + C_2H_4 \text{ (этилен)}$$

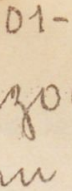
Путем совершенно подобным предыдущему разсуждений, мы заключаем, что тело C_2H_4 образовалось из 2 частиц метилена CH_2, связанных между собою двумя единицами углеродного средства. Действительно Cl_2, выступив из частицы CH_2Cl_2, освободился в группе CH_2 с двух единиц средства, тоже происходит и с другой частицей CH_2Cl_2 освободившиеся с двух группы $=CH_2$, очевидно могут соединиться между собою лишь на счет

углеродного средства и при томъ въ виду необособленности единицъ средства, мы должны допустить, что группы CH_2 и CH_2 соединились вѣтвью тѣмъ средствомъ, которое освободилось отъ выступленія Cl_2, т.е. двумя единицами; такимъ образомъ C_2H_4 имѣетъ слѣдующее строеніе $\overset{C=H_2}{\underset{C=H_2}{\|}}$, слѣдовательно имѣемъ уголь съ двойной связью. Чтобы получить углеродные угли съ тройной связью, будемъ дѣйствовать на третью степень хлоренія метана $CHCl_3$ [хлороформъ] металлическимъ натріемъ, получимъ:

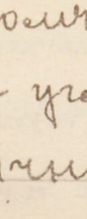
$$2CHCl_3 + 6Na = 6NaCl + C_2H_2 \text{ (ацетиленъ)}$$

При выведеніи хлора изъ частицы хлороформа въ образовавшейся группѣ, освобождается три единицы углероднаго средства, которыми они и соединяются между собою, образуя $C_2H_2 = \overset{CH}{\underset{CH}{\|}}$.

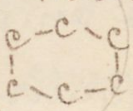
Теперь мы разсмотримъ различныя расположенія атомовъ въ углеродной цѣпи. Мы можемъ представить себѣ à priori слѣдующія строенія цѣпи: 1) что каждый атомъ углерода связанъ не болѣе, какъ съ двумя другими атомами углерода, тогда получается такъ называемое нормальное строеніе цѣпи $\overset{C}{\underset{C}{|}}$ или первичное, 2), что атомъ углерода связанъ съ тремя другими атомами углерода, въ этомъ случаѣ получается такъ называемое



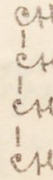
вторичное или изостроеніе $\begin{matrix} C & & C \\ & \diagdown & \diagup \\ & C & \\ & | & \\ & C & \end{matrix}$, въ 3) можетъ случится, что въ цѣпи находится атомъ углерода, соединенный съ четырьмя атомами углерода $-C-\overset{\overset{C}{|}}{\underset{\underset{C}{|}}{C}}-C$, этотъ случай называютъ <u>третичнымъ строеніемъ или псейдостроеніемъ.</u>



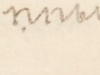
Существуетъ еще замкнутая углеродная цѣпь, гдѣ всѣ атомы углерода находятся въ послѣдовательной другъ съ другомъ, связи $\begin{matrix} C-C\diagdown C \\ | \qquad\quad | \\ C\diagdown C-C \end{matrix}$.



Для подтвержденія нашихъ предположеній касательно приведеннаго строенія цѣпи, обратимся опять къ изысканію фактическихъ данныхъ.



Примѣръ первичнаго строенія мы имѣли уже въ бутанѣ $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ C_4H_{10}, чтобы разобрать второй случай изостроенія будемъ исходить въ нашихъ сужденіяхъ изъ факта, принятаго нами, пока à priori, существованія въ органическихъ кислотахъ карбоксильной группы $-C\begin{matrix}=O \\ \diagdown OH\end{matrix}$, четвертая свободная единица сродства, которой идетъ на образованіе цѣпи или на связь съ радикаломъ, такъ что строеніе всякой кислоты можно изобразить такимъ образомъ $\begin{matrix} R \\ | \\ C=O \\ \diagdown OH \end{matrix}$.



Хлорангидриды кислотъ получаются, какъ намъ извѣстно еще изъ Минеральной химіи, дѣйствіемъ на кислоты пятихлористымъ фосфоромъ PCl_5.

Мы въ правѣ заключить на основаніи принятой нами химической аксіомы, что хлоръ, замѣщая водный остатокъ въ кислотѣ, становится на его мѣсто, такъ что строеніе хлорангидрида кислоты, будетъ такое $R-C\overset{=O}{-Cl}$; если для нашего примѣра возьмемъ уксусную кислоту, то строеніе ея хлорангидрида выразится въ этомъ частномъ случаѣ такъ: $CH_3-C\overset{=O}{-Cl}$, если будемъ дѣйствовать на это тѣло особымъ соединеніемъ цинкъ-метиломъ, представляющимъ цинкъ, въ которомъ двѣ единицы сродства его насыщены группой (CH_3); $Zn\overset{-CH_3}{-CH_3}$, то въ результатѣ реакціи получимъ хлористый цинкъ и ацетонъ. Реакція ведется въ хлороформенномъ растворѣ

$$\underbrace{2\,COCl}_{\text{хлорангидридъ уксусной кислоты}} + \underbrace{Zn\overset{-CH_3}{-CH_3}}_{\text{цинкъ-метилъ}} = ZnCl_2 + 2\,\underbrace{\begin{matrix}CH_3\\|\\CO\\|\\CH_3\end{matrix}}_{\text{ацетонъ}}$$

если далѣе будемъ дѣйствовать на нее тѣло, въ водномъ растворѣ металлическимъ натріемъ или, что то же, водородомъ in statu nascendi, то ацетонъ присоединяетъ къ себѣ два атома водорода, образуя изопропиловый спиртъ.

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CO\\|\\CH_3\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}CH_3\\|\\CH.OH\\|\\CH_3\end{matrix}$$

Этотъ изопропиловый спиртъ могъ образоваться изъ ацетона, не иначе какъ при нарушеніи связи кислорода съ среднимъ углеродомъ, такимъ образомъ, что одна единица сродства этого кислорода пошла на просоединеніе атома водорода и образованіе воднаго остатка, который другой единицей сродства кислорода остался связанъ съ углеродомъ, а освободившееся сродство средняго углерода насытилось вторымъ атомомъ водорода, такъ что структурная формула изопропиловаго спирта будетъ $\begin{matrix} CH \\ | \\ C-(OH) \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ $-H$. Этотъ спиртъ реагируетъ легко съ галойдами и фосфоромъ, замѣщая свой водный остатокъ, такъ что изъ него можно получить, дѣйствуя іодистымъ фосфоромъ такую производную $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C-y \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ $-H$. Если ~~вновь~~ реагировать на послѣднее тѣло вновь цинкъ-метиломъ, будемъ имѣть слѣдующую реакцію

$$2\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C-y \\ | \\ CH_3 \end{matrix}-H + Zn\begin{matrix} -CH_3 \\ -CH_3 \end{matrix} = ZnJ_2 + 2\begin{matrix} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C-H \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

гдѣ метильная группы, становятся на основаніи допущенной нами аксіомы на мѣсто іода, образуя такимъ образомъ соединеніе со вторичнымъ строеніемъ углеродной цѣпи.

Примѣръ третичнаго и кольцеобразнаго стро-

ения углеродной цепи мы здесь не будемъ приводить; съ ними мы встрѣтимся при прохожденіи дальнѣйшаго курса Органической химіи.

Свойства и различія органическихъ тѣлъ, служащія для установленія ихъ классификаціи.

Нѣкоторыя органическія тѣла способны къ реакціямъ прямого соединенія, напр. съ галоидами, кислотами, водянымъ остаткомъ, намъ извѣстно что этиленъ C_2H_4 реагируетъ съ Br_2

$$C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2$$

здѣсь Br_2 присоединяется прямо въ количествѣ 2 атомовъ.

Съ другой стороны есть рядъ тѣлъ, неспособныхъ къ реакціямъ прямого соединенія, напр. метанъ CH_4, этанъ C_2H_6 и т. п.; эти тѣла указываются способными только къ реакціямъ двойнаго обмѣна.

На основаніи этого такія тѣла Органической химіи раздѣляются на предѣльныя и непредѣльныя; подъ первыми разумѣются вообще насыщенныя органическія соединенія, которыя не могутъ уже присоединять къ себѣ прямо новыя количества атомовъ, подъ вторыми назва-

имѣть разумѣются наборотъ, всѣ тѣла, способныя къ прямымъ соединеніямъ, потому что не достигли еще углероднаго предѣла.

При этомъ достиженіи, въ реакціяхъ этихъ тѣлъ замѣчается нѣкоторая правильность, состоящая въ томъ, что эти тѣла присоединяютъ къ себѣ всегда одно и то же количество атомовъ одноатомнаго элемента или эквивалентное этому количеству многоатомнаго, напр. этиленъ, достигая предѣла насыщенія, можетъ присоединить къ себѣ или 2 атома Вч или же одинъ атомъ кислорода; ацетиленъ можетъ приближаться къ предѣлу въ два пріема, напр. дѣйствуя на C_2H_2 (ацетиленъ) хлоромъ, мы получимъ: $C_2H_2 + Cl_2 = C_2H_2Cl_2$; тѣло $C_2H_2Cl_2$, какъ соединеніе, еще не вполнѣ насыщенное можетъ къ себѣ еще какое либо тѣло, напримѣръ Вч; получимъ:

$$C_2H_2Cl_2 + Br_2 = C_2H_2Cl_2Br_2$$

Изъ приведенныхъ примѣровъ видно, что предѣлъ насыщенія наступаетъ тогда, когда на n атомовъ углерода приходится $2n+2$ атомовъ одноэквивалентнаго элемента или эквивалентное количество многоатомнаго.

Но есть соединенія которыя имѣютъ иной предѣлъ; напр. бензолъ C_6H_6 способенъ присоединять къ себѣ 2,4 или 6 атомовъ хлора, далѣе чего онъ становится

неспособными къ реакціямъ прямого соединенія, т.е. достигаетъ предѣла полнаго насыщенія.

Такимъ образомъ для тѣлъ первой категоріи частичная формула такого предѣльнаго соединенія будетъ C_nH_{2n+2}, а для тѣлъ второй категоріи предѣлъ будетъ C_nH_{2n}. Къ первымъ изъ этихъ тѣлъ относятся тѣла такъ называемаго жирнаго ряда и къ вторымъ ароматическаго.

Происхожденіе этихъ названій чисто историческое; къ жирнымъ веществамъ относятся глицерины, кислоты и др. тѣла похожія по виду на жиры, а къ ароматическому ряду – тѣла съ тяжелымъ запахомъ, какъ напр. бензоль, фенолъ и др.

Въ послѣдствіи же при изученіи состава и внутренняго строенія оказалось, что вещества жирныя соотвѣтствуютъ предѣлу C_nH_{2n+2}. По изслѣдованію Шевре вещество ароматическаго C_nH_{2n}.

Оба эти ряда отличаются другъ отъ друга. Главнѣйшія разницы состоятъ въ томъ, что во первыхъ существуетъ не много переходовъ отъ тѣлъ жирныхъ къ ароматическимъ, еще менѣе обратныхъ переходовъ; во вторыхъ ароматическія вещества стойче жирныхъ и образуются при болѣе высокихъ температурахъ и наконецъ въ третьихъ важное отличіе получается при сравненіи

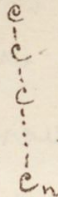
непредельных соединений обоих рядов, именно: непредельные соединения жирного ряда стремятся переходить в предельные; в ароматическом ряду замечается совсем другое – предел достигается с трудом, напр. C_6H_5 очень трудно образует $C_6H_6Cl_6$ и далее замечается в ткъ $C_6H_6Cl_6$ стремление к обратному переходу в непредельное соединение типа C_nH_{2n-6}. Есть еще некоторые отличия между этими группами, которые выяснятся при подробном их описании.

Если в соединении с углеродной цепью находятся одноатомные элементы, то при первом взгляде на формулы таких тел, можно сразу сказать, относится-ли оно к предельным или непредельным углеводородам, напр. тела C_2H_4 и C_2Cl_4 относятся к непредельным, так как из всех единиц углеродного сродства, на соединение атомов в частности, потрачено только шесть, остальные же остаются свободными; тела же CH_4 и C_3H_8 очевидно относятся к предельным, так как все углеродное сродство насыщено вполне водородом; другое дело, когда в соединение входит многоатомный элемент, тогда для решения вопроса нужно обратить внимание на строение тел

напр. въ этанѣ C_3H_6O можетъ быть двоякое расположеніе атомовъ или оно такое: CH_3 или CH_2
въ первомъ случаѣ соединеніе будетъ предѣльное, а во второмъ непредѣльное.

Сопоставленіе такихъ фактовъ со строеніемъ этана допускаетъ такой выводъ, что если въ этанѣ существуетъ двойная или тройная связи, то избытокъ количества углероднаго сродства, противъ одной связи, легко разрывается подъ вліяніемъ элементовъ вступающихъ въ реакцію, этимъ объясняется почему въ $\overset{CH}{\underset{CH}{|||}}$, при соединеніи съ Cl, одновременно вступаютъ въ реакцію 2 атома; дѣйствительно при разрываніи одной углеродной связи, у каждаго углерода освобождается по одной единицѣ сродства $\overset{C=H}{\underset{C=H}{||}}$, которыя могутъ быть насыщены лишь двумя атомами хлора $\overset{C-H}{\underset{C-Cl}{||}}$ этимъ тоже объясняется, почему при-
соединеніе $\overset{C-Cl}{\underset{C-H}{||}}$ хлора происходитъ скачками; въ самомъ дѣлѣ, при разрушеніи первой связи освободившееся сродство вполнѣ насыщается двумя атомами Cl, если затѣмъ происходитъ разрушеніе второй связи, то опять освобождается 2 единицы сродства, которыя опять насыщаются 2 атомами. Простая связь очень трудно

разрушается. Съ точки зрѣнія теоріи строенія легко показать, что предѣлъ насыщенія цѣпи, состоящей изъ n атомовъ углерода, связанныхъ простой связью, въ томъ случаѣ, когда цѣпь открытая, а не кольцеобразная должент быть равенъ $C_n X_{2n+2}$.

Представимъ себѣ простую цѣпь, состоящую изъ n атомовъ углерода  общее количество сродства углерода будетъ $4n$, часть этого сродства должна потратиться на образованіе цѣпи. У каждаго углерода на образованіе одной связи тратится одна единица сродства и подобно тому, какъ 2 шара имѣютъ одну точку соприкосновенія, три шара три, и вообще n шаровъ — $n-1$ соприкосновеній, такъ и здѣсь у n атомовъ углерода будетъ $n-1$ связей, а такъ какъ на каждую связь тратится двѣ единицы сродства, то общее количество его будетъ равно $2(n-1)$, оставшееся же количество свободнаго сродства будетъ равно:

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

и слѣдовательно цѣпь, состоящая изъ C_n атомовъ углерода, можетъ присоединить къ себѣ X_{2n+2} атомовъ одновалентныхъ элементовъ или эквивалентное количество многихъ

валентностей. Этотъ предѣлъ не зависитъ отъ строенія цѣпи, будетъ-ли оно простое или изостроеніе. Сравнивая эту цѣпь съ соприкасающимися парами и представивъ себѣ, что часть этой цѣпи оборвана въ какомъ либо мѣстѣ, мы этимъ освобождаемъ два углеродныя сродства, бывшихъ потраченными на эту связь, если этотъ обрывокъ мы присоединимъ въ какомъ либо мѣстѣ оставшейся цѣпи, то на это присоединеніе затратится опять 2 единицы сродства и слѣдовательно общее количество единицъ сродства остается и при этомъ новомъ строеніи одно и то-же. Съ этой точки зрѣнія является понятнымъ и существованіе другого предѣла C_nX_{2n}.

Если вообразимъ себѣ кольцеобразное строеніе углеродной цѣпи, то на образованіе ея потратится на 2 единицы сродства больше, нежели на образованіе простой цѣпи, эти единицы идутъ на образованіе соединенія крайнихъ углеродовъ между собою. Такимъ образомъ количество свободнаго сродства будетъ равно $2(n-1)+2=2n$. Относительно этихъ предѣловъ замѣтимъ, что предѣльными мѣлями мы называемъ тѣла вполнѣ насыщенныя, неспособныя къ себѣ

ничего вновь присоединить, независимо отъ нашихъ положеній теоріи строенія; такимъ образомъ предѣльныя и непредѣльныя тѣла узнаются только опытомъ.

Въ нѣкоторыхъ учебникахъ ошибочно называютъ углеводороды ряда C_nH_{2n+2} предѣльными, а углеводороды ряда C_nH_{2n} непредѣльными.

Въ силу изложеннаго въ этой статьѣ, ошибочность эта дѣлается очевидной, и притомъ прямые опыты показываютъ, что отъ нѣкоторыхъ тѣлъ ряда C_nH_{2n} никакимъ образомъ нельзя перейти къ тѣлу C_nH_{2n+2}, наприм. изъ C_5H_{12} нельзя получить $C_5H_{12}Cl_2$, да и вообще тѣла этихъ двухъ рядовъ показываютъ, какъ было указано выше, противоположные признаки.

Такимъ образомъ предѣльными соединеніями будутъ называться тѣ тѣла, которыя удовлетворяютъ C_nH_{2n+2} и C_nH_{2n} и неспособны къ реакціямъ соединенія; остальныя же тѣла будутъ непредѣльными того или другого ряда.

Этой общей характеристикой мы ограничимся, дальнѣйшее подраздѣленіе будетъ распредѣленіе органическихъ тѣлъ по гомологическимъ рядамъ.

Приступимъ реакціи метана; при дѣйствіи на него хлоромъ, мы получимъ тѣла CH_3Cl, CH_2Cl_2

$CHCl_3$ и CCl_4. Действуя CH_3Cl металлическим натрием, мы получим этан C_2H_6; действуя далее на него хлором мы получим новую производную C_2H_5Cl; при действии на C_2H_5Cl и CH_3Cl металлическим натрием, получается третий углеводород – пропан C_3H_8, продолжая реакцию таким образом далее, т.е. замещая один атом водорода в пропане хлором и действуя на полученную производную натрием и хлористым метилом CH_3Cl, получим новый углеводород C_4H_{10} (бутан) и т.д. будем иметь ряд углеводородов, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на CH_2, таким образом следующие члены будут пентан C_5H_{12} гексан C_6H_{12}, гептан C_7H_{16}, октан C_8H_{18} и т.д.

Химические свойства этих соединений почти тождественны, так они одинаково относятся к различным химическим агентам; напр. реакция с хлором идет одна всеми одинаково, они реагируют с ним при обыкновенной температуре, давая производные, подобные производным CH_4. Бром при обыкновенной температуре на них не действует, а при нагревании образует соединения

подобныя хлору. Іодъ не дѣйствуетъ на нихъ совсѣмъ. Вообще всѣ реакціи съ ними идутъ по одному шаблону и при одинаковыхъ условіяхъ, такъ что можно сказать и по отношенію ко всѣмъ химическимъ свойствамъ. Изъ разсмотрѣнія этихъ общихъ свойствъ можно вывести такую общую характеристику всей группы.

Всѣ тѣла, сюда относящіяся, отличаются крайне индеферентнымъ характеромъ, реакціи замѣщенія происходятъ весьма трудно, кислоты на нихъ не дѣйствуютъ при обыкновенной температурѣ и даже такія энергичныя, какъ крѣпкая азотная и сѣрная, почти единственная реакція ихъ есть реакція съ галоидами.

Такія тѣла, обладающія общностью свойствъ составляютъ, такъ называемый гомологическій рядъ, въ которомъ каждый членъ отличается отъ предыдущаго или послѣдующаго на CH_2. Физическія свойства этихъ рядовъ также въ высшей степени замѣчательны по той послѣдовательности, съ которой они въ нихъ измѣняются, ибо всѣхъ тѣлъ сюда относящихся, замѣчается чрезвычайно равномѣрное повышеніе точекъ кипѣнія и плавленія; она повышается съ переходомъ къ высшимъ членамъ почти на одну и ту

же величину [отъ 20° до 30°].

Показатель преломленія также увеличивается равномѣрно, съ увеличеніемъ вѣса частицы, но это увеличеніе идетъ на столько правильно, что зная его для 2хъ какихъ либо членовъ ряда, можно съ большею точностью вычислить его для любаго члена ряда. Это свойство очень цѣнно, ибо обратно, зная показатель преломленія какого-либо члена ряда, можемъ узнать мѣсто, занимаемое имъ въ ряду, а слѣдовательно и его формулу. Молекулярные объемы ихъ измѣняются также правильно*).

Такимъ образомъ понятіе о гомологическомъ рядѣ можно формулировать такъ; что это есть рядъ органическихъ тѣлъ, по формуламъ своимъ разнящихся одно отъ другого на ± CH_2 и которыя по химическимъ свойствамъ тождественны, а физическія свойства ихъ измѣняются правильно отъ одного къ другому.

Длинный рядъ этихъ тѣлъ намъ нѣтъ надобности изучать и разсматривать въ отдѣль-

*) Частныя, происходящія отъ дѣленія вѣса частицы на удѣльный вѣсъ, показываютъ объемы жидкости и твер. тѣлъ, реагирующихъ др. на друга и наз. молекулярн. объемами

ности каждый членъ его, достаточно помнить свойства этого всего ряда, ибо зная ихъ, мы можемъ перенести ихъ на любой членъ ряда; этимъ сильно значительно сокращается изученіе огромнаго матеріала Органической химіи.

Если въ этомъ ряду предѣльныхъ углеводородовъ къ каждому члену примѣнимъ одну и ту же реакцію, напримѣръ дѣйствіе хлора и будемъ останавливать каждый разъ на первой стадіи замѣщенія, то получимъ слѣдующія тѣла: изъ CH_4 – CH_3Cl, изъ C_2H_6 – C_2H_5Cl, изъ C_3H_8 – C_3H_7Cl, изъ C_4H_{10} – C_4H_9Cl и т. д.

Полученныя тѣла по свойствамъ уже значительно разнятся въ свойствахъ и реакціяхъ съ предыдущими.

Индиферентность ихъ пропала, они способны уже реагировать съ щелочами, кислотами и съ водой при нагрѣваніи и пр., но между собою они остаются очень сходными и составляютъ такъ же гомологическій рядъ, напр., они всѣ реагируютъ съ водой, замѣщая хлоръ водянымъ остаткомъ. Съ щелочами они также реагируютъ одинаково и формулы ихъ, какъ видно, удовлетворяютъ опредѣленію гомологическаго ряда [каждый членъ отличается отъ предыдущ. или послѣдующ. на CH_2]. Такимъ

образомъ, соотвѣтственно тремъ гомологамъ мы получимъ три гомологическихъ ряда.

Къ элементамъ, вступленіе которыхъ въ углеводороды производитъ рѣзкое отличіе, въ получающихся тѣлахъ, принадлежитъ кислородъ. Вступленіе его можетъ совершаться въ нѣсколько стадій, замѣщая одинъ, два и три атома водорода; это вступленіе даетъ намъ три новыя функціи органическихъ соединеній. Эти три типа будутъ спирты, альдегиды и кетоны, и наконецъ кислоты.

Наименьшее количество средства, съ которымъ кислородъ вступаетъ въ соединеніе, будетъ тотъ случай, когда кислородъ вступаетъ въ видѣ водянаго остатка, тогда путемъ замѣщенія водорода въ каждомъ углеводородѣ мы получимъ рядъ спиртовъ; изъ CH_4, получимъ $CH_3(OH)$ - метиловый спиртъ, изъ слѣдующаго члена этана C_2H_6 - этиловый или винный $C_2H_5(OH)$; далѣе идетъ $C_3H_7(OH)$ - пропиловый, затѣмъ бутиловый - $C_4H_9(OH)$, амиловый - $C_5H_{11}(OH)$ и т. д.

Слѣдующая стадія вступленія кислорода - будетъ та, когда кислородъ вступаетъ въ соединеніе обоими единицами сродства, тогда получаются альдегиды и кетоны.

И. О.

Такимъ образомъ мы получаемъ тѣло CH_2O - формъ-альдегидъ, C_2H_4O - уксусный альдегидъ или ацетъ-альдегидъ, C_3H_6O - пропиловый альдегидъ и т. д.

Другой рядъ тѣлъ - кетоны представляютъ тѣла изомерныя съ названными; во всѣхъ этихъ соединеніяхъ кислородъ замѣстилъ два атома H и вступилъ слѣдовательно обѣими единицами сродства.

Слѣдующая стадія соединеній получается когда кислородъ вступаетъ въ соединеніе тремя единицами сродства, при этомъ одинъ кислородъ вступаетъ въ соединеніе обѣими единицами сродства, а другой въ видѣ воднаго остатка одною единицею сродства.

Такимъ образомъ получимъ послѣдовательно рядъ кислотъ $CH-O-(OH)$ - муравьиная кислота; отъ этана $C_2H_3O(OH)$ - уксусная; $C_3H_5O(OH)$ - пропіоновая; $C_4H_7O(OH)$ - бутиловая, $C_5H_{10}O_2$ - валеріановая и т. д.

Къ каждому изъ этихъ трехъ отдѣловъ тѣлъ примыкаютъ тѣла, которыя разсматриваются, какъ ихъ производныя, которыя также составляютъ гомологическія ряды; такъ, напримѣръ, въ спиртахъ кислородъ можетъ быть замѣщенъ его анологомъ сѣрою; при этомъ получаются, такъ называемые тіо-спирты или меркап-

таны; такимъ образомъ изъ спиртовъ соотвѣтственно получаются слѣдующіе меркаптаны CH_3SH, C_2H_5SH, C_3H_7SH и т. д.

Если водородъ водного остатка спирта будетъ замѣщенъ тѣмъ же путемъ одноатомными группами CH_3, C_2H_5 и др. соотвѣтственно получимъ такъ называемые простые эфиры: CH_3OCH_3, $C_2H_5OC_2H_5$, $CH_3OC_3H_7$ и т. д. Замѣщая весь водные остатки аминными группами NH_2, получимъ спиртовые амины: CH_3NH_2 — метиламинъ, $C_2H_5NH_2$ — этиламинъ и т. д. Отъ этихъ производныхъ происходитъ масса другихъ тѣлъ; которыя разсматриваются, какъ замѣщенія.

Сложные эфиры, получающіеся замѣщеніемъ водорода водного остатка различныхъ минеральныхъ кислотъ, напр. замѣщая водородъ водного остатка тѣмъ же спиртовымъ остаткомъ сѣрной кислоты SO_3H получимъ слѣдующіе сложные эфиры: CH_3OSO_3H, $C_2H_5OSO_3H$, $C_3H_7OSO_3H$

Отъ кислотъ получается также рядъ производныхъ, напр. замѣщая водный остатокъ радикалами спиртовъ, получаются сложные эфиры отъ органическихъ кислотъ, также замѣщая водный остатокъ кислотъ группами NH_2, будемъ получать амиды $CHONH_2$, $C_2H_3ONH_2$. Производя замѣщеніе

всего кислорода въ кислотахъ т.е. замѣщая водный остатокъ съ одной стороны средства и двуатомный кислородъ трехъатомнымъ азотомъ, получаемъ новый рядъ производныхъ нитрилы, сюда будетъ относиться сперва нитрилъ CHN, ацето нитрилъ C_2H_3N, пропилъ-нитрилъ C_3H_5N. Всѣ эти производныя составляютъ между собою также гомологическіе ряды, а потому можно для каждаго ряда давать одну общую формулу, напр. для ряда углеводородовъ мы уже выше вывели формулу C_nH_{2n+2}. Зная механизмъ образованія этихъ рядовъ, можно всегда вывести общія формулы для всѣхъ ихъ; такъ напр. намъ извѣстно, что спирты получаются изъ углеводородовъ путемъ замѣщенія водорода (водянымъ остаткомъ, а потому количество водорода) и углерода въ углеводородѣ, отъ котораго произведенъ спиртъ, остается одно и то же, сюда лишь прибавляется 1 атомъ кислорода, который входитъ въ углеводородъ вмѣстѣ съ водянымъ остаткомъ, потому спирты по количеству атомовъ будутъ отличаться отъ соотвѣтствующихъ углеводородовъ на одинъ атомъ кислорода, а потому общая формула спиртовъ будетъ $C_nH_{2n+2}O$. Также для кетоновъ и альдегидовъ, которые образуются, отнимая у соотвѣтствующаго углеводорода два атома водорода и замѣщая ево-

бодрившееся средство двухъ атомныхъ кислородомъ, будетъ имѣть такую общую формулу $C_nH_{2n}O$.

Для кислотъ, гдѣ кромѣ двухатомнаго кислорода въ соединеніе вступаетъ водный остатокъ, вмѣсто третьяго атома водорода, количество углерода и водорода остается то же, что и въ альдегидахъ, т.е. C_nH_{2n}, прибавится только лишній атомъ кислорода и общая формула кислотъ будетъ $C_nH_{2n}O_2$ и т. под.

Такимъ образомъ можно написать общія формулы и для всѣхъ производныхъ, напр. для гомологическаго ряда первый членъ котораго будетъ хлористый метилъ CH_3Cl, будетъ имѣть формулу $C_nH_{2n+1}Cl$.

Для сдѣланныхъ разъясненій выпишемъ указанные гомологическіе ряды:

Углеводороды.	Хлориды.	Спирты.	Альдегиды.	Кислоты.
CH_4	CH_3Cl	CH_4O	CH_2O	CH_2O_2
C_2H_6	C_2H_5Cl	C_2H_6O	C_2H_4O	$C_2H_4O_2$
C_3H_8	C_3H_7Cl	C_3H_8O	C_3H_6O	$C_3H_6O_2$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
C_nH_{2n+2}	$C_nH_{2n+1}Cl$	$C_nH_{2n+2}O$	$C_nH_{2n}O$	$C_nH_{2n}O_2$

Горизонтальные ряды написанныхъ столбцовъ составляютъ такъ наз. генерологическіе или генетическіе ряды, ибо члены такого ряда

связаны общностью происхождения. Действительно исходя изъ какого либо члена генетическаго ряда легко простыми реакціями перейти къ другому члену того же ряда; въ самомъ дѣлѣ дѣйствуя на метанъ хлоромъ, получимъ CH_3Cl дѣйствуя далѣе на хлористый метилъ водой, получимъ альдегидъ CH_2O, продолжая окисленіе будемъ имѣть кислоту CH_2O_2, такія же переходы легко сдѣлать и въ какомъ генетическомъ ряду; перейти же прямо отъ одного члена гомологическаго ряда къ другому нельзя или по крайней мѣрѣ очень трудно, напр.; чтобы перейти отъ C_2H_4O къ C_3H_8O нужно сдѣлать нѣсколько переходовъ взадъ и впередъ по генерологическимъ рядамъ.

Гомологическіе ряды были установлены Лораномъ и Жераромъ, въ то время различали еще одинъ родъ рядовъ, это ряды изологическіе, такъ назывались ряды тѣлъ, отличающихся другъ отъ друга на 2H, напр. такой рядъ составляютъ этанъ C_2H_6, этиленъ C_2H_4 и ацетиленъ C_2H_2; въ настоящее время это устарѣло.

Всѣ разобранныя нами тѣла гомологическихъ рядовъ называются производными одного изъ нихъ радикаловъ на томъ основаніи, что

всѣ измѣненія, происходившія при послѣдовательномъ полученіи однихъ тѣлъ изъ другихъ происходили одинъ разъ и только въ одномъ углеродѣ, напримѣръ, при переходѣ отъ пропана $\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2\\|\\CH_3\end{matrix}$ къ $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\\|\\CH_3\end{matrix}$ Cl одинъ хлоръ замѣстилъ въ одномъ углѣ одинъ водородъ, переходъ отъ C_3H_7Cl къ пропиловому спирту C_3H_8O совершается замѣною Cl въ томъ же углѣ воднымъ остаткомъ $\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2\\|\\CH_3\end{matrix}$ также переходъ отъ альдегидовъ къ кисло- тамъ совершается въ томъ же порядкѣ, напр въ $\begin{matrix}COH\\|\\CH_2\\|\\CH_3\end{matrix}$, замѣщая водородъ воднымъ остаткомъ, полу- чаемъ $\begin{matrix}CO.OH\\|\\CH_2\\|\\CH_3\end{matrix}$, видимъ что измѣненія происходятъ все вре- мя съ однимъ углемъ остальныя же остаются безъ измѣненія и входятъ въ соединенія въ видѣ тѣхъ же группъ CH_2 и CH_3. Кромѣ того, вычитая вновь входящія при каждомъ замѣщеніи одноатомные элементы или группы, получимъ остатки, также представляющіе собою одноатомныя группы такъ въ нашемъ примѣрѣ, вычитая изъ C_3H_7Cl хлоръ получимъ одноатомную группу $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\\|\\CH_3\end{matrix}$, вычитая изъ C_3H_8O, вошедшій при преобра зованіи этого спирта, водный остатокъ, получимъ ту же одноатомную группу.

Такія же одноатомныя группы можемъ выдѣлить и въ кислотахъ въ нашемъ примѣрѣ,

такая группа будетъ для кислоты $\begin{matrix} CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$.

Вообще замѣщенія эти происходитъ съ одноатомными группами, въ кислотахъ какъ видно, эти группы будутъ содержать O наприм. муравьинную кислоту можно представить такъ [COH]OH; уксусную $(C_2H_3O)OH$.

Кислотнымъ радикаломъ называется или все то, что остается за вычетомъ воднаго остатка или карбоксильной группы, въ послѣднемъ случаѣ радикалъ получается безъ кислорода, напр. радикалъ $C_2H_4O_2$ будетъ или C_2H_3O, если вычтемъ водный остатокъ, или же CH_3 если вычтемъ карбоксильную группу.

Тѣ же самыя карбоксильныя измѣненія могутъ повториться въ нѣсколькихъ атомахъ углерода, напр. замѣщая въ $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ два атома водорода въ разныхъ угляхъ водным остаткомъ, мы получимъ гликоль или двухатомный спиртъ; такимъ образомъ можно производить единовременныя замѣщенія въ разныхъ угляхъ столько разъ, сколько есть углей въ данномъ углеводородѣ и мы будемъ получать каждый разъ соединенія двухъ, трехъ и т. д. атомныхъ радикаловъ, эти соединенія отличаются еще большимъ разнообразіемъ, чѣмъ

описанныя выше, такъ какъ въ одномъ и томъ же телѣ въ различныхъ углеродахъ могутъ происходить различныя измѣненія, напр. въ одномъ кислотное, а въ другомъ спиртовое, такъ что могутъ получиться тѣла смѣшаннаго характера. Замѣщая въ пропанѣ въ одномъ углеродѣ водородъ водянымъ остаткомъ, приближаемся получающееся тѣло къ спиртамъ; въ тоже время кислотный измѣненія другого углеродъ приближаютъ его къ кислотамъ, въ результатѣ отъ такихъ измѣненій получается очевидно тѣло смѣшаннаго характера

$$\begin{array}{ll} CH_3 & CH_2(OH) \\ | & | \\ CH_2 & CH_2 \\ | & | \\ CH_3 & CO(OH) \end{array}$$

Поступая такимъ же образомъ можно получить тѣло $CH_2(OH)$
$CH_2(NH_2)$. Изложивъ въ этой статьѣ систематику, начнемъ здѣсь тотъ путь, по которому мы будемъ слѣдовать при изученіи Органической химіи.

Мы начнемъ разсмотрѣніе органическихъ веществъ съ жирнаго ряда, въ этомъ ряду при изученіи мы будемъ распредѣлять матеріалъ по химическимъ функціямъ. Для удобства изученія выгодно его распредѣлить по атомности радикаловъ, поэтому изученіе мы начнемъ съ углеводородовъ,

затѣмъ будутъ разсмотрѣны одноатомные спирты и ихъ производныя, двухатомные двухъ и вообще многоатомные спирты; потомъ будутъ слѣдовать продукты ихъ окисленія альдегиды и кетоны и наконецъ кислоты.

Специальная часть.

Соединенія жирнаго ряда.

Углеводороды.

C_nX_{2n+2}

Предѣльные углеводороды, принадлежащіе къ этому ряду, составляютъ длинную цѣпь гомологовъ. Первый низшій членъ будетъ уже извѣстный намъ метанъ CH_4 или болотный газъ, второй членъ этанъ C_2H_6, третій пропанъ C_3H_8, четвертый бутанъ C_4H_{10} и т. д. Названія первыхъ четырехъ членовъ этого ряда произведены отъ древняго названія соотвѣтствующихъ имъ спиртовъ, изъ которыхъ они впервые были получены. Номенклатура дальнѣйшихъ членовъ т. е. начиная съ C_5 составляется болѣе просто, а именно: изъ греческаго числа обозначающаго

собою числительное, соответствующее количеству атомов углерода въ углеводородѣ и прибавленія окончанія „анъ"; такимъ образомъ пятый членъ ряда будетъ называться пентанъ C_5H_{12}, шестой гексанъ C_6H_{14}, седьмой гептанъ C_7H_{16}, октанъ C_8H_{18}, нонанъ C_9H_{20}, деканъ $C_{10}H_{22}$ и т. д.

Въ этомъ ряду углеводородовъ мы имѣемъ тѣла всѣхъ трехъ агрегацій, такъ первые четыре члена являются тѣлами газообразными, пятый членъ оказывается жидкимъ тѣломъ съ низкой точкой кипѣнія (30°), слѣдующіе члены до двѣнадцатаго представляются все еще тѣлами жидкими, начиная съ этого послѣдняго и до конца углеводороды представляютъ тѣла твердыя.

Что касается общихъ свойствъ, то было уже упомянуто, что они отличаются крайнею индифферентностью, такъ что напр. даже крѣпкія азотная и сѣрная кислоты на нихъ не дѣйствуютъ.

Это отсутствіе реакцій обусловливаетъ ихъ названіе парафины отъ латинскихъ словъ: „parum affinitis" т. е. тѣла съ малымъ сродствомъ. Отсутствіе сродства можно показать на опытѣ, взявъ въ пробирку немного твер-

сего параффина и нагревай его съ крѣпкой сѣрной кислотою, парафинъ при этомъ плавится, кипитъ, но растворенія въ немъ незамѣтно, при повышеніи температуры вещество примѣси обугливается, преимущественно примѣси, если дать ей остыть, то остатокъ вещества всплываетъ на поверхность и застываетъ въ корочку чистаго нерастворимаго парафина.

Если сѣрную кислоту довести до кипѣнія (330°), то и самъ парафинъ начинаетъ растворяться, но при такихъ температурахъ органическія реакціи никогда не идутъ, такъ какъ при этомъ большинство органическихъ тѣлъ, независимо отъ дѣйствія химическихъ агентовъ разлагаются подъ вліяніемъ чрезмѣрной температуры.

Крѣпкія щелочи также не дѣйствуютъ на парафины. Сказанное относится ко всѣмъ безъ исключенія членамъ ряда. Общая всѣмъ парафинамъ реакція будетъ реакція съ галоидами, какъ условіе реакціи парафиновъ съ хлоромъ, является дѣйствіе свѣта, ибо въ абсолютной темнотѣ (чего на практикѣ достичь весьма трудно) парафины проявляютъ свою обычную индифферентность и въ этой реакціи.

Бромъ, при обыкновенныхъ условіяхъ, дѣйствуетъ на

ними не существуетъ, при нагрѣваніи же будетъ итти реакція, сопровождающаяся образованіемъ бромоводорода и слѣдовательно обезцвѣчиваніемъ первоначальной бурой (отъ Br) окраски. Іодъ ни на одинъ изъ парафиновъ не дѣйствуетъ.

Этимъ резюмируются общія свойства парафиновъ; добавимъ еще, что они нерастворимы въ водѣ, въ спиртѣ, мало растворимы въ эфирѣ и H_2S, откуда непарафинъ могутъ быть получены въ кристаллическомъ видѣ.

Условіемъ образованія парафиновъ является сухая перегонка, или, чтобы сказать общее, они образуются при всякомъ разложеніи органическихъ веществъ безъ доступа воздуха, напр. при гніеніи веществъ въ водѣ. Такъ именно образуется метанъ. Въ болотахъ или застойныхъ прудахъ часто замѣчается поднятіе со дна пузырьковъ газа, который образовался такимъ именно вліяніемъ разложенія органическихъ веществъ; также, если потрогать дно такихъ болотъ или прудовъ палкой, то выдѣляется тотъ же самый газъ.

Изслѣдованіе этого газа показало, что это есть метанъ. Отсюда произошло и второе названіе CH_4 „болотнаго газа".

Жидкіе парафины встрѣчаются въ природѣ

въ видѣ нефти. Главнѣйшія мѣсторожденія нефти - Канада и у насъ на Кавказѣ въ Баку. Что касается Американской нефти, то изслѣдованіе ея показали, что она состоитъ изъ предѣльныхъ углеводородовъ съ небольшою примѣсью непредѣльнаго ряда C_nH_{2n}.

Долгое время относительно состава русской нефти держались того же убѣжденія, хотя русская нефть и не во всѣхъ отношеніяхъ схожа съ американскою, такъ она, напр. отличается нѣсколько бо́льшимъ удѣльнымъ вѣсомъ и т. п.

Изслѣдованія русской нефти безспорно показали, что она совершенно отличается отъ американской, въ ней предѣльныхъ углеводородовъ нѣтъ, а она сплошь вся состоитъ изъ углеводородовъ ароматическаго ряда.

Полученіе парафиновъ.

Здѣсь мы опишемъ полученіе парафиновъ путемъ чистыхъ химическихъ реакцій, т. е. такихъ, гдѣ въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ мы получаемъ одинъ какой нибудь углеводородъ. Названіе „чистая реакція" примѣняется здѣсь въ отличіе отъ полученія парафиновъ, напр. путемъ сухой перегонки, гдѣ сразу получаются нѣсколько углеводородовъ.

Существуетъ много способовъ для полученія парафиновъ путемъ чистыхъ химическихъ реакцій; на первомъ планѣ здѣсь будетъ стоять одна, чрезвычайно общая реакція, приложимая ко всѣмъ типамъ органической химіи, это универсальная реакція обводороживанія, данная Бертело.

Если взять какое-либо органическое вещество и обрабатывать его въ запаянной стеклянной трубкѣ, при температурѣ отъ 250° до 300°, крѣпкой іодоводородной кислотой, которая получена насыщеніемъ воды іодоводороднымъ газомъ при 0°, то въ этомъ типѣ все то что ни водородъ замѣщается водородомъ до предѣла. При этомъ нужно замѣтить, что для того, чтобы реакція шла такъ, какъ указано здѣсь, необходимо соблюсти всѣ условія, т.е. іодоводородную кислоту брать именно указанной крѣпости и нагрѣваніе доводить до извѣстнаго числа градусовъ; при несоблюденіи этихъ условій получаются иные продукты реакціи.

Такъ напр., дѣйствуя въ указанныхъ условіяхъ на обыкновенный спиртъ C_2H_6O іодоводородомъ будемъ имѣть такую реакцію.

$$C_2H_6O + 2HJ = C_2H_5 + H_2O + J_2$$

гдѣ весь кислородъ соединяется съ Н-емъ HJ-да и образуетъ воду, іодъ выдѣляется въ элементарномъ

состояніи, а полученное тѣло C_2H_6 есть предѣльный углеводородъ.

Этиловый спиртъ, какъ мы увидимъ далѣе имѣетъ тако строеніе $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2(OH) \end{matrix}$ при реакціи съ HJ угольная цѣпь сохранилась, и въ полученномъ нами тѣлѣ $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$, но если мы возьмемъ тѣло въ которомъ углеродъ не связанъ въ цѣпь или есть нѣсколько углеродныхъ цѣпей, связанныхъ между собою какими либо другими элементами, то частица этого тѣла, при реакціи Бертло, распадается. Возьмемъ напр. метильный эфиръ, строеніе котораго также $\begin{matrix} CH_3 \\ > \\ CH_3 \end{matrix} O$, гдѣ 2 метильныя группы связаны между собою кислородомъ; при дѣйствіи HJ кислородъ замѣщается 2 атомами водорода и изъ метильнаго эфира получается 2 частицы CH_4 и H_2O. Реакція Бертло идетъ и съ галойдными производными органическихъ веществъ, напр. при дѣйствіи на јодистый этилъ C_2H_5J - іодоводорода, получимъ C_2H_6 и J въ элементарномъ видѣ: $C_2H_5J + HJ = C_2H_6 + J_2$.

Словомъ реакція Бертло является совершенно универсальной, она имѣетъ мѣсто и въ ароматическомъ ряду, хотя и съ осложненіями въ нѣкоторыхъ случаяхъ; здѣсь оводораживаніе идетъ весьма трудно, напр. чтобы изъ бензола C_6H_6 получить предѣльное тѣло C_6H_{12}, приходится усилить

реакцію іодоводорода прибавленіемъ въ трубку краснаго фосфора[x], который дѣйствуетъ болѣе энергично. Реакція Гоертнера является еще болѣе важной въ томъ отношеніи, что помощью нея пролитъ былъ свѣтъ на довольно загадочное строеніе органическихъ веществъ, извѣстныхъ подъ названіемъ терпеновъ.

Вторая, также очень общая для газообразныхъ парафиновъ, реакція будетъ состоять въ перегонкѣ солей кислотъ общей формулы $C_nH_{2n}O_2$ съ щелочью, при этомъ образуется углекислая щелочная соль и выдѣляется парафинъ; напр. если сплавлять уксусно-каліевую соль съ КНО и нагрѣвать, то въ результатѣ реакціи получимъ K_2CO_3 и CH_4.

Вычтя изъ $C_2H_4O_2$ карбоксильную группу, получимъ такое строеніе ея: $\overset{CH_3}{\underset{}{|}}CO(OH)$, а калійную соль ея можно представить себѣ въ такомъ видѣ $\overset{CH_3}{\underset{}{|}}CO(OK)$, поэтому разсматриваніе реакціи ея съ КНО можно такъ, что радикалъ уксусной кислоты извлекается на счетъ H ѣдкаго кали, остатокъ же соединяется съ CO(OK), образуя K_2CO_3

$$\overset{CH_3}{\underset{CO(OK)}{|}} + KHO = K_2CO_3 + CH_4$$

По этой реакціи изъ различныхъ солей кислотъ

[x] Увеличеніе энергіи зависитъ здѣсь отъ образованія двуатомнаго фосфорнія.

$C_nH_{2n}O_2$ получаются парафины, соответствующие радикалам этиль кислоты, насыщенной водородом до предела т.е. если бы мы желали воспользоваться этой реакцией для получения, напр. C_2H_5, то должны взять соль такой кислоты, радикал которой получающийся за вычетом карбоксильной группы, содержал бы C_2 напр.

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ CO(OK) \end{matrix} + KHO = K_2CO_3 + C_2H_6$$

Для получения высших членов ряда, пользуются действием металлического натрия на галоидопроизводные, напр.

$$2C_2H_5J + 2Na = 2NaJ + C_4H_{10}$$

Реакция ведется так, галоидопроизводные растворяют в эфире и вносят Na и после части Na переменяют, тогда эфирь перегоняется первый, а потомъ начинает перегоняться C_4H_{10}, который и собирают.

Для приготовления низших, газообразных членов ряда, пользуются иногда электролизом щелочных солей в присутствии воды.

Например, пропуская через водный раствор уксусно-кислого калия электрический ток, получают на отрицательном полюсе выделение металлического калия, который с избытком воды дает

КНО и водорода, а на положительном выделение CO_2 и C_2H_6. Въ реакцію вступятъ двѣ частицы $\overset{CH_3}{\underset{CO(OK)}{|}}$ и двѣ частицы воды.

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CO(OK)\\ CH_3\\ |\\ CO(OK)\end{matrix}\right\} + 2H_2O = \overbrace{2KHO + H_2}^{-} + \overbrace{2CO_2 + C_2H_6}^{+}$$

Какъ видно изъ написаннаго уравненія, что образованіе этана происходитъ. изъ соединенія двухъ радикаловъ CH_3.

