Р14112/1

НЕ ВЫД

10/4

Органическая Химія

Лекціи

Проф. А. А Колли.

Провер. 1935

ПРОВЕРЕНО 1935

МОСКОВСКОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХН. УЧИЛИЩЕ БИБЛИОТЕКА

ПРОВЕРЕНО 19

Изданіе О. В. Церевитинова.

Москва 1896 г.

Издание лекций разрешаю.

А. Коссинский

Общая часть.

Введение.

При рассмотрении различных элементов и их соединений в курсе общей химии, мы вывели несколько заключений, касающихся условий, при которых тела слагаются и разлагаются, причем заключения эти, имея полную характер общности, не допускали исключений для различных элементов, сообразно с изменением их индивидуальных свойств, т.е. иначе говоря, условия эти оказались сходны для всех элементов и их соединений. При таком выводе казалось бы излишним выделять углерод и его соединения в особый отдел для изучения, а наоборот является вы вполне законным и законным изучать углерод на ряду с другими элементами его группы; но такое изучение, в общем курсе химии, в виду многочисленности и крайнего разнообразия углеродистых соединений является неудобным и затруднительным потому что для него пришлось бы отвести значительное время и место в общем курсе в ущерб общей стройности его, и выделение в особый отдел, оказывается необходимым, так как

изученіе реакцій углеродистыхъ соединеній показываетъ, что условія ихъ теченія являются своеобразными, съ этими особенностями мы будемъ встрѣчаться не разъ при прохожденіи предлагаемаго курса.

И такъ, въ томъ сказанномъ, разсмотрѣніе соединеній углерода выдѣляется въ особый отдѣлъ подъ названіемъ „Органической Химіи"

Названіе „Органическая Химія" ведется съ давнихъ временъ. Уже съ самаго начала химію раздѣлили на неорганическую (минеральную) и органическую: въ первой — изучаются соединенія, образующія минеральную часть земли, а во второй — вещества, которыя находятся въ органахъ растеній и животныхъ. Предполагали, что органическія вещества образуются исключительно въ живыхъ организмахъ, именно въ тѣлахъ растеній и животныхъ подъ вліяніемъ особой жизненной силы; поэтому органическая химія, еще въ началѣ нынѣшняго столѣтія представляла отдѣльный предметъ, главнымъ основаніемъ котораго не имѣетъ ничего общаго съ химіей минеральной; въ то время признавали, что міръ растеній и животныхъ

карбамид $CO(NH_2)_2$

подчинен особым законам и специальным силам, не имеющим места среди превращений, происходящих с минералами, горными породами, рудами и т. под. В силу этого убеждения не допускалась возможность получить из неорганических соединений такие вещества, которые находятся в растениях и животных, но в настоящее время этот взгляд опровергается неудачными, так как в начале нынешнего столетия (в 1828 году) Вёлер (Wöhler) получил щавелевую ($CN_2H_2O_4$) из цианово-аммиачной соли ($CNNH_4O$), и этим доказал возможность получения многих веществ без участия жизненных процессов, тогда как до того времени думали, что образование этого тела тесно и необходимо связано с явлениями жизни.

Таким образом Вёлер опроверг традиционный взгляд предшественников; с этого времени труды химиков стали направляться в сторону получения органических соединений из неорганических и учение о таинственной органической силе было оставлено.

Теперь после блестящих открытий Berthelot, Kolbe и других химиков, научившихся обладать способами синтетического приготовления многих тел, которые причислялись к числу органических: винный спирт, уксусь, ископаемые вещества, сахар, крахмал (составная часть мяса) и пр. могут быть приготовлены в химической лаборатории.

Синтез органических соединений из минеральных веществ имеет громадное значение в общей системе естествознания и вместе с тем устанавливает и упрочивает связь между органической жизнью и минеральной; в настоящее время выражение „органическая химия" заменяют „Химией углеродистых соединений" и только в ней сказанное в начале и выдержат в своём отделе цели изучения.