Для полученія парафиновъ въ очень чистомъ видѣ, пользуются реакціей цинковыхъ радикаловъ съ водою.

Цинковые радикалы представляютъ собою летучія соединенія, а потому легко могутъ быть получены въ чистомъ состояніи. Дѣйствуя, напр. $Zn\overset{C_2H_5}{\underset{C_2H_5}{}}$ на воду, имѣемъ слѣдующую реакцію:

$$Zn\overset{C_2H_5}{\underset{C_2H_5}{}} + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2C_2H_6$$

Реакція весьма бурная; воду надо прибавлять по каплямъ.

Наконецъ упомянемъ еще способъ полученія парафиновъ при дѣйствіи на іодуры (іодопроизводныя парафиновъ) металлическимъ Zn и водою въ запаянныхъ трубкахъ. Цинкъ, какъ видно изъ термическихъ чиселъ, способенъ разлагать воду при нагрѣваніи

съ выдѣленіемъ водорода, а потому эта реакція подобна реакціи Бертло, есть также реакція оводораживанія напр. беря іодюръ $\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2j\end{matrix}$ и дѣйствуя Zn и H_2O въ указанныхъ условіяхъ, будемъ имѣть такую реакцію

$$2\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2j\end{matrix}+2Zn+2H_2O=ZnJ_2+Zn(OH)_2+2\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_3\end{matrix}$$

Этими общими способами полученія парафиновъ мы ограничимся и перейдемъ далѣе къ частному описанію парафиновъ этого ряда.

Частное описаніе.

Низшимъ членомъ углеводородовъ этого ряда является метанъ или болотный газъ; онъ образуется при сухой перегонкѣ, а также при гніеніи органическихъ веществъ безъ доступа воздуха. Въ природѣ встрѣчается свободнымъ, въ болѣе или менѣе значительныхъ количествахъ близъ каменноугольныхъ залежей и мѣсторожденій нефти. На Кавказѣ, близъ Баку, болотный газъ выходитъ изъ земли, изъ трещинъ наружу и зажженный горитъ неугасаемымъ огнемъ. Въ Америкѣ въ Трансильваніи подобные же газовые источники утилизируются съ большей выгодой; близъ Питсбурга его добываютъ, просверливая глубокіе колодцы, проводятъ по трубамъ по всему городу

для различного употребления. Искусственно совершенно чистый болотный газъ можно получить, разлагая Zn-соль воды

$$Zn\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2CH_4$$

но такимъ образомъ его не получаютъ по причинѣ большой энергіи, съ которой совершается эта реакція; реакція идетъ почти взрывая; если же требуется не вполнѣ чистый газъ, то метанъ съ удобствомъ можетъ быть полученъ изъ уксусно-кислыхъ солей, перегонкой ихъ со щелочью, но особенно интереснымъ является образованіе его при пропусканіи смѣси паровъ сѣроуглерода и сѣроводорода надъ раскаленной мѣдью.

$$CS_2 + 2H_2S + 4Cu = 4CuS + CH_4$$

Рядомъ съ болотнымъ газомъ здѣсь образуется и этиленъ:

$$2CS_2 + 2H_2S + 6Cu = 6CuS + C_2H_4$$

Эти двѣ реакціи интересны въ томъ отношеніи, что ведутъ къ образованію основныхъ органическихъ соединеній изъ веществъ минеральныхъ. Такъ какъ метанъ стоитъ въ главѣ гомологическаго ряда, то вслѣдствіе этого онъ является, какъ бы родоначальникомъ всѣхъ остальныхъ. Въ дѣйствительности это обнаруживается тѣмъ, что исходя изъ него, можно получить и всѣ остальныя вещества

жирного ряда. Обратимся теперь къ свойствамъ метана.

Метанъ представляетъ газъ безцвѣтный и безъ запаха. Вѣсъ частицы изъ формулы =16. Принадлежитъ къ числу такъ называемыхъ постоянныхъ газовъ. Но все таки при сильномъ давленіи и охлажденіи обращается въ жидкость. Не дѣйствуетъ ядовито при вдыханіи. Немного растворимъ въ водѣ. Горитъ безцвѣтнымъ пламенемъ. Смѣсь его съ кислородомъ взрываетъ и сильнѣйшій взрывъ получается, когда оба газа смѣшаны въ количествахъ, слѣдующимъ по формулѣ:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

Этой реакціей объясняются частые взрывы въ каменноугольныхъ копяхъ. Несмотря на всѣ предосторожности они случаются ежегодно. Въ смѣси съ хлоромъ происходитъ также взрывъ отъ нагрѣванія. Наисильнѣйшій взрывъ происходитъ тогда, когда хлоръ соединяется нацѣло съ водородомъ:

$$CH_4 + 2Cl_2 = 4HCl + C$$

Чтобы избѣжать взрыва болотный газъ разбавляютъ при этой реакціи какимъ нибудь индифферентнымъ газомъ, напр. угольнымъ ангидридомъ и тогда уже водородъ въ немъ можно замѣнить хлоромъ пай за пай.

Слѣдующіе члены этанъ C_2H_6 и пропанъ C_3H_8 очень

сходны между собою и могут быть получены общими способами. Для этана лучший способ получения электролиз уксусно кислых солей. Эти 2 парафина имеют по одному изомеру:

Для этана $-CH_3 - CH_3$

" пропана $-CH_3 - CH_2 - CH_3$

Оба они представляют бесцветные газы, похожие по свойствам на метан.

Для первых трех гомологов; метана, этана и пропана другого строения кроме вышеприведенного, нельзя и предположить; между тем, для 4го члена гомологического ряда C_4H_{10} является возможность 2 различных случаев, для 5го — трех случаев, для 6го — уже 8 случаев химического строения и т. д.

К такому заключению легко придти, если рассматривать каждый из предыдущих углеводородов как происходящий из непосредственно низшего гомолога его, через замещение одного лишь водорода радикалом метилом CH_3. При этом становится очевидным, что в углеводороде $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ могут быть 2 случая такого замещения

1) $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = C_4H_{10}$ 2) $\begin{matrix} CH_3 & CH_3 \\ \diagdown & \diagup \\ & CH \\ & | \\ & CH_3 \end{matrix} = C_4H_{10}$

Первый изомеръ - нормальный бутанъ, второй называется - изобутаномъ или триметилметаномъ такъ какъ его можно разсматривать какъ метанъ, въ которомъ 3 атома водорода замѣщены 3-мя метильными группами - $CH(CH_3)_3$

Изобутанъ полученъ при дѣйствіи цинка и H_2O на іодистый третичный бутилъ $C(CH_3)_3J$

$$2\left\{\begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad\quad CJ \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_3 \end{array}\right. + 2Zn + 2H_2O = ZnJ_2 + Zn(OH)_2 + 2\left\{\begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad\quad CH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_3 \end{array}\right.$$

Триметилметанъ или изобутанъ отличается отъ бутана между прочимъ уже тѣмъ, что гораздо труднѣе сгущается въ жидкость, кипящую около -4°. Изобутанъ можетъ быть полученъ также изъ соотвѣтствующаго іодюра дѣйствіемъ Zn и H_2O:

$$2\left\{\begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad\quad CH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_2J \end{array}\right. + 2Zn + 2H_2O = ZnJ_2 + Zn(OH)_2 + 2\left\{\begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad\quad CH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_3 \end{array}\right.$$

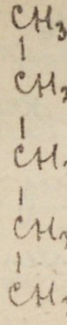
Іодюръ же получается дѣйствіемъ іодистаго фосфора на изобутиловый спиртъ $\begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad\quad CH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_2(OH) \end{array}$, находящійся въ сивушномъ маслѣ.

Нормальный же бутанъ ($CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$) полученный дѣйствіемъ натрія на іодистый этилъ

$$2C_2H_5J + 2Na = C_4H_{10} + 2NaJ$$

представляетъ изъ себя безцвѣтный газъ, легко сгущающійся въ жидкость, кипящую при +1. Правильность измѣненія физическихъ свойствъ гомологовъ замѣчается только въ нормальныхъ, и послѣдніе кипятъ всегда выше всѣхъ своихъ изомеровъ.

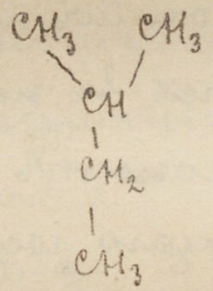
Далѣе ясно, что для двухъ формулъ, выражающихъ два случая химическаго строенія бутана C_4H_{10} можетъ быть всего три различныхъ случая замѣщенія водорода метиломъ, и что, слѣдовательно, для углеводорода C_5H_{12} теоретически возможны три случая химическаго строенія:

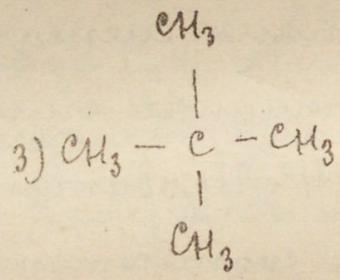


1) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

2) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

3) $CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$





Первый есть нормальный пентанъ, второй изопентанъ или иначе называемый диметилэтилметаномъ какъ бы происходящій изъ CH_4 замѣной двухъ водородовъ — $(CH_3)_2$, а третьяго (C_2H_5). $CH(CH_3)_2(C_2H_5)$. Третій изомеръ называется тетраметилметаномъ. Нормальный является въ видѣ жидкости и находится между прочимъ въ американской нефти, кипитъ при 37°–39°. Изопентанъ получается изъ іодюра изоамиловаго спирта. Точка кипѣнія 30°. Те-

триметилметан получается изъ іодистаго третичнаго бутила $C(CH_3)_3J$ дѣйствіемъ $Zn\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$. Представляетъ жидкость, кипящую при 9,5°

Пропуская слѣдующіе мало интересные гомологи, переходимъ къ высшимъ членамъ этого ряда.

По пути отмѣтимъ еще полученіе декана изъ тѣла $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-CH_2J$, представляющаго собою изопентанъ, или какъ его иначе называютъ, изоамилъ (отъ названія соотвѣтствующаго спирта), въ которомъ одинъ водородъ замѣщенъ іодомъ. При дѣйствіи на двѣ частицы этого соединенія металлическимъ натріемъ, въ количествѣ Na_2, получаемъ двѣ частицы NaJ, а оставшіяся двѣ группы C_5H_{11} съ одной свободной, отъ выступленія іода, единицей сродства, связываются между собою, образуя деканъ или діизоамилъ:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = C_{10}H_{22}$$

Вещество, встрѣчающееся въ природѣ, извѣстное подъ названіемъ **парафина**, получается при сухой перегонкѣ изъ американской нефти.

Въ первыхъ порціяхъ, при этомъ процессѣ, обыкновенно выдѣляются наиболѣе летучіе продукты къ каковымъ относится бензинъ. Около 150° перегоняется керосинъ и наконецъ выше 300° въ ретортѣ получается твердое вещество парафинъ,

представляющій собою смѣсь высшихъ гомологовъ этого ряда, онъ легко плавится имѣетъ запахъ нефти. Въ Германіи онъ спеціально готовится перегонкою бураго угля. Что получающійся въ американской нефти парафинъ содержитъ въ главной массѣ предѣльные углеводороды, на это указываетъ дѣйствіе на него крѣпкой сѣрной кислоты; масса сперва чернѣетъ, отъ присутствія небольшого количества непредѣльныхъ углеводородовъ; но если продолжить обработку, то непредѣльные углеводороды удаляются, и на оставшуюся массу крѣпкая сѣрная кислота уже не дѣйствуетъ. Что парафинъ есть смѣсь различныхъ тѣлъ, на это намъ указываетъ непостоянность точекъ кипѣнія различныхъ кусковъ, такъ эта температура колеблется отъ +30° до +60°. Что же касается до вопроса изъ какихъ именно членовъ гомологическаго ряда состоитъ этотъ парафинъ, то отвѣтъ на это намъ даетъ работа Краффта, появившаяся въ концѣ 1888 года. Краффту удалось подвергая полученный изъ американской нефти парафинъ дробной перегонкѣ, показать что низшимъ членомъ парафина является углеводородъ $C_{17}H_{36}$ съ точкою плавленія около +22, слѣдующій затѣмъ членъ былъ $C_{18}H_{38}$, затѣмъ

сильвовали непрерывно члены съ $C_{19}H_{40}$ и т. д. до C_{24}; послѣдніе члены имѣли точки плавленія отъ 45° до 48°.

По этому изслѣдованію оказалось такжее, что всѣ названные углеводороды суть углеводороды нормальнаго строенія, что оказывается тѣмъ болѣе замѣчательно, что въ природѣ, въ органическихъ веществахъ замѣчается вообще стремленіе произвести изостроеніе.

30

Непредѣльные углеводороды ряда C_nH_{2n}

Углеводороды ряда C_nH_{2n} представляютъ собою первый отдѣлъ непредѣльныхъ углеводородовъ, ближайшій по составу къ парафинамъ; углеводороды этого ряда носятъ названіе этиленовъ или олефиновъ.

Условія образованія этихъ соединеній тѣ же, какъ и парафиновъ, такъ они образуются при сухой перегонкѣ, гніеніи и т. п. въ смѣси съ предѣльными

углеводородами. Для получения олефиновъ необходимо обыкновенно изъ одноатомныхъ спиртовъ, отнимая воды при помощи сѣрной кислоты или хлористаго цинка ($ZnCl_2$).

Такъ для примѣра, взявъ этиловый спиртъ $C_2H_5(OH)$ и, производя на него дѣйствіе одного изъ вышеупомянутыхъ реактивовъ, получимъ этиленъ, происходящій черезъ выдѣленіе одной частицы воды $C_2H_5(OH) - H_2O = C_2H_4$. Взявъ бутиловый спиртъ и выдѣляя частицу воды, получимъ бутиленъ $C_4H_9(OH) - H_2O = C_4H_8$ и т. д. На самомъ дѣлѣ реакція идетъ не такъ просто, съ подробностями ея мы познакомимся впослѣдствіи.

Болѣе удобный способъ состоитъ въ выдѣленіи галоидоводородной кислоты изъ нѣкоторыхъ предѣльныхъ галоидопроизводныхъ при помощи дѣйствія щелочи, напримѣръ, при дѣйствіи на іодюръ C_2H_5J, (получающійся легко изъ соотвѣтственнаго углеводорода при дѣйствіи на него PJ_5) ѣдкимъ кали, получимъ:

$$C_2H_5J + KHO = KJ + H_2O + C_2H_4$$

Взявъ галоидопроизводную другого спирта и дѣйствуя щелочью, получимъ реакцію, подобную сейчасъ написанной.

Что касается общности свойствъ непредѣльныхъ углеводородовъ, то она состоитъ въ томъ, что

эти углеводороды способны присоединять къ себѣ два одновалентныхъ радикала. Это свойство объясняется тѣмъ, что два атома углерода соединяются для образованія цѣпи такимъ образомъ, что каждый атомъ тратитъ по два сродства на соединеніе $\overset{\text{C=}}{\underset{\text{C=}}{\|}}$. Насыщая четыремя сродствами водородомъ, получимъ этиленъ $\overset{\text{C=H}_2}{\underset{\text{C=H}_2}{\|}}$. При разрушеніи двойной связи, освобождаются сразу двѣ единицы сродства, которыя и могутъ быть насыщены напримѣръ двумя атомами галоида.

$$\overset{\text{C=H}_2}{\underset{\text{C=H}_2}{\|}} + \text{Br}_2 = \begin{matrix} \text{C=H}_2 \\ | \\ \text{C=H}_2 \end{matrix}\begin{matrix} \text{Br} \\ \text{Br} \end{matrix}$$

Кромѣ галоидовъ эти углеводороды способны присоединять галоидоводородныя кислоты, причемъ получающіяся тѣла тожественны съ іодюрами, напр.

$$\overset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_2}{\|}} + \text{HJ} = \begin{matrix} \text{CH}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{J} \end{matrix} = \text{C}_2\text{H}_5\text{J}.$$

Такое присоединеніе кислотъ можетъ итти и для кислородныхъ кислотъ галоидовъ, наприм., если въ предыдущей реакціи вмѣсто HJ употребятъ хлорноватистую кислоту HClO, то элементы ея распредѣляются такимъ образомъ, что у одного угля, освободившагося отъ разрыва связи, сродство насыщается хлоромъ, а другой

присоединяет къ себѣ водный остатокъ.

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + HClO = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2(OH) \end{matrix}$$

. полученныя такимъ образомъ соединенія называются гликолгидринами.

Подобнымъ же присоединеніемъ элементовъ сѣрной кислоты образуются такъ называемыя оксисѣрныя кислоты, представляющія собою по составу сложные эфиры, напр. при дѣйствіи на этиленъ сѣрной кислотой, напишемъ такую реакцію:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + SO_2 \begin{matrix} -HO \\ -HO \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} - O - SO_2(OH)$$

гдѣ къ одному углю присоединяется водородъ водного остатка сѣрной кислоты, оставшаяся же группа присоединяется помощью освободившагося сродства кислорода къ другому углю.

Если же алкиленамъ при ихъ образованіи и реакціяхъ не представляются случаи подобнаго присоединенія, то въ нихъ замѣчается стремленіе къ уплотненію, напр. изъ C_2H_4 получается C_4H_8 и т. п. Это стремленіе къ уплотненію особенно сильно замѣчается у высшихъ членовъ этого ряда, и въ особенности при реакціи полученія ихъ изъ спиртовъ помощью H_2SO_4 и $ZnCl_2$, такъ при этой реакціи почти не получается пятаго

члена ряда C_5H_{10}, а получаются удвоенныя частицы.

Частное описаніе.

1) Первый членъ этого ряда метиленъ CH_2, ни въ свободномъ состояніи, ни въ соединеніяхъ не полученъ. Такъ какъ при такихъ реакціяхъ, когда онъ долженъ былъ бы получиться, происходитъ спаиваніе двухъ частицъ и образуется слѣдующій членъ это ряда этиленъ.

2) Этиленъ, C_2H_4 получается при сухой перегонкѣ, входитъ въ составъ свѣтильнаго газа въ количествѣ 6% и сообщаетъ послѣднему яркость пламени. Онъ можетъ быть полученъ изъ двухлорметана, при дѣйствіи металлическаго натрія

$$2CH_2Cl_2 + 4Na = C_2H_4 + 4ClNa$$

При дѣйствіи паровъ CS_2 и H_2S на раскаленную мѣдь получается этиленъ въ смѣси съ метаномъ.

$$CS_2 + 2H_2S + 4Cu = 4CuS + CH_4$$

$$2CS_2 + 2H_2S + 6Cu = 6CuS + C_2H_4$$

Затѣмъ этиленъ получаютъ изъ этиловаго спирта черезъ отнятіе воды при посредствѣ H_2SO_4.

$$C_2H_5 \cdot OH - H_2O = C_2H_4$$

Очевидно что реакція не идетъ такъ гладко, какъ указано уравненіемъ, потому что при дѣйствіи кислотами на спирты образуются сложные эфиры.

Самый удобный для полученія этилена - способъ Митчерлиха. Онъ состоитъ въ томъ, что берется H_2SO_4, разбавленная водой въ эмпирически найденной пропорціи ($9H_2SO_4 + 5H_2O$), такъ что точка кипѣнія смѣси равна 160°. Въ кипящую кислоту проводятъ пары спирта по трубкѣ, входящей въ нижніе слои кислоты. Образующійся этиленъ заставляютъ проходить черезъ нѣсколько склянокъ. Въ первой пустой собирается большая часть воды, а также жидкіе продукты уплотненія этилена и эфиръ. Затѣмъ слѣдуетъ сосудъ съ H_2SO_4 для полнаго осушенія газа, сосудъ съ KHO для удержанія кислыхъ паровъ и газовъ (главнымъ образомъ SO_2, который образуется отъ раскисленія H_2SO_4 органическими веществами и для удаленія CO_2). Далѣе идутъ осушительные приборы съ пемзой, пропитанной H_2SO_4, $CaCl_2$ и т. д. При низшей температурѣ, чѣмъ 160°, выдѣляется меньшее количество воды и (спирта) и образуется эфи-

ный эфиръ:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4 + H_2O$$

$$C_2H_5HSO_4 = H_2SO_4 + C_2H_4$$

$$2C_2H_6O - H_2O = C_4H_{10}O$$

Этиленъ представляетъ безцвѣтный газъ съ пріятнымъ сладковатымъ запахомъ. Удѣльный вѣсъ по отношенію къ водороду равняется 14. Едва растворимъ въ водѣ, нѣсколько болѣе въ спиртѣ и жидкомъ углеводородѣ. При 0° и давленіи 42 атмосферъ онъ сгущается въ жидкость, которая испаряясь подъ уменьшеннымъ давленіемъ понижаетъ температуру до -40. Зажженный горитъ блестящимъ пламенемъ. Яркость горѣнія свѣтильнаго газа находится главнымъ въ прямомъ отношеніи къ количеству заключающихся въ немъ этиленныхъ углеводородовъ.

Въ смѣси съ воздухомъ или кислородомъ взрываетъ при зажиганіи. Этиленъ представляетъ изъ себя непредѣльное тѣло, стремящееся достигнуть предѣла, что выражается легкою способностью присоединяться или обращаться; объ этомъ мы говорили уже выше. Принимая двойную связь, возможно только такое строеніе этилена: $CH_2 = CH_2$, а не прим-

мая ея, возможно еще и такое: $CH_3-CH_=$ называемое этилиденомъ, который въ свободномъ состояніи не полученъ, но извѣстенъ въ видѣ хлористаго этилидена, $CH_3-CH=Cl_2$. Другіе углеводороды ряда C_nH_{2n} могутъ быть произведены отъ этилена черезъ замѣщеніе подобно тому, какъ углеводороды предѣльнаго ряда отъ CH_4. Въ нихъ поэтому также будетъ двойная связь между атомами углерода, какъ и въ этиленѣ.

3) Пропиленъ $-C_3H_6$ можетъ быть полученъ 1) отнятіемъ воды отъ пропиловаго спирта: $C_3H_7(OH)-H_2O=C_3H_6$; 2) разложеніемъ іодистаго пропила щелочами въ спиртовомъ растворѣ.

$$C_3H_7J + KHO = KJ + H_2O + C_3H_6$$

Для этого берется смѣсь 80 гр. іодистаго пропила, 50 гр. 95%-го спирта и 50 гр. KHO нагрѣваютъ на водяной банѣ; уже при 40°-45° происходитъ выдѣленіе C_3H_6; 3) изъ непредѣльнаго аллиловаго спирта C_3H_6O, пропуская его пары черезъ накаленную фарфоровую трубку.

$$C_3H_6O-O=C_3H_6$$

4) спеціальный способъ, изъ непредѣльнаго іодюра аллиловаго спирта при дѣйствіи Zn и въ присутствіи соляной кислоты.

2) $CH_2=CH-CH_2J + 2Zn + 2HCl = ZnJ_2 + ZnCl_2 + 2(CH_2=CH-CH_3)$

Причина неразрыва двойной связи іодюра аллиловаго спирта лежитъ въ прочности этого соединенія. Для пропилена возможны слѣдующія строенія:

1) принимая двойную связь $CH_3-CH=CH_2$ и

2) принимая простую связь

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C < \qquad CH_3-CH_2-CH=$$

Эти формулы можно получить изъ формулы $CH_3-CH=$, замѣщая водородъ метилломъ) Но этихъ послѣднихъ тѣлъ не извѣстно. Пропиленъ представляетъ газъ, сгущающійся при сильномъ давленіи въ жидкость; едва растворимъ въ водѣ.

4) Бутиленъ C_4H_8. Для него существуютъ изомерныя формы; всѣ три, по теоріи возможныя, формы бутилена извѣстны.

1) нормальный бутиленъ или этилэтиленъ $CH_3-CH_2-CH=CH_2$

2) Псейдобутиленъ или симметрическій диметилэтиленъ $CH_3-CH=CH-CH_3$

3) Изобутиленъ или несимметрическій диметилэтиленъ $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C=CH_2$

Они получаются изъ соотвѣтствующихъ спиртовъ. Нормальный бутиленъ или этилэтиленъ

получается еще при действии металлического натрія на эквивалентную смѣсь іодистаго аллила съ іодистымъ метиломъ.

$$C_3H_5J + CH_3J + 2Na = 2NaJ + CH_3-CH_2-CH=CH_2$$

Всѣ три изомера легко сгущаются въ жидкости кипящія при +2°

5) Амилень. Для него возможны пять изомеровъ и всѣ извѣстны: Изъ нихъ два нормальнаго строенія и 3 изостроенія.

1) Нормальный амилень - пропилэтиленъ, $CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$. Точка кипѣнія 39°-40°. Можетъ быть полученъ дѣйствіемъ металлическаго натрія на смѣсь іодистаго этила съ іодистымъ этиломъ въ эквивалентныхъ количествахъ.

2) Диметилэтиленъ $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH-CH_3$

3) Несимметрическій метилэтилэтиленъ

$$CH_3-\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH_2.$$

4) Изопропилэтиленъ $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH=CH_2$

5) Симметрическій метилэтилэтиленъ

$$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3$$

Продуктъ, находящійся въ продажѣ подъ названіемъ амилена представляетъ по всей вѣроятности смѣсь изомеровъ триметилэтилена и несимметрическаго этилметилэтилена.

Затѣмъ слѣдуютъ члены гексилена и пр. на нихъ мы не будемъ останавливаться.

Изъ высшихъ членовъ этого ряда упомянемъ объ азокеритѣ или земляномъ воскѣ, находящемся въ Галиціи и на островѣ Чёлокенѣ, встрѣчается и у насъ на Кавказѣ, но мало изслѣдованъ. Онъ состоитъ исключительно изъ высшихъ непредѣльныхъ углеводородовъ этого ряда.

Непредѣльные углеводороды ряда C_nH_{2n-2}

При разсмотрѣніи углеводородовъ C_nH_{2n} мы ограничили приложеніе теоріи строенія тѣмъ, тѣмъ что допустили при четырехатомности углерода, соединенія, не заключающія свободнаго сродства и непредѣльность, обусловили большимъ числомъ связей углеродныхъ атомовъ. Такимъ точно и здѣсь могутъ образоваться слѣд относящіяся углеводороды: 1) такимъ образомъ, что въ цѣпи углеродныхъ атомовъ, соединенныхъ простою связью, два атома будутъ соединены

тройною связью. Это будетъ классъ ацетиленныхъ углеводородовъ. Первый членъ класса будетъ ацетиленъ $\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}$. Другого изомера, т. е. $\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}$ не существуетъ. 2) Второй классъ углеводородовъ этого отдѣла, въ цѣпи углеродныхъ атомовъ, соединенныхъ простою связью имѣетъ три сосѣднихъ атома углерода, соединенныхъ двойною связью. Это будетъ классъ алленовъ; алленъ первый членъ ряда, строеніе его $\begin{matrix}CH_2\\\|\\C\\\|\\CH_2\end{matrix}$. 3) Наконецъ двойная связь можетъ соединить конечные атомы открытой цѣпи углеводородовъ, соединенныхъ простою связью. Сюда относится діаллилъ. Строеніе діаллила таково:

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$$

Такое различіе въ строеніи соединеній оказываетъ вліяніе на химическія свойства. Дѣйствительно, углеводородъ перваго строенія съ группой $\equiv CH$ способенъ давать особенно характерныя металлическія производныя. Углеводороды же второго строенія не даютъ такихъ соединеній.

I Ацетиленные углеводороды.

Изъ этихъ углеводоровъ лучше всего изученъ ацетиленъ. Общій способъ полученія углеводо-

родовъ въ классъ ацетиленовъ, какъ и парафиновъ, представляетъ сухая перегонка (отсюда понятно присутствіе ихъ въ свѣтильномъ газѣ).

Путемъ чистыхъ реакцій они получаются изъ двугалоидозамѣщенныхъ парафиновъ, причемъ въ этомъ случаѣ исходятъ изъ ацетиленовъ присоединяя къ нимъ галоидъ $CH_2Br - CH_2Br$ и дѣйствуя КНО. Отнятіе брома идетъ довольно затруднительно, особенно втораго атома Br въ частицу. Поэтому употребляютъ спиртовой растворъ КНО, дѣйствующій энергичнѣе. Реакція идетъ при сильномъ нагрѣваніи. Сама реакція распадается на 2 фазы.

1) $\overset{CH_2Br}{\underset{CH_2Br}{|}} + KHO = \overset{CHBr}{\underset{CH_2}{||}} + KBr + H_2O$;

2) $\overset{CHBr}{\underset{CH_2}{||}} + KHO = KBr + H_2O + \overset{CH}{\underset{CH}{|||}}$;

Кромѣ этого способа можно примѣнить электролизъ солей нѣкоторыхъ двуосновныхъ кислотъ съ непредѣльными радикалами. Такового является калійная соль фумаровой кислоты (получается изъ яблочной кислоты)

$$COOK - CH = CH - COOK + 2H_2O = \overset{CH}{\underset{CH}{|||}} + 2CO_2 + 2KOH + H_2$$

Изъ общихъ свойствъ этихъ непредѣльныхъ угле-

водородов самым выдающимся является то по которому они способны присоединять к себе галоиды, кислоты и водород in statu nascendi, причем смотря по реакции, происходят предельные или непредельные углеводороды: $C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$; $C_2H_2 + 2H_2 = C_2H_6$. Съ H_2SO_4 они образуют эфиросерныя кислоты и полимерныя соединения. Для этих углеводородов весьма характерно образование кристаллическихъ осадковъ при реакции ихъ съ аммиачными растворами солей серебра и закиси меди.

Частное описание: 1) Ацетиленъ представляетъ безцвѣтный газъ съ запахомъ, подобнымъ запаху свѣтильнаго газа. При охлажденіи и давленіи сгущается въ безцвѣтную жидкость. Вода растворяетъ одинъ объемъ ацетилена и потому его надо собирать надъ ртутью. Ацетиленъ съ аммиачными растворами солей серебра или закиси меди образуетъ осадки, въ первомъ случаѣ бѣлаго цвѣта, во второмъ зеленаго. Осадки представляютъ по составу ацетиленъ, въ которомъ 1 атомъ водорода замѣщенъ въ первомъ случаѣ серебромъ, а во второмъ закисной мѣдью.

Осадки эти взрываются при ударѣ и нагрѣ-

вания, а также въ прикосновеніи съ галоидами. При нагрѣваніи съ соляной кислотой они снова выдѣляютъ тотъ углеводородъ, изъ котораго они образовались. Реакціей этой можно пользоваться для очищенія ацетилена.

Ацетиленъ образуется при сухой перегонкѣ каменнаго угля, которому и принадлежитъ характерный запахъ. Получается ацетиленъ изъ двухлористаго этилена CH_2Cl / CH_2Cl дѣйствіемъ КНО. Какъ въ этомъ, такъ и въ предыдущемъ случаяхъ для освобожденія отъ примѣшанныхъ съ нимъ газовъ его слѣдуетъ пропустить черезъ амміачный растворъ Cu_2Cl_2, и затѣмъ на полученный осадокъ подѣйствовать кислотою, при этомъ получится чистый C_2H_2. Замѣчательно, что количество C_2H_2 въ свѣтильномъ газѣ увеличивается при неполномъ сгораніи послѣдняго. Этимъ обстоятельствомъ воспользовался Бертло для его полученія, употребивъ обыкновенную горѣлку Бунзена, у которой только цилиндрическая трубка была нѣсколько длиннѣе и нижнее отверстіе меньшихъ размѣровъ. Трубку эту онъ снималъ и зажигалъ газъ въ внутреннемъ нижнемъ отверстіи, потомъ надѣвалъ трубку и при помощи аспира-

тора пропускать происходящіе изъ горѣлки газы, черезъ амміачный растворъ полухлористой мѣди.

Ацетиленъ получается прямымъ соединеніемъ углерода съ водородомъ, когда угольные электроды, помѣщенные въ струю водороднаго газа, накаливаются помощью сильнаго электрическаго тока. Этотъ способъ полученія C_2H_2 (Berthelot) замѣчателенъ, какъ примѣръ синтеза органическаго вещества изъ C и H, и кромѣ того это единственный извѣстный по сіе время примѣръ непосредственнаго соединенія углерода съ водородомъ.

Въ 1875 году появился новый способъ полученія C_2H_2 именно изъ углероднетаго кальція CaC_2 (карбидъ кальція). Углероднетый кальцій былъ полученъ Муассаномъ еще три года тому назадъ, при пропусканіи сильнаго гальваническаго тока надъ смѣсью CaO и C въ электрической печи. Благодаря высокой температурѣ [3500°]. Въ электрической печи CaO реагируетъ съ C и получается углероднетый кальцій въ видѣ темносѣраго кристаллическаго вещества. CaC_2 легко реагируетъ съ водою образуя ацетиленъ

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Такимъ образомъ CaC_2 является матеріаломъ

удобнымъ для полученія ацетилена могущаго служить для освѣщенія. Но то обширное примѣненіе, о которомъ такъ много говорилось за послѣднее время, ацетиленъ будетъ имѣть только тогда, когда стоимость его будетъ незначительна, а это можетъ быть достигнуто только съ пониженіемъ стоимости электрической энергіи, необходимой для полученія CaC_2. Кромѣ того распространенію ацетилена въ домашнемъ быту (для освѣщенія въ лампахъ) мѣшаетъ его взрывчатость. Иногда бываетъ достаточномъ на довольно далекомъ разстояніи отъ прибора, вырабатающаго ацетиленъ, зажечь спичку, чтобы произвести сильный взрывъ. Причину взрывовъ слѣдуетъ искать въ эндотермичности ацетилена. Онъ при своемъ образованіи поглощаетъ 32 большихъ калорій.

Въ послѣднее время стали употреблять вмѣсто чистаго ацетилена, его растворы въ ацетонѣ, но это уже значительно ослабило его яркость горѣнія и удобство примѣненія въ обиходѣ.

Остановимся еще на одной реакціи, на реакціи Bertholot. Если помѣстимъ ацетиленъ въ эвдіометрѣ и нагрѣвать до 500°, то ацетиленъ даетъ бензолъ C_6H_6. Это реакція интересна, какъ

средство перехода отъ тѣлъ жирнаго разряда къ тѣламъ ароматическаго. По этой реакціи бензолъ является уплотненіемъ ацетилена:

$$3C_2H_2 = C_6H_6$$

На основаніи свойствъ ацетилена можно вывести практическую неудобность примѣненія газовой проводки при помощи мѣдныхъ трубъ.

Изъ гомологовъ ацетилена можно указать на аллиленъ $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ ||| \\ CH \end{matrix}$. Формула гомологовъ ацетилена про- изводятся метилированіемъ его 1) $CH \equiv CH$; 2) $CH_3-C \equiv CH$; 3) $CH_3-CH_2-C \equiv CH$; 4) $CH_3-C \equiv C-CH_3$ и т.д.

2) Аллиленъ можетъ быть полученъ по общему способу изъ двубромистаго пропилена. Но для него существуетъ удобный способъ полученія. Это изъ двухлористаго хлорацетона $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CHCl_2 \end{matrix}$ при дѣйствіи металлическаго натрія. Аллиленъ, подобно ацетилену мало растворимъ въ водѣ. Если перегонять его съ H_2SO_4, то получится тѣло ароматическаго ряда мезитиленъ (триметилъ бензолъ] - C_9H_{12}. Это тѣло представляетъ изомеръ аллилена: $3C_3H_4 = C_9H_{12}$. Съ солями серебра и мѣди аллиленъ образуетъ взрывчатые осадки.

II. Аленовые углеводороды.

К этим углеродам относится аллен состава C_3H_4. Если состав этого газа определен верно, изомерия с аллиленом состоит в том, что аллен металлических производных не образует. Формула его $CH_2{=}C{=}CH_2$. Она придается ему как единственно возможная для изомера аллилена $CH_3{-}C{\equiv}CH$.

Аллен $CH_2{=}C{=}CH_2$ получается из дихлоргидрина $CH_2Cl-CCl=CH_2$ при действии металлического натрия: $(CH_2Cl-CCl=CH_2)+2Na=2NaCl+[CH_2=C=CH_2]$

Дихлоргидрин получается из трихлоргидрина при действии KHO.

$CH_2Cl-CHCl-CH_2Cl+KHO=CH_2Cl-CCl=CH_2+KCl+H_2O$.

Трихлоргидрин в свою очередь получается из глицерина при действии PCl_3:

$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)+PCl_3=H_3PO_3+CH_2Cl-CHCl-CH_2Cl$.

Аллен представляет из себя газ, осадков с аммиачными растворами закиси меди и серебра не образует. ———

Теория осветительного пламени.

Так как углеродистые водороды составляют главный материал для освещения, то мы раз-

смотримъ его теорію. Пламя есть объемъ газовъ и паровъ, которые на поверхности соединяются съ кислородомъ и горятъ. Мы уже изъ прежнихъ опытовъ знаемъ, что горѣніе происходитъ исключительно на поверхности пламени. Горятъ только газообразные продукты, даже если мы имѣемъ дѣло съ твердымъ тѣломъ, напр. при горѣніи свѣчи. Въ этомъ случаѣ подъ вліяніемъ лучистой теплоты происходитъ сухая перегонка горящаго вещества, всегда весьма сильно; образовавшіеся продукты этой перегонки достигаютъ наружнаго слоя пламени, гдѣ и происходитъ горѣніе. Яркость пламени зависитъ отъ мелкораздробленнаго угля, находящагося внутри его, который вслѣдствіе высокой температуры раскаляется и свѣтитъ. Что это такъ-видно изъ того, что на холодную предметъ внесенную въ пламя, осаждаются частицы угля въ видѣ сажи.

Чтобы объяснить происхожденіе угля въ пламени, нужно разсмотрѣть дѣйствіе высокой температуры на органическія тѣла.

Мы знаемъ, что подъ вліяніемъ высокой температуры, происходитъ сухая перегонка, продукты которой раздѣляются на газообразные, жидкіе (смолы) и твердые (уголь); при этомъ чѣмъ

выше температура, тѣмъ газообразные продукты проще, и тѣмъ болѣе образуется сажи и менѣе дегтя. Если образовавшіеся газообразные продукты подвергаютъ нагрѣванію, пропуская ихъ черезъ раскаленныя трубки, то сухая перегонка совершится по тому же закону; получается нѣкоторое количество угля, дегтя и газы. Далѣе CH_4 при высокой температурѣ разлагается на C и H.

Соединенія съ кислородомъ происходятъ на самой поверхности пламени, гдѣ и самая высокая температура; продукты перегонки притекая изнутри и проходя черезъ всѣ стадіи температуры разлагаются еще, не достигая послѣдняго слоя, такъ что уголь находится около горящей поверхности. Это послѣднее можно доказать, вложивъ въ пламя азбестовый картонъ, который покрывается копотью сажи, что показываетъ, что угля нѣтъ въ срединѣ пламени.

Яркость пламени. Всякое тѣло, будучи нагрѣто, свѣтится и чѣмъ выше температура, тѣмъ ярче свѣтъ имъ испускаемый.

Свѣченіе начинается при температурѣ отъ 400° до 500° — темно красное каленіе; при этомъ тѣло испускаетъ только красные лучи; около 800° прибавляются желтые и зеленые лучи — это

ярко-красное каление, выше 1000° получается пестрый спектръ — бѣлое каление. Температура паденія зависитъ отъ количества выдѣляемаго тепла. Мы знаемъ изъ термохиміи, что при разложеніи соединенія поглощается столько тепла, сколько выдѣлялось при образованіи его. Возьмемъ болотный газъ CH_4, при образованіи его выдѣляется на 1 граммъ углерода 2 калоріи, а при соединеніи 1го грамма углерода съ кислородомъ выдѣляется 8 калорій, въ 4 раза больше. Такъ какъ при сгораніи элементы разъединяются, то должно поглотиться тепло, потраченное на ихъ соединеніе. Поэтому очевидно, что если сгораетъ вещество, не содержащее кислорода, то тепла поглотится меньше, чѣмъ при сгораніи тѣла, содержащаго кислородъ и слѣдовательно въ первомъ случаѣ температура будетъ выше и пламя ярче. Если возьмемъ CH_4 болотный газъ и CH_2O_2 – муравьиную кислоту, то послѣднее тѣло при сгораніи выдѣлитъ въ $6\frac{1}{2}$ разъ менѣе тепла, такъ какъ здѣсь часть C и H уже соединена при вступленіи O въ это тѣло.

Возьмемъ $C_{18}H_{36}O_2$ – стеариновую кислоту. Такъ какъ она содержитъ O, то при сгораніи тепла

пература ея пламени будетъ ниже. Само есть соединеніе стеариновой и бензойной къ ней по составу кислотъ съ глицериномъ $C_3H_8O_3$, поэтому содержитъ еще болѣе О, слѣдовательно температура сгоранія его должна быть еще ниже и пламя очень ярко. Ацетиленъ эндотермическое соединеніе т. е. при образованіи онъ поглощаетъ теплоту, а потому при горѣніи его будетъ выдѣляться — вопервыхъ теплота отъ разложенія C_2H_2 на C и H и во вторыхъ — теплота образовавшаяся отъ соединенія C и H съ O. Слѣдовательно ацетиленъ при сгораніи выдѣляетъ большее количество теплоты и пламя его обладаетъ большею яркостью, поэтому ацетиленъ представляетъ отличный матеріалъ для освѣщенія, но въ виду того, что пламя его сильно коптитъ, необходимо приспособленіе особыхъ горѣлокъ.

Нѣкоторые тѣла даютъ пламя невѣтящееся (болотн. газъ, спиртъ); другія свѣтящееся, но безъ копоти, наконецъ третьи даютъ пламя яркое, но коптящее.

Причина коптѣнія пламени состоитъ въ недостаткѣ притока кислорода, благодаря чему выдѣляющійся уголь не успѣваетъ сгорѣть. При

одинаковыхъ условіяхъ сгоранія и при одинаковой величинѣ пламени притекаетъ равное количество кислорода. Возьмемъ нѣсколько веществъ CH_4 болотный газъ, C_2H_4 этиленъ, $C_{10}H_{22}$ деканъ (находится въ керосинѣ); 1 частица CH_4 требуетъ для полнаго сгоранія, 2 част. кислорода $2O_2$; 1 част. C_2H_4 – $3O_2$; 1 ч. C_6H_6 – бензолъ – $7\frac{1}{2}O_2$; одна частица $C_{10}H_{22}$ – $15\frac{1}{2}O_2$. Объемы частицъ одинаковы, слѣдовательно для сгоранія одинаковаго объема этихъ веществъ (въ газообразномъ видѣ) нужно различное количество O; всего болѣе удля $C_{10}H_{22}$ и понятно почему при обыкновенномъ притокѣ воздуха керосинъ коптитъ. Вліяніе количества кислорода, нужнаго для сгоранія одинаковаго объема паровъ горючаго вещества, на свойство пламени можно хорошо прослѣдить на гомологическомъ рядѣ спиртовъ формулы C_nH_{2n+1} CH_4O (метил. сп.) треб. $1\frac{1}{2}O_2$; C_2H_6O (этил. сп.) – $3O_2$; C_3H_8O – (пропил. сп) – $4\frac{1}{2}O_2$; $C_4H_{10}O$ (бутил. сп.) $6O_2$; $C_5H_{12}O$ – (амил. сп) – $7\frac{1}{2}O_2$.

Оказывается, что CH_4O и C_2H_6O горятъ несвѣтящимся пламенемъ, C_3H_8O и $C_4H_{10}O$ имѣютъ свѣтящееся пламя, а $C_5H_{12}O$ – коптятъ.

Относительно свойствъ пламени надообращать вниманіе на разжиженіе горящаго тѣла другимъ. Мы знаемъ, что какъ этиловый спиртъ

C_2H_6O, такъ и этиленъ C_2H_4 требуютъ для сгоранія одинаковаго количества кислорода (3 объема) между тѣмъ пламя C_2H_6O безцвѣтно, а C_2H_4 коптитъ. Предполагая, что при сгораніи этиловый спиртъ разлагается на этиленъ и воду, можно объяснить это тѣмъ, что въ первомъ случаѣ каждая 1) ⓔ ⓑ ⓔ ⓑ частица этилена находится рядомъ съ 2) ⓔ ⓔ ⓔ ⓔ частицей воды и потому въ первомъ случаѣ притокъ кислорода къ такому же количеству этиленъ вдвое болѣе, чѣмъ во второмъ. Фактъ разжиженія горящихъ тѣлъ другими очень важенъ; такъ этимъ объясняется безцвѣтность пламени бунзеновской горѣлки, причемъ все равно, будетъ ли газъ въ горѣлкѣ разбавленъ воздухомъ, какъ это дѣлается обыкновенно или какимъ нибудь другимъ газомъ, напримѣръ азотомъ.

Въ соляровыхъ лампахъ также утилизируютъ разжиженіе горящаго тѣла (скипидаръ) другимъ (спиртомъ) причемъ получается свѣтлое и некоптящее пламя.

Галоидныя производныя
Предѣлы угловод

Спирты.

Спирты представляют предельные углеводороды, в которых водород замещен гидроксильной группою (OH). Такое определение относится лишь к строению спиртов, т.е. к распределению в них атомов. В органической же химии имеет большое значение характеристика веществ по реакциям. Такая характеристика важнее структурной, ибо она непреложна, тогда как структурное учение о расположении атомов внутри частиц есть представление временное, могущее измениться. Но оно необходимо для понимания характеристики соединений, облегчения получения и наглядного представления строения веществ. Таким образом, рассматривая структурные формулы органических соединений, будем основывать главную характеристику их на реакциях. Напр. группа этих предельных углеводородов характеризуется своею индифферентностью ко взаимодействиям с другими телами. Здесь, как бы ни менялось воззрение на распределение атомов в частицах, подобное свойство, как индеферентность

остается неизменным. Точно также этиленовый рядъ характеризуется способностью къ прямымъ соединеніямъ, напр. съ галоидами, присоединяя послѣдніе всегда въ количествѣ 2^хъ атомовъ. Такая характеристика необходима должна быть приложена и къ спиртамъ. Изъ извѣстныхъ изъ минеральной химіи типы химическихъ веществъ – кислоты, основанія, соли, лучше всего спирты и сравнить съ знакомыми типами. При такомъ сравненіи спирты являются чуждыми отдѣльныхъ органическихъ соединеній, характеризуемыхъ обособленными признаками. При сравненіи увидимъ, что съ кислотами спирты не имѣютъ ничего общаго; не даютъ кислой реакціи, не нейтрализуются, не разлагаютъ углекислыхъ солей. Съ солями тоже, ибо соли всегда при извѣстной обработкѣ и примѣненіи нѣкоторыхъ реакцій, можно разложить на основаніе и кислоту; въ спиртахъ-же подобное свойство отсутствуетъ. Первоначальное наблюденіе надъ сравненіемъ спиртовъ съ основаніями дастъ подобный предшествующимъ результатъ, но если дѣйствовать кислотою на спиртъ болѣе продолжительный періодъ времени, смотри на взаимодѣйствіе.

Возьмемъ опредѣленную смѣсь спирта и кислоты въ эквивалентныхъ количествахъ и будемъ слѣдить съ помощью нормальнаго раствора щелочи за содержаніемъ смѣси. Въ первое время никакихъ измѣненій не наблюдается, но черезъ сутки кислотность, т. е. количество кислоты, уменьшается. Слѣдя далѣе замѣтимъ еще большее уменьшеніе кислоты; одновременно съ этимъ и спиртъ уменьшается въ эквивалентномъ количествѣ, хотя послѣднее труднѣе услѣдить.

На мѣсто ихъ появляется третье тѣло, представляющее сочетаніе спирта съ кислотой, причемъ составъ его обусловливается типомъ солей, ибо кислота со спиртомъ связуется по нормальному соединенію солей съ выдѣленіемъ воды. Напр. возьмемъ обыкновенный винный спиртъ и подѣйствуемъ на него уксусной кислотой:

$C_2H_6O + C_2H_4O_2 = C_4H_8O_2$ (сочетаніе элементовъ спирта и кислоты) $+ H_2O$ — элементы воды. Полученное тѣло образовалось какъ соль. Эта то реакція и служитъ главною характеристикою спиртовъ.

Спиртомъ называется органическое вещество, способное къ прямымъ реакціямъ съ гидратами кислотъ, дающее съ ними среднія тѣла, назы-

валиться сложными эфирами, съ выдѣленіемъ воды. Условіе прямой реакціи необходимо, ибо косвенными путями можно и не изъ спиртовъ получить подобныя тѣла. Строеніе спиртовъ обусловливается существованіемъ водянаго остатка (ОН), что подтверждается разслѣдованіями и реакціями. Тѣлъ спиртоваго характера, содержащихъ только С и О или С и Н неизвѣстно; необходимо, что бы въ тѣла спиртоваго свойства входили элементы Н, О, С. Разсмотримъ на основаніи реакцій и атомности элементовъ, расположеніе кислорода въ спиртахъ. Разсмотрѣніе начнемъ съ тѣлъ, имѣющихъ исключительно спиртовую функцію, потому что существуетъ много тѣлъ смѣшаннаго характера. Для этого обратимся къ ряду гомологическихъ спиртовъ общей формулы $C_nH_{2n+2}O$.

Низшій членъ этого ряда:

CH_4O - муравьиный или метиловый, потомъ

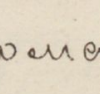
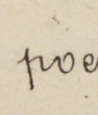
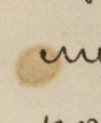
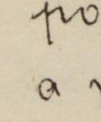
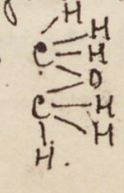
C_2H_6O - этиловый или винный спиртъ.

C_3H_8O - пропиловый

$C_4H_{10}O$ - бутиловый

$C_5H_{12}O$ - амиловый

Низшій членъ по составу такъ простъ, что расположеніе атомовъ въ его частицѣ прямо выте-

кается изъ свойствъ атомности элементовъ. Въ составъ этого тѣла входитъ 4-эквивалентный С, 2-эквивалентный О, если О цѣпью связанъ съ С, то въ С остаются несвязанными 2 единицы сродства, которыя могутъ присоединить къ себѣ еще 2 атома водорода  , слѣдовательно, незамѣщенными остаются еще 2 атома Н - такое строеніе невозможно. Единственно возможное строеніе, когда О связываетъ 1 единицу сродства С, являясь въ видѣ двуснаго остатка, а три остальныя единицы С замѣщены тремя атомами водорода  . Во второмъ изъ разсматриваемыхъ спиртовъ подобное строеніе можно обнаружить путемъ неложныхъ реакцій. Составъ спирта C_2H_6O. Можетъ быть 2 предположенія относительно его строенія. Въ составѣ входятъ 2 атома 4хъ эквивалентнаго углерода. Эти 2С могутъ быть связаны углеродными же сродствомъ тогда у каждаго С останется по 3 свободныхъ единицъ сродства, изъ этихъ 3хъ единицъ сродства 2 насыщены Н, а третья - гидроксиломъ, такъ что получимъ:  . Возможно другое строеніе. Углероды свя  заны не углеродными сродствомъ, а кислородными, остальныя же свободныя единицы сродства С насыщаются Н. Такъ  .

Выборъ между двумя возможными представленіями должна рѣшить реакція. Примѣнимъ универсальную реакцію оводораживанія Бертело. Эта реакція состоитъ въ томъ, что данное вещество подвергается обработкѣ HJ-опредѣленной крѣпости въ запаянныхъ трубкахъ при 250-300°, тогда во взятомъ тѣлѣ все, что не водородъ, замѣстится водородомъ до предѣла. Въ первомъ случаѣ имѣя тѣло: $\begin{array}{l} C-OH \\ \quad -H \\ \quad -H \\ C-H \\ \quad -H \\ \quad -H \end{array}$ по окончаніи реакціи получимъ: $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} = C_2H_6$ э—танъ. А во втромъ случаѣ $\begin{array}{l} C\equiv H_3 \\ \quad >O \\ C\equiv H_3 \end{array}$ получимъ $2CH_4$, ибо произойдетъ распаденіе кислородной связи. Опытъ показываетъ, что получается этанъ, слѣдовательно въ спиртѣ C_2H_6O имѣется водный остатокъ OH.

Слѣдующій спиртъ имѣетъ составъ C_3H_8O. Тутъ также могутъ быть два случаѣ образованія структуры. Или три углерода соединены между собою, образуя углеродную цѣпь: $\begin{array}{l} C-OH \\ \quad -H \\ \quad -H \\ C-H \\ \quad -H \\ C-H \\ \quad -H \\ \quad -H \end{array}$ тогда O присоединяется къ углероду въ видѣ гидроксила. Или не всѣ углероды соединены между собою, а только 2 связаны углероднымъ сродствомъ, а третій C присоединяется черезъ посредство кислорода $\begin{array}{l} C\equiv H_3 \\ | \\ C=H_2 \\ \quad >O \\ C\equiv H_3 \end{array}$. Примѣняемъ вновь реакцію оводоражива ніемъ. Въ первомъ случаѣ должны получить частицу пропана: C_3H_8, а во второмъ

частицу этана C_2H_6 и частицу метана CH_4. Опытъ показываетъ, что получается первый, слѣдовательно и въ этомъ спиртѣ заключается гидроксильная группа.

Разсмотримъ еще 4ый спиртъ бутиловый $C_4H_{10}O$ Для него возможны слѣдующія строенія. Могутъ быть всѣ четыре атома C соединены въ цѣпь углероднымъ сродствомъ; остальныя сродства углеродныя $\begin{array}{l} C\begin{array}{l}-OH\\-H\\-H\end{array} \\ | \\ C=\begin{array}{l}H\\H\end{array} \\ | \\ C\begin{array}{l}-H\\-H\end{array} \\ | \\ C\begin{array}{l}-H\\-H\\-H\end{array} \end{array}$ замѣстятся H и OH.

Или же три углерода связаны между собою углероднымъ сродствомъ и 4й соединенъ черезъ посредство кислорода и остальныя сродства замѣщены H: $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ >O \\ CH_3 \end{array}$. Или же цѣпь изъ 2 атомовъ углерода, связанныхъ между собой углероднымъ сродствомъ, соединена при посредствѣ атома кислорода съ другою такою же цѣпью изъ двухъ углеродовъ $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ >O \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$. Примѣняя реакцію оводораживанія, получаемъ въ первомъ случаѣ частицу бутана, въ 2мъ частицы пропана и метана, и въ 3мъ – 2 частицы этана. Опытъ констатируетъ полученіе бутана, что опять подтверждаетъ существованіе въ бутиловомъ спиртѣ воднаго остатка. Слѣдовательно, въ спиртахъ всегда находится гидроксилъ OH. Спирты содержащіе одинъ водный остатокъ назы-

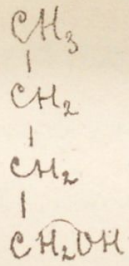
вается одноатомными, содержащіе $(OH)_2$ - двуатомными и т. д. Такъ какъ весь кислородъ замѣщающійся въ спиртахъ атомы кислорода заключаются въ видѣ группы OH, то водный остатокъ соединяется съ водородомъ неокисленнымъ, такъ что спирты являются типъ гидратовъ и составлены по типу воды: $\frac{H}{H}|O$. Если одинъ изъ водородовъ замѣщенъ сильнымъ металломъ, напр. K - элементомъ электроположительнымъ: $\frac{H}{K}|O$, то другой атомъ H получаетъ рѣзко выраженный основной характеръ, обычнивается на кислотный остатокъ. Если же одинъ изъ атомовъ H, замѣняется элементомъ электро-отрицательнымъ, напр: $\frac{NO_2}{H}|O$, то другой атомъ H получаетъ кислотный характеръ. Разсмотримъ какой нибудь спиртъ, напр. C_2H_6O. Строеніе его таково: $\frac{C_2H_5}{H}|O$. C - относится къ элементамъ электро-отрицательнымъ, а H - электроположительнымъ элементамъ. Группа C_2H_5 получаетъ характеръ средній, хотя скорѣе свойства ея, въ силу преобладанія электроположительнаго элемента, будутъ электроположительными, а потому (H) въ $\frac{C_2H_5}{(H)}|O$ имѣетъ не рѣзко выраженныя электроположительныя свойства, чѣмъ и объясняется слабый основной характеръ спиртовъ. Основной

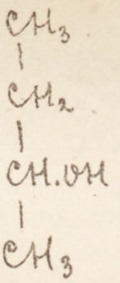
характеръ утрачивается съ увеличеніемъ атомовъ углерода, напр. феноль $(C_6H_5)OH$ уже обладаетъ слабымъ кислотнымъ характеромъ.

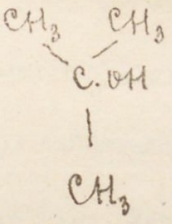
Изомерія спиртовъ.

Изомерія предѣльныхъ углеводородовъ зависитъ отъ строенія радикаловъ (расположенія въ нихъ атомовъ) для непредѣльныхъ углеводородъ отъ положенія двойной и тройной связи. Для спиртовъ изомерія зависитъ отъ строенія радикаловъ и отъ положенія водянаго остатка OH. По строенію радикалы бываютъ нормальные и изо-строенія, напр. углеводородъ C_4H_{10} - бутанъ можетъ имѣть или нормальное строеніе C-C-C-C, или изостроеніе C(C)(C)-C. И спирты бываютъ нормальные и изоспирты. Это измѣненіе радикаловъ отражается и на свойствахъ, главнымъ образомъ, на измѣненіи точекъ кипѣнія, растворимости и т. д. Зависимость измѣненія отъ положенія (OH) болѣе важна. Водяный остатокъ можетъ имѣть различное положеніе, напр. въ бутиловомъ спиртѣ $C_4H_{10}O$ гидроксилъ можетъ имѣть, слѣд.

расположение:

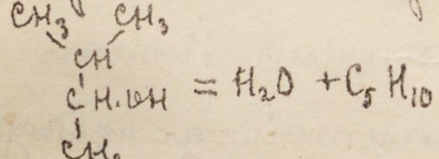
I) 

II) 

III) 

Спирты эти носят различные названия: I) назв. первичными и характеризуется присутствием группы CH_2OH. II) назв. вторичными, обусловливаясь существованием группы CH.OH и III - третичными, характеризуясь группой $\overset{|}{C}OH$. Расположение водных остатков имеет влияние на химические свойства спиртов. Напр. (OH) в первичных спиртах трудно удаляется, чем во вторичных и третичных, они держится прочны, крепче связан, его трудно выдулить, напр., при действии воды и цинка или крепкой серной кислоты.

Водный остаток вторичных и третичных спиртов настолько слабо связан, что его можно даже при нагревании выдулить. Подобное явление можно далее наблюдать, нагревая изоамиловый спирт до 200°, причем выделяется вода и непредельный углеводород амилен



Обратно амилен может присоединить воду и обратится в

спиртъ. Такимъ образомъ у вторичнаго и третичнаго спиртовъ водный остатокъ болѣе подверженъ, чѣмъ у первичнаго. Это свойство спиртовъ сохраняется и у ихъ производныхъ; такъ въ хлорпроизводныхъ первичнаго спирта присутствіе хлора не можетъ быть обнаружено $AgNO_3$, тогда какъ въ производныхъ вторичныхъ спиртовъ эта реакція происходитъ при нагрѣваніи, хотя и не вполнѣ. Хлорпроизводныя третичныхъ спиртовъ даютъ эту реакцію при обыкновенной температурѣ.

Предѣлъ нейтрализаціи.

Дѣйствуя спиртомъ на кислоту, наблюдаемъ что между ними происходитъ реакція, результатомъ которой является сложный эфиръ. Напр. при дѣйствіи этиловаго спирта на уксусную кислоту получается уксусно-этиловый эфиръ:

$$C_2H_5.OH + C_2H_3.O.OH = \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big| O + H_2O.$$

Такія реакціи происходятъ постепенно и тѣмъ скорѣе, чѣмъ выше температура. Вліяніе времени является здѣсь существеннымъ моментомъ [Berthelot] и время съ теплотой, до извѣстной

степени, могутъ замѣнять другъ друга. Но при какихъ условіяхъ не велась бы реакція, она никогда не доходитъ до конца, до полнаго превращенія того или другого изъ взятыхъ тѣлъ; она останавливается въ извѣстныхъ границахъ, при которыхъ образовавшійся сложный эфиръ, оставшаяся кислота и спиртъ, и вступившаяся воды представляютъ систему тѣлъ, находящихся въ химическомъ равновѣсіи. Этотъ предѣлъ нейтрализаціи зависитъ отъ того, что при этой реакціи замѣчается обратная реакція.

Возьмемъ эфиръ очищенный отъ спирта промываніемъ водою, въ которой эфиръ мало растворимъ, отмытый водою эфиръ высушиваютъ, смѣшиваютъ съ водою въ эквивалентныхъ количествахъ и оставляютъ стоять, тогда мало по малу обратно образуется спиртъ и кислота. Это разложеніе останавливается на нѣкоторомъ предѣлѣ. Предѣлъ этотъ находится въ слѣдующей зависимости отъ положенія водянаго остатка. Для первичнаго спирта предѣлъ нейтрализаціи колеблется отъ 60% до 70% т.е. такое количество спирта войдетъ въ реакцію; это низшій предѣлъ. Для бутиловаго спирта - первичнаго предѣлъ почти такой-же. Если возьмемъ

вторичный спиртъ, то придется гораздо менее меньшее количество спирта вступитъ въ реакцію для образованія эфира. Третичный спиртъ представляетъ еще болѣе низкій предѣлъ нейтрализаціи отъ 1% - 2%

Превращеніе спиртовъ окисленіемъ.

Спирты представляютъ рѣзкое отличіе по отношенію къ окисленію. Окисляются они легко бромною водою, платиновою чернью. При окисленіи получаются различныя тѣла. Если окисляются первичные спирты, то при осторожномъ нагрѣваніи, получается первая стадія окисленія - тѣло альдегидъ, характеризующійся обособленными реакціями, который какъ и показываетъ самое его названіе, происшедшее изъ словъ alcohol dehydrogenatus, есть спиртъ лишившійся водорода [въ количествѣ 2 ат. атомовъ]. Напр. если разсматривать окисленіе бутиловаго спирта $C_4H_{10}O$, то въ данномъ случаѣ онъ превращается въ альдегидъ C_4H_8O. Альдегидъ можетъ окисляться далѣе, превращаясь въ соотвѣтствующую

кислоту т.е. содержащую столько же углеродов сколько имъ въ спиртъ; въ нашемъ примѣрѣ альдегидъ обращается въ масляную кислоту $C_4H_8O_2$. При окисленіи вторичныхъ спиртовъ, получается тѣло соотвѣтствующее альдегиду по составу C_4H_8O, но и по характеру, оно называется кетономъ и отличается отъ альдегидовъ, между прочимъ, тѣмъ, что при дальнѣйшемъ окисленіи, не переходитъ цѣликомъ въ соотвѣтствующую кислоту и распадается на 2 кислоты, въ нашемъ случаѣ на 2 частицы уксусной кислоты $C_2H_4O_2$.

Третичные спирты при окисленіи не даютъ промежуточныхъ соединеній, а прямо происходитъ распаденіе на 3 частицы кислоты; въ данномъ примѣрѣ получается двѣ частицы муравьиной кислоты CH_2O_2 и одна частица уксусной $C_2H_4O_2$. Чтобы выяснить это различіе, обратимся къ закону окисленія. По Марковникову, окисленіе органическаго тѣла продолжается въ томъ углеродѣ, въ которомъ оно уже началось, т.е. въ которомъ уже находится кислородъ. Возьмемъ напримѣръ какой нибудь первичный спиртъ, положимъ этиловый: $CH_3-CH_2(OH)$ и будемъ окислять. Первой стадіей

окисленія будетъ альдегидъ, причемъ кислородъ воднаго остатка вступаетъ въ соединеніе съ углеродомъ обѣими единицами сродства, а водородъ выдѣляется въ видѣ воды: $CH_3-CH_2.OH+O=CH_3-C\overset{=O}{\underset{H}{}}+H_2O$. Этотъ углеродъ можно окислить еще далѣе превращеніемъ его водорода въ водный остатокъ и у насъ получится послѣдняя стадія окисленія: $\begin{matrix}CH_3\\|\\C=O\\|\\H\end{matrix}+O=\begin{matrix}CH_3\\|\\C=O\\|\\OH\end{matrix}$ кислота съ ея характерно кар-боксильной группой $C\overset{=O}{-}OH$. Здѣсь какъ мы видимъ, образуется кислота съ тѣмъ-же содержаніемъ углерода, какъ и въ спиртѣ. Если же для окисленія возьмемъ какой-либо вторичный спиртъ, напр. $C_4H_{10}O$ и подвергаемъ его окисленію, то первымъ продуктомъ явится кетонъ: $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3+O=CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3+H_2O$. При дальнѣйшемъ окисленіи произойдетъ распаденіе, такъ какъ углеродъ, при которомъ стоялъ водный остатокъ не можетъ принять болѣе кислорода, а потому и окисленіе должно сопровождаться разрывомъ цѣпи и получаются двѣ частицы кислоты:

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3+O_3=2C_2H_4O_2$$

Въ третичныхъ спиртахъ промежуточнаго соединенія образоваться не можетъ, потому что углеродъ, съ которымъ соединенъ водный

остатокъ, стоитъ особнякомъ и его единицы сродства насыщены углеродными радикалами, а не водородомъ, какъ это бываетъ у первичныхъ спиртовъ и потому, разъ окисленіе началось, то необходимо должно произойти распаденіе цѣпи, которое влечетъ за собою образованіе трехъ кислотъ. Если мы для примѣра, возьмемъ третичный, бутиловый спиртъ, то продуктомъ окисленія явится одна часть уксусной кислоты и двѣ муравьиной:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > COH - CH_3 + CO = 2CH_2O_2 + C_2H_4O_2 + H_2O$$

Причина этого основана на правилѣ, что окисленіе начинается у того спирта, гдѣ уже есть кислородъ. Спирты бываютъ, по количеству водныхъ остатковъ, одноатоатомные и многоатомные. Напр. 2-атом. спиртъ $\begin{matrix} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH_2 OH \end{matrix}$ этиленъ-гликоль; трехатомный спиртъ $\begin{matrix} CH_2 OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{matrix}$ -глицеринъ. Наблюдается въ спиртахъ, что каждому углероду соотвѣтствуетъ одинъ водный остатокъ, а нѣтъ такихъ спиртовъ, въ которыхъ при какомъ-либо углеродѣ было-бы по два водныхъ остатка, слѣдовательно отъ каждаго парафина можно произвести столько спиртовъ, сколько въ немъ заключается

углеродовъ.

Общіе способы полученія спиртовъ.

Разсмотримъ общую реакцію образованія, по которой получаются спирты всевозможныхъ степеней, всевозможныхъ рядовъ и изомеровъ. По этому способу исходятъ изъ органическихъ веществъ галоидъ содержащихъ предпочтительно J, ибо онъ легче выдѣляется. Этотъ галоидъ вытѣсняется воднымъ остаткомъ (OH) и получается спиртъ. Нужно замѣтить, что галоидъ долженъ стоять у неокисленнаго водорода. Общій путь замѣщенія заключается въ дѣйствіи уксусно-кислаго калія. Напр. возьмемъ іодистый этилъ и подѣйствуемъ $C_2H_3KO_2$: $\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2J\end{matrix} + K-O-C_2H_3O = KJ + \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2\end{matrix}-O-C_2H_3O$. $C_2H_3KO_2$ беремъ въ растворѣ въ уксусной-же кислотѣ, ибо она растворяетъ и галоидъ содержащее вещество и $C_2H_3KO_2$, или въ спиртовомъ растворѣ и кипятимъ; при кипяченіи получается уксусно-этиловый эфиръ и KJ. Соединеніе KJ нерастворимо въ $C_2H_4O_2$, поэтому при образованіи получается въ видѣ кристаллическаго осадка, образуя маленькіе кубики

нъ легко удалить фильтрованіемъ. Эфиръ легко разлагается (обмыливается) щелочью, можно даже водою. Для этого эфиръ отгоняютъ отъ кислоты и обрабатываютъ водянымъ растворомъ КНО:

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2\end{matrix}-O-C_2H_3O + KOH = \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2OH\end{matrix} + K-O-C_2H_3O$$

Сначала жидкость имѣетъ щелочной характеръ, но потомъ, при болтаніи, щелочная реакція пропадаетъ и наступаетъ средняя.

Иногда замѣну галоида водянымъ остаткомъ можно производить короче водною окисью Ag.

Окись серебра, Ag_2O гидрата не образуетъ, водою оно просто смачивается, почему окись Ag называется иногда окисью, окисью въ сухомъ видѣ, но реагируетъ она какъ гидратъ. Возьмемъ опять іодистый этилъ и подѣйствуемъ водною окисью серебра: $2\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2J\end{matrix} + Ag_2O + H_2O = 2AgJ + 2\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2OH\end{matrix}$

Реакція скорая, удобная, но не всегда приемлимая, ибо окись серебра способна окислять органическія вещества, возстановляясь самъ въ металлическое серебро. Можно дѣлать замѣну при помощи окиси свинца, барія и другихъ металловъ. Щелочью нельзя производить замѣну галоида водянымъ остаткомъ, потому что въ водныхъ растворахъ взаимодѣйствіе не происходитъ, а въ спиртовыхъ щелочи дѣйствуютъ на эѳиры

галоидъ содержащія такимъ образомъ, что отнимаютъ не только галоидъ, но и водородъ, образуя непредѣльное тѣло, напр.

$$C_2H_4Br_2 + 2KOH = 2KBr + 2H_2O + C_2H_2 \text{ (ацетиленъ)}$$

Разнообразная реакція съ уксусно-кислымъ калѝемъ есть общая для полученія спиртовъ всѣхъ 3 категорій. Такъ дѣйствуя на двубромистый этиленъ уксусно-кислымъ серебромъ или калѝемъ (первымъ случаѣ, но реакція идетъ быстрѣе) получимъ:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + 2\,Ag-O-C_2H_3O = 2\,AgBr + \begin{matrix} CH_2-O-C_2H_3O \\ | \\ CH_2-O-C_2H_3O \end{matrix}$$

Дѣйствуя на полученный эфиръ растворомъ КОН, имѣемъ:

$$\begin{matrix} CH_2-O-C_2H_3O \\ | \\ CH_2-O-C_2H_3O \end{matrix} + 2KOH = \begin{matrix} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{matrix} + 2K-O-C_2H_3O$$

этиленъ гликоль

Такимъ образомъ, для полученія спирта извѣстной атомности, должны брать органическое соединеніе, содержащее соотвѣтственное число атомовъ галоида.

Рядъ спиртовъ предѣльныхъ, одноатомныхъ.

Общая формула этихъ спиртовъ $C_nH_{2n+2}O$. Сюда относятся: CH_4O, C_2H_6O, C_3H_8O, $C_4H_{10}O$ и т.д.

Способы получения различаются, смотря по тому, какой хотят получить спирт: первичный, вторичный или третичный. Многие спирты находятся в природе в виде эфиров, напр. в воске (эфир миристинового спирта), в спермацете (эфир - цетилового спирта), потом в восковидных веществах, в эфирных маслах. Обыкновенно встречаются: первичные спирты. Очень многие спирты образуются при брожении сахаристых веществ и служат материалом для приготовления всевозможных типов жирного ряда. В продуктах брожения сахаристых веществ находятся спирты: этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый, гексиловый и т. д. до C_{10}, причем главная масса приходится на обыкновенный винный или этиловый спирт более - 90%. Спиртовая смесь, из которой отгонкой этиловый спирт, называется сивушным маслом. Первичные спирты получаются обогащением альдегидов при помощи амальгамы натрия

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

Вторичные спирты получаются обогащением кетонов $\begin{matrix} R \\ | \\ CO \\ | \\ R \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} R \\ | \\ CH.OH \\ | \\ R \end{matrix}$. Путем общей

реакции первичные спирты можно получить, выбирая такие галоиды-содержащие соединения, где галоид стоит на первом месте. Вторичные спирты получаются подобно первичным, но галоид в соединениях должен стоять на втором месте. Или можно их получить из первичных, которые всегда находятся под рукою. Напр. взять пропиловый спирт: $CH_3-CH_2-CH_2OH$. Действуют H_2SO_4 или $ZnCl_2$, при чем отнимается вода и получается непредельное тело пропилен: $CH_3-CH=CH_2$ (газообразное вещество), пропуская его над HJ, мы получим такую реакцию, по которой элементы HJ распределяются следующим образом: галоид станет к углероду, наименее водороженному, а H присоединяется к C, наиболее водороженному, получим: $CH_3-CHJ-CH_3$. Отнимая по общему способу, получаем спирт $CH_3-CH.OH-CH_3$. По этой реакции не всегда получается вторичный спирт, но может быть получен и третичный. Напр. возьмем нормальный первичный бутиловый спирт: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$. Отнимая H_2O при помощи H_2SO_4 или $ZnCl_2$, получаем непредельное тело C_4H_8; действуем на него HJ, а потом $C_2H_3KO_2$ или (Ag_2O+H_2O) будем иметь вторичный

спиртъ. Теперь возьмемъ изобутиловый спиртъ: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH-CH_2OH$ отнимемъ воду, получимъ $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=CH_2$ (изобутиленъ). При дѣйствіи HJ образуется третичный іодистый бутилъ, ибо J становится у третичнаго углерода: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CJ-CH_3$. Отсюда замѣняя J воднымъ остаткомъ, получимъ третичный спиртъ $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>COH-CH_3$. Слѣдовательно изъ изо-спирта можно получить и третичный спиртъ, что зависитъ отъ положенія третичнаго углерода по отношенію къ водному остатку. Но для образованія третичнаго спирта существуетъ спеціальная реакція, состоящая въ дѣйствіи на хлорангидриды органическихъ кислотъ цинковыми радикалами. Возьмемъ хлорангидридъ уксусной кислоты $\begin{matrix}CH_3\\COCl\end{matrix}$ и подѣйствуемъ цинкъ-метиломъ $Zn\begin{matrix}-CH_3\\-CH_3\end{matrix}$. Оба тѣла представляютъ жидкости, мы ихъ смѣшиваемъ, причемъ цинкъ-метила беремъ въ избыткѣ для полученія спирта, ибо если взять въ избыткѣ хлорангидридъ, то реакція пойдетъ въ сторону образованія кетоновъ. Цинковые радикалы тѣла очень энергичныя, легко реагирующія и реакція идетъ сравнительно легко. Въ реакціи замѣчается два послѣдовательныхъ взаимодѣйствія. Въ первой стадіи

группа CH_3 въ цинкъ-метилѣ замѣщается хлоромъ, получается окисленный цинковый радикалъ и, кромѣ того, ацетонъ C_3H_6O, такъ что будемъ имѣть:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + Zn\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = Zn\begin{matrix}Cl\\CH_3\end{matrix} + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

. На ацетонъ дѣйствуетъ вторая частица цинкъ-метила. Подъ вліяніемъ цинка, двойная связь кислорода и углерода разрывается, освободившаяся единица сродства С насыщается метильною группою CH_3, а получившаяся свободная единица сродства О замѣщается оставшеюся отъ цинкъ метила группою и реакція изобразится такъ:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + Zn\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-O-Zn-CH_3$$

Реакція ведется въ сильно охлажденныхъ жидкостяхъ для устраненія вторичныхъ дѣйствій въ сторону образованія кетоновъ; отнятыя жидкости оставляютъ стоять и реакція идетъ очень медленно по сему по вышеописанному. Оба вещества получаются твердыя: взятыя жидкости застываютъ въ бѣлую кристаллическую массу. Массу обрабатываютъ водой, причемъ вода реагируетъ двояко

$$Zn\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix} + H_2O = Zn\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + CH_4$$

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-O-Zn-CH_3 + H_2O = ZnO + CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-OH + CH_4$$

При обработкѣ водою кристаллическія массы образуется не безводная окись Zn, а гидратъ, для чего ихъ дѣйствуемъ избыткомъ воды $ZnO + H_2O = Zn(OH)_2$. Этимъ путемъ получаются самые разнообразные спирты. Если возьмемъ хлорангидридъ другой кислоты, напр. валеріановой $= C_4H_9 - COCl$ и подѣйствуемъ цинкъ-метиломъ, то получимъ третичный спиртъ такого состава: $C_4H_9 - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}OH$. Вмѣсто цинкъ метила можно брать какіе угодно радикалы, что также относится и къ хлорангидридамъ и такимъ образомъ, получать всевозможные третичные спирты.

Частное разсмотрѣніе предѣльныхъ одноатомныхъ спиртовъ.

Общая формула этихъ спиртовъ $C_nH_{2n+2}O$. Эту формулу можно вывести, исходя изъ общей формулы парафиновъ и зная механизмъ образованія спиртовъ. Общая формула предѣльныхъ углеводородовъ C_nH_{2n+2}. При образованіи спирта изъ соотвѣтствующаго углеводорода происходитъ замѣщеніе водорода водянымъ остаткомъ, въ полученномъ спиртѣ

отношеніе водорода къ углероду остается такое же, какъ было и ранѣе; общее число водородовъ не измѣняется, только прибавляется кислородъ, почему общая формула спиртовъ изобразится такъ $C_nH_{2n+2}O$.

Спирты эти составляютъ очень длинный рядъ. Назовемъ нѣкоторые изъ нихъ

CH_4O - метиловый или древесный спиртъ

C_2H_6O - Этиловый, винный спиртъ или просто спиртъ.

C_3H_8O - пропиловый

$C_4H_{10}O$ - бутиловый

$C_5H_{12}O$ - амиловый

$C_6H_{14}O$ - капрониловый или гексиловый

$C_7H_{16}O$ - энантиловый или гептиловый

$C_8H_{18}O$ - каприловый или октиловый и т.д.

Названія первыхъ спиртовъ остались старинныя, а начиная съ 6го, номенклатура является иная болѣе раціональная. Названіе спирта составляется изъ греческаго слова, обозначающаго число атомовъ углерода, съ прибавленіемъ окончанія „иловый"

Укажемъ на нѣкоторые высшіе спирты.

$C_{12}H_{26}O$ - лауриновый

$C_{16}H_{34}O$ - цетиловый или оталь

$C_{27}H_{56}O$ - цериловый или церотинъ.

$C_{30}H_{62}O$ - мелиссиловый или спирицуловый.

Метиловый спиртъ получается изъ продуктовъ сухой перегонки дерева. Этиловый, пропиловый, бутиловый и т. д до C_{10} образуются при брожении сахаристыхъ веществъ. Въ спермацетѣ (получаемомъ изъ головныхъ полостей китовъ) находится смѣсь эфировъ, этиля или цетилового спирта и миристиновой кислоты, преимущественно пальметиновой. При обработкѣ алкогольными щелочами, осажденіе кислотъ известью или баритомъ, перегрѣй до суха и извлеченій остатка спиртомъ, получается эталь. Китайскій воскъ представляетъ эфиръ церотиновой кислоты и церилового спирта. Въ пчелиномъ воскѣ имѣется пальметиновый эфиръ мелиссилового спирта. Приготовляютъ эти 2 послѣдніе спирта также, какъ и эталь. Дѣля спиртовъ замѣчается правильность повышенія точекъ кипѣнія, разница колеблется отъ 18° до 20°

Такъ метиловый спиртъ кипитъ при 60°

этиловый	78,5°
пропиловый	97,5°
бутиловый	116,8°
амиловый	136,5°
гексиловый	157°

гептиловый 175°
октиловый 195° и т.д.

Такая правильность повышения точекъ кипѣнія относится только лишь къ нормальнымъ первичнымъ спиртамъ. Изо спирты кипятъ ниже нормальныхъ, напримѣръ:

изобутиловый спиртъ при 108,°4, а
изоамиловый ..... 129,°4

Точно также вторичные и третичные спирты отличаются отъ первичныхъ низкой температурой кипѣнія. Многіе изъ этихъ спиртовъ находятся готовыми въ природѣ въ видѣ сложныхъ эфировъ органическихъ кислотъ, напр. въ маслѣ растенія Gaultheria procumens имѣется эфиръ метиловаго спирта и салициловой кислоты, метиловый эфиръ находится также въ чаѣ. Пахучія начала многихъ растеній состоятъ изъ сложныхъ эфировъ. Такъ изобутиловый, изоамиловый эфиры уксусной кислоты, суть вещества, придающія аромать земляникѣ, ананасу.

Перейдемъ теперь къ частному описанію членовъ предѣльныхъ, одноатомныхъ спиртовъ.

Метиловый спиртъ $CH_3(OH)$

Метиловый или древесный спиртъ имѣетъ

составъ CH_4O – онъ представляетъ соединеніе метильной группы CH_3 съ водянымъ остаткомъ (ОН): $CH_3(OH)$. Получается онъ въ практикѣ изъ продуктовъ сухой перегонки дерева. Дерево гонится главнымъ образомъ для полученія уксусной кислоты $C_2H_4O_2$, а метиловый спиртъ получается при этомъ, какъ побочный продуктъ. Дерево нагрѣваютъ до краснаго каленія въ ретортѣ изъ котельнаго желѣза. При сухой перегонкѣ дерева получается частью газообразные продукты, частью жидкіе; въ ретортѣ остается уголь. Газообразные продукты проводятъ въ топки, гдѣ они, сгорая, даютъ тепло, потребное для перегонки. Жидкіе углеводороды скапливаются въ холодильникахъ. Въ перегонъ заключаются дегтярныя части, нерастворимыя въ водѣ, и водная часть перегона. Эта водная часть утилизируется. Она содержитъ, какъ главную составную часть, уксусную кислоту - цѣнный продуктъ, потомъ ацетонъ C_3H_6O, метиловый спиртъ CH_4O, воду, какъ побочные продукты, кромѣ того имѣются плохо изслѣдованныя пригорѣлыя вещества. Чтобы раздѣлить эти продукты, поступаютъ такъ: водную часть перегона насыщаютъ мѣломъ ($CaCO_3$), образуется нелетучая уксусно-кальціевая соль, затѣмъ жид-

кость перегоняют и тѣмъ самымъ отдѣляютъ уксусную кислоту. Отъ воды смѣсь спирта и ацетона освобождаютъ пѣжкой известью (CaO) и снова перегоняютъ. Отдѣленіе ацетона отъ древеснаго спирта очень трудно почему въ продажѣ спиртъ получается нечистый, при томъ имѣетъ невыносимый запахъ, что зависитъ отъ примѣсей преимущественно пригорѣлыхъ частей. Ректификировка смѣси весьма затруднительна, вслѣдствіе близости точекъ кипѣнія, температура кипѣнія ацетона 56°, а метиловаго спирта 60°. Но имъ можно отдѣлить, основываясь на способности метиловаго спирта, какъ и другихъ спиртовъ, образовывать соединенія, въ которыя спирты входятъ на подобіе кристаллизаціонной воды. Напр., подобное молекулярное строеніе образуетъ метиловый спиртъ съ хлористымъ кальціемъ ($CaCl_2$), кристаллизуясь въ блестящихъ шестисторонихъ таблицахъ. На смѣсь ацетона и спирта дѣйствуютъ хлористымъ кальціемъ совершенно обезвоженнымъ; метиловый спиртъ соединяется съ нимъ, затѣмъ отгоняютъ ацетонъ, а также часть другихъ примѣсей при температурѣ около 100°. Когда иставшаяся масса выйдетъ и хлористымъ кальціемъ не поглотитъ, ее обра-

бетывают водой, при этом $CaCl_2 + 4CH_3(OH)$ разрушается и метиловый спирт отгоняют. Въ перегонъ получается водный метиловый спиртъ, поэтому его еще разъ перегоняютъ и обрабатываютъ негашеною известью (CaO). Полученный такимъ образомъ спиртъ не бываетъ однакочистъ, такъ какъ содержитъ въ себѣ много пригорѣлыхъ веществъ.

Спиртъ трудно отдѣляется отъ пригорѣлаго вещества перегонкой далее при высокой температурѣ, потому что въ этихъ условіяхъ начинается разложеніе самого спирта. Чистый метиловый спиртъ получается изъ продажнаго, приготовляя хорошо кристаллизующійся щавелево-метиловый эѳиръ: $C_2(CH_3)_2O_4$, который получается перегонкой метиловаго спирта съ щавелевой кислотой, или съ одной частью сѣрной кислоты и двумя частицами кислой щавелево-каліевой соли.

Щавелево метиловый эѳиръ перегоняютъ съ водой и гашеною известью $(Ca(OH)_2)$, получается метиловый спиртъ и воздѣ. Чистый метиловый спиртъ есть безцвѣтная, прозрачная жидкость съ особымъ запахомъ нѣсколько отличнымъ отъ спиртоваго. со жгучимъ вкусомъ. Удѣльный вѣсъ его при 0° 0,8142.

Точка кипѣнія измѣняется сообразно съ условіями, при которыхъ ведется нагрѣваніе. Кипѣніе происходитъ неровно, точками, что зависитъ отъ перегрѣванія жидкости. Вслѣдствіе этого же обстоятельства и точка кипѣнія жидкости повышается. Въ стеклянныхъ сосудахъ точка кипѣнія измѣняется отъ 64° до 66°. Если эту точку кипѣнія принять за дѣйствительную, то метиловый спиртъ значительно отступитъ отъ правильности измѣненія точекъ кипѣнія, свойственной гомологическому ряду спиртовъ. Точка кипѣнія, по выраженію профес. Столѣтова, есть „счастливая случайность"; она зависитъ отъ сцѣпленія внутри жидкости. Когда давленіе паровъ равно атмосферическому давленію, то жидкость кипитъ на поверхности.

Когда же давленіе паровъ настолько увеличится, что побѣдитъ давленіе атмосферное и сцѣпленіе жидкости, кипѣніе будетъ происходить по всей массѣ жидкости. При этомъ упругость паровъ увеличивается, они поднимаются наверхъ, вслѣдствіе чего сцѣпленіе жидкости измѣняется и точка кипѣнія колеблется. Въ метиловомъ спиртѣ сцѣпленіе жидкости очень велико, почему и наблюдается такое замѣтное

колебаніе точки кипѣнія. Подобное явленіе кипѣнія представляютъ многія другія жидкости, напр. растворъ сѣрной кислоты. Если производить кипяченіе жидкости въ металлическихъ сосудахъ, то кипѣніе идетъ равномѣрнѣе и точка кипѣнія получается нормальная въ 60°. Существуютъ различныя приспособленія для облегченія выдѣленія паровъ воды, для избѣжанія кипѣнія жидкости толчками. Эти способы сводятся къ тому, чтобы на днѣ сосуда, въ которомъ находится жидкость, происходило выдѣленіе какого-либо газа. Когда газа мало растворено въ жидкости, стараются искусственно восполнить этотъ недостатокъ. Напр., кладутъ кусочки угля, если жидкость не дѣйствуетъ на него, но такъ какъ онъ плаваетъ на поверхности, вслѣдствіе своей пористости, то его обматываютъ проволокой и уголь падаетъ на дно. Освобождающійся изъ угля воздухъ и способствуетъ выдѣленію пузырьковъ пара. Или кладутъ кусочки капиллярныя трубки; находящійся въ нихъ воздухъ легковѣсенъ выходитъ маленькими пузырьками и помогаетъ кипѣнію. Правильности кипѣнія можно достигнуть и въ стеклянныхъ сосудахъ, наливая на дно сосуда тонкій слой ртути или кладя куски платины. Ме-

метиловый спиртъ смѣшивается съ водой во всѣхъ пропорціяхъ. Совершенно обезвоженный спиртъ застываетъ при низкихъ температурахъ. Онъ горитъ несвѣтящимся пламенемъ. Въ практикѣ метиловый спиртъ примѣняется, какъ растворитель. Онъ прекрасно растворяетъ эфиры, масла, смолы; идетъ для приготовленія политуръ, лаковъ. При окисленіи онъ даетъ угольную кислоту, переходя черезъ альдегидъ и муравьиную кислоту (CH_2O_2). При нагрѣваніи съ тяжелыми кали, метиловый спиртъ превращается въ щавелевую кислоту ($C_2H_2O_4$), которая есть уже дальнѣйшій продуктъ превращенія муравьиной кислоты. Металлическій калій и натрій растворяются въ немъ съ выдѣленіемъ водорода и съ образованіемъ алкоголятовъ калія и натрія: CH_3OK и CH_3ONa, способныхъ кристаллизоваться.

Этиловый спиртъ $C_2H_5(OH)$

Этиловый или винный спиртъ образуется, главнымъ образомъ, при спиртовомъ броженіи сахаристыхъ веществъ. Броженіе совершается такимъ образомъ. Если взять сахаристый растительный сокъ, оставить его на воздухѣ, то онъ приходитъ

въ брожение уже подъ вліяніемъ воздуха. Если же взять химическіе сахаристые продукты, то они не могутъ бродить и для брожения должно привавить дрожжей. Напр. свекловичный сахаръ прямо не бродитъ; чтобы перебродить ься, онъ должен превратиться въ глюкозу, присоединяя къ себѣ воду.

Составъ свекловичнаго сахара: $C_{12}H_{22}O_{11}$

" " глюкозы: $C_6H_{12}O_6$

При нѣкоторыхъ благопріятныхъ условіяхъ свекловичный сахаръ легко образуетъ глюкозу, напр. при нагрѣваніи срединаточно нѣсколько капель кислоты, чтобы превратить сахаръ въ глюкозу: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$. Процессъ брожения заключается въ томъ, что глюкоза распадается на спиртъ и углекислоту. Самое распаденіе можно выразить отдѣльно, написавъ реакцію: $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$. Отдѣльно изображаемъ потому, что до 90% сахаристыхъ веществъ распадается именно согласно написанной реакціи. Но, рядомъ съ этимъ, идутъ и другіе процессы - образуются спирты того же ряда до члена C_{10}; кислоты, напр. янтарная, уксусная, глицеринъ. Дѣятелемъ или ферментомъ, вызывающимъ брожение, является микроскопическій грибокъ, именно бродильный грибокъ -

Saccharomyces cerevisiae, который и составляет главную массу дрожжей. Дрожжи образуются въ большемъ количествѣ при приготовленіи пива, при брожении солода. Ихъ и приготовляютъ этимъ путемъ. При брожении дрожжи увеличиваются въ количествѣ. Самое брожение есть прямой результатъ жизнедѣятельности этого грибка. Въ отсутствіи бродильнаго грибка брожение не происходитъ, какъ показали опыты. Если заставить бродить жидкость при возвышенной температурѣ до 250° или въ присутствіи ядовитыхъ веществъ, убивающихъ грибокъ, брожение прекращается, такъ что распаденіе сахаристыхъ веществъ на спиртъ и угольную кислоту есть слѣдствіе жизненныхъ функцій фермента. Бродильный грибокъ есть одноклѣточный организмъ, не очень мелкій сравнительно съ бактеріями, покрытый оболочкой. Во время брожения, когда грибокъ размножается, то у каждой клѣточки появляется отросточекъ, который растетъ, достигаетъ величины материнской клѣточки, потомъ отпадаетъ, начиная вести самостоятельную жизнь или остается у производящей его клѣтки, образуя разрастанія. Такой способъ размноженія называется почкованіемъ. Но есть и другой способъ развитія-

спорами. При почковании содержимое клеточки истекает наружу; иногда, правда, появляются ядрышки, но при быстром развитии, они исчезают. При спировом же размножении, стенки клеточек утолщаются, появляется несколько концентрических слоев, содержимое дает начало зернистым, образуется много ядрышек. Клетки являются способными сопротивляться посторонним, вредным вліяніям. Они более стойко выдерживают высокую температуру, действіе кислот, солей. Эти два способа размноженія являются обычными способами развитія для большинства микроскопических организмов. Размноженіе почкованіем идет, когда условія более благопріятны для развитія, напр. подобным образом развиваются дрожжи въ сахарном растворъ, не слишком крѣпком, средней концентраціи, заключающем элементы, необходимые для питанія грибка; органическую кислоту, соли калія, магнія, серу. Когда сахаръ уменьшается въ количествъ питательных веществъ не хватает, начинается образованіе спор; когда сахаръ исчезает, то еще более увеличивается образованіе спор.

Как только кончилось брожение, грибки падают на дно, при чем замѣчается значительное увели-

чение грибковъ. При процессѣ брожения, выдѣляющіеся пузырьки CO_2, которые и поднимаютъ грибки, когда же окончилось распаденіе, прекратилось выдѣленіе CO_2, осадокъ падаетъ на дно, что внѣшнимъ образомъ и указываетъ на окончаніе процесса. Если въ жидкость ввести дрожжи прямо продажныя, то не надо, для питанія ихъ, прибавлять минеральныхъ солей. Поставивъ жидкость въ благопріятныя условія, имѣя температуру около 30°, то черезъ часъ или два начинается движеніе; дрожжи поднимаются пузырьками углекислаго газа, движеніе усиливается, показывается пѣна, состоящая изъ пузырьковъ CO_2 и дрожжей. Это движеніе достигаетъ тахітита, когда весь сахаръ исчезаетъ, потомъ процессъ уменьшается и совсѣмъ стихаетъ, когда произойдетъ распаденіе на спиртъ и углекислоту. Дрожжи дышатъ на счетъ кислорода сахара и заставляютъ его распадаться. Для доказательства этого явленія произведемъ опыты. Если заставимъ бродить сахаръ въ плоскихъ открытыхъ сосудахъ, чтобы былъ свободный доступъ воздуха, то дрожжи развиваются хорошо, но брожения не происходитъ. Слѣдовательно чѣмъ больше доступъ кислорода, тѣмъ слабѣе разлагается сахаръ, а дрожжи размножаются хорошо. Наоборотъ,

если вести броженіе въ высокихъ и узкихъ, чтобы устранить присутствіе O, то повидимому, только для начала броженія необходимъ воздухъ, а разъ броженіе началось, то идетъ безъ доступа O. Чѣмъ меньше доступъ воздуха, тѣмъ бо́льшее количество распавшагося сахара. Бродильный грибокъ и другіе ферменты очень неприхотливы въ питаніи имъ необходимы: N, O, P. Азотъ они могутъ извлекать изъ амміачныхъ солей, фосфоръ изъ фосфорнокислыхъ, а кислородъ, если онъ есть свободный, то усваиваютъ его, а въ противномъ случаѣ, отнимаютъ отъ веществъ, въ которыхъ онъ находится, такъ что дѣйствуя водородомъ въ моментъ выдѣленія кислорода изъ какого либо вещества, можно умертвить ферментъ.