Особенности органических соединений.

Реакции между органическими соединениями хотя по существу не отличаются от взаимодействия между неорганическими, но имеют некоторые условия, при всем своем однообразии представляющие некоторые особенности, правда не настолько резкия, чтобы, посмотрев на реакцию, сказать, что данная реакция идет между органическими веществами или неорганическими, но все таки особенности реакций между органическими веществами имеются.

Первая из этих особенностей состоит в том, что органические вещества реагируют между собою весьма медленно, далее в тех случаях, когда взаимодействие происходит между органическими и неорганическими соединениями. Эта особенность не замечается вообще при реакциях тех неорганических; таких

коль скоро удовлетворено первое условие реакции — соприкосновение, и реакция вообще поставлена в необходимые условия, взаимодействие не замедлит проявиться; например если элементарные частицы кислорода и водорода химически их взаимно образуют воду, как скоро сквозь нее будет пропущена электрическая искра или она будет нагрета до 400°; если мы ведем реакцию между твердыми телами и несоединяющимися, подобно приведенной реакции, то и здесь затрата времени на реакцию только тогда, когда все ее части во всех точках станут, так реагирующие частицы станут в условия необходимые для течения реакций, взаимодействие только тогда ее обнаруживается или выпадением осадка или выделением тепла или газа, изменением цвета и пр.

Скорость следственность реакции между частицами и частями очевидно происходит только не вследствие невозможности много их прикосновения, а еще в силу того, что

соприкосновение между металлом и кислотой происходит не разом по всей массе, а постепенно.

Въ органической химіи дѣло обстоитъ совсѣмъ иначе; здѣсь число условій реакціи вводитъ новый факторъ — время. Такъ напримѣръ, смѣшивая обыкновенный винный спиртъ съ горячей сѣрной кислотой, замѣчается повышеніе температуры, указывающее на происходящее химическое взаимодѣйствіе; но окончаніе реакціи можетъ наступить не раньше, чѣмъ дать сѣсси 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.

Конечно и въ органической химіи есть тѣла взрывчатыя и есть реакціи на столько

экзотермическая, что идут весьма быстро, напр; пироксилин и нитроглицерин; но такие реакции, во первых весьма немного, и, во вторых, они часто будучи поставлены въ иныя условія, показываютъ опять общую всѣмъ органическимъ соединеніямъ особенность въ отношеніи времени, напр. 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 общемъ смыслѣ.

Вторая особенность органическихъ тѣлъ — это отношеніе ихъ къ нагрѣванію; органическое большинство ихъ нельзя нагрѣть даже до температуры 100° — они разрушаются. Стойкость органическихъ веществъ при нагрѣваніи стоитъ въ прямой зависимости отъ сложности состава; такія напр., съ одной стороны самое простое органическ

вещество - Метан $|CH_4|$ образуется лишь при высокой температуре, так что его долгое время считали неразложимым, и только в недавнее время узнано, что метан также подчиняется правилам сухой перегонки; с другой стороны, существует ряд весьма сложных соединений — органических веществ, которые не выдерживают нагревания, и при 70° они свертываются; между этими соединениями существует целый ряд тел, все с большею и большею частицею, прочность которых уменьшается с увеличением сложности их состава. Заметим, что в неорганических соединениях мы имеем обратное явление, так напр., спиртаты, имеющие весьма сложный состав, представляются веществами незначительной прочности и стойкости в отношении нагревания и наоборот, случается, что вещества крайне простого состава, являются чрезвычайно непрочными, примером может служить NCl_3:

В минеральной химии разложение веществ отличается тем, что более сложное вещество, при известной температуре, распадается 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 сернокислого цинкоксида происходит разложение на CuO и SO_3, а при дальнейшем повышении температуры SO_3 разлагается на SO_2 и O. Из этого примера видно, что тогда при известной температуре происходит разложение, когда промежуточные ее между этими температурами продукты разложения остаются без перемены и что самое разложение неорганических тел идет скачками.