Опишемъ еще опытъ съ погруженіемъ древеснаго листа. Растеніе, какъ и всякій организмъ, имѣетъ процессъ дыханія - при свѣтѣ поглощается CO_2 и выдѣляется O, а въ темнотѣ наоборотъ. Сорвемъ листъ съ дерева и погрузимъ его въ растворъ сахара въ H_2O. Въ листѣ еще сохраняется жизнедѣятельность клѣточекъ и происходитъ процессъ-дыханія. Если листъ положить на поверхность раствора, то ничего особеннаго не произойдетъ, если же его погрузить внутрь, то часть сахара превратится

въ спиртъ. Опять имѣемъ аналогичныя условія и аналогичные результаты. Путемъ брожѣнія и готовится въ спиртъ; только для брожѣнія берется не сахаръ (который употребляется при винодѣліи), а хлѣбныя зерна, картофель, вообще вещества, содержащія крахмалъ. Крахмалъ прямо не бродитъ, его надо превратить въ глюкозу. Формула крахмала въ эмпирической видѣ (на самомъ дѣлѣ она гораздо сложнѣе) такова: $C_6H_{10}O_5$. При извѣстныхъ условіяхъ крахмалъ присоединяетъ воду: $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$, обращается въ глюкозу, дѣлаясь способнымъ бродить. Существуетъ масса условій для подобнаго превращенія крахмала въ глюкозу. Этого можно достигнуть, нагрѣвая крахмалъ съ кислотами; такъ и готовится паточный сахаръ. Но при приготовленіи спирта поступаютъ иначе. Если заставить хлѣбное зерно прорастать, обливая его водой, помѣщая въ теплое мѣсто, то это зерно пуститъ ростокъ, - въ это время зерно содержитъ особое азотистое вещество - діастазъ. Въ непроросшихъ хлѣбныхъ зернахъ діастаза не содержится, онъ образуется только въ періодъ прорастанія. Не одинъ діастазъ появляется въ растеніяхъ въ извѣстный періодъ роста. Такъ, въ то время, когда въ растеніи нѣтъ еще хлорофилла, въ немъ имѣется особое азотистое вещество - аспарагинъ, которое

съ появленіемъ хлорофилла, перерабатывается въ другія вещества. Діастазъ - очень изслѣдованное вещество, растворимое въ водѣ, нерастворимое въ спиртѣ. Онъ обладаетъ способностью переводить крахмалъ въ глюкозу. Тутъ опять наблюдается явленіе брожения, ибо очень малымъ количествомъ діастаза переводится громадное количество крахмала въ глюкозу. Одной части этого діастаза, растворенной въ водѣ, достаточно, чтобы превратить въ глюкозу тысячу и болѣе частей крахмала. При брожении и наблюдается общее явленіе, что ферментъ, взятый обыкновенно въ очень малой видѣ, въ состояніи вызвать химическое превращеніе другихъ веществъ въ громадномъ количествѣ. Діастазъ развивается въ солодѣ, т.е. въ проросшемъ хлѣбномъ зернѣ. Солодъ и употребляется для полученія діастаза. Хлѣбныя зерна измельчаютъ, разбавляютъ водой, прибавляютъ солоду, измельченнаго въ кашу, или по крайней мѣрѣ, раздробленнаго, чтобы способствовать диффузіи газовъ въ окружающей жидкости. Когда масса постоитъ, прибавляютъ дрожжей и брожение начинается. Процессъ брожения видѣть по выдѣленію CO_2 и отдѣленію тепла: масса разогрѣвается. Это еще болѣе способствуетъ распаденію, т.к. чѣмъ теплѣе жидкость, тѣмъ скорѣе идетъ превращеніе крахмала въ глюкозу и распаденіе послѣдней

на спиртъ и CO_2.

Сильнѣе всего діастазъ дѣйствуетъ при температурѣ 60°-75°С. Когда броженіе кончилось, массу подвергаютъ перегонкѣ, и если хотятъ заполучить прямо спиртъ, то перегонку производятъ въ особыхъ приборахъ-дефлегматорахъ. Названіе это производится отъ французскаго слова Déflegmation - развлаживаніе, отдѣленіе влаги. Эти аппараты столь разнообразны въ своемъ устройствѣ, что общаго между ними только то, что смѣшанные спиртовые водные пара, на своемъ пути отъ куба до холодильника, должны безпрерывно дѣлаться богаче спиртомъ до тѣхъ поръ, пока они примутъ крѣпость желаемаго спирта и пойдутъ въ холодильникъ для сгущенія. Обогащеніе это можно произвести тѣмъ, что пары отъ дѣйствія охлажденныхъ стѣнокъ и металлической верхней части аппарата, снова осаждаются. Производя такимъ образомъ охлажденія, мы въ состояніи разложить смѣсь паровъ, такъ что части, богатыя спиртомъ останутся парообразными, между тѣмъ, какъ водяные пары съ малой подмѣсью спирта сгустятся. Путемъ перегонки получается спиртъ довольно крѣпкій до 95 и выше объемныхъ %. Для очистки спирта отъ сивушнаго масла обрабатываютъ костянымъ углемъ. Однако въ спиртѣ остается еще

вода. Для окончательного удаления воды и получения абсолютного спирта, употребляютъ негашеную известь CaO, которая и гасится на счетъ воды, остающейся въ спиртѣ. Такъ какъ известь не сразу гасится водою, а при взбалтываніи его спиртомъ, гашеніе идетъ еще медленнѣе, поступаютъ такъ: берутъ колбу, въ которой и будутъ производить отгонку, наполняютъ ее большими кусками негашеной извести, но отнюдь не до горлышка, ибо известь, послѣ гашенія, увеличивается въ объемѣ, разбухаетъ. Наливаютъ спирту столько, чтобы онъ не стоялъ выше уровня негашеной извести, въ противномъ случаѣ верхній слой спирта не соприкасался бы съ известью и не обезвоживался бы. Затѣмъ оставляютъ стоять колбу въ теченіи сутокъ. Этого времени достаточно, чтобы известь погасилась на счетъ воды спирта. Для окончательнаго обезвоживанія, надо брать спиртъ крѣпкій въ 90 и болѣе процентовъ. Если же взять, напр. въ 70° то известь можетъ вся погаситься, а все таки спиртъ не обезводится. На другой день спиртъ отгоняютъ, и онъ получается совершенно безводный.

Абсолютный спиртъ замѣчателенъ тѣмъ, что едва замерзаетъ. Удѣльный вѣсъ его при 0° равенъ 0,793, а при 15°= 0,806. Спиртъ чрезвычайно жгучій

поглащаетъ влагу, почему абсолютный спиртъ надо предохранять отъ доступа воздуха. Когда требуется приготовить чистый спиртъ въ большомъ количествѣ, то для обезвоживанія и употребляютъ негашенную известь. Для приготовленія малаго количества абсолютнаго спирта пользуются другими обезвоживающими средствами. Напр. въ лабораторіяхъ, для обезвоживанія виннаго и др. спиртовъ, пользуются K_2CO_3, взятымъ въ сухомъ видѣ. Поташъ въ спиртѣ нерастворимъ, обезвоживаніе онъ производитъ легко, сразу отнимая воду отъ спирта.

Произведемъ опытъ обезвоживанія спирта. Возьмемъ въ пробирку обыкновенный продажный спиртъ и будемъ сыпать туда кусочки совершенно сухаго K_2CO_3; первыя порціи его расплываются, мы побалтываемъ смѣсь, поташъ растворяется, жидкость дѣлается мутнаго, ибо образуется водный растворъ K_2CO_3, нерастворимый въ спиртѣ. Обѣ жидкости не смѣшиваются; но если дать постоять смѣси, то водный растворъ K_2CO_3 опускается на дно, а спиртъ всплываетъ наверхъ. Подсыпаніе K_2CO_3 производятъ до тѣхъ поръ, пока онъ перестанетъ растворяться, взмокать, осаживаясь неизмѣненнымъ на дно сосуда. Жидкость нѣсколько разъ сливаютъ, подсыпая вновь K_2CO_3. Этимъ путемъ спиртъ совсѣмъ обезвоживается. Существуетъ еще

способъ обезвоженія спирта, предпочтительно употребляемый почему-то анатомами - это при помощи безводнаго $CuSO_4$. Мѣдный купоросъ ($CuSO_4$) представляетъ соединеніе, кристаллизующееся съ 5 част. воды. Если его нагрѣть нѣсколько выше 100°, то онъ теряетъ воду и образуетъ безцвѣтный, безводный порошокъ - $CuSO_4$ его и употребляютъ для обезвоженія. Способъ очень удобный, потому что $CuSO_4$ нерастворимъ въ спиртѣ, а присоединяя воду спирта, даетъ голубое соединеніе, представляющее внѣшній признакъ обезвоженія. Въ послѣднее время стали употреблять для обезвоженія хлористый кальцій, но спиртъ благодаря тому что ацетонъ растворяется въ немъ пріобрѣтаетъ скверный запахъ. Съ водою спиртъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ, причемъ замѣчается развитіе тепла и сжатіе объема. Если возьмемъ одинъ объемъ спирта и смѣшаемъ съ однимъ объемомъ воды, то въ смѣси будетъ заключаться нѣсколько менѣе двухъ объемовъ. Наибольшее сжатіе жидкости происходитъ, когда 52,3 объемнаго процента спирта приходится на 47,7 объемнаго % воды, тогда получается не 100 куб. смѣси, а только 96,4 куб. Въ виду сжатія удѣльный вѣсъ спирта при смѣшеніи съ водою, сжатія и повышается, но не пропорціонально Количеству воды. Смѣшивая спиртъ не съ водою, а со смѣсью или

со водою, замѣчаемъ понижение тепла, понижение температуры. Это понижение температуры происходитъ вслѣдствіе перехода спирта изъ жидкаго состоянія. Органическія вещества, пропитанныя водою, отдаютъ ее спирту, но не всасываютъ его сами, на чемъ основано сохраненіе препаратовъ. Въ практикѣ есть задача, заключающаяся въ опредѣленіи количества чистаго спирта въ его водномъ растворѣ. Для опредѣленія уд. вѣса жидкостей, кислотъ, употребляются ареометры; для спиртовъ также пользуются ареометрами, но въ виду ихъ иной градуаціи. Градуированіе ареометровъ производится черезъ послѣдовательное опусканіе ихъ въ различныя по составу смѣси спирта и воды. Берутъ безводный спиртъ, отмѣриваютъ его въ количествѣ 99 объемовъ (куб. сант. или децим.) и доливаютъ до 100 объем. водою. Въ смѣсь опускаютъ ареометръ и на шейкѣ, въ мѣстѣ соприкосновенія ея съ уровнемъ жидкости, ставятъ отмѣтку 99. Потомъ берутъ 98 об. безводнаго спирта, доливаютъ до 100 об. водою и вновь опускаютъ на шейкѣ поставятъ 98 и т.д., такимъ образомъ градуируютъ весь ареометръ. Когда въ подобную смѣсь опустятъ ареометръ и прочтутъ число, до котораго доходитъ уровень жидкости, то это число покажетъ точно количество,

заключающегося въ смѣси спирта. На этомъ способѣ и основанъ ареометръ Траллеса. Съ измѣненіемъ температуры измѣняется плотность, съ увеличеніемъ температуры плотность уменьшается, поэтому градуированіе надо производить при опредѣленной температурѣ; обыкновенно градуируютъ при $t° = 14° R$ (17,5 С); на нашемъ ареометрѣ дѣленія нанесены при $t = 12°,5 R$ (15° С) – вообще все равно, при какой бы температурѣ не были нанесены дѣленія. Теперь ареометры устраиваются такъ, что при нихъ находятся термометры. Для погруженія ареометровъ, внизу имѣется тяжелый ртутный шарикъ, который служитъ для термометра вверхъ отъ него идутъ дѣленія термометра, а выше ихъ дѣленія ареометра. Измѣреніе количество спирта по ареометру приходится дѣлать или при той температурѣ, при которой производилось градуированіе ареометра, или сложно дѣлать эмпирическую поправку. Практически найдено, что для полученія истиннаго содержанія спирта, необходимо число градусовъ тепла или холода, на которое измѣняется температура противъ нормальной, умножить на 0,4 и прибавить или вычесть число градусовъ, указываемыхъ ареометромъ. Этотъ пріемъ достаточно точенъ. Разсмотримъ

его например. Въ цилиндръ наливаютъ спирта и опускаютъ ареометръ. Спиртъ имѣетъ при бо́льшей температурѣ, чѣмъ нормальная темп. градуиров. Термометръ показываетъ 15°, а градуирование произведено при 12°,5, слѣд. разница = 15 - 12,5 = 2°,5. Эту разность умножаютъ на 0,4, получаютъ: 2,5. 0,4 = 1. Такъ какъ жидкость теперь нормальной, то плотность ея уменьшается, ареометръ погружается глубже и показываетъ бо́льшее число градусовъ, слѣд. изъ показанія ареометра, равнаго 88, надо вычесть разность въ 1°, получимъ число 87, которое и покажетъ объемный % содержанія спирта. Пріемъ подобнаго вычисленія можно повѣрить, охладивъ смѣсь до нормальной температуры въ 12,°5 и погрузивъ ареометръ, получимъ дѣйствительно показаніе 87. Этимъ путемъ можно опредѣлить количество спирта только въ смѣси спирта съ водою. Если же имѣются другія примѣси, то показаніе ареометра невѣрны. Въ этомъ случаѣ берутъ нѣкоторый опредѣленный объемъ испытуемой жидкости, напр. спиръ и подвергаютъ жидкость перегонкѣ, отгоняя отъ нея приблизительно половину объема, т.е. ½ спирта. Обыкновенно принимаютъ съ достаточной точностью, что въ первой половинѣ перегона содержится весь спиртъ въ соединеніи съ водою, такъ что вод-

можно определить крѣпость спирта, а зная ее получить крѣпость всей жидкости. Абсолютный спиртъ есть безцвѣтная жидкость, кипящая при 78°,3. Онъ легко воспламеняется, сгорая въ воздухѣ едва свѣтящимся пламенемъ, образуя H_2O и CO_2. При 90°-100° ниже 0°, спиртъ только нѣсколько густѣетъ и при температурѣ ниже -130° онъ затвердѣваетъ и кристаллизуется.

Въ практикѣ спиртъ употребляется, какъ хорошій растворитель. Онъ растворяетъ большую часть органическихъ веществъ, смолы, жиры, масла и ин. др. минеральныя вещества, соли, ѣдкія щелочи; служитъ для приготовленія лаковъ и т. п. Общихъ правилъ относительно растворимости солей въ спиртѣ нельзя установить, однако можно пользоваться нѣкоторыми практическими замѣчаніями. Такъ соли Na вообще растворимы въ спиртѣ. По кислотамъ, соли сѣрной кислоты нерастворимы, сильв. нерастворима и Na_2SO_4. Соли K трудно растворимы, а соль K_2SO_4 совсѣмъ нерастворима. Соли органическихъ кислотъ вообще растворимы въ спиртѣ. Нѣкоторыя соли, какъ соль Mg, довольно легко растворимы, точно также соли Mg съ органическими почти всѣ растворимы. Хлористые металлы вообще растворимы, хотя соль KCl нерастворима, а NaCl

мало растворима, соли $CaCl_2$, $SrCl_2$ - растворимы, далее $BaCl_2$ - сильно растворимы. Безводный спирт относительно влияния на человеческий организм является веществом ядовитым, действуя разрушительно.

Многие газы в спирте более растворимы, чем в воде: 100 объемов спирта растворяет 7 об. водорода, 25 об. кислорода, 13 об. азота.

Винный спирт образует с некоторыми солями, как напр. с $CaCl_2$ с азотно-магниевой солью $[Mg(NO_3)_2]$, кристаллические соединения, в которых он играет роль кристаллизационной воды. Калий и натрий замещают спиртовой водород, образуя кристаллические соединения - алкоголяты, напр. C_2H_5ONa, которые водою разлагаются на спирт и щелочи.

Пропиловый спирт $C_3H_7(OH)$

Для метилового и этилового спиртов возможно только по одному изомеру. Для пропилового уже существует явление изомерии. Именно для него известно два изомера. Существование двух только изомеров объясняется положением водного остатка, который может присоединиться или к средней

изъ метиловыхъ группъ (къ какой изъ нихъ – все равно, ибо онѣ симметричны) или же гидроксилъ можетъ стать къ срединной двухвалентной группѣ CH_2. Такимъ образомъ, получаются изомеры: первичный пропиловый спиртъ: $CH_3-CH_2-CH_2OH$ и вторичный, неправильно называемый изопропиловымъ: $CH_3-CH.OH-CH_3$, неправильно потому, что въ изоспиртахъ самый радикалъ долженъ предполагать изостроеніе, чего мы не видимъ въ пропиловомъ спиртѣ. Первичный спиртъ имѣется въ сивушномъ маслѣ, хотя и въ незначительномъ количествѣ. Онъ находится въ той порціи сивушнаго масла, которая кипитъ отъ 80° до 100°. Отсюда его можно получить ректификаціонировкой. Но ректификировка не такъ-то легка, потому что пропиловый спиртъ находится въ смѣси съ другими спиртами съ очень близкими точками кипѣнія.

Точки кипѣнія спиртовъ слѣдующія: этиловаго 78°,3, пропиловаго 96°, изобутиловаго 108°,4. Для полученія ректификировки поступаютъ такъ: всю смѣсь обрабатываютъ фосфоромъ и іодомъ, получаютъ іодюры, точки кипѣнія которыхъ находятся на большемъ разстояніи другъ отъ друга, чѣмъ точки кипѣнія спиртовъ. Точки кипѣнія іодюровъ слѣдующія: этиловаго 72°, пропиловаго 101°.

кипятильника 120°. Эти изомеры еще тем удобны получить, что их легко отделять перегонкой. Затем отгоняют пропиловый эфир от прочих ферментировкой и из эфира получают спирт обычным способом. Действуют или водной окисью серебра или переводят через уксусно-пропиловый эфир. Пропиловый спирт есть подвижная жидкость с приятным запахом этилового спирта. С водою он смешивается во всех пропорциях. Надо заметить, что повышение частичного веса вообще правильно понижает растворимость спиртов в H_2O, так что доля следующих спиртов наступает более слабая растворимость. При окислении спирт дает сначала пропионовый альдегид C_3H_6O, а потом пропионовую кислоту $C_3H_6O_2$. Подобное окисление указывает на то, что этот спирт есть первичный. Вторичный пропиловый спирт наз. изопропиловым, получается по общим реакциям из соответствующего кетона C_3H_6O, который носит название ацетона. Ацетон, как мы видели, получается в виде побочного продукта при сухой перегонке дерева. Изопропиловый спирт получается из ацетона действием амальгамы натрия. Водород, in Statu nascendi, присоединяется к

ацетону, образуя вторичный пропиловый спирт. Строение ацетона такое: $CH_3-CO-CH_3$, т.е. две метиловые группы, связанные карбонильной группой CO. Выделяющийся водород раскисляет кислород: двойное сродство кислорода и углерода разрывается и одно сродство кислорода занимается водородом, а свободное сродство углерода насыщается вторым водородом: $CH_3-CO-CH_3+H_2=CH_3-\overset{\text{HOH}}{C}-CH_3$. На практике получение изопропилового спирта ведется так: Берут ацетон, разведенный водою в значительном количестве от 4 до 5 объемов; в эту жидкость вносят амальгаму натрия, которая обезраживает ацетон; амальгаму натрия продолжают вносить до тех пор, пока на поверхности не появится маслянистый слой жидкости. Это показывает, что вся вода потреблена на образование крепкой щелочи NaOH, а спирт и ацетон всплывают на поверхность. После этого, вся жидкость подвергается перегонке до двадцатых градусов. Перегон, разбавив водою, снова обрабатывают амальгамою натрия до конца и т.д. до конца. Такое многократное обрабатывание амальгамою натрия ведется потому, что приведение водорода к ацетону совершается медленно, ибо амальгама натрия растворяется, взаимодействие происходит только

на поверхности; повышением ускоряют реакцию, увеличивая поверхность соприкосновения и давая возможность приходить во взаимодействие большему количеству жидкости. Въ концъ вновь отгоняютъ жидкость; послѣдній перегонъ, заключающій въ себѣ воду, спиртъ и непрореагировавшій ацетонъ обезвоживаютъ K_2CO_3 и фракціонировкою отдѣляютъ ацетонъ. Но по возможности, надо употребить весь ацетонъ, ибо перегонка ацетона и спирта трудна. (точка кипѣнія ацетона 58°, а пропиловаго спирта 82°,4). Изопропиловый спиртъ есть безцвѣтная жидкость, уд. в. при 15° = 0,791. Съ водою спиртъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ. Съ $CaCl_2$ даетъ кристаллическое соединеніе. При окисленіи пропиловый спиртъ не даетъ пропіоновой кислоты, а образуетъ ацетонъ; при дальнѣйшемъ окисленіи даетъ уксусную кислоту, CO_2 и H_2O. Для обезвоживанія можетъ служить также сухій баритъ.

Бутиловый спиртъ $C_4H_9(OH)$

Бутиловый спиртъ имѣетъ уже 4 изомера, соотвѣтствующихъ по два каждому изъ двухъ изомеровъ бутана. Строеніе нормальнаго бутана таково: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$, а изобутана такое: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_3$. Въ нормальномъ бутанѣ водяный остатокъ ло-

жетъ присоединяться или къ одной изъ метиловыхъ группъ (къ какой изъ нихъ все равно, ибо они подобно расположены) тогда получится первичный бутиловый спиртъ: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2.OH$. Или гидроксильная группа замѣститъ водородъ въ одной изъ одинаково-расположенныхъ группъ CH_2- образуется вторичный бутиловый спиртъ: $CH_3-CH_2-CH.OH-CH_3$. Сообразно съ положеніемъ водного остатка, и въ изоспиртъ получаются одинъ первичный и одинъ третичный изо-спирты. Именно, если гидроксилъ замѣститъ водородъ въ одной изъ метиловыхъ группъ, симметрично расположенныхъ, то получится первичный изо-спиртъ: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2OH$. Или гидроксилъ замѣститъ водородъ третичнаго углерода, тогда образуется третичный изо-спиртъ: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!COH-CH_3$. Названіе и формулированіе составляются очень легко. Ихъ разсматриваютъ, какъ производныя метиловаго спирта или Карбинола: $C\begin{matrix}H\\H\\OH\end{matrix}$. и сообразно съ названіемъ группы, замѣщающей водородъ въ карбинолѣ, составляется наименованіе спирта. Такъ нормальный первичный бутиловый спиртъ $C_3H_7-CH_2.OH$ имѣетъ названіе пропилъ-Карбинола, ибо его можемъ разсматривать, какъ карбинолъ, въ которомъ одинъ водородъ замѣщенъ пропиловою группою. Точно также,

вторичный бутиловый спиртъ: $C_2H_5-CH.OH-CH_3$ наз. Этилъ-метилъ-карбиноломъ. Первичный изобутиловый спиртъ $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2OH$ именуется изопропилъ-карбиноломъ. Третичный изобутиловый спиртъ $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>COH-CH_3$ извѣстенъ подъ именемъ триметилъ карбинола. Самый обыкновенный изъ этихъ спиртовъ $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2OH$ первичный изобутиловый, т. к. онъ находится въ сивушномъ маслѣ, хотя и не въ такомъ большемъ количествѣ, какъ этиловый спиртъ. Отсюда спиртъ легко м. б. полученъ фракціонировкою. Онъ обладаетъ запахомъ неочищеннаго спирта; кипитъ при 108°,6, уд. вѣсъ его при 16°,5 – 0,8005. Съ водою смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ. При окисленіи изобутиловый спиртъ образуетъ изо-масляную кислоту.

Нормальный первичный бутиловый спиртъ получается изъ соотвѣтствующаго альдегида C_4H_8O при дѣйствіи амальгамы натрія. Это есть жидкость, кипящая при 116°,8. Съ водою не смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ. При окисленіи даетъ нормальную масляную кислоту.

Вторичный бутиловый спиртъ получается изъ соотвѣтствующаго іодюра C_4H_9J дѣйствіемъ водной окиси серебра. Онъ представляетъ безцвѣтную жидкость, довольно легко растворимую въ водѣ;

кипитъ при 97°; уд. вѣсъ 0,85 при 0°. Изъ водного раствора снова выдѣляется K_2CO_3.

Третичный изобутиловый спиртъ получается по общей реакціи образованія третичныхъ спиртовъ. Именно, дѣйствіемъ цинкъ-метила на хлористый ацетилъ (хлорангидридъ уксусной кислоты):

$CH_3-COCl + 2Zn(CH_3)_2 = CH_3-C(CH_3)_2-O-Zn.CH_3 + Zn(Cl)CH_3$. Беретъ одинъ объемъ C_2H_3ClO и четыре объема $Zn(CH_3)_2$. Чтобы реакція не происходила бурно, обѣ жидкости охлаждаютъ до 0°, смѣшиваютъ ихъ и оставляютъ стоять при этой температурѣ на сутки. Потомъ жидкость начинаетъ понемногу густѣть, т. к. образуются твердые продукты. Послѣ этого массу обрабатываютъ водою, причемъ происходитъ слѣдующая реакція:

$$(CH_3)_2C(CH_3)-O-ZnCH_3 + 2H_2O = (CH_3)_2C(CH_3)-OH + Zn(OH)_2 + CH_4$$

Затѣмъ обезвоживаютъ поташемъ и полученный третичный спиртъ отгоняютъ. Бутлеровъ и получилъ этимъ путемъ третичный изобутиловый спиртъ; это былъ первый изъ третичныхъ спиртовъ, добытый по общему способу.

Третичный изобутиловый спиртъ при обыкновенной температурѣ представляетъ твердое кристаллическое тѣло, плавящееся при 25°, кипящее

при 82°. Съ водою смѣшивается не во всѣхъ пропорціяхъ, такъ что если взять смѣсь спирта съ избыткомъ воды, то въ началѣ, спиртъ растворяется въ водѣ, но потомъ получается раздѣленіе слоевъ жидкостей. При окисленіи третичный спиртъ распадается на CO_2, уксусную и пропіоновую кислоты.

Амиловый спиртъ $C_5H_{11}(OH)$.

Для амиловаго спирта возможны 8 изомеровъ, которые можно получить, исходя изъ соотвѣтствующаго амиловому спирту предѣльнаго углеводорода - пентана, имѣющаго 3 изомера. Нормальный пентанъ $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$. Изопентанъ: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH-CH_2-CH_3$. Тетраметилъ метанъ $CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3$ Соотвѣтственно этимъ изомерамъ пентана, образуются спирты, обусловливаемые положеніемъ воднаго остатка. Для нормальнаго пентана имѣются одинъ первичный спиртъ и два вторичныхъ. Первичный спиртъ - нормальный - образуется замѣщеніемъ группы OH водорода въ одной изъ метилловыхъ группъ, которыя расположены симметрично: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH$. Вторичные спирты образуются замѣной водорода гидроксиломъ, или въ одной изъ крайнихъ группъ CH_2, или въ срединной группѣ

CH_2, которая нѣсколько обособлена въ своемъ положеніи по сравненію съ крайними группами CH_2, такимъ образомъ получаются вторичные спирты: $CH_3-CH_2-CH_2-CHOH-CH_3$ и $CH_3-CH_2-CHOH-CH_2-CH_3$. Изопентану соотвѣтствуютъ два первичныхъ спирта, одинъ вторичный и одинъ третичный. Существованіе двухъ первичныхъ спиртовъ объясняется положеніемъ водянаго остатка или при одной изъ начальныхъ метиловыхъ группъ, которыя объ симметричны или нахожденіемъ гидроксила при конечной метиловой группѣ, которая иначе расположена, связана, чѣмъ двѣ первыя, такъ что будетъ имѣть: $\begin{matrix}CH_3\\CH_2OH\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH_3$ или $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH_2OH$. При образованіи вторичнаго спирта, водяной остатокъ замѣститъ водородъ въ группѣ CH_2 и получимъ: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CHOH-CH_3$ Точно также третичный спиртъ получается черезъ замѣщеніе группою OH водорода третичнаго углерода: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!COH-CH_2-CH_3$. Изъ тетраметилметана, очевидно образуется одинъ спиртъ, въ какой бы группѣ CH_3 ни не замѣщенъ водородъ гидроксилъ; потому что эти группы расположены совершенно подобно: $CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2OH$.

Чтобы разобраться въ изомерахъ амиловаго спирта, представимъ себѣ, что эти изомеры суть производныя метиловаго спирта или карбинола и

сообразно съ этимъ, составимъ соотвѣтствующія имъ названія.

Нормальный первичный амиловый спиртъ $C_4H_9-CH_2OH$ можно разсматривать, какъ производный изъ метиловаго спирта замѣной одного водорода бутиловой группой, почему и названіе его составляется такъ: бутилъ-карбинолъ. Одинъ изъ вторичныхъ нормальныхъ спиртовъ $C_3H_7-CHOH-CH_3$ носитъ названіе пропилъ-метилъ-карбинола симметричнаго, ибо группы CH_3 расположены въ спиртѣ одинаково по отношенію къ карбинолу. Другой вторичный спиртъ $C_2H_5-CHOH-C_2H_5$ именуется діэтилъ карбинолемъ. Одинъ изъ первичныхъ изоспиртовъ: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH_2OH$ наз. изобутилъ-карбинолъ. Другой первичный изоспиртъ $\begin{matrix}CH_3\\CH_2H\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH$ также именуется изобутилъ карбинолемъ. Вторичный изо-амиловый спиртъ $C_3H_7-CHOH-CH_3$ носитъ названіе пропилъ-метилъ-карбинола несимметричнаго, потому что группы CH_3 расположены несимметрично по отношенію къ карбинолу. Третичный изоамиловый спиртъ $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!COH-C_2H_5$ носитъ названіе диметилъ-этилъ-карбинола.

Наконецъ послѣдній изъ амиловыхъ спиртовъ $C_4H_9-CH_2OH$ носитъ названіе псевдо-бутилъ-карбинола. Составленные, такимъ образомъ, названія

облегчают запоминание строения спиртов. Если, напр. нам скажут название спирта: диметил этил карбинол, то мы представим себе карбинол $C(H)(H)(OH)$, в котором два водорода замещены метиловыми группами, а один водород этиловой группой, получим $(CH_3)_2CH(OH)-C_2H_5$ третичный изоамиловый спирт.

Следует заметить, что вообще чем больше изомеров соответствует данной формуле, тем больше они по свойствам друг к другу. Так в ароматический ряд можно найти до десяти изомеров и они довольно трудно отличимы между собою. Здесь наблюдается тоже самое, поэтому отметим только некоторых из изомеров.

Нормальный первичный амиловый спирт: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH$ есть бесцветная жидкость, острого запаха, кипит при 127°. В воде он мало растворяется; со спиртом же и с эфиром смешивается во всех пропорциях. Спирт этот отличается своеобразным запахом, заметно действующим на слизистую оболочку: пары его производят кашель.

Первичный изоамиловый спирт $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2OH$ находится в большом количестве в сивушном масле, откуда он легко добывается ректификацией.

Это есть жидкость съ резкимъ запахомъ, кипящая при 131-138°; впрочемъ, относительно точки кипѣнія, существуютъ различныя показанія: 127°, 129°, 131°, 138°. Это разногласіе происходитъ отъ того, что полученный изъ сивушнаго масла продуктъ представляетъ смѣсь нѣсколькихъ изомеровъ, на что указываетъ еще непостоянство угла вращенія плоскости поляризаціи. Изслѣдованія (Вышнеградскаго) продукта, добываемаго изъ сивушнаго масла, показали, что онъ состоитъ главнымъ образомъ изъ смѣси изобутиловаго спирта и другого $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2OH$, которые не могутъ быть раздѣлены перегонкою, но другими пріемами. Первый спиртъ наз. изобутиловымъ, а второй - оптически дѣйствующимъ или активнымъ амиловымъ спиртомъ. Онъ вращаетъ плоскость поляризаціи вѣво. Но свойство этого спирта непостоянно, вращеніе плоскости поляризаціи существенно измѣняется - уменьшается при различной обработкѣ съ KHO. Явленіе отклоненія плоскости поляризаціи указываетъ на то, что въ продуктѣ имѣется смѣсь по крайней мѣрѣ, двухъ спиртовъ, а уменьшеніе вращательной способности показываетъ, что спирты переходятъ одинъ въ другой, при различной группировкѣ

атомовъ въ ихъ частицѣ. Изоамиловый спиртъ кипитъ при 131-132°, а смѣсь кипитъ при 129°-130°-131°.

Вторичный изоамиловый спиртъ $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CHOH-CH_3$ полученъ Вюрцемъ. Онъ образуется по общему способу: изъ первичнаго изоспирта посредствомъ $ZnCl_2$ отнимаетъ воду, получается непредѣльное тѣло изо-амиленъ (C_5H_{10}). При дѣйствіи на послѣдній HJ образуется іодистый изоамиленъ: $C_5H_{11}J$; замѣщаютъ въ немъ іодъ воднымъ остаткомъ при помощи водной окиси серебра, тогда и образуется вторичный спиртъ. Это есть жидкость, кипящая при 105°-108°. При нагрѣваніи до 200°, вторичный спиртъ легко разлагается на воду и амиленъ, поэтому Вюрцъ и назвалъ этотъ спиртъ гидратомъ амилена. Въ сивушномъ маслѣ много амиловаго спирта.

Гексиловый или капрониловый спиртъ $C_6H_{13}(OH)$. Этотъ спиртъ имѣетъ много изомеровъ, изъ нихъ извѣстны два. Одинъ изъ нихъ нормальный первичный: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH$ находится въ видѣ эфира масляной кислоты въ эфирномъ маслѣ растенія Heracleum-Giganteum, откуда онъ и м. б. полученъ обмыливаніемъ ѣдкой щелочью. При окисленіи даетъ нормальную капроиловую кислоту $C_6H_{12}O_2$. Кипитъ онъ при 157°. Оба эти обстоятельства

и указываютъ на его нормальность. Другой гексиловый спиртъ находится въ сивушномъ маслѣ. Онъ также первичный, но не нормальный, потому что его точка кипѣнія ниже, чѣмъ у нормальнаго отъ 148°–152°.

Гептиловый или энантовый спиртъ $C_7H_{15}(OH)$

Изслѣдованныхъ изомеровъ этого спирта два: одинъ изъ нихъ находится въ сивушномъ маслѣ и извлекается оттуда фракціонировкой. Другой получается при перегонкѣ кастороваго (рицинового) масла съ КНО. Это повидимому первичный нормальный спиртъ.

Октиловый или каприловый спиртъ $C_8H_{17}(OH)$.

Онъ образуется вмѣстѣ съ гептиловымъ спиртомъ при перегонкѣ кастороваго масла съ КНО. Другой повидимому первично-нормальный находится въ видѣ уксусно-кислаго эфира въ томъ же растеніи, какъ и первичный нормальный гексиловый. Получается онъ окисленіемъ КНО, кипитъ при 190°.

Твердые спирты.

Цетиловый спиртъ или Эталь $C_{16}H_{33}(OH)$

Этотъ спиртъ находится въ спермацетѣ въ видѣ пальмитино-цетилового эфира: $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{31}O\\C_{16}H_{33}\end{matrix}\right\rangle O$.

Эталь образуется при разложеніи (омыленіи)

спиртовымъ растворомъ КНО этого эфира:
$\begin{matrix} C_{16}H_{31}O \\ C_{16}H_{33} \end{matrix} > O + KHO = C_{16}H_{33}OH + C_{16}H_{31}O_2K$. Калійную соль пальмитиновой кислоты растворяютъ въ водѣ; твердый остатокъ (спиртъ) промываютъ водой съ КНО, потомъ чистой водой отмываютъ его отъ пальмитиновой кислоты и перекристаллизовываютъ изъ спиртоваго раствора. Онъ получается въ видѣ бѣлой кристаллической массы. Эталь - твердое тѣло, плавящееся при 50°, перегоняющееся безъ разложенія.

Цериловый спиртъ или Церотинъ $C_{27}H_{55}(OH)$

Этотъ спиртъ находится въ китайскомъ воскѣ въ видѣ эфира цериловаго спирта съ церитиновой кислотой: $\begin{matrix} C_{27}H_{55} \\ C_{27}H_{53}O \end{matrix} > O$. Китайскій воскъ не надо смѣшивать съ японскимъ. Японскій воскъ получается изъ растенія Rhus succedanea изъ семейства терпентиновыхъ, тогда какъ для китайскаго неизвѣстно растенія изъ котораго онъ получается и составъ его опредѣленъ приблизительно. Церотинъ получается при сплавленіи китайскаго воска съ КНО:
$\begin{matrix} C_{27}H_{55} \\ C_{27}H_{53}O \end{matrix} > O + KHO = C_{27}H_{55}(OH) + C_{27}H_{53}KO_2$ (мыло). Мыло отмывается, а спиртъ перекристаллизовывается изъ виннаго спирта. Плавится церотинъ при 79°, безъ разложенія не перегоняется.

Мелиссиловый спиртъ $C_{30}H_{61}(OH)$

Мелиссиловый или мелиловый спиртъ имѣется въ пче-

чиномъ воскѣ въ видѣ пальметино-мелиссиловаго эфира: $\begin{matrix} C_{20}H_{41} \\ C_{16}H_{31}O \end{matrix} > O$, кромѣ того въ пчелиномъ воскѣ находится растворимая въ горячемъ спиртѣ-церотиновая кислота $C_{27}H_{54}O_2$. Для полученія мелиссиловаго спирта, пчелиный воскъ обрабатываютъ горячимъ виннымъ спиртомъ нѣсколько разъ, при этомъ старательно взбалтываютъ. Эфиръ получается въ видѣ твердаго остатка, такъ какъ онъ мало растворимъ въ спиртѣ. Затѣмъ эфиръ омыляютъ спиртовымъ растворомъ KOH или сплавляютъ съ твердымъ KHO, получаютъ мелиссиловый спиртъ, который еще перекристализовываютъ. Спиртъ этотъ плавится при 83°.

Обязат. непр. спирт.

Воски

Подъ этимъ именемъ въ химіи подразумѣваютъ цѣлую группу природныхъ веществъ, сходныхъ по внѣшнимъ физическимъ признакамъ, имѣющихъ значительную твердость, особый восковой блескъ, изломъ аморфный, но не раковистый, нѣсколько матовый. Характеристика восковыхъ веществъ, какъ внѣшняя, такъ и по составу, сближаетъ ихъ съ жирами. Но воски обладаютъ большею твердостью, полупрозрачностью, большею трудноплавкостью. При накаливаніи жиры

распространяют горкий, неприятный запах жженого сала, тогда как воски дают, при нагревании приятный, эфирный, ароматический запах. Разница эта происходит от сложн. причины. Обе группы соединений представляют собой эфиры - соединения органических кислот со спиртами. Жиры суть эфиры одноосновных кислот и трехатомного спирта глицерина; воски же содержат эфиры одноосновных кислот и одноатомных спиртов. Глицериновый эфир при нагревании, дает особое вещество альдегидного характера акролеин C_3H_4O, которое и дает запах жженого сала. Эфиры одноатомных спиртов, при нагревании, распадаются, выделяя воду, образуя свободные кислоты и углеводороды этиленового ряда C_nH_{2n}, обладающие слабо ароматическим запахом. Представителями воска могут служить следующия вещества.

Пчелиный воск. Пчелы собирают особыя вещества с растений, перерабатывая их в воск. По химическому составу, пчелиный воск представляет смесь свободной церотиновой кислоты $C_{27}H_{54}O_2$ и эфира пальмитиновой кислоты $C_{16}H_{32}O_2$ и мелиссилового спирта $C_{30}H_{62}O$.

Китайский воск. По химическому составу

воскъ этотъ представляетъ эфиръ церотиновой кислоты $C_{27}H_{54}O_2$ и цетилового спирта $C_{27}H_{58}O$.

Къ воскамъ же относится спермацетъ, состоящій изъ эфира пальметиновой кислоты $C_{16}H_{32}O_2$ и цетилового спирта $C_{16}H_{34}O$

Воскъ также образуется у многихъ растеній и обыкновенно онъ появляется на тѣхъ частяхъ растеній, которыя подвержены дѣйствію воздуха, свѣта: на внѣшней поверхности лепестковъ цвѣтка, листьевъ, а также на стебляхъ и стволахъ. Нѣкоторыя растенія, какъ напр. бразильская пальма, много образуетъ воска, который по смыкѣ накопленія и отдѣленія въ видѣ чешуекъ.

Составъ всѣхъ этихъ восковъ вообще неизвѣстенъ; анализъ опредѣлилъ лишь элементарный составъ.

Озокеритъ или земляной воскъ относится къ воскамъ лишь по названію. По составу онъ рѣзко отличается отъ прочихъ восковъ, представляя собою смѣсь преимущественно непредѣльныхъ углеводородовъ этиленоваго ряда C_nH_{2n}.

Японскій воскъ также относится къ воскамъ лишь по названію. По своему химическому составу онъ принадлежитъ къ эфирамъ.

X.

Производныя спиртовъ.

Производныя спиртовъ суть тѣла, представляющія спирты, въ которыхъ или весь водный остатокъ замѣщенъ какимъ нибудь радикаломъ, или замѣщенъ только водородъ гидроксильной группы.

Тѣла, представляющія собою спирты, въ которыхъ водный остатокъ замѣщенъ галоидомъ составляютъ особый отдѣлъ, извѣстный подъ названіемъ галоидопроизводныхъ спиртовъ.

Галоидопроизводныя спиртовъ.

Общіе способы полученія алкилъгалоидовъ.

Эти соединенія представляютъ спирты, въ которыхъ водный остатокъ замѣщенъ галоидомъ. Ихъ общая формула такъ будетъ $C_nH_{2n+1}X$, гдѣ X выражаетъ одинъ изъ галоидовъ.

Галоидопроизводныя одноатомныхъ спиртовъ, носящія названіе алкилъгалоидовъ, могутъ быть разсматриваемы, или какъ галоидопроизводныя парафиновъ, напр. парафинъ CH_3-CH_3 даетъ галоидопроизводную CH_3-CH_2J; или, какъ спирты, въ которыхъ группа OH замѣщена галоидомъ, напр. CH_3-CH_2OH и CH_3-CH_2J. Эти производныя самостоятельнаго значенія не имѣютъ, но въ синтезѣ органическихъ веществъ служатъ средствомъ для введенія алкильныхъ радикаловъ въ орга-

ческія соединенія.

Общій способъ полученія галоидопроизводныхъ состоитъ въ прямомъ дѣйствіи галоидовъ на парафины. Этимъ путемъ получаются хлорныя и бромныя производныя; хлоръ непосредственно вступаетъ въ реакцію, бромъ при нагрѣваніи; іодныхъ же соединеній этимъ способомъ получить нельзя, потому что іодъ прямо совсѣмъ не дѣйствуетъ. $CH_3-CH_3 + Cl_2 = CH_3-CH_2Cl + HCl$; $CH_3-CH_3 + Br_2 = CH_3-CH_2Br + HBr$.

Если парафинъ содержитъ болѣе двухъ углеродовъ, то получаются два и болѣе изомера, напр., пропанъ $CH_3-CH_2-CH_3$ даетъ два изомера:

$CH_3-CH_2-CH_2Cl$ и $CH_3-CHCl-CH_3$. Эти изомеры можно раздѣлить фракціонировкой.

Еще легкимъ галоиды получаются изъ олефиновъ или непредѣльныхъ углеводородовъ посредствомъ реакціи прямого присоединенія галоидоводородной кислоты, напр. $CH_2=CH_2 + HCl = CH_3-CH_2Cl$

Надо помнить, что H галоидоводородной кислоты присоединяется всегда къ углероду наиболѣе водородосодержащему. Почти такимъ же образомъ получаются бромныя и іодныя производныя, Hg далѣе легче присоединяется. Отъ хлорныхъ или бромныхъ соединеній легко перейти къ іодистымъ, дѣйствуя KJ.

Для получения низших членов алкилгалоидов, можно исходить из соответствующего спирта, действуя на него галоидоводородными кислотами напр. $CH_3-CH_2OH+HCl=CH_3+CH_2Cl+H_2O$. Кислоту надо брать в водном крепком растворе или газообразную. Но в таком виде реакция не идет до конца, потому что образуется вода, которая стремится обратно разложить алкилгалоид на спирт и кислоту; таким образом устанавливается равновесие и весь спирт нельзя превратить в галоидопроизводную. Если же присутствует H_2SO_4 в избытке, то она поглощает образующуюся воду и реакция идет вполне до конца. Таким образом и получают низшие члены алкилгалоидов - хлористый метил, этил и т.д. На практике поступают так. Смесь спирта и кислоты (HCl и H_2SO_4) оставляют стоять сутки, т.к. реакция между спиртом и галоидоводородной кислотой требует времени для своего течения. Потом смесь отмывают водой, пользуясь тем, что алкилгалоид нерастворим в воде, а спирт и кислоты растворимы; затем осадок сушат и перегоняют. Обыкновенно на спирт действуют избытком H_2SO_4 и $NaCl$, так что галоидоводородная кислота образуется здесь же.

Самый общий и самый обыкновенный способъ полученія галоидопроизводныхъ - бромистыхъ и іодистыхъ, преимущественно послѣднихъ, состоитъ въ дѣйствіи на спирты галоидными соединеніями фосфора въ избыткѣ, напр. $3[CH_3-CH_2OH]+PBr_3=3[CH_3-CH_2Br]+H_3PO_3$ или $CH_3-CH_2OH+PCl_5=CH_3-CH_2Cl+PCl_3O+HCl$. Реакція происходитъ въ такомъ видѣ только въ томъ случаѣ, если PCl_3 или PCl_5 будутъ въ избыткѣ. Для полученія хлористыхъ соединеній этотъ способъ рѣдко примѣняется, т. к. нужно имѣть готовый PCl_3.

При полученіи же бромистыхъ и іодистыхъ соединеній, реакцію ведутъ такъ, что бромистый и іодистый фосфоръ приготовляются тутъ-же при полученіи бромистыхъ соединеній, берутъ красный фосфоръ, обливаютъ его спиртомъ прибавляютъ растворъ Br въ томъ же спиртѣ, затѣмъ всю смѣсь нагрѣваютъ, тогда Br соединяется съ P и происходитъ слѣдующая реакція:

$PBr_3+3C_2H_5OH=3C_2H_5Br+H_3PO_3$. Если же прибавляютъ іодистыя соединенія, то берутъ обыкновенный бѣлый фосфоръ и реакція идетъ также:

$PJ_3+3C_2H_5OH=3C_2H_5J+H_3PO_3$. Полученную смѣсь промываютъ (фосфористая кислота хорошо растворима въ водѣ, галоидопроизводныя же спиртовъ нерастворяются) и затѣмъ для окончательнаго

извлечения галоидных соединений, подвергают перегонке. Во избежание бурности реакции, берется обыкновенно красный фосфор. Иода берут столько, сколько по расчету необходимо для получения требуемого количества алкилиодида; спирту-же и фосфора берут въ избытке. Этотъ способъ добыванія галоидопроизводныхъ спиртовъ считается самымъ удобнымъ и дешевымъ.

Общія свойства алкилгалоидовъ.

Алкилгалоиды представляютъ безцвѣтныя жидкости (только хлористый метилъ CH_3Cl газъ при обыкнов. температурѣ) съ запахомъ напоминающимъ нѣсколько чеснокъ.

Алкилгалоиды нерастворимы въ водѣ, только при долгомъ стояніи съ ней и при большомъ избыткѣ ея, они реагируютъ, при этомъ происходитъ обратная реакція: $C_2H_5Cl + H_2O = C_2H_5OH + HCl$. Алкилгалоиды кипятятъ безъ разложенія, особенно низшій членъ, и отъ примѣсей отдѣляются перегонкой.

Точка кипѣнія, алкилгалоидовъ ниже точки кипѣнія соотвѣтствующаго спирта.

Вообще при замѣщеніи водяного остатка, точка кипѣнія получаемаго тѣла понижается, причемъ хлористыя соединенія кипятятъ соотвѣтствующихъ

бромистыхъ, а бромистыя летучѣе соотвѣтствующихъ іодистыхъ. Такъ, для тѣлъ C_2H_5Cl, C_2H_5Br, C_2H_5J, C_2H_5OH ..... CH_3Cl соотвѣтственныя точки кипѣнія: +12°, +39°, +72°, +78°,3 ..... −24°

Алкильгалоиды хорошо разлагаются слабымъ растворомъ щелочей, и въ этомъ случаѣ обратная реакція идетъ до конца. Но если дѣйствовать спиртовымъ растворомъ KOH или NaOH на алкильгалоиды, то послѣдніе распадаются: изъ нихъ выдѣляются элементы галоидоводородной кислоты и образуются тѣла непредѣльнаго ряда: $C_2H_5Cl + KOH = KCl + H_2O + C_2H_4$. Алкильгалоиды легко подвергаются реакціямъ двойнаго замѣщенія, причемъ іодистыя соединенія реагируютъ легче бромистыхъ, а бромистыя легче хлористыхъ.

При нагрѣваніи съ водною окисью Ag(AgOH)*) алкильгалоида переходятъ въ соотвѣтствующіе спирты: $CH_3-CH_2J + AgOH = CH_3-CH_2OH + AgJ$. При нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ со спиртами, алкильгалоиды образуютъ эфиры. Напр. $C_2H_5Cl + C_2H_5OH = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O + HCl$; спирта всегда берется избытокъ т. к. реакція можетъ идти обратно. При нагрѣваніи съ безводной окисью серебра, алкильгалоиды даютъ простые эфиры;

*) Гидрата окиси серебра (AgOH) неизвѣстно, въ ур-іе же вводится для простоты.

$2C_2H_5J + Ag_2O = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \geq O + 2AgJ$. Алкилгалоиды имѣютъ значеніе для синтеза: посредствомъ нихъ вводятъ алкильную группу C_nH_{2n+1} въ различныя вещества. При дѣйствіи водорода „in statu nascendi" (амальгамой натрія съ водою, Zn съ H_2SO_4 или HCl), алкилгалоиды постепеннымъ замѣщеніемъ галоида водородомъ переходятъ въ углеводороды: $CH_3Cl + H_2 = CH_4 + HCl$ или $C_2H_5Cl + H_2 = C_2H_6 + HCl$. Іодистые алкилы на воздухѣ краснѣютъ, выдѣляя іодъ. Хлористые и бромистые горятъ характернымъ пламенемъ, окаймленнымъ зеленымъ цвѣтомъ.

Частное описаніе алкилгалоидовъ.

Хлористый метилъ CH_3Cl готовится по общему способу. Въ реторту обливаютъ поваренную соль избыткомъ H_2SO_4 и метиловымъ спиртомъ CH_3OH; затѣмъ смѣсь нагрѣваютъ. H_2SO_4 реагируетъ съ NaCl, образуя HCl и Na_2SO_4, а HCl взаимодѣйствуетъ съ CH_3OH, давая CH_3Cl и H_2O; H_2O поглощается избыткомъ H_2SO_4. CH_3Cl получается въ видѣ безцвѣтнаго газа, который при охлажденіи сгущается въ жидкость, кипящую при -21°. Въ виду того, что температура сгущенія CH_3Cl не очень низка, онъ и употребляется, какъ охладительное средство, напр. въ приборѣ Кольбе.

Хлористый этил C_2H_5Cl получается, как и предыдущий при нагревании смеси $NaCl$, H_2SO_4 и C_2H_5OH; при этом хлористый этил выделяется в газообразном состоянии. Для очищения его проводят через воду H_2O, затем через концентрированную трубку и, наконец в холодильник, после чего его получают в виде жидкости, кипящей при +12°.

Бромистый метил CH_3Br получается при взаимодействии красного фосфора, CH_3OH и Br, взятого в небольшом количестве. Он представляет летучую жидкость, кипящую при +13°.

Бромистый этил C_2H_5Br есть жидкость, кипящая при +39°

Йодистые алкилы - самые обыкновенные материалы в лабораторной практике.

Йодистый метил CH_3J готовится при помощи бывшего фосфора, CH_3OH и J. Представляет бесцветную жидкость, кипящую при +42°.

Йодистый этил C_2H_5J представляет жидкость, кипящую при +72°. Лабораторным путем можно готовить йодистые алкилы следующим образом. Берут фосфор и обливают его спиртом. Потом, вносят йод, отвешенный в определенном количестве по расчету. Обыкновенно фосфора берут избыток, который утилизируется после реакции

для подобнаго-же случая, или на какія-нибудь другія манипуляціи. Чтобы іода не тратить понапрасну, его сначала растворяютъ въ небольшемъ количествѣ спирта и іодную тинктуру приливаютъ уже къ смѣси спирта съ фосфоромъ. Побалтываютъ смѣсь до обезцвѣчиванія, что укажетъ на конецъ реакціи и на образованіе іодистаго алкиля.

Прибавляютъ новую порцію іодной тинктуры, при этомъ стараются, чтобы твердые кусочки іода не попали на фосфоръ, во избѣжаніе взрыва, хотя и не опаснаго, но мѣшающаго реакціи. При приливаніи первой порціи спиртоваго раствора іода, обезцвѣчиваніе идетъ быстро и на холоду, но по мѣрѣ прибавленія іода реакція идетъ медленнѣе. Жидкость хотя и разогрѣвается сама собой, но для болѣе успѣшнаго хода взаимодѣйствія смѣсь лучше подогрѣвать. Удобнѣе брать избытокъ фосфора, поверхность соприкосновенія фосфора съ іодомъ дѣлается большею и реакція идетъ быстро, такъ какъ смѣсь фосфора со спиртомъ и іодная тинктура другъ друга не растворяютъ и взаимодѣйствіе тутъ исключительно поверхностное. По окончаніи реакціи въ жидкости будутъ заключаться H_3PO_3 и C_2H_5Cl (если брали C_2H_5OH). Перегонять

эту жидкость неудобно. До перегонки должно сильно промыть водою, H_3PO_3 растворится, оставшийся же нерастворимый в воде C_2H_5Cl осушают $CaCl_2$ и затем уже перегоняют. Въ воде иодистые алкилы нерастворимы, но при долгом стоянии съ водою, взятою въ избытке, они реагируют, происходит двойной обмен: $C_2H_5J + H_2O = C_2H_5OH + HJ$. Въ спирте и эфире иодистые алкилы растворимы во всех пропорциях. Перегоняются они безъ разложения.

Алкилаты щелочных металлов.

Это суть производные спиртов, получаемые замещением въ спирте водорода водного остатка щелочным металлом. Существуют также алкилаты и др. металлов, но они мало изучены. Спиртовые радикалы над. алкилами. Алкилаты значит соли. Название свое получили потому, что спирты, по реакциям употребляются воду. Подобно тому, как при действии щелочных металлов на воду образуются щелочи: $2H_2O + 2Na = 2NaOH + H_2$, при непосредственном действии щелочных металлов на спирт, также происходит выделение H и замещение его металлом: $2C_2H_5OH + 2Na = 2C_2H_5ONa + H_2$. На место Na могут стать K, Li,

Ca, Sr. Реакція съ Na и особенно съ K идетъ очень энергично, напоминая собою реакцію металла съ H_2O, особенно, когда смѣсь сильно разогрѣется, тогда внѣшній видъ явленія сходенъ съ видомъ явленія бросанія Na въ H_2O. Na стремится всплыть на поверхность, выдѣляющійся газъ поднимаетъ его наверхъ и въ концѣ кусочекъ Na сплавляется въ шарикъ. Не смотря на энергичный ходъ реакціи, она никогда не доходитъ до конца (даже при наружномъ подогрѣваніи жидкости) п. ч. во первыхъ алкилята тѣла твердыя, и во вторыхъ въ извѣстный моментъ спиртъ застываетъ съ алкилятомъ въ бѣлую кристаллическую массу, вслѣдствіе образованія соединенія, въ которомъ спиртъ входитъ, какъ кристаллизаціонная вода, напр. $C_2H_5ONa + 2C_2H_5OH$, нерастворимаго въ спиртѣ. Чтобы очистить алькилята, пользуются ихъ способностью выдерживать, не разлагаясь, довольно высокую температуру. Именно, это соединеніе нагрѣваютъ до 200°, причемъ весь спиртъ выдѣляется и получается бѣлая твердая масса алкилята.

Алкилята легко вступаютъ въ соединенія. Самая важная реакція это дѣйствіе H_2O на нихъ, при этомъ получается соотвѣтствующій спиртъ и ѣдкая щелочь: $C_2H_5ONa + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH + NaOH$. Реакція эта,

какъ и весь органическій, ограниченъ обратной реакціей, только при большомъ избыткѣ H_2O, она можетъ идти до конца; если же H_2O мало взято, то въ смѣси всегда находятся и алкоголятъ. Отсюда можно заключить и обратно: если на водяной спиртъ дѣйствовать сухой щелочью, то долженъ получиться частью и алкоголятъ; поэтому сухое электрическое дѣйствіе спиртового раствора KOH или NaOH объясняется присутствіемъ въ растворѣ алкоголята. Алкоголята въ спиртѣ растворимы, образуя молекулярное соединеніе, въ которое спиртъ входитъ на подобіе кристаллизаціонной воды. Алкоголята служатъ дорогимъ средствомъ вводить водный остатокъ въ органическія соединенія. Именно, помощью алкоголята можно въ какое угодно соединеніе ввести алкильную группу $C_nH_{2n+1}O$, а дѣйствуя на полученное тѣло галоидоводородной кислотой, можно такимъ образомъ ввести водный остатокъ. Напр. $C_2H_5ONa + C_2H_5J = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>O + NaJ$, дѣйствуя на полученный сѣрный эфиръ галоидоводородной кислотой, будемъ имѣть $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>O + HCl = C_2H_5Cl + C_2H_5OH$, такимъ образомъ и введемъ водный остатокъ.

Сложные эфиры.

Сложные эфиры суть производныя спиртовъ, посу-

получается при замещении водорода водного остатка в спиртах кислотным радикалом. Это суть продукты сочетания кислот и спиртов с выделением воды напр. $C_2H_3O(OH)+C_2H_5OH=\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>O+H_2O$.

Реакция образования этих эфиров при нагревании спиртов с кислотами является характерной для всех спиртов вообще. Сложные эфиры получаются, как при взаимодействии их с минеральными кислотами. Образуются они при прямом сливании спиртов с кислотами. Хотя с сильными кислотами реакция эта идет весьма энергично, но никогда не доходит до конца по причине обратного действия, образующейся при этом в значительном количестве воды, которая разлагает эфир, переводя его снова в спирт; таким образом в жидкости в известный момент устанавливается подвижное равновесие и реакция дальше не идет. Общие способы получения сложных эфиров мы несколько не разнятся, смотря по тому, получаются-ли кислые или средние эфиры. Для одноосновных кислот возможен только один ряд эфиров, именно ряд средних эфиров: $C_2H_5OH+NO_2OH=\begin{matrix}C_2H_5\\NO_2\end{matrix}\!\!>O+H_2O$

Многоосновные кислоты дают всегда кислые эфиры: $C_2H_5OH+SO_2<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}=SO_2<\begin{matrix}C_2H_5O\\OH\end{matrix}+H_2O$. Если кислота

трехъ и болѣе основна, то радикалъ можетъ вступить въ одинъ, два кислые остатка, но никогда сразу не вступаетъ во всѣ, никогда не образуетъ средняго эфира. При прямомъ дѣйствіи фосфорной кислоты на спиртъ получается двѣ кислыхъ эфира. Напр. съ этиловаго спирта будетъ имѣть $O=P\begin{matrix}-C_2H_5O\\-OH\\-OH\end{matrix}$ и $O=P\begin{matrix}-C_2H_5O\\-C_2H_5O\\-OH\end{matrix}$. Кислые эфиры этимъ путемъ и получаются. Способъ этотъ очень удобенъ, ибо эфиръ получается легко и скоро. Образованіе кислаго эфира значительно ускоряется присутствіемъ крѣпкихъ минеральныхъ кислотъ (напр. H_2SO_4), что зависитъ отъ предварительнаго образованія сѣрно-эфирной кислоты. При общемъ способѣ полученія кислыхъ сложныхъ эфировъ и поступаютъ такъ: нагрѣваютъ смѣсь H_2SO_4, спирта и органической кислоты или соли ея.

Средніе эфиры многоосновныхъ кислотъ получаются различными способами. Можно получить средній эфиръ изъ серебряныхъ солей многоосновной кислоты, дѣйствуя на эти соли алкилъгалоидами, напр. $O=P\begin{matrix}-Ag_2O\\-Ag_2O\\-Ag_2O\end{matrix}+3C_2H_5J=O=P\begin{matrix}-C_2H_5O\\-C_2H_5O\\-C_2H_5O\end{matrix}+3AgJ$. Или тогда удобно примѣнять реакцію хлорангидридовъ кислотъ со спиртами или еще лучше съ алкилятами щелочныхъ металловъ.

Напр. при дѣйствіи хлорангидрида сѣрной кислоты SO_2Cl_2 (хлористаго сульфурила) на алкилятъ

натрія получается:

$$SO_2Cl_2 + 2C_2H_5ONa = SO_2\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2NaCl$$

Общія свойства эфировъ.

Средніе эфиры, какъ одноосновныхъ, такъ и многоосновныхъ кислотъ суть подвижныя, летучія жидкости, мало растворимыя въ водѣ, легко же въ спиртѣ и эфирѣ, перегоняющіяся безъ разложенія, хотя эфиры сѣрной кислоты, начиная со втораго члена предѣльнаго ряда спиртовъ, отчасти разлагаются при нагрѣваніи. Съ водою средніе эфиры легко реагируютъ. Если вода взята въ избыткѣ, то эфиры разлагаются съ образованіемъ спирта и кислоты, при этомъ средніе эфиры многоосновныхъ кислотъ переходятъ черезъ кислые, напр: $SO_2\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + H_2O = SO_2\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix} + C_2H_5OH$. Этимъ то и объясняется образованіе эфировъ съ обратнымъ ходомъ реакціи.

Кислые эфиры представляютъ кислоты, въ которыхъ водородъ только одного водного остатка замѣщенъ спиртовымъ радикаломъ, а другой водный остатокъ свободенъ, такъ что эти эфиры представляютъ собой кислоты: они могутъ давать соли съ основаніями. Поэтому кислые эфиры вообще наз. алкилокислотами. Въ частности названія кислыхъ эфировъ составляются изъ названія кислоты и того радикала,

который вошелъ въ составъ этой кислоты, напр. кислый эфиръ: $SO_2 \begin{matrix} -C_2H_5O \\ -OH \end{matrix}$ наз. этило-сѣрной кислотой. Алкилокислоты и соли ихъ растворимы въ водѣ. Для сѣрной кислоты растворимы не только соли щелочныхъ металловъ, но и щелочно-земельныхъ. Этимъ свойствомъ и пользуются для полученія этихъ солей въ чистомъ видѣ. Смѣсь H_2SO_4 со спиртомъ оставляютъ стоять нѣкоторое время, потомъ насыщаютъ $BaCO_3$ или $CaCO_3$, тогда эти соли образуютъ съ H_2SO_4 нерастворимый осадокъ, а съ алкилосѣрной кислотой онѣ подобнаго осадка не дадутъ, послѣ этого растворъ отфильтровываютъ отъ осадка и соль алкилосѣрной кислоты выкристаллизовываютъ.

При нагрѣваніи кислые эфиры разлагаются.

Эфиры азотной кислоты.

Эфиры HNO_3 получаются прямымъ дѣйствіемъ ея на спиртѣ. Т. к. она легко распадается, давая низшія степени окисленія азота, спиртъ же легко окисляется, то реакція получается сложная — между прочимъ, образуется азотистая кислота, которая со спиртомъ даетъ азотистый эфиръ. Поэтому берутъ крѣпкую HNO_3, охлаждаютъ ее ниже 0°, охлаждаютъ также спиртъ, къ смѣси прибавляютъ мочевины, чтобы по возможности устранить продукты раскисленія

и могущий образоваться при этом эфирь азотистой кислоты, т.к. мочевина обладает способностью легко раскислять низшие окислы азота с образованием CO_2 и N_2, между тем как на HNO_3 мочевина не действует. Сильно долго стоять и реакция идет до конца. Затем избыток спирта и кислоты отмывают H_2O от полученного эфира, после чего эфирь перегоняют.

Чтобы масса спиртата не перегревалась и не получилось бы взрыва, что легко может случиться, т.к. эфиры азотной кислоты легко взрываются при нагревании, температуру поддерживают немного более температуры кипения.

Так, азотометиловый эфирь CH_3ONO_2 кипит при 66°, но если его перегреть до 150°, то пары его взрываются. Въ большихъ массахъ взрывъ бываетъ чаще. Некоторые эфиры HNO_3 употребляются въ практикѣ, напр. амиловый.

Азотноэтиловый эфирь $C_2H_5ONO_2$ есть бездымная жидкость, кипитъ при 88°.

Эфиры азотистой кислоты.

Эфиры азотистой кислоты получаются при пропускании азотистого ангидрида въ спиртъ: $N_2O_3 + 2C_2H_5OH = 2NOC_2H_5O_2 + H_2O$. Потомъ, полученный эфирь отмываютъ,

т. к. онъ въ H_2O нерастворимъ и затѣмъ его перегоняютъ. Эфиры азотистой кислоты отличаются низкими точками кипѣнія. Они изомерны съ нитропарафинами. Азотисто-метиловый эфиръ $CH_3O\mathcal{N}O$ есть желтоватая жидкость, кипящая при (-12°).

Азотисто-этиловый эфиръ $C_2H_5O\mathcal{N}O$ есть подвижная жидкость, кипящая при +16°, нерастворимая въ H_2O. Эфиры азотистой кислоты употребляются для полученія діазо-соединеній. Діазо-соединеніями наз. амидопроизводныя бензольнаго ряда, изъ которыхъ при дѣйствіи азотистой кислоты или ея эфировъ получаются соединенія, содержащія въ своемъ составѣ два атома азота, напр. $C_6H_5\mathcal{N}H_2$ аминдо-бензоль или анилинъ $C_6H_5\mathcal{N}_2OH$-діазобензоль. Анилинъ прямо соединяется съ кислотами, образуя соли. Реакція образованія діазосоединеній изображается такъ:

$$\underset{\text{азотнокислый анилинъ}}{C_6H_5\mathcal{N}H_2 H\mathcal{N}O_3} + H\mathcal{N}O_2 = \underset{\text{азотнокислый діазо-бензоль}}{C_6H_5\mathcal{N}_2\mathcal{N}O_3} + 2H_2O$$

Эфиры сѣрной кислоты.

Средніе эфиры H_2SO_4 особеннаго интереса не представляютъ. Средній сѣрноэтиловый эфиръ $SO_2(C_2H_5O)_2$ образуется дѣйствіемъ хлорангидрида сѣрной кислоты на спиртъ или іодистаго этила на сѣрно-

серебряную соль и представляет жидкость, кипящую при 208°. Вода его медленно разлагает на спирт и H_2SO_4. Другие средние эфиры H_2SO_4 неизвестны. Большой интерес представляют кислые эфиры серной кислоты, напр., $SO_2<^{C_2H_5O}_{OH}$ - этилсерная кислота. Она может реагировать с солями, давая между прочим, растворимые соли металлов 2-ой группы, способные кристаллизоваться.

Для получения свободной этилсерной кислоты, называемой серновинной или сернозфирной кислотой, на практике поступают следующим образом. Берут одну часть крепкой H_2SO_4 и две части C_2H_5OH и оставляют стоять смесь на сутки. В это время идет такая реакция: $H_2SO_4 + C_2H_5OH = SO_2<^{C_2H_5O}_{OH} + H_2O$. Выделения воды останавливает реакцию на известной стадии. В этой смеси имеются и свободная H_2SO_4 и спирт. Для получения этилсерной кислоты в чистом виде, смесь нейтрализуют $BaCO_3$ или $CaCO_3$; тогда получают в осадок $BaSO_4$, а в растворе бариевую соль этилсерной кислоты. Эту соль отфильтровывают от осадка, раствор испаряют. При испарении раствора получаются пластинчатые кристаллы серновинного бария $(SO_4C_2H_5)_2Ba + 2H_2O$. Если теперь эти кристаллы обрабатывать, напр. щавелевой кислотой $C_2H_2O_4$, то этилсерная

кислота выделяется в виде стекловидной жидкости, барий же получается в виде осадка щавелево-кислого бария BaC_2O_4. Точно также кристаллизуется соль этилсерной кислоты $(SO_4C_2H_5)_2Ba + 2H_2O$. Хорошо кристаллизуется, представляя кристаллы в виде призматических табличек. При приготовлении соль и кислоту предохраняют от действия воды, ибо происходит обратная реакция. Если алкилсерную кислоту нагреть без воды и спирта, то она распадается на кислоту и непредельный углеводород, напр. $SO_2\begin{matrix}-C_2H_5O\\-OH\end{matrix} = H_2SO_4 + C_2H_4$. Эта реакция идет и обратно: $SO_2\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix} = SO_2\begin{matrix}-C_2H_5O\\-OH\end{matrix}$., при этом, как видно, двойная связь у этилена разрывается. Кислые эфиры и сложно получать прямым соединением H_2SO_4 с алкиленом. Особенно хорошо получаются алкилены серной кислотой, если жидкость брать теплой при 50°-100°. После выделения воды получившаяся этилсерная кислота разлагается с образованием спирта и H_2SO_4: $SO_2\begin{matrix}-C_2H_5O\\-OH\end{matrix} + H_2O = H_2SO_4 + C_2H_5OH$. Совокупность этих двух реакций образование этилсерной кислоты и распадение ее после выделения воды была предложена для утилизирования нефти, как материала для приготовления спиртов. При перегонке нефти образуются непредельные углеводороды, между прочим, C_2H_4-этилен.

Изъ смѣси этиленъ можно выдѣлить при помощи H_2SO_4, при этомъ получается этилосѣрная кислота, которая при нагрѣваніи съ водою распадается на H_2SO_4 и спиртъ.

Изъ реакцій этилосѣрной кислоты можно указать на взаимодѣйствіе этилосѣрной кислоты съ этиловымъ спиртомъ. Образуется тутъ простой эфиръ: $SO_2{<}^{C_2H_5O}_{OH} + C_2H_5OH = H_2SO_4 + O{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5}$. Эта реакція и утилизируется при заполученіи сѣрнаго эфира.

Простые эфиры суть тѣла, представляющіе воду, въ которой весь водородъ замѣщенъ спиртовыми радикалами. Эфиры эти служатъ для полученія нитриловъ.

Кромѣ эфировъ вышеназванныхъ кислотъ существуютъ эфиры другихъ кислотъ.

Эфиры угольной кислоты образуются изъ хлорокиси углерода или фолена при дѣйствіи спирта или алкилята щелочнаго металла, напр. $COCl + 2C_2H_5ONa = CO{<}^{C_2H_5O}_{C_2H_5O} + 2NaCl$.

Точно также имѣются эфиры кислотъ: хлора, кремнія, бора и др. Напр. эфиръ кремневой кислоты $Si(C_2H_5O)_4$ получается изъ четырехъ-хористаго кремнія при дѣйствіи этиловаго спирта: $SiCl_4 + 4C_2H_5OH = Si(C_2H_5O)_4 + 4HCl$. Борноэтиловый эфиръ $B(C_2H_5O)_3$ образуется при дѣйствіи BCl_3 на спиртъ.

Эфиры тіоугольной кислоты.

Къ эфирамъ тіоугольной кислоты принадлежатъ такъ наз. ксантогеновыя соединенія - производныя сульфоугольной кислоты.

Если въ радикалѣ угольной кислоты $CO{<}^{OH}_{OH}$ (гипотетическій гидратъ) кислородъ замѣнить сѣрою, то получится сульфоугольная или тіоугольная кислота $CS{<}^{OH}_{OH}$. Если же въ такой кислотѣ замѣстить сѣрой еще пай кислорода въ одномъ изъ водныхъ остатковъ, то образуется такъ назыв. ксантогеновая кислота $CS{<}^{OH}_{OH}$. $CS{<}^{OH}_{SK}$

Кислые эфиры этой кислоты имѣютъ строеніе $CS{<}^{OR}_{SH}$, гдѣ R представляетъ спиртовой радикалъ и носятъ названіе алкилоксантогеновыхъ кислотъ. Водородъ этихъ алкилоксантогеновыхъ кислотъ можетъ замѣщаться металломъ и получаются соли, напр. $CS{<}^{C_2H_5O}_{SK}$ - этило ксантогеново-кислый калій. Въ водѣ эти тѣла растворимы; съ солями нѣкоторыхъ металловъ даютъ осадки характерныхъ цвѣтовъ, поэтому они употребляются для открытія металловъ. Такъ, напр. этило ксантогеновокислый калій даетъ съ солями окиси мѣди (CuO) ярко оранжевый осадокъ, нерастворимый въ водѣ. При дѣйствіи $CS{<}^{C_2H_5O}_{SH}$ на смѣсь солей Ni и Co, взятыхъ въ равныхъ количествахъ, можно

определить Ni въ смѣси съ Co. Сначала получается грязно-зеленый осадокъ отъ Co, разбавляя который водою при средней реакціи обнаруженіе Ni по яркому свѣтло-оранжевому окрашиванію образующагося осадка. Несмотря на чувствительность этилоксантогеново-кислаго калія при открытіи Ni, его не употребляютъ, какъ реактивъ, потому что растворъ его долженъ быть строго нейтраленъ. Если реакція будетъ щелочная, то осадка не получится. Если-же реакція кислая, то образуется желтый осадокъ свободной этилоксантогеновой кислоты. Этилоксантогеново-кислый калій $CS{-}^{C_2H_5O}_{SK}$ получается, при дѣйствіи сѣроуглерода на спиртовый растворъ щелочнаго металла, при этомъ все вещество затвердѣваетъ въ кристаллическую массу: $CS_2 + C_2H_5OH + KHO = CS{-}^{C_2H_5O}_{SK} + H_2O$. Но т. к. растворы KHO или NaHO можно разсматривать въ присутствіи спиртовъ, какъ алкоголяты щелочныхъ металловъ, то предыдущую реакцію можно написать такъ: $CS_2 + C_2H_5OK = CS{-}^{C_2H_5O}_{SK}$.

Всѣ эти ксантогеновые соединенія являются въ видѣ желтыхъ кристалловъ, которые получаютъ перекристаллизаціей. Свободная этилоксантогеновая кислота $CS{-}^{O\,C_2H_5}_{SH}$ представляетъ маслянистую жидкость, мало растворимую въ водѣ.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМІЯ

Эфиры

Лекціи профессора А. А. Колли.

Москва
1898 г.

Простые эфиры.

Простые эфиры представляют производные спиртов, получаемые через замещение водорода водного остатка алкильными группами, тождественными с спиртовыми радикалами. Так напр., окисный эфир имеет состав: $(C_2H_5)_2O$. Его можно рассматривать, как этиловый спирт C_2H_5OH, водород водного остатка которого замещен тою же алкильною группою C_2H_5, поэтому эфир этот называется Диэтил-эфиром.

К простым эфирам относятся еще смешанные эфиры. Это такие спирты, в которых водород водного остатка замещен неоднородной со спиртовым радикалом алкильной группой напр., $C_2H_5OCH_3$ метил-этил-эфир.

Общие способы получения эфиров.

Из общих способов получения простых эфиров укажем на следующий, при котором непосредственно получается эфир. Этот способ состоит в действии ал-

химиатов щелочных металлов на иодистые алкилы:

$$C_2H_5ONa + C_2H_5J = NaJ + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O.$$

При помощи этой реакции могут быть получены, как простые эфиры, так и смешанные эфиры. Но всетаки эта реакция редко применяется для получения эфиров, так как выходы эфира тут малы, по причине побочных реакций.

Алкилята щелочных металлов действуют подобно гидратам щелочных металлов. Едкия щелочи взаимодействуют с иодистыми алкилями таким образом, что отнимают у них элементы HJ и образуют непредельный углеводород,

$$C_2H_5J + NaOH = NaJ + H_2O + C_2H_4.$$

Подобным же образом отчасти действуют алкилята щелочных металлов. Если подействовать на C_2H_5ONa иодистым алкилем, то получается частью простой эфир, отчасти же идет такая реакция:

$$C_2H_5ONa + C_2H_5J = NaJ + C_2H_5OH + C_2H_4.$$

Вот эта-та побочная реакция и мешает выходу эфира.

Как при обработке иодистых алкилей

помощью водной окиси серебра, получается спиртъ:

$$2C_2H_5J + Ag_2O + H_2O = 2AgJ + 2C_2H_5.OH.$$

такъ, при дѣйствіи безводной окиси серебра образуется простой эфиръ:

$$2C_2H_5J + Ag_2O = 2AgJ + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O.$$

Самый обычный способъ полученія простыхъ эфировъ, по крайней мѣрѣ, низшихъ - диметилового, діэтилового, состоитъ въ дѣйствіи кислаго эфира сѣрной кислоты на спиртъ, при нагрѣваніи, напр.

$$C_2H_5HSO_4 + C_2H_5.OH = H_2SO_4 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O.$$

Эта реакція состоитъ въ прямомъ дѣйствіи сѣрной кислоты на спиртъ. Для этого сѣрную кислоту смѣшиваютъ со спиртомъ и нагрѣваютъ до опредѣленной температуры, находимой изъ опыта, причемъ какъ для каждаго спирта, такъ слѣдовательно и для каждаго эфира, температуры нагрѣванія нѣсколько разнятся между собою. Если же перегонять при болѣе высокой температурѣ, то будутъ получаться олефины. На практикѣ обыкновенно не берутъ готовую алкилосѣрную кислоту, но ее заставляютъ образоваться здѣсь же, дѣйствуя H_2SO_4 на спиртъ. Эта реакція сѣрной кислоты на спиртъ въ результатѣ

сводится какъ бы къ прямому отнятію воды отъ спирта съ образованіемъ простого эфира

$$2C_2H_5OH - H_2O = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O.$$

Такимъ образомъ эфиры можно разсматривать также, какъ ангидриты спиртовъ, происходящіе изъ нихъ выдѣленіемъ воды. Прежде и разсматривали такъ эфиры, въ этомъ же смыслѣ понимали и реакцію образованія эфировъ. На самомъ дѣлѣ, здѣсь не происходитъ простого отнятія, а получаются переходныя вещества и вода удерживается вмѣстѣ съ эфиромъ, а не остается при сѣрной кислотѣ. Обыкновенно при смѣшеніи сѣрной кислоты со спиртомъ, образуется сейчасъ же отчасти алкилосѣрная кислота:

$$H_2SO_4 + C_2H_5.OH = C_2H_5.H.SO_4 + H_2O.$$

Взятую смѣсь нагрѣваютъ, такъ какъ реакція при обыкновенныхъ условіяхъ не идетъ до конца, тогда получаются условія, необходимыя для дальнѣйшей реакціи; свободный спиртъ вступаетъ въ соединеніе съ свободной алкилосѣрной кислотой и происходитъ такое взаимодѣйствіе:

$$C_2H_5.HSO_4 + C_2H_5.OH = H_2SO_4 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O.$$

Такимъ образомъ мы видимъ, что подъ конецъ реакціи сѣрная кислота обратно возстановляется. Образовавшаяся кислота снова

реагирует со спиртом взятым в избытке; образующийся кислый эфир опять разлагается, производя новое количество эфира и серной кислоты и т. д. Когда весь спирт выйдет, кислый эфир разлагается, образуя серную кислоту и непредельный углеводород:

$$O.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix} > SO_2 = \begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} > SO_2 + \begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix}$$

Казалось бы что взятое количество серной кислоты при благоприятных условиях может перевести в эфир неограниченное количество спирта, но на самом деле крепкая серная кислота разрушает спирт, обугливая его, и сама раскисляется при этом до сернистого ангидрида SO_2.

Вместо серной кислоты при получении простых эфиров можно брать и другия многоосновныя неметучия кислоты, напр. фосфорную, мышьяковую, потому что и тут в начале реакции образуются алкилофосфорная, алкилмышьяковая кислоты, которыя реагируют со спиртом, образуя эфир и новое количество фосфорной и мышьяковой кислоты.

Серную кислоту при образовании эфиров можно также заменить и солями ея, именно тыми солями металлов, которыя способны легко диссоциировать, напр., сернокислыми

солями Fe, Zn, Mn, Mg и др. Если эти соли нагревать с водными спиртами, то они диссоциируют, получается свободная кислота и основание; образующаяся кислота реагирует со спиртом, как если бы она была свободной.

При действии хлористых или бромистых солей Zn, Sn, Cd, сильно диссоциирующих, на водный раствор спирта, можно получить также простой эфир, потому что $ZnCl_2$ и другие соли отчасти распадаются под влиянием спирта, (так как спирт реагирует точно также, как и вода), на HCl и гидрат окиси металла. Галоидоводородная кислота взаимодействует со спиртом:

$$HCl + C_2H_5OH = C_2H_5Cl + H_2O.$$

Образующийся алкилгалоид тотчас же реагирует со спиртом:

$$C_2H_5Cl + C_2H_5.OH = HCl + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O.$$

Под конец операции образования простого эфира $ZnCl_2$ получается без изменения.

Так как во всех этих реакциях и взятая кислота и взятая соль получаются, в конце, в первоначальном виде, то процесс образования подобных реакций к реакциям по **соприкосновению**, к явлениям ката-

литическими, т. е. явлениями химического изменения, происходящими только при помощи присутствия веществ, не участвующих будто бы в тех изменениях, какия происходят под их влиянием. Но теперь доказано, что и в этих реакциях по соприкосновению, именно в тех случаях, когда малое количество вещества может производить химическое действие на большую массу тем, оставаясь само по себе, повидимому неизменным, введенное вещество дает первоначально новый промежуточный продукт, действующий на остальную массу вещества и заставляющий ее разлагаться. В результате этого последнего разложения происходит возобновление первоначально взятаго в малом количестве вещества и, поэтому возобновившись, оно вновь действует на остальную массу тела, разлагающагося под его влиянием.

По этим способам можно получать и смешанные эфиры, действуя напр., серной кислотой на смесь спиртов этиловаго и амиловаго:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = (C_2H_5)HSO_4 + H_2O$$

$$(C_2H_5)HSO_4 + C_5H_{11}OH = H_2SO_4 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix} > O.$$

Но тут обыкновенно получаются три эфира, два простых и один смешанный. Хотя эти эфиры легко отделить фракционировкой, всетаки этот способ неудобен: путь непосредственнаго выхода

смѣшаннаго эфира.

Болѣе выгодный способъ полученія смѣшанныхъ эфировъ состоитъ въ дѣйствіи алкилятовъ щелочныхъ металловъ на іодистые алкили, потому что тутъ получается только одинъ смѣшанный эфиръ:

$$C_2H_5ONa + CH_3J = NaJ + \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > O.$$

Общія свойства эфировъ.

Простые и смѣшанные эфиры суть среднія летучія тѣла; нисшіе члены жидки (диметиловый же эфиръ $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > O$ есть газъ), а высшіе, начиная съ цетиловаго эфира, тверды. Перегоняются они безъ разложенія, по крайней мѣрѣ, нисшіе члены.

Точка кипѣнія эфировъ всегда лежитъ ниже, чѣмъ точка кипѣнія соотвѣтствующихъ имъ спиртовъ; напр. діэтиловый эфиръ кипитъ при 35°, тогда какъ этиловый спиртъ кипитъ при 78°,3. Въ водѣ нисшіе эфиры мало растворимы, высшіе - нерастворимы; со спиртомъ же смѣшиваются во всѣхъ пропорціяхъ. По химической дѣятельности простые эфиры энергичнѣе спиртовъ; въ реакціяхъ они болѣе стойки, чѣмъ спирты. Щелочи на эфиры не дѣйствуютъ. Кислоты ихъ омываютъ, особенно галоидоводородныя кислоты. Эта реакція идетъ хорошо при нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ, причемъ галоидоводородныя кислоты ихъ рас-

много будетъ переходить свободнымъ. Шарикъ Термометра долженъ быть опущенъ въ самую жидкость, такъ какъ намъ необходимо знать температуру жидкости, (той среды, въ которой происходитъ реакція). Строгого соблюденія температуры въ 140° не требуется, даже лучше, чтобы температура жидкости была постоянно около 140°. Во всякомъ случаѣ слѣдуетъ избѣгать повышенія температуры далѣе 140°, потому что тогда образуется много этилена.

При смѣшеніи спирта съ сѣрной кислотой образуется сперва этилсѣрная кислота, которая при нагрѣваніи со спиртомъ до 140° разлагается на эфиръ и сѣрную кислоту:

$$H_2SO_4 + C_2H_5.OH = C_2H_5.HSO_4 + H_2O$$

$$C_2H_5.HSO_4 + C_2H_5.OH = H_2SO_4 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O.$$

Эфиръ отгоняется вмѣстѣ съ образовавшейся водой, а сѣрная кислота снова соединяется съ приливаемымъ спиртомъ. Хотя реакція идетъ непрерывно, но нужно замѣтить, что эта непрерывность только теоретическая, на самомъ же дѣлѣ происходитъ возстановленіе сѣрной кислоты съ образованіемъ SO_2, а также получается уголь, и операцію прекращаютъ только при большомъ выдѣленіи угля. Въ пріемникѣ получается смѣсь эфира, спирта, воды и сѣрнистой кислоты.

Полученную смесь очищают. Для удаления кислоты взбалтывают смесь с известковым молоком. Отделение эфира от спирта есть главная операция очистки. Для удаления спирта пользуются большей нерастворимостью эфира в воде сравнительно со спиртом, поэтому смесь промывают водою. Надо заметить, что воды надо брать немного, потому что в случае большого количества воды, эфир также значительно растворяется в ней. Обыкновенно воды прибавляют по капле, при этом капли значительно увеличиваются в объеме, ибо они хорошо растворяют спирт. По мере удаления спирта, капли меньше увеличиваются в объеме, и промывку надо продолжать до тех пор, пока капли будут сохранять свой первоначальный объем.

После этой операции эфир осушают при помощи хлористого кальция и осушку продолжают до тех пор, пока $CaCl_2$ не перестанет отнимать воды, не перестанет расплываться. Затем эфир отгоняют и пускают в продажу. Но при химических операциях, требуется иногда иметь совершенно безводный эфир. Тогда, для окончательного удаления воды употребляют металлический натрий. В эфир бросают два-три кусочка металлического натрия

щепляютъ съ образованіемъ спирта и алкилгалоида, напр.:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>O + HJ = C_2H_5J + C_2H_5.OH.$$

Хлоръ и бромъ дѣйствуютъ на простые эфиры. Хлоръ реагируетъ съ эфиромъ при разсѣянномъ свѣтѣ, при этомъ образуются продукты металепсическаго замѣщенія. Металепсія предполагаетъ замѣщеніе водорода хлоромъ. Водородъ въ эфирѣ можно замѣщать атомъ за атомомъ, но необходимо обратить вниманіе на то обстоятельство, что сначала происходитъ обмѣнъ водорода на хлоръ въ одной группѣ, а потомъ замѣщеніе происходитъ уже въ другой группѣ, которая связана съ первой при помощи кислорода.

Такъ напр. сѣрный эфиръ $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>O$, при замѣщеніи хлоромъ, послѣдовательно получимъ такія тѣла: $\begin{matrix} C_2Cl_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>O$ и $\begin{matrix} C_2Cl_5 \\ C_2Cl_5 \end{matrix}\!\!>O$.

Частное описаніе эфировъ.

Низшій членъ - метиловый эфиръ правильнѣе называемый диметиловымъ эфиромъ, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>O$ получается перегонкою метиловаго спирта съ сѣрной кислотой, представляетъ собою газъ, сгущающійся въ жидкость, кипящую при $-21°$.

Діэтиловый или сѣрный эфиръ $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>O$ готовится по общему, причемъ поступаютъ

следующим образом. Делают такую смесь спирта и кислоты серной, которая начинает кипеть при 140° (именно, берут 7 частей серной кислоты и 5 частей спирта 80–90%). Обыкновенно получается мутная жидкость. Эта мутность смеси объясняется тем, что в продажной серной кислоте присутствует свинец, который растворим в ней и находится в виде кислой соли серной кислоты. При разбавлении кислоты он отсаждается, ибо в слабом растворе кислоты нерастворим.

Приготовленную смесь помещают в колбу, в которой находятся термометр, отводная трубка идущая в холодильник и трубка с краном, приводящая этиловый спирт из делительной воронки. Эту колбу нагревают до 140° (температура, при которой образуется эфир). Если бы данную смесь нагревать, не приливая спирта, то последний скоро израсходовался бы весь и, вследствие этого стал бы выделяться этилен C_2H_4.

Чтобы достигнуть непрерывности реакции, приливают спирт из воронки, причем стараются, приливать спирт сообразно с ходом реакции, или медленной струей или каплями. Вообще излишнего спирту не надо приливать, потому что его

и ждут, пока прекратится выделение водорода. Такую операцию повторяют несколько раз. Металлический натрий на эфир не действует, зато отнимает не только воду, образуя с ней гидрат, но и следы спирта, давая с ними алкоголят.

Совершенно очищенный эфир этиловый представляет бесцветную, весьма подвижную жидкость характерного запаха, кипящую при 35°. С водою не смешивается, но растворяет воду и сам реагирует с ней. Со спиртом эфир смешивается во всех пропорциях. Он легко воспламеняется, горит светящимся, отчасти коптящим пламенем. Хлор энергично с ним реагирует при обыкновенной температуре; пары хлора и эфира взрываются, но если заставить идти реакцию в темноте, то получаются продукты замещения водорода хлором.

С бромом эфир реагирует труднее, воздействие идет при нагревании. Этиловый эфир имеет значительное употребление на практике. Смесь эфира со спиртом в равных объемах употребляется в медицине под названием гофманских капель.

Остальные эфиры не интересны, так как представляют собою метамерию по отношению

друг къ другу: Такъ напр. этиловый эфиръ метилена съ метил-пропиловымъ эфиромъ:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} > O$$

∴∴−−)(−−∴∴

Тіоспирты или меркаптаны.

Аналогія между кислородными и сѣрными соединеніями проявляется не только въ неорганическихъ соединеніяхъ, образуемыхъ этими элементами, но также и въ органическихъ, при которыхъ сѣрнистыя соединенія повторяютъ собою формы кислородныхъ соединеній.

Тіоспирты или меркаптаны представляютъ спиртъ, атомъ кислорода которыхъ замѣщенъ сѣрой, напр., этиловый спиртъ $C_2H_5.OH$, а меркаптанъ ему соотвѣтствующій $C_2H_5.SH$.

Меркаптаны получаются разными способами. Наиболѣе удобный способъ полученія меркаптана заключается въ томъ, что смѣшиваютъ крѣпкій растворъ солей алкилосѣрной кислоты и сѣроводородистаго калія и перегоняютъ:

$$C_2H_5.KSO_4 + KHS = K_2SO_4 + C_2H_5.SH.$$

Реакцію можно вести въ водныхъ растворахъ, не доводя до суха. KHS получается при дѣйствіи H_2S на KHO до насыщенія.

Этотъ способъ удобный и простой, даетъ большой выходъ меркаптана. Въ перегонъ получается смѣсь воды и меркаптана; отъ воды освобождаются при помощи $CaCl_2$, послѣ чего меркаптанъ перегоняютъ. Меркаптаны суть безцвѣтныя, летучія жидкости, нерастворимыя въ водѣ, обладающія характернымъ, отвратительнымъ запахомъ. Они перегоняются безъ разложенія и кипятъ нѣсколько соотвѣтствующихъ имъ спиртовъ. Присутствіе серы придаетъ имъ особый химическій характеръ. Въ алкоголяхъ замѣщеніе водорода металлами (образованіе металлическихъ алкоголятъ), происходитъ, какъ и въ водѣ, только при дѣйствіи щелочныхъ металловъ, взятыхъ въ свободномъ состояніи; между тѣмъ, какъ водородъ остатка (HS) въ меркаптанахъ замѣщается легко всѣми металлами при дѣйствіи металлическихъ окисловъ и солей. Происходящія такимъ образомъ соединенія наз. тіо-алкилятами или меркаптидами. Особенно характерна для меркаптановъ реакція съ окисью ртути, откуда и произошло названіе ихъ (mercurium captans) - захватывающій, улавливающій ртуть). Ртутное соединеніе получается при дѣйствіи окиси ртути на меркаптанъ:

$$HgO + 2C_2H_5SH = H_2O + \overset{C_2H_5S}{\underset{C_2H_5S}{>}}Hg.$$

Если вместо окиси ртути взять спиртовый раствор сулемы $HgCl_2$, то реакция пойдет так:

$$HgCl_2 + C_2H_5SH = HCl + \begin{matrix} C_2H_5.S \\ Cl \end{matrix} > Hg.$$

Ртутный меркаптид $\begin{matrix} C_2H_5S \\ C_2H_5S \end{matrix} > Hg$ представляет белое кристаллическое вещество, нерастворимое в воде, растворимое в алкоголе, плавящееся около 87°.

Из других свойств меркаптанов замечательна их легкая окисляемость при непосредственном влиянии воздуха. При окислении спиртов два атома водорода в частице спирта замещаются атомом кислорода, тогда как к частице меркаптана прямо присоединяются три атома кислорода, причем образуются сульфокислоты, напр.

$$C_2H_5SH + 3O = \begin{matrix} C_2H_5 \\ OH \end{matrix} > SO_2$$

Полученное вещество по строению можно рассматривать, как серную кислоту, в которой весь водный остаток замещен одноатомной группой алкильной, в данном случае этиловой, почему и вещество это наз. этил-сульфокислота.

Она представляет густую безцветную жидкость, кипящую при 30°, с металлами дает соли.

Этил-меркаптан C_2H_5SH, есть безцвѣтная жидкость кипящая при 37°. Въ виду его летучести его содержатъ въ запаянныхъ сосудахъ; при скоромъ испареніи на воздухъ застываетъ въ кристаллическую массу. Онъ имѣетъ острый немного чесночный запахъ, мало растворяется въ водѣ, легко же въ спиртѣ и эфирѣ. Со многими окислами металловъ этил-меркаптанъ даетъ меркаптиды. Ртутный меркаптидъ получается при смѣшеніи окиси ртути съ охлажденнымъ меркаптаномъ. Меркаптидъ золота осаждается при смѣшеніи спиртовыхъ растворовъ хлористаго золота и меркаптана, въ видѣ бѣлой массы.

Подобно тому какъ меркаптаны соотвѣтствуютъ спиртамъ, въ которыхъ кислородъ замѣщенъ сѣрой, существуютъ тіо-эфиры, соотвѣтствующіе простымъ эфирамъ.

Тіо-эфиры представляютъ простые эфиры, въ которыхъ кислородъ замѣщенъ сѣрой, напр. этиловый эфиръ $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>O$, а ему соотвѣтствующій тіо-эфиръ имѣетъ составъ $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>S$ — сѣрнистый этилъ. Получается этотъ тіоэфиръ при перегонкѣ іодистаго алкиля съ сѣрнистымъ каліемъ. Представляетъ безцвѣтную жидкость съ очень непріятнымъ

запахомъ, кипящую при 91°.

Азотныя производныя спиртовъ.

Азотныя производныя спиртовъ раздѣляются на три категоріи. Къ первой категоріи относятся вещества, содержащія азотъ двуводороженный, и представляющія амміакъ, водородъ котораго замѣщенъ спиртовыми радикалами. Тѣла эти называются аминами.

Ко второй группѣ принадлежатъ соединенія, содержащія азотъ въ окисленномъ видѣ. Они носятъ названіе нитропараффиновъ. Ихъ можно разсматривать какъ парафины, въ которыхъ водородъ замѣщенъ нитро-группой.

Къ третьему отдѣлу относятся ціанистыя соединенія алкильныхъ радикаловъ. Они можно представлять, какъ производныя амміака, потому что они и реагируютъ подобно амміаку. Напр. соединеніе C_2H_5CN можно представить к-къ амміакъ $N\equiv\frac{H}{H}$, въ которомъ три атома водорода замѣщены трехъатомной группой $C.C_2H_5$. Можно разсматривать также это соединеніе, именно какъ углеводородъ CH_4, въ которомъ замѣщенъ одинъ водородъ одноатомной группой C_2H_5, а остальные водороды замѣщены трехатом-

нымъ азотомъ.