Не то замечается при разложении органических соединений; тогда если взять

какое нибудь органическое тело, напр. углеродистый водород, и подвергать его нагреванию, то состав получаемых тел будет изменяться лишь в зависимости повышения градусов температуры, так что разложение здесь идет постепенно от не сгорания 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; напр, если нагревать смесь глицерина $|C_3H_8O_3|$ и кристаллической щавелевой кислоты $|C_2H_2O_4|$ то она будет давать разные продукты, смотря по тому, до какой температуры мы будем нагревать ее; если ме

пературу довести до 100° и поддержать ее на-
которое время, то будет выделяться CO_2, а
в перегонке появится муравьиная кислота
(CH_2O_2); если будем повышать температуру,
то заметим, что около 110° выделение CO_2
делается слабее, и при 150° почти останав-
ливается; выше 150° жидкость как-бы пе-
рестает сильно кипеть, но около 200° вы-
деление CO_2 начинается вновь и в перегонке
появляется уже совсем другое тело —
аллиловый спирт (C_3H_6O).

Эта особенность органических тел при
разложении объясняется особенностью природы
самого углерода; известно, что он при
низких температурах является совершенно
индифферентным веществом, при высших
же представляется одним из самых энер-
гичных элементов, так что далее спо-
собен отнимать кислород от раз-

сильных окислов. Так с одной стороны при нагревании щелей отнимает кислород от CO_2 и освобождает углерод, а с другой — K_2O разлагается при накаливании с углем, освобождая металлический K; сильно при высокой температуре энергия углерода перемещивает энергию щелия. Потому то быть может при разложении органических соединений, с повышением температуры на каждый градус элементы соединяются в новые комбинации и пропорции, образуя новые вещества.

В заключение обзора особенности реакций органических тел надо прибавить то обстоятельство что, так как CO_2, CO, CS_2 и CN не показывают этих особенностей, то считают более удобным рассматривать их в курсе Неорганической Химии.

Основные представления органической химии

Органические тела слагаются из весьма небольшого количества элементов. Основной элемент, входящий во все органические соединения, будет углерод, не считая существенной составной части они отличаются и водород с кислородом.

Кроме C, H и O органические тела содержат иногда N, S, и P, а исключительно органические соединения могут быть получены почти из всех элементов, но нет ни одного между ними, которое не заключало бы водорода. Все те соединения углерода, которые не заключают H, отнесены нами в курсе Неорганической химии, так что Органическую химию в более тесном смысле можно даже назвать Химией углеродистых водородов и их производных.

Благодаря тому что качественный состав органических тел довольно однообразен, качественный анализъ ихъ далеко не имѣетъ того значенія, какое онъ занимаетъ въ химіи минеральной, а потому онъ и разсматривается отдѣльно отъ количественнаго, который имѣетъ гораздо болѣе важности въ данномъ случаѣ.

МОСКОВСКОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧИЛИЩЕ БИБЛІОТЕКА

Для разложенія состава тѣлъ органическаго анализа здѣсь прибѣгнуть быть не могутъ, во первыхъ, вслѣдствіе крайняго однообразія состава органическихъ тѣлъ; во вторыхъ, они здѣсь оказываются и недостаточными, такъ какъ часто два или нѣсколько органическихъ тѣлъ, совершенно одного процентнаго содержанія элементовъ, имѣютъ тѣлами совершенно различныя физическія и химическія свойства, напр., формальдегидъ $|CH_2O|$, уксусная кислота $|C_2H_4O_2|$, виноградный сахаръ $|C_6H_{12}O_6|$.