Амины.

Соединенія эти представляютъ собою аммiакъ, въ которомъ водородъ замѣщенъ одноатомными алкогольными радикалами; при этомъ можетъ замѣщаться въ аммiакѣ одинъ пай водорода, тогда будутъ получаться первичные амины, напримѣръ $N\begin{matrix}-C_2H_5\\-H\\-H\end{matrix}$ — этилъ-аминъ.

Въ аммiакѣ могутъ быть замѣщены два атома водорода, причемъ образуются вторичные амины, напр. $N\begin{matrix}-C_2H_5\\-C_2H_5\\-H\end{matrix}$, дiэтилъ-аминъ.

Наконецъ замѣщеніемъ всѣхъ трехъ атомовъ водорода получаются третичные амины, напр. $N\begin{matrix}-C_2H_5\\-C_2H_5\\-C_2H_5\end{matrix}$ трiэтилъ аминъ; затѣмъ существуютъ производныя соотвѣтствующія нашатырю NH_4Cl, и гидрату аммонія $NH_4.OH$. напр: хлористый тетраэтиламмоній $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N.Cl$ и гидратъ тетраэтиламмонія $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N.OH$.

Всѣ эти тѣла называются моноаминами въ отличіе отъ тѣлъ, которыя получаются при замѣщеніи радикалами въ двухъ частицахъ аммiака, напр. $N\begin{matrix}-C_2H_4-\\-H\quad H-\\-H\quad H-\end{matrix}N$ этилъ-дiаминъ.

$N\begin{matrix}-C_2H_4-\\-C_2H_4-\\-H\quad H-\end{matrix}N$ дiэтилъ-дiаминъ.

Амиды представляютъ производныя отъ кис-

лотъ, получаемыя изъ амміака замѣщеніемъ водорода кислотнымъ радикаломъ напр. $N\overset{C_2H_3O}{\underset{H}{\underset{H}{}}}$, амидъ уксусной кислоты или ацетамидъ.

Амидокислотами наз. соединенія, которыя представляютъ собою кислоты, въ которыхъ водородъ спиртового радикала замѣщенъ амидной группой NH_2. Напр., уксусная кислота имѣетъ составъ $\overset{CH_3}{CO.OH}$, а амидокислота, ей соотвѣтствующая будетъ $\overset{CH_2NH_2}{CO.OH}$. Не надо смѣшивать амидокислоту съ кислотными амидами. Различіе ихъ состоитъ въ томъ, что въ амидокислотахъ аминіачная группа NH_2 стоитъ на мѣстѣ водорода кислотнаго радикала, въ амидахъ кислотныхъ аминіачная группа замѣщаетъ весь водный остатокъ въ карбоксильной группѣ кислоты; амидоуксусная кислота $\overset{CH_2.NH_2}{CO.OH}$, а соотвѣтствующій кислотный амидъ имѣетъ строеніе: $\overset{CH_3}{CO.NH_2}$.

Спиртовые амины.

Общій способъ полученія спиртовыхъ аминовъ имѣетъ въ основаніи слѣдующее положеніе:

Галоидоалкилы реагируютъ подобно галоидоводородными кислотами т. е. прямо соединяются съ амміакомъ въ свободномъ состояніи.

Такимъ образомъ мы имѣемъ возможность получить соединенія, подобныя солямъ амміака.

Какъ при дѣйствіи на амміакъ іодоводорода, получается іодистый аммоній:

$$NH_3 + HJ = NH_4J.$$

такъ и при дѣйствіи іодистаго алкила, при высокой температурѣ, на амміакъ:

$$C_2H_5J + NH_3 = NH_3 . C_2H_5J.$$

получается тѣло подобное солямъ аммонія. Доказательствомъ аналогіи свойствъ этихъ соединеній съ солями аммонія можетъ служить реакція ѣдкихъ щелочей:

$$NH_4J + KOH = KJ + H_2O + NH_3$$

$$NH_3 . C_2H_5 . J + KOH = KJ + H_2O + NH_2 . C_2H_5.$$

При этомъ, какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ получаются іодистый калій, вода и, въ первомъ случаѣ амміакъ, а второмъ замѣщенный амміакъ, - въ данномъ случаѣ первичный аминъ (моноэтиламинъ). Поэтому, мы можемъ сказать, что алкогольный радикалъ остается всюду въ соединеніи съ азотомъ.

Полученный моноаминъ, какъ аналогъ амміака, можетъ непосредственно соединяться и съ галоидоводородными кислотами и съ галоидоалкилями:

$$NH_2 . C_2H_5 + C_2H_5J = NH_2(C_2H_5)_2 J.$$

образуя соединеніе, которое можно разсматривать, какъ вторичную степень замѣщенія амміа-

тиевой соли.

Подтверждением этому возгрения служит реакция с водными щелочами:

$$NH_2(C_2H_5)_2J + KOH = KJ + H_2O + NH(C_2H_5)_2.$$

При этой реакции получается вторичный амин $NH(C_2H_5)_2$, который, в свою очередь, присоединив частицу галоидалкила:

$$NH(C_2H_5)_2 + C_2H_5J = NH(C_2H_5)_3J.$$

может вступить в реакцию с водной щелочью:

$$NH(C_2H_5)_3J + KOH = KJ + H_2O + N(C_2H_5)_3$$

и дать третичный амин $N(C_2H_5)_3$. Этот последний, соединяясь с галоидалкилом:

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = N(C_2H_5)_4J.$$

дает тело $N(C_2H_5)_4J$., на которое водная щелочь уже не действует. Итак, исходя из действия паров аммиака и водной щелочи на галоидалкилы, мы можем получить амины. Реакция получения аминов была предложена Гофманом. Эту реакцию ведут следующим образом.

Берут иодистые алкилы (потому что хлористые и бромистые трудно реагируют), растворяют их в крепком спирте и нагревают, после чего пропускают в колбу струю сухого аммиака. Тогда в колбе образуются все три стадии замещения аммония:

$$C_2H_5J + NH_3 = NH_2(C_2H_5)HJ$$

$$NH_2(C_2H_5)HJ + C_2H_5J + NH_3 = NH(C_2H_5)_2HJ + NH_4J$$

$$NH(C_2H_5)HJ + C_2H_5J + NH_3 = N(C_2H_5)_3HJ + NH_4J.$$

передъ всего количества іодистаго алкила, взятаго нами въ замѣщенные аммоніи или, говоря иначе, конецъ реакціи узнается прилитіемъ воды къ жидкости. Если при прилитіи воды жидкость мутнѣетъ, то не весь алкилъ замѣстился; если же мути не появляется при прибавленіи воды, то реакція окончена,- весь іодистый алкилъ замѣщенъ. Этотъ способъ узнаванія конца реакціи основанъ на томъ, что іодистые алкили не растворимы въ водѣ, тогда какъ замѣщенные аммоніи всѣ растворимы въ водѣ. Когда достигли конца реакціи, то всю смѣсь испаряютъ до суха. Затѣмъ извлекаютъ безводнымъ спиртомъ замѣщенные аммоніи, которые растворяются въ спиртѣ для отдѣленія ихъ отъ NH_4J. Послѣ этого смѣсь нагрѣваютъ съ крѣпкимъ растворомъ KOH и перегоняютъ ее. При этомъ, тѣло $N(C_2H_5)_4J$ остается въ колбѣ, такъ какъ на него ѣдкая щелочь KOH не дѣйствуетъ; перегонится же смѣсь первичнаго, вторичнаго и третичнаго аминовъ.

Фракціонировка, употребляемая для раздѣленія высшихъ аминовъ, начиная съ четвертаго

или нашаго членовъ, не можетъ быть произведена для отдѣленія другъ отъ друга полученныхъ нами аминовъ, потому что эти амины фракціонировкою вполнѣ не раздѣляются. Гофманъ предложилъ для раздѣленія первичнаго, вторичнаго и третичнаго аминовъ пользоваться неодинаковымъ отношеніемъ къ эфирамъ щавелевой кислоты, напр. къ этиловому эфиру щавелевой кислоты.

Амины важны потому, что они чрезвычайно распространены въ природѣ. Весь почти азотъ, встрѣчающійся въ организмахъ, находится въ видѣ спиртовыхъ аминовъ или кислотныхъ амидовъ. Отсюда можно видѣть какую важную роль играютъ амины и амиды.

Замѣщенные спиртовыми радикалами амміаки носятъ названіе органическихъ основаній. По своимъ свойствамъ амины приближаются къ амміаку.

Низшіе амины суть газы, высшіе - жидкости, кипящія при невысокихъ температурахъ и легко летучія, по запаху они сходны съ амміакомъ, хотя къ этому запаху и примѣшивается своеобразный оттѣнокъ, обыкновенно непріятный, острый, напоминающій запахъ гнилой рыбы. Сходство аминовъ съ амміакомъ проявляется въ сл-

дующемъ. Съ соляной кислотой амины даютъ бѣлые пары, съ хлористой платиной $PtCl_4$ образуютъ желтые кристаллическіе осадки. Соли аминовъ кристаллизуются подобно амміачнымъ солямъ. Съ солями Cu, Al, Fe вступаютъ въ двойныя соединенія. Въ водѣ амины растворимы болѣе амміака, причемъ въ ихъ растворахъ щелочныя свойства проявляются рѣзче, чѣмъ въ амміачныхъ; этимъ они приближаются къ болѣе сильнымъ основаніямъ, каковы NaOH и KOH. При этомъ основность ихъ увеличивается сообразно съ количествомъ алкильныхъ группъ, входящихъ въ составъ аминовъ. Такъ діэтил-аминъ болѣе сильное основаніе, чѣмъ этиламинъ; еще болѣе сильное основаніе представляетъ триэтиламинъ.

Въ растворахъ амины вытѣсняютъ амміакъ изъ его солей. Будучи взяты въ избыткѣ, амины растворяютъ окись алюминія. Съ кислотами слагаются непосредственно, образуя соли; красную лакмусовую бумажку окрашиваютъ въ синій цвѣтъ.

Разсмотримъ теперь въ частности амины.

Первичные моноалкильамины.

Первичные моноалкильамины представляютъ амміакъ, въ которомъ только одинъ водородъ замѣщенъ какимъ нибудь радикаломъ.

Кромѣ разобранной общей реакціи для аминовъ существуютъ частныя реакціи полученія.

Первичные амины получаются въ чистомъ видѣ, если на ціанистое соединеніе алкогольнаго радикала или ціанюръ дѣйствовать водородомъ въ моментъ выдѣленія:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CN \end{matrix} + 4H = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot NH_2 \end{matrix}; \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CN \end{matrix} + 4H = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot NH_2 \end{matrix}$$

Важно при этомъ замѣтить, что углеродъ ціановой группы переходитъ въ группу CH_2, а азотъ ея въ группу NH_2. Реакція ведется въ водномъ растворѣ, дѣйствуя амальгамой натрія.

Изъ реакцій первичныхъ аминовъ самая главная есть реакція съ азотистой кислотой. Если взять какую нибудь соль амина, напр. $C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$ и прилить растворъ азотисто-кислаго калія, то на холоду пойдетъ такая реакція:

$$C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + KNO_2 = KCl + C_2H_5NH_2 \cdot HNO_2.$$

образуются хлористый калій и азотисто-кислый аминъ. Реакція эта можетъ идти только при низкихъ температурахъ, потому что при нагрѣваніи, азотисто-кислый аминъ разлагается, такоже какъ и азотисто-кислый аммоній.

Реакція разложенія азотисто-кислаго аммонія изобразится такъ;

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Азотисто кислый аминъ при нагрѣваніи раска-

дается такъ:

$$C_2H_5NH_2HNO_2 = N_2 + H_2O + C_2H_5.OH.$$

Разница разпаденія, какъ видимъ состоитъ лишь въ томъ, что соль аммонія разлагается съ выдѣленіемъ двухъ частицъ воды, а соль амина распадается съ выдѣленіемъ одного пая воды и одного пая замѣщенной воды, т. е. спирта. Сравнивая формулу амина съ формулой спирта, видимъ, что аминъ представляетъ спиртъ, въ которомъ водный остатокъ замѣщенъ группой NH_2.

Такимъ образомъ помощью вышенаписанной реакціи можно перейти отъ аминовъ къ спиртамъ. Но спирты изъ аминовъ можно получить и при дѣйствіи свободной азотистой кислоты. Реакція водится въ водномъ раствор, пропуская въ жидкость азотистый ангидритъ

$$C_2H_5.NH_2 + HNO_2 = C_2H_5.OH + H_2O + N_2.$$

Эти двѣ реакціи – превращеніе ціанировъ въ соотвѣтствующіе амины и превращеніе послѣднихъ въ спирты – очень важны.

Посредствомъ реакціи превращенія аминовъ въ спирты происходитъ увеличеніе углероднаго ядра до какихъ угодно предѣловъ. Какъ примѣръ подобнаго превращенія приведемъ слѣдующія реакціи:

$$C_2H_5.NH_2 + HNO_2 = C_2H_5.OH + H_2O + N_2.$$

$$3C_2H_5.OH + PJ_3 = H_3PO_3 + 3C_2H_5J$$

$C_2H_5J + KCN = KJ + C_2H_5CN$

$C_2H_5CN + 4H = C_2H_5.CH_2.NH_2 = C_3H_7.NH_2$.

$C_3H_7NH_2 + HNO_2 = C_3H_7.OH + H_2O + N_2$

$3C_3H_7(OH) + PJ_3 = H_3PO_3 + 3C_3H_7J$

$C_3H_7J + KCN = KJ + C_3H_7.CN$.

$C_3H_7CN + 4H = C_3H_7CH_2.NH_2 = C_4H_9NH_2$

$C_4H_9.NH_2 + HNO_2 = C_4H_9.OH + H_2O + N_2$.

Поступая съ бутиловымъ спиртомъ по предыдущему, получимъ амиловый спиртъ, и т. д. А такъ какъ изъ спиртовъ можно получить альдегиды, кетоны и кислоты, то изъ этого можно видѣть значеніе реакціи азотистой кислоты и первичныхъ моноалкильаминовъ.

Монометиламинъ $CH_3.NH_2$ кромѣ общихъ реакцій получается еще изъ соотвѣтствующаго ціанюра, именно изъ синильной кислоты. Общій типъ ціанистаго соединенія таковъ $\overset{R}{\underset{}{C}}N$, гдѣ R - какой нибудь радикалъ, дѣйствуя на это соединеніе водородомъ въ моментъ выдѣленія, получимъ:

$$\overset{R}{\underset{}{C}}N + 4H = \overset{R}{\underset{}{C}}H_2.NH_2$$

Въ этомъ и заключается общій способъ образованія моноалкильаминовъ. Для метиламина соотвѣтствующее ціанистое соединеніе будетъ: $\overset{H}{\underset{}{C}}N$ (синильная кислота). Дѣйствуя на это соединеніе водородомъ in statu nascendi,

пишемъ:

$$\overset{H}{\underset{|}{C}}N + 4H = \overset{H}{\underset{|}{C}}H_2.NH_2$$

Точно также метиловый ціанюръ даетъ при дѣйствіи выдѣляющагося водорода моно-этиламинъ:

$$CH_3.CN + 4H = C_2H_5.NH_2$$

Монометиламинъ получается также часто при сухой перегонкѣ веществъ содержащихъ азотъ; находится въ каменномъ углѣ, въ нефти, въ алкалоидахъ - морфинѣ, хининѣ и др.

При обыкновенной температурѣ метиламинъ газообразенъ, загорается при соприкосновеніи съ горящимъ тѣломъ, при охлажденіи ниже 0° сгущается въ весьма подвижную жидкость. Запахъ его сходенъ съ запахомъ амміака. Вообще съ послѣднимъ метиламинъ представляетъ замѣчательное сходство, но горитъ на воздухѣ, тогда какъ амміакъ горитъ только въ атмосферѣ кислорода, и вытѣсняетъ амміакъ изъ его соединеній.

Метиламинъ замѣчателенъ своей сильной растворимостью въ водѣ. Одинъ объемъ воды при 12,5 растворяетъ 1150 объемовъ метиламина.

Моноэтиламинъ $C_2H_5.NH_2$ получается по общему способу. Это есть очень летучая жидкость, кипящая при 18°, и растворимая въ

водѣ во всѣхъ пропорціяхъ. Запахъ его сходенъ съ запахомъ амміака. Этиламинъ горючъ; въ водномъ растворѣ относится къ солямъ металловъ подобно амміаку, но обладаетъ болѣе сильными щелочными свойствами.

Вторичные амины реагируютъ съ азотистой кислотой совсѣмъ иначе, чѣмъ первичные амины, именно при дѣйствіи на вторичные амины азотистой кислоты, получаются особыя соединенія, называемыя нитрозоаминами. Напримѣръ:

$$N\begin{matrix}-C_2H_5\\-C_2H_5\\-H\end{matrix} + HNO_2 = N\begin{matrix}-C_2H_5\\-C_2H_5\\-NO\end{matrix} + H_2O.$$

На мѣсто водорода въ діэтиламинѣ становится группа NO, наз. нитрозо-группой, въ отличіе отъ нитро-группы NO_2.

Третичные амины съ азотистой кислотой совсѣмъ не реагируютъ.

Триметиламинъ $N\begin{matrix}-CH_3\\-CH_3\\-CH_3\end{matrix}$, образуется при перегонкѣ нѣкоторыхъ алкалоидовъ, находится въ селдяномъ разсолѣ, нѣкоторыхъ растеніяхъ (Chenopodium vulgaria, въ цвѣтахъ Crataegus и Sorbus aucuparia, въ листьяхъ свекловицы и т. д.) Первое изъ этихъ растеній очень часто разводится въ оранжереяхъ для

курьеза, потому что благодаря присутствию триметиламина, издает вонючий запах.

Из сельдяного рассола триметиламин может быть добыт следующим образом. Сельдяной рассол перегоняют с KOH для удаления кислоты, причем получается смесь $N(CH_3)_3$ и NH_3. К смеси приливают HCl; вновь образовавшуюся от этого прилития смесь хлористых солей, выпаривают до сухости; затем действуя безводным спиртом, отдувляют $N(CH_3)_3HCl$ от NH_4Cl, который в нем не растворился. Полученный спиртовый раствор $N(CH_3)_3HCl$ перегоняют с KOH и получают чистый триметиламин, который представляет собою жидкость, кипящую при 9,°3, обладает отвратительным запахом несвежей селедки.

Третичные амины, представляя более сильные основания чем аммиак, способны соединяться с галоидоалкилами, давая четырехзамещенные соединения типа солей аммония: $N(CH_3)_3 + CH_3J = N(CH_3)_4J$, (иодистый тетраметиламмоний).

Эти тела очень прочны; не разлагаются при кипячении с водным раствором едкого кали, но при сплавлении с KOH или при сильном нагревании разлагаются. При действии же свежеосажденной окиси серебра на раствор NR_4J,

где R - алкогольный радикалъ, получается сильно щелочная жидкость, которая слитая съ $AgHO$, при выпариваніи въ безвоздушномъ пространствѣ надъ сѣрной кислотой, выдѣляетъ кристаллы гидрата тетраалкильаммонія $NR_4.OH$.

$$N(CH_3)_4J + AgOH = AgJ + N(CH_3)_4.OH.$$

Тѣла типа NR_4OH между соединеніями азота и водорода не имѣютъ аналогичныхъ, потому что гипотетическій гидратъ аммонія $NH_4.OH$ не существуетъ въ отдѣльности. Тѣла же типа $NR_4.OH$ существуютъ обособленными, довольно прочны, хорошо кристаллизуются, въ водѣ растворимы. Такъ тѣло $N(CH_3)_4.OH$, представляющее гидратъ тетраметиламмонія, являетъ собою кристаллы, легко расплывающіе на воздухѣ, и притягивающіе угольную кислоту изъ воздуха; растворъ этого тѣла обмыливаетъ жиры и вообще относится подобно ѣдкому кали.

Съ кислотами даютъ соединенія съ выдѣленіемъ воды,

$$N(CH_3)_4OH + HCl = N(CH_3)_4Cl + H_2O.$$

При нагрѣваніи разлагаются на триметиламинъ и на промежуточныя соединенія, напр.;

$$N(CH_3)_4OH = N(CH_3)_3 + CH_3.OH.$$

Гидраты тетраалкильаммонія вполнѣ сходны съ гипотетическимъ гидратомъ аммонія $NH_4.OH$.

Их водные растворы замѣчательны по своимъ сильнымъ щелочнымъ свойствамъ.

Извѣстно что съ увеличеніемъ количества алкильныхъ группъ увеличиваются и основныя свойства, эти же тѣла представляютъ вполнѣ замѣщенныя алкогольными радикалами соединенія. Они способны осаждать и растворять, подобно ѣдкому кали, всѣ окиси металловъ, за исключеніемъ окиси хрома (да окись хрома и въ KOH растворяется съ трудомъ - и только на холоду).

4

Алкалоиды.

Въ природѣ находятся различныя вещества, группируемыя въ одну общую категорію подъ названіемъ алкалоидовъ.

Алкалоидами называются такія азотистыя соединенія, которыя обладаютъ основными свойствами, соединяются съ кислотами подобно амміаку, образуя опредѣленныя соли.

Они вообще ядовиты и отличаются сильнымъ вреднымъ или цѣлебнымъ дѣйствіемъ на живой организмъ.

По своему составу алкалоиды очень разнообразны. Въ послѣдніе годы удалось разъяснить строеніе нѣкоторыхъ изъ нихъ, напр. хинина, стрихнина, хотя синтетическихъ способовъ полученія

не выработано. Вообще составъ опредѣленъ приблизительно. Группы углеродныя, входящія въ составъ, очень сложны. Между прочимъ въ хининѣ и стрихнинѣ обособлены особыя группы пиридиноваго ряда (пиридинъ C_5H_5N извлекаемая изъ каштанового масла, получаемаго какъ побочный продуктъ при сухой перегонкѣ косточекъ)

При окисленіи эти алкалоиды и даютъ производныя пиридина. Всѣ алкалоиды вещества основныя, они представляютъ замѣщенныя амміаки. Алкалоиды раздѣляются на жидкіе, летучіе и твердые, содержащіе кромѣ того, кислородъ.

Алкалоиды въ природѣ встрѣчаются въ видѣ солей; весьма часто находятся въ растеніяхъ, составляя дѣятельныя части ихъ.

Летучіе алкалоиды выдѣляютъ изъ содержащихъ ихъ частей растеній перегонкою съ водою и щелочью, вытѣсняющаго ихъ изъ соединеній.

Твердые алкалоиды добываютъ, обрабатывая различныя части водою, подкисленной сѣрной или соляной кислотами. Эти кислоты образуютъ растворимыя соединенія съ алкалоидами; полученный растворъ или обрабатываютъ уксусно-свинцовой солью, свинецъ выдѣляютъ сѣрнистымъ водородомъ, а затѣмъ изъ фильтрата алкалоидъ осаждаютъ щелочью, или

вытариваютъ, осаждаютъ углекислой солью или магнезіей, и изъ осадка алкалоидъ извлекаютъ спиртомъ.

Твердые алкалоиды почти всѣ кристаллическіе, горьки, частью обладаютъ горькимъ вкусомъ и сильно дѣйствуютъ на организмъ. Въ водѣ (за исключеніемъ кодеина) весьма мало растворимы. Въ спиртѣ растворимы всѣ. Въ эфирѣ растворимы только нѣкоторые (хининъ, наркотинъ, кодеинъ). При переганкѣ съ ѣдкимъ кали большею частью даютъ метиламинъ, триметиламинъ.

Къ летучимъ алкалоидамъ относятся: конінъ, $C_8H_{14}NH$, встрѣчается въ готовомъ видѣ въ цикутѣ (Cicuta virosa) никотинъ, $C_{20}H_{14}N_2$, находится въ листьяхъ табака.

Къ нелетучимъ алкалоидамъ принадлежатъ алкалоиды опіума. Опіумъ - высохшій сокъ, который вытекаетъ изъ надрѣзовъ незрѣвшихъ головокъ мака. (Papaver somniferum). Важнѣйшіе алкалоиды опіума суть: морфинъ - $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$.

Наркотинъ, $C_{22}H_{23}NO_7$; кодеинъ $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$.

Алкалоиды хинной коры, получаемой отъ различныхъ породъ хиннаго дерева (Cinchona): хининъ, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, цинхонинъ, $C_{19}H_{22}N_2O$.

Алкалоиды различных видов чилибухи (Strychnos nux vomica, Strychnos Ignatii,): стрихнинъ - $C_{21}H_{22}N_2O_2$, брущинъ - $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$.

— · —

Нитропарафины.

Нитропарафины получили свое названіе потому что они представляютъ парафины, въ которыхъ пай водорода замѣщенъ нитрогруппой NO_2, напр. метанъ CH_4, нитрометанъ - $CH_3.NO_2$; пропанъ $CH_3-CH_2-CH_3$, нитропропанъ $CH_3-CH_2-CH_2-NO_2$.

Тѣла эти изомерны съ азотистыми эфирами спиртовъ; напр. $CH_3.NO_2$ - нитрометанъ, $CH_3.NO_2$ - метиловый эфиръ азотистой кислоты. Тѣла эти сходны по составу, въ свойствахъ же различны. Такъ они разнятся въ точкахъ кипѣнія. Точка кипѣнія нитрометана 100°, а азотистометилового эфира -12°; нитроэтанъ кипитъ при 114°, а азотисто-этиловый эфиръ при 16°. Азотистые эфиры взрываты, а нитропарафины прочны. Изомерія этихъ тѣлъ объясняется разницей въ ихъ строеніи. Полагаютъ, что въ нитропарафинахъ азотъ пятиатоменъ, и въ нихъ группа NO_2 связана съ алкильною группой средствомъ азота; въ азотистыхъ же эфирахъ азотъ трехатоменъ, и въ нихъ нитрогруппа

NO_2 связана съ алкиломъ кислородомъ.

На основаніи этого положенія формулу нитрометана слѣдуетъ писать такъ: $CH_3-N^{=O}_{=O}$, а формулу соотвѣтствующаго эфира – $N^{=O}_{-O-CH_3}$.

Общій способъ полученія нитропарафиновъ состоитъ въ дѣйствіи азотисто-серебряной соли на іодистые алкили

$$RJ + AgNO_2 = AgJ + R-N^{=O}_{=O};$$

Въ охлажденный іодистый алкилъ вносятъ малыми порціями $AgNO_2$. Реакція идетъ бурно, выдѣляется много тепла, почему и требуется охлажденіе. Полученный нитропарафинъ отдѣляютъ фракціонировкою. Нитропарафины представляютъ собою жидкость, перегоняющіяся безъ разложенія.

Водородъ въ нитропарафинахъ можетъ замѣщаться металлами, при прямомъ дѣйствіи послѣднихъ. Это явленіе объясняется присутствіемъ сильной электроотрицательной группы NO_2; благодаря чему водородъ, связанный съ этой группой, получаетъ кислотныя свойства, являясь способнымъ выталкиваться на металлы. Соединенія K и Na растворимы въ водѣ, при нагрѣваніи легко взрываютъ. Изъ водныхъ растворовъ этихъ соединеній можно получить нераство-

рныя соединенія съ тяжелыми металлами, напр. съ Ag и др.

При дѣйствіи водорода въ моментъ выдѣленія нитропарафины переходятъ въ амины, напримѣръ.

$$CH_3NO_2 + 6H = CH_3.NH_2 + 2H_2O.$$

Нитрометанъ, $CH_3.NO_2$, представляетъ жидкость съ пріятнымъ запахомъ, нерастворимую въ водѣ, летучую безъ разложенія, кипитъ при 100°. При обработкѣ выдѣляющимъ водородомъ даетъ метиламинъ.

Нитроэтанъ, $C_2H_5.NO_2$, получается по общему способу; вмѣстѣ съ нимъ образуется и его изомеръ - азотисто-этиловой эфиръ, отъ котораго отдѣляется перегонкою. Нитроэтанъ представляетъ безцвѣтную жидкость съ пріятнымъ запахомъ, кипящую при 114°. Даетъ металлическія производныя, напр. $C_2H_4.NaNO_2$, изъ которыхъ выдѣляется кислотами ⊗. Ртутное производное его совершенно не взрываетъ. Подъ вліяніемъ водорода образуетъ этиламинъ $C_2H_5.NH_2$.

— · —

⊗ Особенность группы NO_2 - въ томъ, что она придаетъ водороду, съ которымъ соединена кислотный характеръ.

Ціанистыя производныя.

Ціанистыя производныя или ціанары представляютъ замѣчательный случай изомеріи. Они являютъ собою два параллельныхъ изомерныхъ ряда тѣлъ, разнящихся по свойствамъ. Одинъ рядъ носитъ названіе настоящихъ ціанаровъ или нитриловъ, а другой - изоціанаровъ или карбиламиновъ.

Причина изомеріи здѣсь объясняется такоже, какъ и при нитропараффинахъ. Въ первомъ ряду азотъ предполагается трехатомнымъ, и связанный съ углеродомъ тремя единицами сродства, $\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}\equiv N$; во второмъ ряду азотъ считается пятиатомнымъ, и связывающимъ оба углерода, именно: $\overset{CH_3}{\underset{|}{N}}\equiv C$.

Настоящіе ціанары.

Настоящіе ціанары или нитрилы можно разсматривать: во первыхъ, какъ кислоты, въ карбоксильной группѣ которыхъ весь кислородъ и водный остатокъ замѣщены азотомъ: кислота $\overset{R}{\underset{|}{CO.OH}}$, гдѣ R - кислотный радикалъ, а настоящій ціанаръ $\overset{R}{\underset{|}{CN}}$. Образованіе ціанара можно представить нѣсколько иначе. Положимъ, что въ кислотѣ водородъ карбоксильной группы замѣщенъ группою

$NH_4 : \overset{R}{\underset{|}{CO.OH}}$, $\overset{R}{\underset{|}{CO.ONH_4}}$. Выдѣляя изъ этого тѣла двѣ частицы воды, получимъ настоящій ціанэръ: $\overset{R}{\underset{|}{CO.ONH_4}} - 2H_2O = \overset{R}{\underset{|}{CN}}$; напр. настоящій ціанэръ уксусной кислоты имѣетъ составъ: $\overset{CH_3}{\underset{|}{CN}}$, и называется ацетонитриломъ.

Во вторыхъ, настоящіе ціанэры можно разсматривать, какъ производныя спиртовъ, въ которыхъ водный остатокъ OH замѣщенъ ціановой группой CN: $\overset{R}{\underset{|}{OH}}$; $\overset{R}{\underset{|}{CN}}$.

Общая формула настоящихъ ціанэровъ можетъ быть получена изъ общей формулы парафиновъ, замѣщая въ ней три атома водорода азотомъ: $C_nH_{2n+2} - 3H = C_nH_{2n-1}$; $C_nH_{2n-1}N$. Сообразно съ этой формулой, полагая въ ней $n=1$, получимъ формулу HCN- синильную кислоту, которая слѣдовательно есть настоящій ціанэръ, представляя нитрилъ муравьиной кислоты.

Согласно воззрѣнію на происхожденіе настоящихъ ціанэровъ изъ кислотъ или спиртовъ, такъ и можно получать исходя изъ кислотъ или спиртовъ.

Полученіе ціанэровъ изъ кислотъ.

Подвергаютъ перегонкѣ амміачную соль кислоты, содержащей въ радикалѣ, именно ту группу, которую желаемъ получить въ ціанэръ.

Перегоняясь, амміачная соль теряетъ одну частицу воды, и переходитъ въ соотвѣтствующій

амидъ кислоты:

$$\overset{CH_3}{\underset{CO.ONH_4}{|}} - H_2O = \overset{CH_3}{\underset{CO.NH_2}{|}} \quad \text{(ацетамидъ)}.$$

Полученный амидъ кислоты обезвоживаютъ хлористымъ кальціемъ и вторично перегоняютъ съ фосфорнымъ ангидридомъ P_2O_5, который отнимаетъ еще одну частицу воды и переводитъ амидъ кислоты въ настоящій ціанюръ:

$$\overset{CH_3}{\underset{CO.NH_2}{|}} - H_2O = \overset{CH_3}{\underset{CN}{|}}.$$

Этотъ способъ удобенъ для полученія двухъ низшихъ ціанюровъ.

Полученіе ціанюровъ изъ спиртовъ.

Готовятъ іодюръ (іодистый алкилъ), растворяютъ его въ четырехъ объемахъ спирта, и въ растворъ вносятъ по расчету KCN. Затѣмъ кипятятъ въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ. Реакція идетъ медленно:

$$CH_3J + KCN = KJ + CH_3.CN.$$

По выдѣленію KJ судятъ о ходѣ реакціи. Ціанюръ остается въ растворѣ спирта, отъ котораго его отдѣляютъ перегонкой. Для низшихъ гомологовъ полученный ціанюръ отдѣлить фракціонировкой отъ спирта невозможно, хотя точка кипѣнія низшихъ ціанюровъ и соотвѣтствующихъ спиртовъ разнятся довольно значительно (точки кипѣнія: CH_3CN..... 82°; $CH_3.OH$.... 60°; C_2H_5CN.... 98°; $C_2H_5.OH$..... 78°,3). Для большинства

настоящихъ ціанюровъ присутствіе спирта не вредитъ, такъ какъ чаще всего ціанюры готовятся для дальнѣйшей переработки въ спирты или кислоты.

Если же желаютъ получить чистый ціанюръ, то его готовятъ, или изъ кислоты, или по слѣдующему способу. Перегоняютъ соль алкилосѣрной кислоты съ ціанистымъ каліемъ или съ желтого кровяного солью:

$$C_2H_5.KSO_4 + KCN = K_2SO_4 + C_2H_5.CN.$$

Этотъ способъ очень удобенъ, потому что выходъ ціанюра большой, хотя настоящіе ціанюры при этомъ получаются въ смѣси съ изоціанюрами, что обнаруживается по отвратительному запаху. Но изоціанюры могутъ быть уничтожены при взбалтываніи съ небольшимъ количествомъ кислоты, напр. соляной.

Настоящіе ціанюры представляютъ безцвѣтныя жидкости съ пріятнымъ запахомъ. Низшіе члены мало растворимы въ водѣ, высшіе же совсѣмъ нерастворимы. Эти ціанюры можно разсматривать, какъ замѣненный аммiакъ, напр. соединеніе $CH_3.CN$ можно представить, какъ аммiакъ, въ которомъ всѣ три водорода замѣщены трехатомною группою $C.CH_3 : N \equiv C.CH_3$. И дѣйствительно, они по свой-

ствами напоминают аммиак. Они перегоняются без разложения, проявляют щелочные свойства, с кислотами дают прямо соли, особенно с галоидоводородными кислотами, напр. $CH_3.CN.HCl$ при низких температурах получаются в твердом виде кристаллическом.

Реакции настоящих цианогов замечательны. При кипячении с водой, или еще легче при нагревании с кислотами и щелочами, цианоры разлагаются на аммиак и кислоту:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CN \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + NH_3.$$

$$CH_3.CN.HCl + 2H_2O = NH_4Cl + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.OH. \end{matrix}$$

При этой реакции синеродистая группа CN совсем изменяется. Она расщепляется, при чем углерод ея, соединяясь с двумя атомами O, и атомами H воды, превращается в карбоксильную группу CO.OH, а азот с оставшимся водородом воды - в аммиак. При этом, как видим, образуется кислота, содержащая одним атомом углерода больше, чем спирт, которому соответствует входящий в реакцию цианор. Если берем соль цианора, то в результате получаются кислота и соль аммония.

При действии водного раствора щелочи, напр. KOH, получается не свободная кислота, а калий-

пая соль ея и свободный аммiакъ

$$\overset{CH_3}{\underset{CN}{|}} + KOH + H_2O = \overset{CH_3}{\underset{CO.OK}{|}} + NH_3.$$

Опять кислородъ щелочи и воды, и калiй образуютъ съ углеродомъ цiана, замѣщенную карбоксильную группу, составляющую въ сочетанiи съ радикаломъ цiанiда, соотвѣтственную кислоту, а азотъ цiановой группы попрежнему отдѣляется въ видѣ аммiака.

Эти реакцiи въ соединенiи съ ранѣе разсмотрѣнными реакцiями - образованiя аминовъ и превращенiя ихъ при помощи азотистой кислоты въ спирты, составляютъ циклъ реакцiй, посредствомъ которыхъ можно усложнять углеродное ядро до какихъ угодно предѣловъ.

Будемъ напр. исходить изъ болотнаго газа или метана CH_4, простѣйшаго изъ органическихъ тѣлъ, получаемаго при помощи изъ неорганическихъ веществъ, а именно при пропусканiи смѣси паровъ сѣроуглерода и сѣроводорода надъ раскаленной мѣдью:

$$CS_2 + 2H_2S + 4Cu = 4CuS + CH_4.$$

При дѣйствiи хлора на CH_4, получаются всѣ замѣщенные продукты металлическаго характера до CCl_4. Остановимся на первой стадiи замѣщенiя: CH_3Cl.

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl.$$

Для удобства реакции переводимъ соединеніе CH_3Cl въ іодистое соединеніе при дѣйствіи JK:

$$CH_3.Cl + KJ = KCl + CH_3J,$$

Заставивши реагировать CH_3J съціанистымъ каліемъ KCN:

$$CH_3J + KCN = KJ + \overset{CH_3}{\underset{CN}{|}}$$

образуется метилъ-ціанюръ. Дѣйствуя на метилъ-ціанюръ водородомъ въ моментъ выдѣленія, получимъ монометиламинъ

$$\overset{CH_3}{\underset{CN}{|}} + 4H = \overset{CH_3}{\underset{CH_2.NH_2}{|}}$$

Монометиламинъ при дѣйствіи азотистой кислоты образуетъ спиртъ:

$$\overset{CH_3}{\underset{CH_2.NH_2}{|}} + HNO_2 = \overset{CH_3}{\underset{CH_2.OH}{|}} + H_2O + N_2$$

Или же полученный ціанюръ можно перевести въ кислоту, нагрѣвая его съ KOH или съ водой:

$$\overset{CH_3}{\underset{CN}{|}} + 2H_2O = \overset{CH_3}{\underset{CO.OH}{|}} + NH_3,$$

Помощью этого ряда реакцій мы достигли усложненія частицы. Исходя теперь изъ выше полученнаго спирта, и повторяя тотъ же порядокъ реакцій, можно произвести дальнѣйшее усложненіе частицы:

$$3\overset{CH_3}{\underset{CH_2OH}{|}} + PJ_3 = H_3PO_3 + 3\overset{CH_3}{\underset{CH_2J}{|}} \qquad \overset{CH_3}{\underset{CH_2J}{|}} + KCN = KJ + \overset{CH_3}{\underset{CH_2CN}{|}}$$

$$\overset{CH_3}{\underset{CH_2CN}{|}} + 4H = \overset{CH_3}{\underset{CH_2.NH_2}{|}} \qquad \overset{CH_3}{\underset{CH_2.NH_2}{|}} + HNO_2 = \overset{CH_3}{\underset{CH_2.OH}{|}} + H_2O + N_2,$$

$$\overset{CH_3}{\underset{CH_2CN}{|}} + 2H_2O = \overset{CH_3}{\underset{CO.OH}{|}} + NH_3.$$

Частное описаніе ціанюровъ.

Метилъ-ціанюръ или ацето-нитрилъ $CH_3.CN$, получается по общему способу, перегонкою амміачной соли уксусной кислоты

$$\overset{CH_3}{CO.ONH_4} - 2H_2O = \overset{CH_3}{CN};$$

или же исходя изъ алкилъгалоида метилового спирта при дѣйствіи KCN:

$$CH_3J + KCN = KJ + CH_3.CN.$$

Метилъ-ціанюръ представляетъ жидкость, кипящую при 82°, и смѣшивающуюся съ водою во всѣхъ пропорціяхъ.

Этилъ-ціанюръ или пропіонитрилъ $C_2H_5.CN$ получается изъ алкилъгалоида этилового спирта при дѣйствіи KCN. Онъ представляетъ безцвѣтную жидкость съ пріятнымъ запахомъ, кипящую при 98°. Не смѣшивается съ водою во всѣхъ пропорціяхъ.

Гремучекислыя соли.

Къ ацето-нитрилу примыкаютъ тѣла, имѣющія значеніе въ практикѣ. Это такъ называемыя гремучекислыя соли. Гремучекислыя соли ртути и серебра употребляются въ практикѣ, благодаря своимъ взрывнымъ свойствамъ на затравку, пистоны.

Формулу основного вещества этих солей нитроацетонитрила получим, заменив водород в углеродной группе ацетонитрила нитрогруппой NO_2: $\overset{CH_2}{\underset{CN}{|}}$, $\overset{CH_2 \cdot NO_2}{\underset{CN}{|}}$.

В нитроацетонитриле водород является уже способным замещаться металлами. Так замещая водород двуатомною ртутью, получим соль грепучекислой ртути $\overset{CHg \cdot NO_2}{\underset{CN}{|}}$

Практически для получения грепучекислой ртути исходят из действия спирта на раствор ртути в азотной кислоте. Спирт действует раскисляющим образом на азотную кислоту, окисляясь сам в альдегид, и входя в ядро вновь образующегося соединения.

Грепучекислая ртуть готовится так: одну часть ртути растворяют в 12 частях азотной кислоты, уд. в. 1,3, растворение производят на холоду. Когда кислота растворит ртуть, вливают спирт в 90%, в количестве 5-частей, можно и больше брать спирту. По прошествии 5-10 минут начинается реакция. Появляются бурые пары и ощущается запах альдегида, жидкость при этом разогревается. Происходит помутнение жидкости вследствие того, что на дно осаждается черный порошок металлической ртути. Реакцию умеряют, прилагая

новую порцію спирта, въ количествѣ 7-частей, причемъ идетъ вторая стадія взаимодѣйствія. Черный осадокъ ртути бѣлѣетъ и превращается, понемногу, въ бѣлый кристаллическій порошокъ гремучекислой ртути. Гремучекислая ртуть представляетъ бѣлое кристаллическое тѣло, мало растворимое въ холодной водѣ, но хорошо растворимое въ горячей водѣ, благодаря чему можетъ быть перекристаллизована. Въ сухомъ видѣ гремучекислая ртуть очень быстро горитъ, а если ее ударить (вызвать моментальное разложеніе ея), то она взрываетъ. При взрывѣ обладаетъ сокрушительными свойствами.

Гремучее серебро готовится также, какъ и гремучая ртуть, при дѣйствіи спирта на растворъ серебра въ азотной кислотѣ. Составъ его: $\frac{CAg_2 \cdot NO_2}{CN}$ Серебряное соединеніе требуетъ величайшей осторожности. Съ ртутнымъ соединеніемъ можно манипулировать, такъ какъ будучи взято въ маломъ количествѣ, оно не взрываетъ, тогда какъ гремучее серебро даже будучи влажнымъ, весьма сильно взрываетъ при нагрѣваніи и при ударѣ, даже отъ сотрясенія сосуда, въ которомъ находится.

Двойнымъ обмѣномъ изъ гремучей ртути и гремучаго серебра могутъ быть приготовлены и другія соли: Cu, Zn, и т. д.

Нитроацетонитрил, $\overset{CH_2 \cdot NO_2}{\underset{CN}{|}}$, неизвестен в свободномъ состояніи. Но подобный составъ этого соединенія или соединенія $\overset{CHg \cdot NO_2}{\underset{CN}{|}}$ подтверждается реакціями. Если дѣйствовать сѣрнистымъ водородомъ на грелучую ртуть, то получаются сѣрнистый металлъ, роданистый аммоній и углекислота:

$$\overset{CHg \cdot NO_2}{\underset{CN}{|}} + 2H_2S = HgS + NH_4CNS + CO_2,$$

Появленіе роданистаго аммонія указываетъ на строеніе грелучекислой соли, именно на то, что группа CN существовала до реакціи, ибо не извѣстно ни одного примѣра, чтобы C и N могли слиться въ группу CN подъ дѣйствіемъ сѣроводорода. Но разъ принятъ существованіе группы CN, единственное расположеніе другихъ атомовъ изображая такъ:

$$\overset{C\,Hg \cdot NO_2}{|}$$

Еще яснѣе на строеніе нитроацетонитрила указываетъ другая реакція.

Хлоръ дѣйствуетъ разрушительнымъ образомъ на грелучую ртуть, именно, получаются хлористый металлъ, хлористый синеродъ и хлорпикринъ. Чтобы уяснить эту реакцію, мы можемъ представить, что сначала хлоръ становится на мѣсто ртути и получается двухлорнитроацетонитрилъ:

$$\overset{CHg \cdot NO_2}{\underset{CN}{|}} + 2Cl_2 = HgCl_2 = HgCl_2 + \overset{C\,Cl_2 \cdot NO_2}{\underset{CN}{|}}$$

Хлористый или нитрохлороформ, $C(NO_2)Cl_3$, представляет производную метана, въ которомъ три водорода замѣщены тремя паями хлора, а четвертый атомъ водорода - группою NO_2.

— · —

Изоціанары.

Строеніе изоціанаровъ обыкновенно выражаютъ формулой $R-N\equiv C$, которой въ сущности хотятъ указать на то, что въ нихъ, въ отличіе отъ ціанаровъ, углеводородный радикалъ находится въ непосредственной связи съ азотомъ.

Изъ общихъ способовъ полученія изоціанаровъ укажемъ на одинъ, очень сходный со способомъ образованія настоящихъ ціанаровъ.

Этотъ способъ состоитъ въ дѣйствіи на іодистые алкилы ціанистыми металлами. Если подѣйствовать на іодистый алкилъ ціанистымъ каліемъ, получимъ настоящій ціанаръ:

$$CH_3J + KCN = KJ + CH_3.CN$$

Если же подѣйствуемъ ціанистымъ серебромъ, то образуется изоціанаръ:

$$C_2H_5J + AgCN = AgJ + C_2H_5.\overset{IV}{N}C$$

Реакція производится такъ. Іодаръ растворяютъ въ избыткѣ эфира, берутъ два объема этого раствора, прибавляютъ двѣ частицы синеродис-

того серебра и нагрѣваютъ смѣсь въ запаянной трубкѣ до 130°–140°, въ теченіи нѣсколькихъ часовъ. Въ началѣ реакціи происходитъ двойной обмѣнъ, образуются AgJ и $C_2H_5.NC$, но затѣмъ образовавшійся изоціанидъ вступаетъ въ двойное соединеніе съ $Ag.CN$ (почему и беретъ ціанистаго серебра двѣ частицы), образуя тѣло состава $C_2H_5NC.AgCN$. Эфиръ отгоняютъ, а для разложенія полученной двойной соли дѣйствуютъ при нагрѣваніи растворомъ KCN. Послѣдній отнимаетъ частицу $AgCN$, образуя съ ней двойную соль, а изоціанидъ выдѣляютъ перегонкой на водяной банѣ.

Укажемъ еще на реакцію образованія изоціанидовъ, интересную въ томъ отношеніи, что выдѣляющійся изоціанидъ своимъ характернымъ отвратительнымъ запахомъ даетъ знать о своемъ образованіи, будучи даже въ самомъ маломъ количествѣ, отчего эта реакція можетъ служить для опредѣленія веществъ, участвующихъ въ взаимодѣйствіи. Эта реакція состоитъ въ томъ, что нагрѣваютъ какой нибудь первичный аминъ въ смѣси съ хлороформомъ $CHCl_3$ (трихлорметанъ) въ спиртовомъ растворѣ ѣдкаго кали, при этомъ и образуется соотвѣтствующій изоціанидъ:

$$C_2H_5.NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = 3KCl + 3H_2O + C_2H_5.N.C$$

Калій и хлоръ - въ видѣ хлористаго калія; оставшіеся отъ KOH водные остатки въ соединеніи съ двумя водородами отъ моноамина и водородомъ отъ хлороформа образуютъ воду, а остальные элементы слагаются въ изоціанюръ. Въ этой реакціи мы видимъ подтвержденіе того, что группа CN въ изоціанюрахъ присоединяется къ алкилю сродственнаго азота, ибо по реакціи видно, что азотъ выдѣляется въ соединеніи съ алкильною группой, присоединяя уже къ себѣ азотъ углерода отъ хлороформа.

Произведемъ опытъ образованія изоціанюра. Въ виду бурности реакціи беремъ малое количество реагирующихся веществъ. Въ пробирку наливаемъ нѣсколько капель анилина (фенилъ-моноамина) $C_6H_5 \cdot NH_2$, и приливаемъ къ нему спиртоваго раствора KOH, и хлороформа. Если реакція производилась бы въ большемъ размѣрѣ, то при взаимодѣйствіи, жидкость вскипала бы, выдѣлялись бы пары. Тутъ этого мы не замѣтимъ. Жидкость мутнѣетъ вслѣдствіе выдѣленія KCl, нерастворимаго въ спиртѣ. А запахъ гнилыхъ грибовъ указываетъ на образованіе изоціанюра.

Наконецъ карбиламины получаются, хотя и въ небольшомъ количествѣ, рядомъ съ насто-

ящими ціанидами, при перегонкѣ солей алкилсѣрной кислоты съ ціанистымъ каліемъ, или съ желтой кровяной солью.

Изоціаниды представляютъ собой жидкости съ отвратительнымъ запахомъ, перегоняются безъ разложенія, въ водѣ менѣе растворимы, чѣмъ ціаниды. Точка кипѣнія изоціанидовъ ниже точекъ кипѣнія соотвѣтствующихъ настоящихъ ціанидовъ. Такъ напр., настоящій метилъ-ціанидъ кипитъ при 82°, а метилъ-изоціанидъ .... 52°. По своему запаху карбиламины могутъ служить аналитическимъ признакомъ присутствія хлороформа или монакалина. Съ кислотами изоціаниды соединяются энергичнѣе настоящихъ ~~из~~ціанидовъ, образуя соли, распадающіяся при нагрѣваніи съ водой; но реакція эта идетъ въ иномъ направленіи, чѣмъ при настоящихъ ціанидахъ, получаются иные продукты. Для ясности напишемъ реакціи съ водой для настоящихъ ціанидовъ и карбиламиновъ:

$$\overset{CH_3}{\underset{CN}{|}} + 2H_2O = \overset{CH_3}{\underset{CO.OH}{|}} + NH_3$$

$$\overset{CH_3}{\underset{NC}{|}} + 2H_2O = \overset{CH_3}{\underset{NH_2}{|}} + \overset{H}{\underset{CO.OH}{|}}.$$

Въ реакціи настоящихъ ціанидовъ углеродъ ціанистой группы, образуя съ кислородомъ и водородомъ воды карбоксильную группу остаф-

ся связанным съ алкильною группою, входящею въ составъ ціанора, азотъ же ціана выдѣляется въ видѣ амміака. При реакціи изоціанаровъ, углеродъ ціановой группы, превращаясь въ карбоксильную группу, выдѣляется, образуя муравьиную кислоту, а азотъ ціана остающійся связаннымъ съ алкиломъ, образуя аминъ. Обыкновенно реакція ведется при нагрѣваніи съ крѣпкими галоидоводородными кислотами, причемъ получаются солеобразныя соединенія, которыя уже и реагируютъ съ водою. Въ настоящихъ ціанорахъ въ этомъ случаѣ получаются кислота и соль аммонія. Въ случаѣ изоціанаторовъ выдѣляются муравьиная кислота и аминъ, который соединяется съ галоидоводородной кислотой:

$$C_2H_5CN.HCl + 2H_2O = NH_4Cl + \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

$$C_2H_5.NC.HCl + 2H_2O = \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ NH_2.HCl \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

Эти реакціи карбиламиновъ вмѣстѣ съ тѣмъ еще разъ подтверждаютъ правильность Jeapia строенія изоціанаровъ, т. е. что азотъ въ изоціанорахъ соединяется съ алкильной группой.

Слѣдуетъ замѣтить, что разложеніе изоціанаровъ водою идетъ гораздо легче. Очень разбавленныя кислоты даютъ тѣ же реакціи, что и вода. По отношенію къ щелочамъ изо-

цианоры постоянны.

Метилъ-изоціаноръ или метилъ-карбиламинъ, $CH_3.NC$ представляетъ жидкость, одна часть которой требуетъ для растворенія десяти частей воды. Точка кипѣнія 52°.

Этилъ-изоціаноръ или этилъ-карбиламинъ, $C_2H_5.NC$ есть маслянистая жидкость, нерастворимая въ водѣ, кипитъ при 79°.

Изоціаноры ядовиты, въ чемъ проявляютъ различіе въ сравненіи съ настоящими ціанорами, которые не вредны.

Понятно, надо принимать въ расчетъ незначительность количества, употребляемаго вещества, такъ какъ безъ сомнѣнія, всякое вещество взятое въ избыткѣ представляетъ ядъ. Производились интересныя изслѣдованія о нахожденіи изоціанаровъ въ природѣ. Эти изслѣдованія показали, что ядъ нѣкоторыхъ животныхъ, какъ-то земляной саламандры, злыхъ ехидны (Vipera), содержитъ въ своемъ составѣ изоціаноръ, только въ соединеніи съ кислотными радикалами, напр. $CNO.C_2H_5$.

Настоящіе роданоры.

Роданистыя соединенія алкогольныхъ радикаловъ или роданоры представляютъ два

изомерныхъ ряда: настоящіе роданоры и изороданоры или горчичныя масла. Разница между этими двумя изомерными рядами не такъ глубока, какъ въ ціанорахъ. Они болѣе сходны по запаху, по способамъ полученія. Что касается строенія роданоровъ, то принимаютъ, что въ настоящихъ роданорахъ алкильная группа связана съ углеродомъ при посредствѣ сѣры, такъ что составъ настоящихъ роданоровъ слѣдуетъ писать: $N \equiv C-S-R$, гдѣ R-алкильная группа. Въ изороданорахъ полагаютъ, что азотъ связываетъ алкильную группу съ углеродомъ, такъ что строеніе изороданоровъ такое: $S=C=N-R$.

Настоящіе роданоры готовятся аналогично ціанорамъ т.е. изъ солей алкилосѣрной кислоты и роданистаго калія при помощи перегонки:

$$C_2H_5.KSO_4 + CNSK = K_2SO_4 + NCSC_2H_5.$$

Или же они готовятся дѣйствіемъ роданистаго калія на іодистые алкили въ спиртовомъ растворѣ:

$$CNSK + C_2H_5J = KJ + NCS.C_2H_5.$$

По этой реакціи получаются и изороданоры.

Настоящіе роданоры представляютъ собой жидкости нерастворимыя въ водѣ, съ удѣльнымъ

запахомъ; при нагрѣваніи легко переходятъ въ изородановы.

Въ подтвержденіе теоріи строенія настоящихъ можно привести реакцію съ водородомъ въ моментъ выдѣленія.

$$NCS.C_2H_5 + H_2 = HCN + HS.C_2H_5.$$

При этомъ получаются меркаптанъ и синильная кислота, слѣд. расщепленіе произведено водородомъ въ связи серы съ углеродомъ. На подобное строеніе настоящихъ родановъ указываетъ и реакція съ ѣдкою щелочью:

$$NCSC_2H_5 + KOH = CNSK + C_2H_5.OH.$$

Тутъ расщепленіе вновь произошло въ связи серы съ углеродомъ, причемъ сѣра замѣнилась кислородомъ, сама же присоединилась къ группѣ NC.

Изородановы.

Изородановы по одному изъ своихъ представителей, изородановистому аллилу, называются горчичными маслами. Это именно и есть то ѣдкое маслянистое вещество, которое появляется при растираніи горчичныхъ сѣмянъ въ водѣ.

Изъ общихъ способовъ полученія изородановъ разсмотримъ предложенный Гофманомъ,

характерный для уяснения строения горчичных масел и их превращений. Если спиртовой раствор сложного аммиака NH_2R, (моноамина) смешать с сероуглеродом, то происходит реакция, подобная получению ксантогеновых соединений, т. е. образующееся соединение превращается в кристаллическую массу. Тут получается аммиачная производная тиокарбаминовой кислоты:

$$CS_2 + 2NH_2R = CS\begin{matrix}NH.R\\S.NH_3R.\end{matrix}$$

Эта аммиачная соль при нагревании с солями серебра или ртути, или при действии иода и образует горчичное масло:

$$CS\begin{matrix}NH.R\\S.NH_3R\end{matrix} + J_2 = NRH_3J + HJ + S + N \equiv \begin{matrix}CS\\R\end{matrix}$$

Чтобы понять строение горчичных масел представим себе гипотетический гидрат угольной кислоты: $CO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$. Положим, что в этом гидрате один водный остаток замещен амидной группой NH_2, получим тело $CO\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}$ - карбаминовую кислоту. Далее, замещая в полученном теле оба кислорода серой, получим тиокарбаминовую кислоту $CS\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix}$. Водород этого тела также способен выветриваться на металлы, как и в угольной кислоте, так что можно получить аммиачную соль состава: $CS\begin{matrix}NH_2\\S.NH_4\end{matrix}$. Но если бы мы

замѣнимъ водородъ въ группѣ NH_2 тіокарбаминовой кислоты алкильнаго группою, то получимъ-бы тіоалкилькарбаминовую кислоту $CS\begin{matrix}-NHR\\-SH\end{matrix}$, напр. полагая $R=C_2H_5$, получимъ тіоэтилокарбаминовую кислоту. Замѣщая же водородъ въ группахъ NH_2 и NH_4 тѣла $CS\begin{matrix}-NH_2\\-SNH_4\end{matrix}$ алкильными группами, получимъ аміачную соль тіоалкилькарбаминовой кислоты состава $CS\begin{matrix}-NH.R\\-SNH_3.R\end{matrix}$. Эту соль мы и получили сначала по реакціи Гофмана:

$$CS_2 + 2NH_2R = CS\begin{matrix}-NH.R\\-SNH_3R.\end{matrix}$$

Въ частности если $R=CH_3$, то тѣло состава $CS\begin{matrix}-NH.CH_3\\-S.NH_3.CH_3\end{matrix}$ называется тіо-метилированный карбаминокислый метиламміакъ.

При дѣйствіи кислотъ на полученную соль, выдѣляется свободная кислота, которая не прочна и разлагается на сѣроуглеродъ и аминъ. Сама ея достаточно прочны. При дѣйствіи на растворъ тіо-метилированнаго карбаминокислаго метиламміака азотнокислымъ серебромъ, получимъ осадокъ серебряной соли состава $CS\begin{matrix}-NH.CH_3\\-SAg\end{matrix}$. При обработкѣ этой соли горячей водой происходитъ разложеніе, образуются метиловое горчичное масло, Ag_2S и H_2S.

$$2CS\begin{matrix}-NH.CH_3\\-SAg\end{matrix} = 2SCN.CH_3 + Ag_2S + H_2S.$$

Механизмъ реакціи объясняется наглядно, если допустить существованіе сульфгидрата серебра $AgHS$ (аналогичнаго KHS), котораго въ свободномъ состояніи не получено, такъ какъ онъ легко распадается на Ag_2S и H_2S. Тогда реакція можно такъ написать:

$$CS\begin{matrix}<^{NH.CH_3}\\<_{SAg}\end{matrix} = SCN.CH_3 + AgHS.$$

Водородъ сложной группы $NHCH_3$, какъ бы входитъ между Ag и S, и производитъ выступленіе этой группы изъ частицы.

Горчичныя масла представляютъ летучія жидкости, обладающія сильнымъ запахомъ, вызывающимъ слезы; на кожѣ производятъ пузыри. Перегоняются безъ разложенія, въ водѣ не растворимы. Обладаютъ основными свойствами. По реакціямъ подобны изоціанорамъ. Водою при 200°C. въ присутствіи щелочей и кислотъ разлагаются подобно изоціанорамъ съ образованіемъ первичнаго амина. Для изоціанора имѣемъ:

$$SCNCH_3 + 2H_2O = NH_2.CH_3 + CO_2 + H_2S.$$

Метилъ-изородановъ $SCN.CH_3$, при обыкновенной температурѣ есть твердое кристаллическое тѣло, имѣющее запахъ хрѣна. Точка кипѣнія 115°.

Этилъ-изородановъ $SCN.C_2H_5$, есть

жидкость, кипящая при 132°–134°.

Самым замечательным из изородановых является аллиловое горчичное масло, $SCN.C_3H_5$. Это масло было известно раньше других; оно то и дало название аналогичным соединениям. По составу оно представляет изородановистый аллил $CH_2=CH-CH_2.NCS$, который можно рассматривать, как аллиловый спирт $CH_2=CH-CH_2.OH$, в котором водный остаток замещен группой NCS.

Горчичное масло получается из семян черной горчицы (Sinapis nigra). В последних оно не находится готовым, но является как продукт распадения, содержащегося в семенах глюкозида.

Глюкозидами называются сложные соединения, которые от действия разведенных кислот и щелочей, а также и ферментов (в присутствии воды) разлагаются на глюкозу и другие вещества, сочетанные с нею. Этими веществами являются или кислоты или безразличные вещества.

Глюкозиды являются почти во всех растениях. Примером глюкозида может служить амигдалин, $C_{20}H_{27}NO_2$, находящийся в горьких миндалях, в семенах яблока,

группы, въ косточкахъ перика, сливъ, вишни и тому подоб.

Въ семенахъ горчицы имѣется глюкозидъ миронова кислота $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$, въ видѣ миронованатрія калія. Распаденіе глюкозида обусловливается присутствіемъ особаго азотистаго вещества (фермента) миразина. При раствореніи миронованатрій калій приходитъ въ соприкосновеніе съ ферментомъ, и при этомъ распадается на глюкозу (декстрозу), горчичное масло и кислую сѣрнокаліевую соль

$$C_{10}H_{18}KNS_2O_{10} = SCN.C_3H_5 + C_6H_{12}O_6 + HKSO_4.$$

Нахожденіе готоваго масла въ горчицѣ объясняетъ тотъ фактъ, что если горчицу растирать съ холодной водой, то получается горькая, но не жгучая горчица. Это потому, что присутствуетъ неразложившійся миронованатрій калій, который на вкусъ горекъ.

Аллиловое горчичное масло можетъ быть получено искусственнымъ путемъ изъ іодистаго аллила при кипяченіи съ роданистымъ каліемъ:

$$C_3H_5J + CNSK = KJ + C_3H_5.NCS.$$

Аллиловое горчичное масло представляетъ жидкость, кипящую при 150° съ пронзительнымъ запахомъ.

жидкость, нерастворимая въ водѣ, трудно въ спиртѣ, легко же въ эфирѣ, загорающаяся на воздухѣ. Извѣстно тѣло состава $Sb(CH_3)_5$, пентаметилсурьма.

Извѣстны также соединенія висмута; но въ виду ихъ непрочности, они мало изслѣдованы. При дѣйствіи іодистаго этила на сплавъ висмута съ каліемъ образуется $Bi(C_2H_5)_3$, - висмутъ-триэтилъ, безцвѣтная жидкость, нелетучая, но взрывающая при нагрѣваніи. Щелочныя свойства слабыя. Для висмута извѣстно тѣло $Bi(CH_3)_3$ висмутъ-триметилъ.

5

Металлорганическія соединенія группы углерода.

Изъ металлорганическихъ соединеній группы углерода мы разсмотримъ соединенія элементовъ Si, Pb и Sn. Металлорганическія соединенія этихъ элементовъ характеризуются меньшей окисляемостью (на воздухѣ они уже не окисляются). Отличаются большей прочностью, на воздухѣ не самовозгараются, относительно воды прочны. Особенно интересны соединенія кремнія, потому что въ нихъ ясно проявляется аналогія между углеродомъ и кремніемъ. Тѣла, содер-

группа кремний, реагируют, как органические соединения.

Металлорганические соединения кремния.

Металлорганические соединения кремния получаются исходя из хлористых соединений кремния. Так при действии на $SiCl_4$ алкилятом щелочного металла, происходит замещение хлора и реакция идет так:

$$SiCl_4 + 4C_2H_5.ONa = 4NaCl + Si(C_2H_5O)_4$$

Получается тело ортокремневый эфир, представляющий жидкость. Его можно рассматривать, как нормальный гидрат кремневой кислоты $Si(OH)_4$, в котором водороды водных остатков замещены алкильными группами. Эфир этот и служит для образования дальнейших производных.

Подействуем на эфир каким нибудь восстановителем, напр., смесью цинк-этила с натрием. При нагревании происходит постепенное восстановление: кислород отнимается и окси-этиловые группы будут постепенно превращаться в этиловые.

Смесь цинк-этила и натрия можно рассматривать, как натрий-этил. Восстановление происходит шаг за шагом. Степень замещения за-

висит от продолжительности взаимодействия.

Первым продуктом возстановления является $Si(OC_2H_5)_3C_2H_5$.

$$Si(O.C_2H_5)_4 + NaC_2H_5 = Si(OC_2H_5)_3C_2H_5 + C_2H_5O.Na.$$

Вторая стадия замещения происходит при более продолжительном действии:

$$Si(OC_2H_5)_4 + 2NaC_2H_5 = Si(OC_2H_5)_2(C_2H_5)_2 + 2C_2H_5O.Na$$

Въ третьей стадии замещение идетъ такъ:

$$Si(OC_2H_5)_4 + 3NaC_2H_5 = Si(OC_2H_5)(C_2H_5)_3 + 3C_2H_5O.Na$$

Наконецъ происходитъ полное раскисление:

$$Si(OC_2H_5)_4 + 4NaC_2H_5 = Si(C_2H_5)_4 + 4C_2H_5.O.Na$$

Всѣ эти продукты получаются вмѣстѣ; представляютъ изъ себя жидкости, летучи безъ разложения, могутъ быть раздѣлены фракціонировкой.

Конечный продуктъ замещения $Si(C_2H_5)_4$ можетъ быть полученъ также дѣйствіемъ цинкъ-этила на $SiCl_4$:

$$SiCl_4 + 2Zn(C_2H_5)_2 = 2ZnCl_2 + Si(C_2H_5)_4$$

Каждый изъ полученныхъ продуктовъ даетъ реакціи интересныя въ томъ отношеніи, что они сближаютъ кремній съ углеродомъ, показываютъ аналогію между ними.

Соединеніе $Si(C_2H_5)_4$, подобно третичному углеводороду. Составъ этого соединенія можно представить такъ:

$$\begin{matrix} & & CH_2.CH_3 & & \\ CH_3.CH_2 & - & Si & - & CH_2.CH_3 \\ & & CH_2.CH_3 & & \end{matrix}$$

Если бы въ этомъ соединеніи на мѣстѣ кремнія стоялъ углеродъ, то получили бы тетраэтилметанъ или нонанъ, а тутъ имѣемъ силицій-тетраэтилъ или силико-нонанъ. Это тѣло реагируетъ подобно предѣльнымъ углеводородамъ. Отличается индефферентностью. При дѣйствіи хлора происходитъ замѣщеніе водорода хлоромъ пай за паемъ, и получаются тѣла подобныя хлорюрамъ.

Такъ въ первой стадіи замѣщенія образуется тѣло: $(C_2H_5)_3 \equiv Si-CH_2.CH_2Cl$,. Если на это тѣло дѣйствовать уксусно-серебряной солью, то получится сложный эфиръ состава: $C_2H_5-\overset{C_2H_5}{\underset{C_2H_4.O.C_2H_3O}{Si}}-C_2H_5$ который омыляясь, дастъ силико-нониловый спиртъ состава $(C_2H_5)_3 \equiv Si-CH_2.CH_2.OH$.

Точно также этотъ спиртъ получится, дѣйствуя на тѣло $(C_2H_5)_3 \equiv Si-CH_2.CH_2.Cl$, водной окиси серебра. Силиконониловый спиртъ дастъ эфиры съ кислотами.

Третья стадія замѣщенія тоже дастъ подобныя реакціи. Этотъ продуктъ возстановленія $[(C_2H_5)_3 \equiv Si]-O.C_2H_5$, можно разсматривать, какъ простой эфиръ, состоящій изъ этильной и метильной группъ, гдѣ вмѣсто углерода стоитъ кремній.

По отношенію къ щелочамъ простые эфиры прочны, кислотами же они омыляются. Въ самомъ

дным, если этот эфир обработать ангидридом уксусной кислоты, то произойдет реакция:

$$(C_2H_5)_3 \equiv Si-OC_2H_5 + O\overset{C_2H_3O}{\underset{C_2H_3O}{<}} = O\overset{C_2H_5}{\underset{C_2H_3O}{<}} + (C_2H_5)_3 \equiv Si-O-C_2H_3O$$

Получаются сложный уксусно-этиловый эфир и сложный эфир для силиция. Этот сложный эфир щелочами омыляется:

$$(C_2H_5)_3 \equiv Si-O-C_2H_3O + KOH = O\overset{C_2H_3O}{\underset{K}{<}} + (C_2H_5)_3\,SiOH.$$

Образуется спирт аналогичный третичному, потому что кремний занимает третичное место: $\overset{C_2H_5}{\underset{C_2H_5}{\gtrless}} SiOH - C_2H_5$. Он называется триэтилсиликоль и напоминает триэтилкарбинол.

Между органическими телами существуют тела - кетоны, которые характеризуются группой CO, имея состав $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$,

Если употребить на вторичную стадию замещения хлорангидридом уксусной кислоты, то получим

$$(C_2H_5)_2\,Si(OC_2H_5)_2 + 2C_2H_3OCl = 2\,\overset{C_2H_3O-}{C_2H_5-}O + Si\overset{(C_2H_5)_2}{=Cl_2}.$$

Происходит реакция двойного разложения и получаются уксусно-этиловый эфир и хлорэфир. Этот хлорэфир реагирует с водою:

$$(C_2H_5)_2\,SiCl_2 + H_2O = 2HCl + C_2H_5-SiO-C_2H_5.$$

Соединение $C_2H_5-SiO-C_2H_5$ представляет силикокетон.

Первый продукт замещения $C_2H_5\,Si(OC_2H_5)_3$, может быть назван ортосиликопропионовым эфиром,

такъ какъ изъ него получается органическая кислота, именно соотвѣтствующая пропіоновой. Какъ извѣстно всякая органическая кислота характеризуется карбоксильной группой $CO.OH$, и имѣетъ общій составъ $\overset{R}{\overset{|}{C}}O.OH$.

Подѣйствуемъ на наше тѣло хлористымъ ацетиломъ:

$$C_2H_5Si(OC_2H_5)_3 + 3\,C_2H_3OCl = 3\,\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>O + C_2H_5SiCl_3.$$

Тѣло $C_2H_5SiCl_3$ разлагается водой, причемъ хлоръ замѣщается кислородомъ и воднымъ остаткомъ:

$$C_2H_5SiCl_3 + 2H_2O = C_2H_5-Si\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix} + 3HCl.$$

Соединеніе $C_2H_5-Si\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}$ представляетъ твердое тѣло, по реакціямъ ясно выражаетъ кислотныя свойства, и уподобляется пропіоновой кислотѣ. Оно называется силико-пропіоновой кислотой.

Кремній метилъ, $Si(CH_3)_4$ и кремній-этилъ, $Si(C_2H_5)_4$ представляютъ безцвѣтныя жидкости. Первый кипитъ при 30°, а второй при 153°.

Металлорганическія соединенія свинца и олова.

Свинецъ и олово образуютъ металлорганическія соединенія, соотвѣтствующія высшей атомности, напр. $Pb(C_2H_5)_4$ пломбъ-Тетра-

этилъ, $Sn(C_2H_5)_4$ - станнтетраэтилъ.

Получаются эти соединенія тѣмъ же самымъ путемъ, какъ и соединенія кремнія, т. е., изъ хлористыхъ металловъ, причемъ получается высшая стадія замѣщенія.

Дѣйствуя на хлористое соединеніе цинковыми радикалами, имѣемъ

$$2PbCl_4 + 2Zn(C_2H_5)_2 = Pb_2(C_2H_5)_4 + 2ZnCl_2.$$

Образовавшееся тѣло $Pb_2(C_2H_5)_4$ при нагрѣваніи распадается, пай свинца отпадаетъ и получается:

$$Pb_2(C_2H_5)_4 = Pb(C_2H_5)_4 + Pb.$$

Этотъ фактъ распаденія, доказывающій, что высшее соединеніе отличается прочностью, наблюдается и для другихъ металлорганическихъ соединеній.

Свинцовыя соединенія прочны, не самовозгораются. Соединеніе $Pb(C_2H_5)_4$ - безцвѣтная маслянистая жидкость, перегоняется около 200°, частью разлагаясь. При нагрѣваніи на воздухѣ загорается.

Оловянныя соединенія получаются точно также:

$$SnCl_4 + 2Zn(C_2H_5)_2 = Sn(C_2H_5)_4 + 2ZnCl_2.$$

Это соединеніе представляетъ безцвѣтную жидкость съ эфирнымъ запахомъ, кипящую при 181°, нерастворимую въ водѣ, на воздухѣ не измѣняется. При дѣйствіи галоидоводородной кислоты, ан-

этильныя группы этого соединенія способны об-
щепляться одна за другой:

$$Sn(C_2H_5)_4 + HCl = Sn(C_2H_5)_3Cl + C_2H_6.$$

Въ этомъ хлористомъ соединеніи хлоръ мо-
жетъ замѣщаться водянымъ остаткомъ при
дѣйствіи KOH:

$$Sn(C_2H_5)_3Cl + KOH = Sn(C_2H_5)_3OH + KCl.$$

получается гидратъ станнтріэтила; тѣло
кристаллическое, летучее безъ разложенія, пред-
ставляющее очень сильное основаніе. Такія же
тѣла извѣстны и для свинца.

Для алюминія извѣстны соединенія $Al(CH_3)_3$,
$Al(C_2H_5)_3$. Эти соединенія легко окисляются и
самовозгораются.

Алюминій-триметилъ, $Al(CH_3)_3$, пред-
ставляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 130°,
при охлажденіи ниже 0°, затвердѣваетъ.

Алюминій-тріэтилъ, $Al(C_2H_5)_3$, пред-
ставляетъ безцвѣтную дымящуюся на воз-
духѣ, жидкость, не затвердѣвающую даже при
-18°, кипитъ при 194° и со взрывомъ разлага-
ется съ водой.

Металлорганическія соединенія цинка, магнія и ртути.

Цинковые радикалы играютъ очень важную

роль въ органической химіи. Они служатъ для введенія алкогольныхъ радикаловъ въ различныя соединенія. Способы полученія ихъ различны. Самый обыкновенный состоитъ въ дѣйствіи металлическаго цинка на іодистые алкилы, причемъ реакція распадается на двѣ стадіи:

$$C_2H_5J + Zn = Zn\begin{matrix}C_2H_5\\ J\end{matrix}$$

При нагрѣваніи, или при дѣйствіи солнечнаго свѣта, послѣ продолжительнаго промежутка времени алкилюодистый цинкъ распадается по реакціи: $2Zn\begin{matrix}C_2H_5\\ J\end{matrix} = ZnJ_2 + Zn(C_2H_5)_2$.

Но по своей медленности, а также по малому выходу цинкъ-алкила, этотъ способъ не удобенъ. Поэтому приготовляютъ цинкъ-алкилъ такимъ образомъ.

Берутъ цинкъ въ видѣ опилокъ или отливокъ, поливаютъ ихъ растворомъ іодистаго алкила въ обезвоженномъ эфирѣ, и смѣсь нагрѣваютъ въ запаянныхъ трубкахъ до 140°, въ теченіи нѣсколькихъ часовъ. Тутъ происходитъ вышенаписанная реакція, послѣ чего отгоняютъ образовавшійся цинкъ-алкилъ.

Можно готовить цинковые радикалы и въ ретортахъ съ обратнымъ холодильникомъ.

Сплавляютъ цинкъ съ натріемъ и сплавъ вно-

сять въ реторту, гдѣ имѣется іодистый алкилъ въ эфирномъ растворѣ; потомъ реторту нагрѣваютъ.

Кипяченіе и перегонку необходимо вести въ атмосферѣ недѣйствующаго газа, напр. угольной кислоты. Вытѣсняютъ воздухъ угольной кислотой и соединяютъ реторту съ обратнымъ холодильникомъ. Чтобы нагрѣваніе было сильное, ведутъ его при увеличенномъ давленіи, для чего въ холодильникъ вставляютъ трубку, конецъ которой погруженъ въ колонку со ртутью. По окончаніи реакціи переливаютъ положеніе холодильника и отгоняютъ цинковый-алкилъ при постоянномъ пропусканіи CO_2.

Цинковые радикалы представляютъ безцвѣтныя жидкости весьма легко реагирующія; перегоняются безъ разложенія, обладаютъ большой способностью окисляться до алкоголятовъ.

Если окисленіе умѣрить, напр. вести окисленіе въ эфирномъ растворѣ, то въ соединеніе вступаетъ кислородъ и образуются тѣла, подобныя алкилятамъ щелочныхъ металловъ, такъ цинкъ-этилъ $Zn{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5}$, при умѣренномъ окисленіи даетъ соединеніе $Zn{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$.

Съ водою цинковые радикалы образуютъ парафины: $Zn(C_2H_5)_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2C_2H_6$.

Цинкъ-метилъ $Zn(CH_3)_2$, жидкость, кипящая при 48°.

Цинкъ-этилъ $Zn(C_2H_5)_2$, жидкость кипящая при 118°.

Металлорганическія соединенія магнія совершенно подобны цинковымъ, по способу приготовленія, и по свойствамъ.

Соединенія ртути получаются при дѣйствіи металлической ртути на іодистые алкилы:

$$Hg + C_2H_5J = Hg\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}$$

При перегонкѣ соединеніе $Hg\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}$ распадается на HgJ_2, и $Hg(C_2H_5)_2$.

Но лучше діалкилртутныя соединенія получать дѣйствіемъ амальгамы натрія на іодистые алкилы.

Эти соединенія суть жидкости, перегоняющіяся безъ разложенія, отличаются прочностью, не окисляются, не реагируютъ съ водою, отличаются ядовитостью. Дѣйствіемъ HCl можно алкилъ замѣнить галоидомъ, потомъ галоидъ замѣнить водянымъ остаткомъ, получаются вещества съ сильнымъ основнымъ характеромъ.

Меркурметилъ $Hg(CH_3)_2$, кипитъ при 95°, вполнѣ аналогиченъ меркурэтилу.

Меркурэтилъ $Hg(C_2H_5)_2$, тяжелая, безцвѣтная жидкость, кипящая при 159°, мало раствори-

мая въ спиртѣ и легко- въ эфирѣ.

Меркуртимъ можетъ также служить средствомъ для приготовленія другихъ металлорганическихъ соединеній. Такъ при нагрѣваніи его съ цинкомъ получается цинкъ-этилъ, а при нагрѣваніи его съ алюминіемъ получается алюминій-этилъ.

Соединенія алкогольныхъ радикаловъ съ натріемъ или каліемъ получаются при дѣйствіи на цинкъ-алкилы металлическимъ натріемъ или каліемъ: $Zn\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + 2Na = 2NaC_2H_5 + Zn$.

Реакція до конца не идетъ, - вполнѣ вытѣснить цинкъ не удается, всегда получается смѣсь съ цинковымъ радикаломъ. Доводя смѣсь до насыщенія и, подвергая сильному выпариванію, получаемъ соединеніе натрія въ кристаллическомъ видѣ, но все же не удается вполнѣ удалить цинкъ.

Производныя метана.

Разсмотримъ группу тѣлъ, имѣющихъ практическое значеніе, которыя не удобно распредѣлять по рубрикамъ, это производныя болотнаго газа CH_4.

Галоидопроизводныя метана получаются путемъ замѣщенія водорода галоидомъ. Первый продуктъ замѣщенія, CH_3Cl, называется

хлористым метилом или хлорометаном. Он представляет при обыкновенной температуре газообразное тело, обладающее приятным запахом, при охлаждении сущается в жидкость, кипящую при -24°.

Хлористый метил может быть с удобством употребляем для охлаждения. Если испарению жидкости (CH_3Cl) содействовать помощью насоса, то температуру можно понизить до -55°.

При действии хлора на хлористый метил замещается в нем еще один атом водорода и образуется хлористый Метилен CH_2Cl_2:

$$CH_3Cl + Cl_2 = HCl + CH_2Cl_2.$$

Это есть жидкость, кипит при 40°.

При действии избытка хлора на болотный газ, разведенный уксусной кислотой для замедления реакции, три атома водорода замещаются хлором и образуется соединение $CHCl_3$ называемое хлороформом или трихлорметаном:

$$CH_4 + 3Cl_2 = 3HCl + CHCl_3.$$

Хлороформ на практике получается перегонкой водного винного спирта или другого спирта с хлорной известью. Поступают следующим образом. В реторту смешивают хлорную известь (15 частей) с водой (60 частей) и

спиртомъ (2 части). Смѣсь оставляютъ нѣкоторое время стоять и затѣмъ слегка подогрѣваютъ. Въ пріемникѣ вмѣстѣ съ водой переходитъ хлороформъ въ видѣ болѣе тяжелой, несмѣшивающейся съ водой жидкости.

Въ аптекахъ употребляютъ такой способъ полученія хлороформа. Дѣйствуютъ ѣдкой щелочью на хлоралъ или трихлоральдегидъ $CCl_3 - C\overset{O}{\underset{H}{=}}$, (Это есть альдегидъ этиловаго спирта $CH_3 - C\overset{O}{\underset{H}{=}}$, въ которомъ три атома водорода замѣщены хлоромъ). Подъ вліяніемъ щелочи хлоралъ распадается

$$CCl_3 - C\overset{O}{\underset{H}{=}} + KOH = CHCl_3 + CHKO_2.$$

Хлороформъ есть безцвѣтная тяжелая жидкость, кипящая при 82°, съ особеннымъ запахомъ и сладковатымъ вкусомъ, очень прочна.

Съ кислотами и щелочами можно взбалтывать, онъ его не разлагаютъ. Такъ и производятъ очищеніе хлороформа. Взбалтываютъ его съ сѣрной кислотой, пока она не будетъ безцвѣтна. Затѣмъ взбалтываютъ съ щелочами, промываютъ водою, сушатъ хлористымъ кальціемъ и перегоняютъ. Хлороформъ растворяетъ жиры, смолы, каучукъ и т. д. Вдыханіе паровъ хлороформа производитъ безчувственность, анестезію первой системы.

Извѣстны соотвѣтственныя соединенія брома и іода. Бромоформъ, $CHBr_3$, и іодоформъ, CHJ_3, получаются при одновременномъ дѣйствіи брома или іода и ѣдкихъ или углекислыхъ щелочей на различныя органическія соединенія напр, на винный спиртъ, ацетонъ и т. д.

Бромоформъ представляетъ жидкость, іодоформъ - кристаллическое тѣло въ видѣ желтыхъ листочковъ, растворяется въ спиртѣ и эфирѣ, не растворимъ въ водѣ, имѣетъ обширное примѣненіе въ медицинѣ.

Извѣстенъ полный продуктъ охлоренія метана CCl_4. Получается онъ дѣйствіемъ хлора на хлороформъ.

$$CHCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + HCl.$$

Тетрахлорметанъ или четыреххлористый углеродъ, CCl_4, представляетъ жидкость, кипящую при 72°. Соотвѣтственныя соединенія брома и іода, CBr_4, и, CJ_4, суть твердыя кристаллическія тѣла.

Водородъ метана можетъ замѣщаться не только галоидами, но и другими одноатомными элементами или одноатомными группами элементовъ, т. е. такими, гдѣ одна атомность многоатомнаго элемента не насыщена: $[O^{II}H^{I}]$, $[N^{III}H^{II}]^{I}$. Такой группой мы должны также счи-

тать и азотную (сват) кислоту NO_2 или вѣрнѣе ту группу, которая вмѣстѣ съ OH, образуетъ азотную кислоту. Извѣстенъ цѣлый рядъ такихъ производныхъ болотнаго газа, гдѣ его водородъ, или водородъ его продуктовъ замѣщенія галоидами, замѣщенъ группою NO_2.

При дѣйствіи іодистаго метила на азотистокислое серебро, а также при дѣйствіи азотистокислаго калія на хлороуксусный калій получается нитрометанъ, $CH_3.NO_2$:

$$C_2H_2ClKO_2 + KNO_2 + H_2O = KCl + KHCO_3 + CH_3.NO_2.$$

Нитрометанъ представляетъ жидкость, кипящую при 101°.

Хлоронитрометанъ, CH_2ClNO_2, есть безцвѣтная жидкость, маслянистая, кипящая при 122°.

Нитрометанъ при дѣйствіи бѣлильной извести даетъ соединеніе $C.NO_2.Cl_3$, извѣстное подъ названіемъ трихлоронитрометана или хлорпикрина. Впервые это соединеніе было получено дѣйствіемъ хлорной извести на пикриновую кислоту. Пикриновая кислота или тринитрофенолъ $C_6H_2(NO_2)_3.OH$, представляетъ фенолъ или карболовую кислоту $C_6H_5.OH$, въ которой три водорода замѣщены нитрогруппами. Если эту кислоту перегонять съ бѣлиль-

ной известью, то получается хлоропикринъ. Онъ представляетъ жидкость, кипящую при 112°.

Извѣстно соединеніе $CH(NO_2)_3$ тринитрометанъ или нитроформъ, которое образуется при различныхъ реакціяхъ азотной кислоты съ органическими веществами.

Но болѣе удобный способъ полученія нитроформа изъ тринитроацетонитрила $C(NO_2)_3CN$ при дѣйствіи KOH, или при нагрѣваніи съ водою, приэтомъ элементы ціановой группы расщепляются — углеродъ превращается въ CO_2, а азотъ переходитъ въ NH_4:

$$C(NO_2)_3CN + 2H_2O = C(NO_2)_3NH_4 + CO_2.$$

выдѣляется CO_2 и получается амміачная соль нитроформа — твердое кристаллическое тѣло.

Если дѣйствовать на это тѣло кислотой, то она разлагаетъ его: алкильная группа отходитъ къ водороду кислоты, получаемъ:

$$C(NO_2)_3 \cdot NH_4 + HCl = C(NO_2)_3 \cdot H + NH_4Cl.$$

Получается жидкость, взрывающая при нагрѣваніи. Жидкость эта представляетъ кислоту довольно энергичную, образующую соли черезъ замѣну водорода металлами.

Способность водорода этого тѣла замѣщаться металлами объясняется присутствіемъ нитрогруппъ. Если подобное замѣщеніе водорода метал-

лить мы наблюдаем в соединении $\overset{CH_3}{CH_2}.NO_2$, то здесь эта способность проявляется еще с большей силой;

Надо заметить, что взрывные свойства не непременно связаны с присутствием большого количества нитрогрупп.

Напр., из нитроформа при действии HNO_3 получается тетранитрометан:

$$C(NO_2)_3H + HNO_3 = C(NO_2)_4 + H_2O.$$

Это соединение представляет жидкое вещество, которое вовсе не взрывает.

Соединения двуатомных радикалов.

Двуатомные спирты.

Двуатомные спирты называются гликолями. Название свое они получили от греческого слова γλυκος, - сладкий. В ряду спиртов наблюдается тот факт, что с увеличением числа водных остатков увеличивается сладость спиртов.

Общая формула двуатомных спиртов производится из формулы предельных углеводородов. Гликоли представляют парафины, в которых два водорода замещены двумя водными остатками. Общее число водородов

осталось тоже, только прибавилось два кислорода, так что общая формула гликолей будет $C_n H_{2n+2} O_2$, или $C_n H_{2n}(OH)_2$. Гликоли в свободном состоянии могут существовать тогда, когда водные остатки стоят у разных углеродов, а у одного они не держатся, и при условии, когда они могут образоваться, они распадаются с образованием воды и альдегида.

Общий способ получения гликолей сводится к общему способу получение спиртов.

Исходят из тех, содержащих два галоида (двугалоидопроизводных парафинов- бромистых или иодистых), переводят их через эфиры при действии уксусно-кислого калия или серебра, или действуют водной окисью серебра. Напр, действуют на бромистый этилен $\overset{CH_2 \cdot Br}{CH_2 \cdot Br}$ (из бромистого этилидена, $\overset{CH_3}{CH \cdot Br_2}$, гликоля получить нельзя, потому что в гликолях водные остатки присоединяются к разным углеродам, что не было бы места в случае этилидена $\overset{CH_3}{CH(OH)_2}$) уксусно-калиевой солью, получается

$$\overset{CH_2 Br}{CH_2 Br} + 2K\text{-}O\text{-}C_2H_3O = 2KBr + \overset{CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_3O}{CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_3O}.$$

Разбавляют смесь спиртом или уксусной кислотой и кипятят до тех пор, пока KBr перестанет выделяться. Эфиры отгоняют и омыляют щелочью: $\overset{CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_3O}{CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_3O} + 2KOH = \overset{CH_2 \cdot OH}{CH_2 \cdot OH} + 2K\text{-}O\text{-}C_2H_3O$.

Вместо уксусно-кислаго калія берутъ обыкновенно уксусно-кислое серебро.

Общія свойства. Гликоли представляютъ густыя, перегоняющіяся безъ разложенія, жидкости, растворимыя въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Имѣютъ довольно высокія точки кипѣнія, сладки на вкусъ. По химическому характеру гликоли представляютъ спирты съ удвоенной основной функціей. При окисленіи получаются сначала альдегидъ, а потомъ кислота. Напр., изъ спирта, $\overset{CH_2.OH}{\underset{CH_2.OH}{|}}$ образуется при окисленіи альдегидъ, $\overset{CO H}{\underset{CO H}{|}}$, а потомъ кислота. Точно также и другія реакціи спиртовыя наблюдаются въ гликоляхъ. Они могутъ давать кислотные эфиры-основные, содержащіе группу OH, напр. $\overset{CH_2-O-C_2H_3O}{\underset{CH_2.OH}{|}}$, и кислотные эфиры-средніе, напр. $\overset{CH_2-O-C_2H_3O}{\underset{CH_2-O-C_2H_3O}{|}}$. Гликоли даютъ спиртовые эфиры, напр. — $\overset{CH_2-O-C_2H_5}{\underset{CH_2OH}{|}}$ и $\overset{CH_2-O-C_2H_5}{\underset{CH_2-O-C_2H_5}{|}}$. Подобно одноатомнымъ спиртамъ гликоли образуютъ гликоляты щелочныхъ металловъ, напр.: $\overset{CH_2ONa}{\underset{CH_2.OH}{|}}$ и $\overset{CH_2ONa}{\underset{CH_2ONa}{|}}$.

Частное описаніе гликолей.

Низшій членъ Метиленъ-гликоль $CH_2(OH)_2$, не существуетъ въ свободномъ состояніи, потому что въ немъ при одномъ углеродѣ находятся два водныхъ остатка, и когда онъ долженъ

получится, то происходит отщепление воды и образуется гликоль-альдегидъ. Но въ производныхъ этого гликоля существуетъ, напр. водные остатки его могутъ быть замѣщены кислотными радикалами: $CH_2 - O.C_2H_3O$ и $CH_2 - O.C_2H_3O$.

Низшій изъ извѣстныхъ членовъ есть этиленгликоль или обыкновенный гликоль $C_2H_6O_2 = \begin{matrix} CH_2.OH \\ CH_2.OH \end{matrix}$. Приготовляется онъ дѣйствіемъ двубромистаго этилена на уксусно-кислый калій.

$$C_2H_4Br_2 + 2KC_2H_3O_2 = 2BrK + C_2H_4(C_2H_3O_2)_2.$$

Частицу двубромистаго этилена съ двумя частицами уксусно-каліевой соли растворяютъ въ спиртѣ или уксусной кислотѣ. Потомъ кипятятъ въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе KBr. Когда не происходитъ повидимому болѣе образованіе KBr, производятъ пробу на бромъ. Берутъ капію жидкости и окисляютъ ее разжиженной азотной кислотой, а потомъ дѣйствуютъ серебромъ на бромъ. Послѣ того жидкость сливаютъ съ выдѣлившагося бромистаго калія и подвергаютъ ее перегонкѣ. Одной перегонкой получается эфиръ уже въ чистомъ видѣ, такъ какъ растворители кипятъ ниже, напр. уксусная кислота кипитъ при 119°, тогда какъ эфиръ кипитъ при 200°. Эфиръ этотъ разлага-

ють щелочью; приливают водного раствора KOH, и побалтывают, пока не исчезнет щелочная реакция:

$$C_2H_4(C_2H_3O_2)_2 + 2KOH = 2KC_2H_3O_2 + C_2H_4(OH)_2.$$

Исчезновение щелочной реакции указует на то, что вся щелочь поглотилась. Приливают еще щелочи малыми порциями, и так поступают до тех пор, пока не будет слабая щелочная реакция. Избыток щелочи переводят в уксусную соль, пропуская угольный ангидрид, потому что избыток щелочи стал бы реагировать с образовавшимся этилен-гликолем, а уксусная соль не вредит реакции. Потом смесь подвергают перегонке и еще раз очищают гликоль фракционировкой.

Еще получают гликоль таким образом. Кипятят бромистый этилен с углекалиевой солью, взятой в водном растворе. Бромистый этилен в воде не растворим, а этилен-гликоль - растворим, так что кипячение продолжают до тех пор, пока не исчезнет осадок, что ясно укажет конец реакции.

Этилен-гликоль представляет густую безцветную жидкость с слабым запахом в виду высокой точки кипения и с сладковатым вкусом. Кипит при 106°-107°.5. В

водъ и спиртъ растворяется во всѣхъ пропорціяхъ. Въ эфиръ хорошо растворяется, но не во всѣхъ пропорціяхъ. Надо замѣтить, что растворимость спиртовъ въ эфиръ уменьшается съ увеличеніемъ водныхъ остатковъ. Такъ одноатомные спирты растворимы въ эфиръ во всѣхъ пропорціяхъ, двуатомные уже не во всѣхъ пропорціяхъ, а трехатомные спирты почти совсѣмъ нерастворимы.

При окисленіи гликоль даетъ различныя степени окисленія одноатомныхъ спиртовъ, только повторенныя два раза.

Первая стадія окисленія этилен-гликоля, такъ назыв. альдегидъ гликолевой кислоты

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ CH_2.OH \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH_2.OH \\ COH \end{matrix} + H_2O.$$

не полученъ ни прямымъ, ни косвеннымъ путемъ.

Вторая степень окисленія получается при окисленіи гликоля губчатой платиной:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ CH_2.OH \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} CH_2.OH \\ CO.OH \end{matrix} + H_2O$$

Это спирто-кислота извѣстна подъ названіемъ гликолевой кислоты.

Промежуточная степень окисленія $\begin{matrix} COH \\ COH \end{matrix}$, гліоксаль представляетъ по своему составу альдегидъ щавелевой кислоты.

Третья стадия окисления $\overset{CO.OH}{|}{}_{CO.OH}$ щавелевая кислота получается прямо из гликоля. Если нагревать гликоль с едким кали, то он переходит в соль щавелевой кислоты. Эта реакция аналитическая, позволяющая определить щавелевую кислоту:

$$\overset{CH_2.OH}{|}{}_{CH_2.OH} + 2KOH = \overset{CO.OK}{|}{}_{CO.OK} + 4H_2.$$

По выделению водорода можно судить о присутствии гликоля, а щавелевая кислота определится, если подействовать известью, с которой щавелевая кислота дает кристаллический осадок, нерастворимый в воде.

При действии на гликоль веществами, отнимающими воду напр. $ZnCl_2$ получается альдегид C_2H_4O, изомерный с окисью этилена.

Возможен еще гликоль с другим расположением атомов в частице $CH_3-CH\overset{OH}{\underset{OH}{<}}$ — этилиден-гликоль, но он не существует в свободном состоянии, ибо водные остатки находятся при одном углероде.

Производные все его известны, напр., $CH_3-CH\overset{O.C_2H_5}{\underset{O.C_2H_5}{<}}$ ацеталь, $CH_3-CH\overset{O.C_2H_3O}{\underset{O.C_2H_3O}{<}}$ уксусный этилиден.

Эти производные характеризуются группой $CH_3-CH\overset{}{<}$, этилиденовой. К ним относятся ацетали и др.

Пропилен-гликоль, $C_3H_8O_2$ имеет два изомера

1) $CH_3 - CH.OH - CH_2.OH$ и 2) $CH_2OH - CH_2 - CH_2OH$.
Первый называется собственно пропиленгликоль, а второй, в отличие отъ перваго, называется триметиленъ-гликоль (группа CH_2 называется метиленовой) или оксипропиловымъ спиртомъ. Окси-тѣлами называются тѣла, заключающія водные остатки въ радикалахъ.

Обозначимъ эти гликоли по новой номенклатурѣ, принятой теперь въ очень разнообразныхъ случаяхъ. Именно эти гликоли обозначаются буквами греческаго алфавита. Названія составляются въ зависимости отъ положенія водного остатка. Одинъ водный остатокъ находится у крайняго углерода. Если другой водный остатокъ находится у слѣдующаго углерода, то гликоль обозначается буквой α, если у послѣдующаго, то буквой β. Такъ гликоль:
$CH_3 - CH.OH - CH_2.OH$ α-гликоль, а гликоль $CH_2OH - CH_2 - CH_2.OH$, β-гликоль. Если бы цѣпь углеродная была продолжена и водные остатки имѣлись бы у послѣдующихъ углеродовъ, то гликоли назывались-бы γ, δ, и т. д. гликоли.

α-гликоль получается по общему способу. Это есть безцвѣтная жидкость, кипящая при 188°. Правильности въ измѣненіи точекъ кипѣнія въ

гликолях нельзя усмотреть, что может быть зависит от присутствия водных остатков; β-гликоль получается из тех принадлежащих к группе аллиловых соединений. Аллиловый спирт $CH_2 = CH - CH_2 . OH$, легко дает бромистые соединения при действии брома и фосфора: $CH_2 = CH - CH_2 . Br$. При действии на это соединение галоидоводородной кислоты происходит реакция, отличающая аллиловые соединения от прочих соединений жирного ряда. Происходит разрыв двойной связи, причем галоид присоединяется к углероду, наиболее водороженному, а водород кислоты к наименее водороженному углероду:

$$CH_2 = CH - CH_2 Br + HBr = CH_2 Br - CH_2 - CH_2 Br.$$

Из полученного двубромистого триметилена гликоль получается общим способом. β-гликоль представляет густую жидкость, кипящую при 212°.

Производные гликолей.

Галоидопроизводные гликолей.

Дигалоидные парафины могут быть получены прямо, действуя галоидом на парафины. Пентан, возьмем этан $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$. Первая

стадія замѣщенія будетъ $CH_3 - CH_2.Cl$; при продолжительномъ дѣйствіи галоида, напримѣръ $CH_3 - CHCl_2$. Чтобы получить тѣла съ галоидами у равныхъ углеродовъ, исходятъ изъ алкиленовъ;

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} + Cl_2 = \begin{matrix} CH_2\,Cl \\ | \\ CH_2\,Cl \end{matrix}$$

Точно такимъ же получаются бромистыя и іодистыя производныя.

Эти дигалоидныя производныя представляютъ жидкости, перегоняющіяся безъ разложенія, съ эфирнымъ запахомъ. Въ водѣ нерастворимы.

На практикѣ обыкновенно готовятъ бромистыя производныя.

Бромистый этиленъ получается, пропуская этиленъ черезъ жидкій бромъ; реакцію ведутъ до обезцвѣчиванія жидкости. Бромистый этиленъ представляетъ жидкость, кипящую при 131°.

Хлористый этиленъ готовится при непосредственномъ дѣйствіи хлора на этиленъ подъ вліяніемъ свѣта. Поступаютъ такимъ образомъ.

Въ баллонъ пропускаютъ съ противуположныхъ сторонъ струи хлора и этилена, которые соединяются и даютъ безцвѣтную жидкость маслянистую. Кипитъ она при 85°, имѣетъ запахъ, напоминающій запахъ хлороформа. Эта жидкость была получена четырьмя голландскими

химиками и называется маслом голландских химиков. Сам этилен поэтому называется маслородным газом.

Йодистый этилен получается, пропуская этилен через спиртовый раствор йода. Жидкость обезцвечивается и выделяется кристаллический йодистый этилен, плавящийся при 75°, легко разрушающийся под влиянием света.

Сложные эфиры гликолей.

Способы получения те же, что и для сложных эфиров одноатомных спиртов. Кислотные эфиры образуются при нагревании гликолей с кислотами:

$$C_2H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + C_2H_3O.OH = C_2H_4\begin{matrix}O.C_2H_3O\\OH\end{matrix} + H_2O$$

Образуется ацетил-гликоль.

$$C_2H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2C_2H_3O.OH = C_2H_4\begin{matrix}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{matrix} + 2H_2O.$$

Получается диацетил-гликоль.

Спиртовые эфиры образуются при действии йодистых одноатомных алкилей на гликоляты щелочных металлов:

$$C_2H_4\begin{matrix}OH\\O.Na\end{matrix} + C_2H_5J = NaJ + C_2H_4\begin{matrix}OH\\O.C_2H_5\end{matrix}$$ (этил-гликоль)

$$C_2H_4\begin{matrix}O.Na\\O.Na\end{matrix} + 2C_2H_5J = 2NaJ + C_2H_4\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix}$$ (диэтил-гликоль)

Из сложных эфиров гликолей заслуживают внимания те, которые получаются из гликолей при действии галоидоводородных кислот.

Если галоидом замѣщается одинъ водный остатокъ гликоля, то получаемое тѣло называется галоидо-гидриномъ.

Для хлористо-водородной кислоты легко получается хлоръ-гидринъ; для іодоводородной кислоты однозамѣщенныя тѣла получаются трудно, ибо іодъ проявляетъ стремленіе образовать двузамѣщенныя соединенія; для бромоводорода легко получаются и одно и двузамѣщенныя тѣла:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} + HCl = \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.Cl \end{matrix} + H_2O\,; \qquad \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} + 2HBr = \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + 2H_2O.$$

Хлоргидрины гликолей можно получать изъ алкиленовъ, прибавляя къ нимъ водный растворъ хлорноватистой кислоты (получаемой пропусканіемъ струи хлора черезъ разведенную водой окись ртути),

$$\begin{matrix} CH_2 \\ || \\ CH_2 \end{matrix} + HClO = \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.Cl \end{matrix}.$$

Также получаются бромъ-гидрины и іодъ-гидрины при дѣйствіи бромноватистой или іодноватистой кислотъ на алкилены. Галоидо-гидрины суть жидкости, не перегоняющіяся безъ разложенія. Низшіе члены ряда растворимы въ водѣ.

Простые эфиры гликолей.

Простые эфиры вообще представляют ангидриды спиртов. Для одноатомных спиртов существует только один способ образования простых эфиров, через отнятие воды у двух частиц спирта:

$$\begin{matrix} C_2H_5.OH \\ C_2H_5.OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O.$$

Для гликолей образование ангидридов или простых эфиров можно произвести двоякими образами. Частица воды может быть отнята у одной частицы гликоля, отнятие воды происходит внутри частицы, получаются внутренние ангидриды гликолей или окиси алкиленов:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ CH_2.OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > O.$$

Или можно произвести выступление пая воды из двух частиц гликоля:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ CH_2.OH \\ CH_2.OH \\ CH_2.OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_2.OH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2OH \end{matrix} > O.$$

Образуются внешние ангидриды гликолей, носящие другое название Полиэтиленгликолей. Усложненей частицы во внешних ангидридах может идти дальше, напр., полученный у нас дiэтиленгликоль присоединяет еще частицу гликоля с выделением воды и т. д.

Внутренніе ангидриды не образуются прямымъ отнятіемъ воды, но получаются косвеннымъ путемъ. Именно, исходятъ изъ хлоргидринов при дѣйствіи ѣдкой щелочи:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ CH_2.Cl \end{matrix} + KOH = KCl + H_2O + \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > O.$$

Дѣйствуя на галоидопроизводныя одноатомныхъ спиртовъ ѣдкой щелочью, получали непредѣльный углеводородъ, образующійся черезъ выступленіе элементовъ галоидоводородной кислоты. И тутъ KOH отнимаетъ элементы галоидоводородной кислоты, причемъ водородъ выступаетъ изъ водного остатка. По прибавленіи концентрированнаго раствора ѣдкаго кали къ хлоргидрину гликоля, происходитъ сильная реакція и ангидритъ гликоля или окись этилена, какъ весьма летучая жидкость, выдѣляется въ видѣ паровъ, которые высушиваютъ, пропуская черезъ хлористый кальцій, и собираютъ въ хорошо охлажденной пріемникъ. Внутренніе ангидриды представляютъ собою жидкости съ низкими точками кипѣнія. Они кипятъ ниже соотвѣтствующихъ гликолей, точно также, какъ простые эфиры одноатомныхъ спиртовъ кипятъ ниже соотвѣтственныхъ спиртовъ. Внутренніе ангидриды гликолей кипятъ выше соотвѣтствующихъ гликолей. Внут-

ренiе ангидриды въ водѣ растворимы. Они проявляютъ стремленiе соединяться съ кислотами; напр., соединяясь съ галоидоводородами образуютъ галоидогидрины:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > O + HCl = \begin{matrix} CH_2 . OH \\ CH_2 . Cl \end{matrix}$$

Соединяясь съ кислородными кислотами окиси алкиленовъ даютъ основные эфиры гликолей:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > O + C_2H_3O . OH = \begin{matrix} CH_2 . OH \\ CH_2 - O - C_2H_3O . \end{matrix}$$

Если же дѣйствовать на нихъ ангидридами кислотъ, то образуются средiе эфиры:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > O + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} > O = \begin{matrix} CH_2 - O - C_2H_3O \\ CH_2 - O - C_2H_3O \end{matrix}$$

Способность окисей алкиленовъ соединяться съ кислотами объясняется легкой подвижностью ихъ кислорода и, стремленiемъ его перейти, или въ водный остатокъ, или въ водный остатокъ замѣщенный. Это стремленiе настолько велико, что окиси алкиленовъ дѣйствуютъ на соли металловъ, напр., Cu, Fe, Al, Mg и др., подобно сильнымъ щелочамъ, хотя на лакмусовую бумажку они показываютъ среднюю реакцiю. Если подѣйствовать на хлористую мѣдь окисью этилена, то происходитъ реакцiя, подобно дѣйствiю щелочей осаждается гидратъ окиси мѣди:

$$CuCl_2 + 2 \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > O + 2H_2O = Cu(OH)_2 + 2 \begin{matrix} CH_2 . OH \\ CH_2 . Cl \end{matrix}$$

Хлоръ и группа OH, отходятъ къ окиси этилена

а два водорода, оставшіеся отъ воды послѣ отнятія отъ нея водныхъ остатковъ, въ соединеніи съ кислородомъ окиси этилена, и съ мѣдью, образуютъ гидратъ мѣди.

При дѣйствіи на окиси алкиленовъ хлорангидридами кислотъ получаются смѣшанные эфиры:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > O + C_2H_3O.Cl = \begin{matrix} CH_2.O.C_2H_3O \\ CH_2.Cl \end{matrix}$$

Окись этилена представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 13°. Окись этилена или ангидридъ гликоля изомеренъ съ альдегидомъ спирта. Изомерія ихъ можетъ быть выражена слѣдующими формулами: $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > O$, $\begin{matrix} CH_3 \\ COH \end{matrix}$

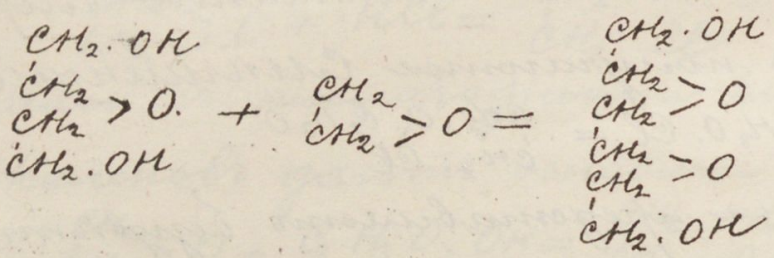
Внѣшніе ангидриды гликолей или полиэтиленгликоли получаются двоякимъ образомъ. Дѣйствуютъ на гликоль окисью соотвѣтствующаго алкилена при нагрѣваніи или долгомъ стояніи:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ CH_2.OH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > O = \begin{matrix} CH_2.OH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2.OH \end{matrix} > O$$

Происходитъ перемѣщеніе кислородной связи - она переходитъ въ разныя частицы. Кромѣ того внѣшніе ангидриды могутъ быть получены дѣйствіемъ гликолей на хлоргидрины соотвѣтствующихъ гликолей. Происходитъ уплотненіе частицы черезъ выступленіе частицы HCl:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ CH_2.OH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2.OH \\ CH_2.Cl \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.OH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2.OH \end{matrix} > O + HCl$$

В данном случае получается дiэтиленгликоль-жидкость, кипящая при 250°. Дiэтиленгликоль может присоединить еще частицу окиси этилена, образуя трiэтиленгликоль:



Это есть жидкость, кипящая при 285° - 289°.

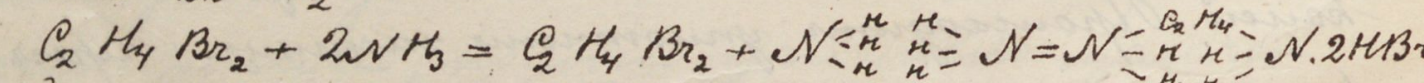
Кроме того извъстны еще четыре-пяти-шести-этиленовые гликоли. Они представляют густыя маслянистыя жидкости, растворимыя в водъ; температура кипънiя их повышается по мъръ увеличенiя их частицы.

— . —

Аминiачныя производныя гликолей.[5]

Аминiачныя производныя двуатомных спиртов называются дiаминами, так как они производятся от двух частиц аммiака.

Получаются дiамины тъм же путем, как и амины, при дъйствiи галоидных производных $C_2H_{2n}Br_2$ на аммiак:



Происходит соединенiе двух частиц аммiака посредством остатка этилена. Это тело представляет основанiе более сильное, чъм аммъ,

основаніе двуатомное, почему происходитъ присоединеніе двухъ частицъ HBr и образуется соль. Подобная реакція можетъ повториться два раза, причемъ каждый разъ будутъ замѣщаться по два водорода съ образованіемъ солей:

$$2C_2H_4Br_2 + 4NH_3 = N \begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ HH \end{matrix} N.\ 2HBr + 2NH_4Br$$

$$3C_2H_4Br_2 + 6NH_3 = N \begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix} N.\ 2HBr + 4NH_4Br.$$

Діамины эти образуются при нагрѣваніи бромистыхъ двуатомныхъ радикаловъ съ аммiакомъ въ запаянныхъ трубкахъ выше 100°. Они получаются въ соединеніи съ бромистымъ водородомъ и выдѣляются изъ этихъ солей перегонкою съ ѣдкимъ кали. Раздѣленіе ихъ производятъ фракціонировкой.

Діамины представляютъ энергичныя двуатомныя основанія, летучи безъ разложенія. Въ чистомъ видѣ они не представляютъ особаго интереса.

Интересными являются усложненные аммiаки-производныя діаминовъ. Эти соединенія находятся въ организмахъ, вырабатываются органическими тѣлами.

Напр., тауринъ находится въ желчи, образуя желчныя кислоты; между прочимъ онъ находится въ сочетаніи съ холевой кислотой въ видѣ таурохолевой кислоты. Тауринъ находится также въ мышцахъ и въ легкихъ. Составъ

его такова: $CH_2 . NH_2 . CH_2 . SO_2 OH$.

Чтобы понять строение таурина, приведем синтез его: Этилен C_2H_4, как непредельное тело, способен присоединять к себе многие вещества, между прочим серный ангидрид в количестве двух частиц, образуя тело состава $C_2H_4(SO_3)_2$, так называемый ангидрид этіоновой кислоты: твердое кристаллическое тело, плавящееся при 80°, по отношению к воде непрочное, жадно притягивает влагу воздуха. При растворении в воде присоединяет воду, переходя в этіоновую кислоту:

$$\begin{matrix} CH_2 . SO_3 \\ CH_2 . SO_3 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2 . HSO_4 \\ CH_2 . HSO_3 \end{matrix}.$$

Одна единица сродства этилена насыщается остатком серной кислоты, получающимся из группы SO_3, через присоединение группы OH, другая группа SO_3 присоединяет пай водорода воды, обращаясь в сернистую кислоту и насыщая другую единицу сродства этилена.

Этіоновую кислоту можно рассматривать, как сульфосерновинную кислоту, и как серновинная кислота при действии воды распадается на серную кислоту и спирт, так этіоновая кислота при нагревании с водой распадается на серную кислоту и изэтіоновую кислоту (сульфоспирт)

$$\begin{matrix} CH_2 . HSO_4 \\ CH_2 . HSO_3 \end{matrix} + H_2O = H_2SO_4 + \begin{matrix} CH_2 . OH \\ CH_2 . HSO_3 \end{matrix}$$

Сульфогруппой называется группа HSO_3, которую можно воспроизвести, как из серной кислоты отнятием ОН, так и из сернистой кислоты отнятием Н:

$$SO_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} - (OH) = HSO_3 ; \quad SO \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} - H = HSO_3.$$

Для уяснения строения изэтионовой кислоты, рассмотрим реакцию образования ея из хлоргидрина при действии калийной соли сернистой кислоты:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ CH_2.Cl \end{matrix} + K_2SO_3 = KCl + \begin{matrix} CH_2.OH \\ CH_2.KSO_3 \end{matrix}$$

Въ данномъ случаѣ получается соль изэтионовой кислоты и эта реакція прямо подтверждаетъ строеніе кислоты. Эта кислота содержитъ два водныхъ остатка, совершенно различныхъ по своимъ характерамъ: одинъ спиртовой, а другой кислотной. Для того чтобы убѣдиться въ послѣднемъ, подѣйствуемъ PCl_5 на $\begin{matrix} CH_2.OH \\ CH_2.HSO_3 \end{matrix}$, получимъ:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ CH_2.HSO_3 \end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix} CH_2.Cl \\ CH_2.SO_2.Cl \end{matrix} + PCl_3O + H_2O.$$

Оба водные остатки замѣстятся хлоромъ. Если на полученное тѣло дѣйствовать водой, то хлоръ, замѣстившій спиртовой водный остатокъ, останется безъ измѣненія (хлоръ въ спиртѣ реагируетъ съ KOH при нагрѣваніи, съ водой же не реагируетъ), тогда какъ хлоръ хлорангидрида кислоты замѣстится водянымъ остаткомъ:

$$\begin{matrix} CH_2.Cl \\ CH_2.SO_2Cl \end{matrix} + H_2O = HCl + \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2.SO_2.OH \end{matrix}$$

Получается вещество, называемое сульфохлор этиловой кислотой. Чтобы понять название этой кислоты, представим себе сульфогруппу $SO_2.OH$, соединенную с этиловой группой $CH_3.CH_2$, образуется сульфоэтиловая кислота $\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}H_2.SO_2OH$. Если водород в группе CH_3 заместится хлором, то и получится сульфохлорэтиловая кислота

$$\overset{CH_2.Cl}{\underset{|}{C}}H_2.SO_2.OH.$$

Соли этой кислоты и способны образовать вещество таурин. Он получается таким образом:

При действии аммиаком на серебряную или аммиачную соль сульфохлорэтиловой кислоты происходит такая реакция: водород аммиака становится на место NH_4 или Ag; аминный остаток (аминная группа NH_2) замещает хлор, и последний с NH_4, или Ag дает NH_4Cl, или $AgCl$:

$$\overset{CH_2.Cl}{\underset{|}{C}}H_2.SO_2.ONH_4 + NH_3 = NH_4Cl + \overset{CH_2.NH_2}{\underset{|}{C}}H_2.SO_2.OH \text{ (таурин)}$$

Таким образом таурин отличается от сульфохлорэтиловой кислоты тем, что на месте хлора стоит группа NH_2. Собственно таурин не можем быть выражен так просто. Возможны две формулы его. Или насыщение элементов, входящих в состав таурина, происходит внутри частицы $\overset{CH_2.NH_3}{\underset{|}{C}}H_2.SO_2>O$. Или две частицы таурина могут насыщать друг друга:

$$\begin{matrix} CH_2 . NH_2 \\ CH_2 . SO_2OH \end{matrix} + \begin{matrix} OH . SO_2 - CH_2 \\ NH_2 - CH_2 \end{matrix}$$

причемъ водородъ воднаго остатка одной частицы отходитъ къ амидной группѣ другой частицы и наоборотъ, тогда составъ таурина изобразится такъ:

$$\begin{matrix} CH_2 . NH_3 - OSO_2 . CH_2 \\ CH_2 . SO_2O - NH_3 . CH_2 \end{matrix}$$

Тауринъ представляетъ большіе призматическіе кристаллы, растворимые въ горячей водѣ и нерастворимые въ спиртѣ.

Другое вещество холинъ играетъ еще болѣе важную роль. Холинъ найденъ въ довольно большомъ количествѣ въ мозговой нервной ткани, въ нервахъ, въ яичномъ желткѣ.

Въ мозгу находится особое вещество протагонъ, которое при дѣйствіи щелочей отщепляетъ холинъ. Протагонъ относится къ разряду тѣлъ, извѣстныхъ подъ именемъ лецитиновъ, имѣющихъ въ основаніи своего состава глицеринъ и фосфорную кислоту. Къ нимъ относятся Церебринъ, лецитинъ и др.

Холинъ полученъ синтетически при дѣйствіи окиси этилена на водный растворъ триметиламина, причемъ взятыя вещества складываются въ общую массу съ образованіемъ холина:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > O + N(CH_3)_3 + H_2O = (CH_3)_3 \equiv N \begin{matrix} - CH_2 . CH_2 . OH \\ - OH \end{matrix}$$

Азотъ триметиламина превращается въ тѣло

типа гидрата аммония.

Строение холина можно представить так. Возьмем гипотетический гидрат окиси аммония $NH_4.OH$ и замкнем в нем три водорода алкильными группами CH_3, а четвертый водород замкнем в нем радикалом этиленгликоля $\begin{matrix}CH_2.OH\\ CH_2.OH\end{matrix}-(OH) = \begin{matrix}CH_2\\ CH_2.OH\end{matrix}$, тогда и получится холин.

Из мозга получено еще вещество, сходное с холином, это- нейрин.

Вероятно, нейрин не находится готовым в мозгу, а образуется при переработке мозгового вещества или при других процессах. При обработке находящаяся в мозгу протагона байритовой водой, нейрин и образуется вместе с фосфорноглицериновой кислотой и разными эфирными кислотами. В подтверждение этого предположения можно указать на тот факт, что нейрин крайне ядовитое вещество, холин же индифферентен. Существование такого яда в свободном состоянии не обходилось бы без дурных последствий. Кроме того по составу и свойствам к нейрину близки другие, крайне ядовитые вещества, образующиеся при протухании мяса, гниении белковых веществ, носящие общее название **птоманов**.

Нейрин может быть легко получен из холина. Если на холин подействовать крепкой иодоводородной кислотой, то оба водные остатки замещаются иодом и получится иодюр: $(CH_3)_3 \equiv N = {}^{CH_2 \cdot CH_2 J}_{J}$. Если подействовать на этот иодюр водной окисью серебра, то она окажет различное действие на иод. Так на иод, непосредственно связанный с азотом, она действует так, что отнимает его, замещая группу OH. На иод же связанный с азотом через посредство группы $-CH_2-CH_2-$ действует как щелочь, отнимая элементы иодоводородной кислоты и образуя непредельную группу $-CH=CH_2$, так что получится такое строение: $(CH_3)_3 \equiv N - {}^{CH=CH_2}_{OH}$. Это есть **нейрин**.

Нейрин весьма легко растворимое основание, представляющее очень ядовитое вещество.

И вот вещества, составленные по этому типу, представляют страшнейшие яды. Так очень сильный яд представляет алкалоид, находящийся в мухоморе (*Agaricus muscarius*), известный под названием **мускарина** или **окиси-нейрина**. Состав мускарина такой: $(CH_3)_3 \equiv N - {}^{CH(OH)-CH_2}_{OH}$.

По составу это есть тот же нейрин, только водород в группе $CH=CH_2$, замещен стр-

товымъ воднымъ остаткомъ.

Нахожденіе въ мозгу холина - вещества близкаго по составу и свойствамъ съ нейриномъ и птомаинами, легкое образованіе изъ него нейрина, все это можетъ объяснить причину различныхъ болѣзней и даже смерти.

Если такъ легко образуется вещество крайне ядовитое, то можно представить условія, при которыхъ произойдетъ отщепленіе этого вещества въ живомъ организмѣ, что повлечетъ за собой различныя болѣзни и въ крайнемъ случаѣ смерть.

Птомаины очень разнообразны; они тотчасъ же появляются при гніеніи. Ихъ ядовитостью можно объяснить отчасти зараженіе трупнымъ ядомъ. Но только отчасти, потому что въ этомъ зараженіи могутъ учавствовать и микроорганизмы. При зараженіи птомаинами происходитъ мѣстное зараженіе, когда же участвуютъ микроорганизмы, то заражается весь организмъ.

6

Соединенія трехатомныхъ радикаловъ.

Трехатомные спирты.

Къ этимъ спиртамъ относятся такъ назы-

васные глицерины общей формулы $C_n H_{2n+2} O_3$.
Долгое время был известен лишь один из них, обыкновенный или **пропиловый глицерин** $C_3 H_5 (OH)_3$. В последнее время получены и другие: бутиловый, амиловый, гексиловый. По свойствам они сходны между собой. Разсмотрим главный-ший из них – обыкновенный глицерин: $CH_2 . OH$ $CH . OH$ $CH_2 . OH$.

Обыкновенный глицерин находится в жирах растительных и животных в виде эфиров с различными кислотами. Жиры суть средние эфиры глицерина; они представляют глицерин, все три водные остатки которого замещены кислотными радикалами. В животных жирах преобладают эфиры с предельными кислотами (ряда муравьиной кислоты): стеариновой $C_{18} H_{36} O_2$, и пальмитиновой $C_{16} H_{32} O_2$, маргариновой $C_{17} H_{34} O_2$, и с непредельной кислотой (акрилового ряда) олеиновой $C_{18} H_{34} O_2$; напр. тело: $CH_2 O (C_{18} H_{35} O) - CHO (C_{18} H_{35} O) - CH_2 O (C_{18} H_{35} O)$, называемое **тристеарином**.

Более твердые жиры содержат преимущественно стеарин, более жидкие – пальмитин и олеин. Особенно богаты стеарином баранье, бычачье и свиное сало. Человеческий жир и пальмовое масло содержат много пальмитина. Тресковый жир богат олеином. Разнородные

жиры: оливковое миндальное масло содержат (главным образом) олеиновую и пальмитиновую кислоты. В различных растениях встречаются глицериновые эфиры со всевозможными кислотами, напр., с валериановой, уксусной и др.

Глицерин получается как побочный продукт при переработке жиров на мыло или „стеарин" (На практике „стеарином" называется продукт, идущий для производства стеариновых свечей, и представляющий смесь стеариновой и пальмитиновой кислот).

Когда добывается мыло, то жир обмыливается едкой щелочью, в водном растворе, причем получается свободный глицерин и щелочная соль органической кислоты (мыло):

$$\begin{matrix} CH_2O\,(C_{18}H_{35}O) \\ CHO\,(C_{18}H_{35}O) \\ CH_2O\,(C_{18}H_{35}O) \end{matrix} + 3\,NaOH = \begin{matrix} CH_2.OH \\ CH.OH \\ CH_2.OH \end{matrix} + 3\,C_{18}H_{35}NaO_2$$

После обмыливания жиров, мыло остается в растворе и может быть выделено из него прибавлением раствора поваренной соли, в которой оно нерастворимо. Глицерин получается нечистым, от оставшегося избытка щелочи и от $NaCl$. От $NaCl$ его можно очистить перегонкой с перегретым паром. А для отделения воды глицерин перегоняют под уменьш

ченным давлением, потому что при простой перегонке глицерин в нечистом состоянии разлагается.

При производстве стеарина глицерин получается довольно чистым. Здесь омыление жира производится перегретым паром:

$$C_3H_5O_3\cdot(C_{18}H_{35}O)_3 + 3H_2O = 3C_8H_{36}O_2 + C_3H_5(OH)_3.$$

При этом необходимо присутствие серной кислоты, которая затем остается в растворе с глицерином и частью соединяется с ним, образуя глицерино-серную кислоту: $C_3H_5(OH)_2O.SO_3H$. Серную кислоту осредаточивают известью и перегоняют глицерин сначала помощью перегретого пара, а потом перегоняют под уменьшенным давлением.

Синтетически глицерин может быть получен по способу Вюрца, которому химия обязана огромному количеству синтезов органических веществ.

Вюрц получил глицерин из пропилена $CH_3-CH=CH_2$, переводя его в хлорпор: $CH_3-CHCl-CH_2Cl$; при действии хлора на это соединение получаются два изомера:

1) $CH_3-CHCl-CHCl_2$ и 2) $CH_2Cl-CHCl-CH_2Cl$.

Эти два изомера легко отдельить фракционировкой. Затем действуют на второй изомер

водой при нагрѣваніи, поддерживая температуру въ 170°, такъ какъ трехлористый глицеринъ представляетъ довольно прочное соединеніе.

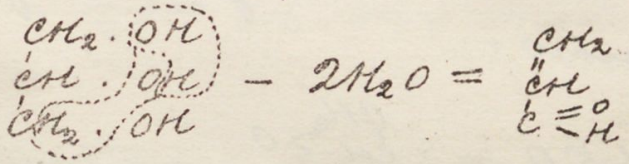
Чистый глицеринъ есть безцвѣтная густая, маслянистая жидкость, безъ запаха, сладкаго вкуса, уд. в. 1,27. Весьма гигроскопиченъ; съ водой и спиртомъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ, но въ эфирѣ нерастворимъ. Кипитъ при 290°, но въ нечистомъ состояніи перегоняется безъ разложенія только въ разрѣженномъ пространствѣ или съ водянымъ паромъ. Для полученія глицерина обезвоженнымъ, его нагрѣваютъ до 170°, причемъ онъ улетучивается въ незначительномъ количествѣ, но вода отгоняется. При сильномъ охлажденіи глицеринъ застываетъ въ кристаллы, плавящіеся при + 20, но получить эти кристаллы очень трудно. Это свойство - трудно кристаллизоваться, присуще тѣламъ, содержащимъ много водныхъ остатковъ - такова глюкоза, глицериновая кислота и др. Это можно объяснить тѣмъ, что трудно уловить моментъ, когда изъ подобнаго тѣла выдѣлилась вся посторонняя вода, но не начала еще выдѣляться конституціонная.

Въ глицеринѣ можно замѣстить водородъ щелочными металлами K и Na, получаются глицерикаты K и Na, которые способны

растворять целый ряд металлических окислов. Сам глицерин замечателен, как растворитель. Он растворяет всевозможные тела органические и минеральные. Так он растворяет азотистые белковые тела, которые растворимы лишь в воде. Поэтому его и употребляют для извлечения различных растворимых в нем ферментов-діастаза, эмульсина и др; затем из раствора в глицерине они осаждаются, прибавлением спирта.

Глицерин проявляет свойства спиртов, но повторенные три раза.

При перегонке глицерина с веществами, отнимающими воду (напр. P_2O_5 или $KHSO_4$), выделяются две частицы воды и получается акролеин, C_3H_4O:



Акролеин представляет непредельный альдегид, соответствующий аллиловому спирту. Это есть едкое вещество, сильно действующее на слизистую оболочку носа и глаз, вызывая слезы, обладающее неприятным запахом удушливым. Образуется также при нагревании жиров, чем объясняется едкий запах при горелого сала.

Производныя глицерина.

Простые эфиры глицерина.

Совершенно подобно гликолямъ и глицеринъ даетъ внутренніе и внѣшніе ангидриды.

Внутренніе ангидриды получаются изъ дихлоргидрина при дѣйствіи ѣдкой щелочи. Реакція идетъ подобно полученію окиси этилена:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH.OH \\ CH_2Cl \end{matrix} + KOH = KCl + H_2O + \begin{matrix} CH_2 \\ CH \\ CH_2.Cl \end{matrix} > O$$

Образующееся тѣло называется эпихлоргидриномъ. Внутреннихъ ангидридовъ глицерина извѣстно еще и эпихлоргидринъ служитъ представителемъ ихъ. Изъ него получается описать по общему способу. Сначала подѣйствуемъ уксуснокислымъ кали:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH \\ CH_2.Cl \end{matrix} > O + C_2H_3KO_2 = \begin{matrix} CH_2 \\ CH \\ CH_2-O-C_2H_3O \end{matrix} > O + KCl.$$

Затѣмъ дѣйствуемъ разложеннымъ ѣдкимъ кали:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH \\ CH_2-O-C_2H_3O \end{matrix} > O + KOH = \begin{matrix} CH_2 \\ CH \\ CH_2.OH \end{matrix} > O + C_2H_3KO_2$$

Полученное соединеніе, называемое глицидомъ, даетъ начало цѣлому ряду соединеній, представляющихъ замѣщенный глицидъ и именующихся глицидными.

Внутренние ангидриды глицерина образуются подобно полиэтиленгликолям, изъ монохлоргидрина глицерина при кипяченіи съ глицериномъ, черезъ выступленіе HCl:

$$CH_2.OH - CH.OH - CH_2Cl + CH_2.OH - CH.OH - CH_2.OH = HCl + \begin{matrix} CH_2.OH - CH.OH - CH_2 \\ CH_2.OH - CH.OH - CH_2 \end{matrix} > O$$

Образуется **диглицеринъ**.

Внутренніе ангидриды глицерина или **полиглицерины** образуются легче, чѣмъ полиэтиленгликоли. При упариваніи глицерина для удаленія воды образуются частью въ видѣ легучаго остатка уплотненные глицерины.

Такимъ образомъ полиглицерины можно получить простымъ выдѣленіемъ воды изъ двухъ или болѣе частицъ глицерина при нагрѣваніи или стояніи съ сѣрной кислотой, напр.

$$2C_3H_8O_3 - H_2O = \begin{matrix} CH_2.OH - CH.OH - CH_2 \\ CH_2.OH - CH.OH - CH_2 \end{matrix} > O.$$

Сложные эфиры глицерина.

Глицеринъ даетъ эфиры съ весьма многими органическими и минеральными кислотами.

Названіе эфира производится отъ названія кислоты, входящей въ составъ эфира съ прибавленіемъ окончанія „ин", причемъ также означается число кислотныхъ радикаловъ въ эфирѣ напр.:

$C_3H_5(OH)_2(O.C_{18}H_{35}O)$ - моностеаринъ.

$C_3H_5.(OH).(O.C_{18}H_{35}O)_2$ – дистеарин.

$C_3H_5(O\,C_{18}H_{35}O)_3$ – тристеарин

Подобные же эфиры известны для пальмитиновой и стеариновой кислот.

С уксусной кислотой глицерин дает моно, ди, триацетин. Триацетин $C_3H_5(OC_2H_3O)_3$ служит представителем жирных эфиров.

Для получения сложных эфиров применяют способ Бертело, по которому получена большая часть эфиров сложных.

Этот способ состоит в непосредственном действии кислот на глицерин в запаянных трубках при нагревании. Таким образом Бертело получил искусственно жиры: тристеарин, трипальмитин, триолеин.

Реакция получения сложных эфиров неполная, ибо образуется вода. По окончании реакции массу промывают содой, чтобы связать жирных кислоты, а потом водой для удаления глицерина. Высушивают эфир хлористым кальцием и жирные члены перегоняют; высшие же члены, разлагающиеся при перегонке, просто высушивают.

С галоидоводородными кислотами глицерин дает эфиры, представляющие глицерин, в кот. остатки которого замещены галоидами. Если

въ соединеніе вступаетъ хлоръ, то полученныя тѣла называются **хлоргидринами**.

Если замѣщается одинъ водный остатокъ хлоромъ, то образуется **монохлоргидринъ**: для монохлоргидрина существуетъ два изомера: $CH_2.OH$ и $CH_2.OH$. Если вытѣсняются хлоромъ $CH.OH$ $CH.Cl$ два водныхъ остатка, то по- $CH_2.Cl$ $CH_2.OH$ лучается **дихлоргидринъ**, для котораго также извѣстны два изомера $CH_2.Cl$ и $CH_2.Cl$. Если же всѣ три водные $CH.OH$ $CH.Cl$ остатка замѣщаются $CH_2.Cl$ $CH_2.OH$ хлоромъ, то образуется **трихлоргидринъ**. $\begin{matrix}CH_2.Cl\\CH.Cl\\CH_2.Cl\end{matrix}$. Первые два хлоргидрина получаются при прямомъ дѣйствіи HCl на глицеринъ. Именно въ глицеринъ при нагрѣваніи пропускаютъ растворъ соляной кислоты до насыщенія, затѣмъ образовавшійся эфиръ отдѣляютъ перегонкой. Трихлоргидринъ не можетъ быть полученъ прямымъ дѣйствіемъ HCl на глицеринъ. Образуется онъ при дѣйствіи PCl_5 на дихлоргидринъ.

Хлоргидрины – жидкости болѣе или менѣе легко растворяющіяся въ спиртѣ и эфирѣ, кипящія ниже глицерина. При дѣйствіи на хлоргидрины ангидридомъ уксусной кислоты образуются **ацетохлоргидрины**. Ивар.

$CH_2 - O.C_2H_3O$ $CH_2 - O.C_2H_3O$

$CH.Cl$ ацетохлоргидринъ $CH.Cl$ діацетохлоргидринъ

CH_2Cl $CH_2 - O.C_2H_3O.$

Интересны сложные эфиры глицерина съ минеральными кислотами: H_2SO_4, HNO_3 и H_3PO_4.

При дѣйствіи сѣрной кислоты на глицеринъ, какъ при одноатомныхъ спиртахъ, реагируетъ только одинъ водный остатокъ кислоты съ однимъ водянымъ остаткомъ глицерина. Получается Глицерино-сѣрная кислота:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ CH.OH \\ CH_2.OH \end{matrix} + SO_2\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2OH \\ CH.OH \\ CH_2 - O - SO_2.OH \end{matrix} + H_2O.$$

Очень важенъ эфиръ глицерина съ азотной кислотой. Эфиръ этотъ называется Нитроглицериномъ. Названіе неправильное, потому что нитро-тѣлами называются такія соединенія, въ которыхъ группа NO_2 замѣщаетъ водородъ въ радикалѣ, тогда какъ нитроглицеринъ получается изъ глицерина замѣщеніемъ водородовъ водныхъ остатковъ радикаломъ NO_2.

Нитроглицеринъ правильнѣе назвать тринитриномъ. Его составъ: $CH_2.ONO_2$. Онъ имѣетъ многообразное при- $CH.ONO_2$ мѣненіе въ практикѣ, благодаря $CH_2.ONO_2$ необыкновеннымъ взрывнымъ свойствамъ.

Для приготовленія нитроглицерина берутъ

смесь крепких кислот азотной и серной. (Серная кислота берется для поглощения воды, которая образуется при реакции, отчего нитрование идет энергичнее.)

Смесь сильно охлаждают и вливают глицерин тонкой струей до тех пор, пока он не перестанет растворяться. Растворяясь глицерин прямо образует нитроглицерин, который и осаждается в виде тяжелого масла:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ CH.OH \\ CH_2.OH \end{matrix} + 3HNO_3 = \begin{matrix} CH_2.O.NO_2 \\ CH.O.NO_2 \\ CH_2.O.NO_2 \end{matrix} + 3H_2O.$$

Когда прекратилось растворение, реакция считается оконченной и смесь вливают в избыток холодной воды. Избыток кислоты отмывается, а нитроглицерин оседает на дно в виде желтоватого масла. Воду сливают и нитроглицерин осушают хлористым кальцием.

Нитроглицерин получается замещением всех водных остатков глицерина. Если же замещается меньшее число водных остатков, то получается тело с меньшей взрывной силой. Почему и надо вести реакцию на холоду и охлаждать реагирующие вещества, а не следует давать разогреваться смеси, ибо при этом нитроглицерин частью разложится с выделением красных паров.

Нитроглицерин представляет маслянистую жидкость, сладкого пряного вкуса, нерастворимую в воде, растворимую в спирте и эфире. Он очень ядовит, употребляется иногда в медицине против первых страданий. Главное же его применение в технике основано на способности его взрываться от удара, от сотрясения.

Взрывается он с огромной силой, причем сила взрыва обусловливается тем что нитроглицерин сполна распадается на газообразные продукты. Два частицы его распадаются так:

$$2\ \begin{matrix} CH_2.ONO_2 \\ CH.ONO_2 \\ CH_2.ONO_2 \end{matrix} = 6CO_2 + 5H_2O + 3N_2 + O$$

Вода при этом получается также в газообразном состоянии. Надо заметить, что сотрясательное действие нитроглицерина двоякое. Во первых самый взрыв до образования газов обладает разрушающими свойствами, во вторых газы, расширившись при высокой температуре, действуют сокрушающе. В открытых сосудах нитроглицерин быстро горит при нагревании, но без взрыва. Взрыв же происходит при ударе, от запалки. В виде запалки употребляют обыкновенно гремучую ртуть. Другие способы взрыва - электрическая искра, нагревание - не пригодны, так как от них не происходит взрыва

Не смотря на опасность обращения с нитроглицерином, находились смельчаки (американцы Керн), которые пробовали его перегонять. Поэтому существуют показания относительно точки его кипения. Именно начинает он кипеть при 187°, при этом он отчасти разлагается с выделением красных паров и температура жидкости все повышается и происходит взрыв. Иногда впрочем удавалось перегнать его выше 200°, и тогда температура жидкости стала возвышаться до 294–300°, причем происходил снова взрыв, но уже с значительно меньшей силой, так как нитроглицерин частью разложился.

Так как сила взрыва нитроглицерина гораздо сильнее пороха, то везде, где нужно произвести грандіозное разрушение, употребляют нитроглицерин. Но как такового его перевозить нельзя. В прежнее время его растворяли в древесном спирту и в виде раствора перевозили; в таком растворе он теряет свои взрывчатые свойства. На месте применения спирт отгоняли и получали чистый нитроглицерин. Но такой способ представляет неудобства по сложности операций и довольно значительной трате на перевозку; поэтому давно искали способы выгодного и удобного применения нитроглицерина.

Такой способъ былъ найденъ шведскимъ инженеромъ Нобелемъ съ изобрѣтеніемъ имъ динамита.

Динамитъ есть инфузорная земля (кремнезем SiO_2, мелкокристаллическій чрезвычайно рыхлый порошокъ), пропитанная нитроглицериномъ. Динамитъ не взрываетъ ни отъ удара, ни отъ сотрясенія и можетъ сохраняться. Взрываетъ же онъ отъ затравки, напр., отъ гремучей ртути; причемъ взрывныя свойства нитроглицерина не проявляются вслѣдствіе присутствія инфузорной земли. Такъ какъ громадныя залежи инфузорной земли находятся только въ Германіи, то пробовали заменить ее магнезіей, мелко истолченнымъ углемъ (такъ называемый черный динамитъ), но при этомъ теряется часть взрывной силы.

Эфиры глицерина съ фосфорной кислотой очень важны по той роли, которую они играютъ въ жизненныхъ процессахъ животныхъ.

Глицеринъ и фосфорная кислота образуютъ различные эфиры. Но важенъ тотъ эфиръ, который получается при прямомъ дѣйствіи фосфорной кислоты на глицеринъ; причемъ только одинъ водный остатокъ фосфорной кислоты вступаетъ въ реакцію съ однимъ водянымъ остаткомъ глицерина:

$$\begin{array}{l} PO \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} \\ CH_2 . OH \\ CH . OH \\ CH_2 . OH \end{array} = \begin{array}{l} PO \begin{cases} OH \\ OH \\ O \end{cases} \\ CH_2 \\ CH . OH \\ CH_2 . OH \end{array} + H_2O.$$

Образуется спирто-кислота глицерино-фосфорная, которая въ соединеніи съ жирными кислотами и холиномъ находится въ яичномъ желткѣ, въ мозгѣ и желчи въ видѣ такъ называемыхъ лецитиновъ.

Въ лецитинахъ водные остатки, находящіеся въ соединеніи съ радикаломъ глицерина, бываютъ замѣщены радикалами жирныхъ кислотъ ряда $C_nH_{2n}O_2$, какъ-то: стеариновой, пальмитиновой, маргариновой $C_{17}H_{34}O_2$, и непредѣльной кислотой - олеиновой. Водные остатки, принадлежащіе фосфорной кислотѣ, замѣщены сложными аммiаками или холиномъ. Напримѣръ соединеніе —

$$\begin{array}{l} PO \begin{cases} O-N \equiv (CH_3)_3 \\ O-N \equiv (CH_3)_3 \end{cases} \\ \quad CH_2 - CH_2 . OH \\ \quad CH_2 - CH_2 . OH \\ \quad CH_2 - O - C_{18}H_{35}O \\ \quad CH_2 - O - C_{18}H_{35}O \end{array}$$

Этотъ планъ построенія присущъ многимъ веществамъ, относящимся къ одному разряду тѣлъ, такъ называемыхъ бѣлковъ, а потому можно

думать, что все они построены по этому типу и отличаются между собой только различными, по соответственности замещениями водных остатков в глицерино-фосфорной кислоте. Обыкновенно они отличаются кислотными радикалами.

Соединения многоатомных радикалов

Четырехатомные спирты.

К числу предельных четырехатомных спиртов относится эритрит $C_4H_{10}O_4 = CH_2.OH - CH.OH - CH.OH - CH_2.OH$., встречающийся в некоторых растениях или в свободном состоянии, напр. в водоросли Protococcus vulgaris, или в соединении с орселлиновой кислотой $C_8H_8O_4$, в виде эфира, так наз. эритрина, во многих лишайниках и некоторых водорослях. Для получения эритрита эритрин омыляют баритовой водой или разлагают гашеной известью в герметически закрытом сосуде, при нагревании до 150°. Эритрит представляет кристаллическое вещество с сладковатым вкусом, приблизительно как у сахаристых веществ, легко растворимое в воде,

мало въ спиртѣ и вовсе нерастворимое въ эфирѣ. Плавится при 112°, при нагрѣваніи разлагается. При нагрѣваніи съ HJ получается вторичный іодистый бутилъ:

$$C_4H_6(OH)_4 + 7HJ = C_4H_9J + 4H_2O + 3J_2.$$

Съ кислотами эритритъ образуетъ эфиры. Такъ при дѣйствіи азотной кислоты, получается азотный эфиръ — нитроэритритъ состава: $C_4H_6(NO_2)_4 = CH_2.O.NO_2 - CHO.NO_2 - CHO.NO_2 - CH_2ONO_2$, который представляетъ кристаллическую массу, сильно взрывающую при ударѣ.

Изъ пятиатомныхъ спиртовъ можно указать на кверцитъ $C_5H_7(OH)_5$, находящійся въ желудяхъ, но достовѣрно еще неизвѣстно, принадлежитъ ли онъ къ жирному ряду, или къ ароматическому; такъ какъ при нѣкоторыхъ реакціяхъ его получаютъ ароматическія соединенія.

7