Как видно из формулы этих соединений различных по свойствам имеет процентное отношение C, O и H не только качественно тождественны и дают качественный и количественный анализ. Их, мы получим одинаковые данные для суждения о составе вещества. Поэтому определение ничтожных частиц в органической химии играет важную роль при анализе и получается, для того чтобы иметь вещество и образующихся из него без разложения или определения плотности паров, руководствуясь при этом формулой $M = 2D$.

Качественный анализ органич. соединений.

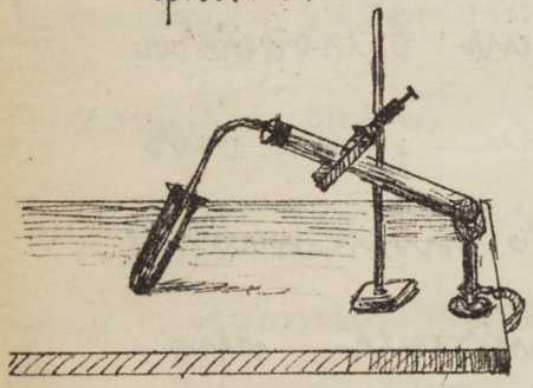
Для каждого вещества, подлежащего анализу,

или должен предварительно решить вопрос;
есть ли предлагаемое вещество действительно
органическое. Для этого берем определенную
порцию его и подвергаем прокаливанию; при
этом если оно действительно органическое
вещество, или должен получить по законам
сухой перегонки все остатки угля, напр;
если мы возьмем тростник сахару и будем
его накаливать в фарфоровом бельеце
в течение газовой горелки, то он
будет разлагаться, выделять некоторое
количество газообразных горючих про-
дуктов, и на конец тогда на бельеце
останется чистый уголь; его легко узнать
по свойству сгорать и реагентам;
по самой простой способ будет со-
стоять в прокаливании его, по воз-
можности при большем доступе
воздуха, т. е. дерева, напр., бельеце

со краев пламени; при этом они должны сгорать весь весь остаток въ CO_2.

Отсутствіе или содержаніе вещества углерод не можетъ еще служить признакомъ отсутствія органическаго вещества, такъ какъ среди нихъ, часто встрѣчаются такія, которыя улетучиваются безъ разложенія

Фиг. 1.



Въ этомъ случаѣ, для открытія углерода, испытуемое вещество (пасахар) смѣшиваютъ съ окисью мѣди и нагрѣваютъ въ пробиркѣ (Фиг. 1); органическое вещество сгораетъ на счетъ кислорода окиси мѣди въ CO_2; который по газоотводной трубкѣ пропускается въ баритовую воду - $Ba(OH)_2$; образованіе осадка углекислаго барія укажетъ намъ на присутствіе углерода.

Определение кислорода по этому способу соединяется обыкновенно с качественным его определением водорода, так как, за самым присутствием его в веществе, оно выделяется в виде воды, которая осаждается в верхней части пробирки в виде капель.

Кислород, входящий в состав вещества, не определяется прямо, но „по разности", таким образом что найденные все элементы складываются и вычитаются сумма из веса взятого вещества: разность показывает вес кислорода.

Записывающий сам должен приобрести уверенность в законности такого приема, хотя бы полного отсутствия пробивать способов для определения кислорода, оно является прямо назначенным, но присутствие или отсутствие его является весьма существенным не только

процентном выражении, напр., если качественный анализ показал, что анализируемое тело состоит из C, H и N, а по количественному анализу на 100 частей вещества углерода приходится 40 частей, водорода – 5 г. и азота – 10 г. то остальные 45 г. считают за количество кислорода; в случае же его отсутствия сумма частей C, H и N всегда должно подходить к 100, и погрешность от неточности работы должна всегда быть минимальной.

Азот прежде всего узнается по характерному запаху, распространяемому при сжигании органических тел (запах жженого пера, волоса, шерсти и т. п.); но дающий убедительное заключение, руководствуясь исключительно этим признаком, не принято, так как есть более точные способы определения его.

При нагревании азотистое вещество со щелочами, N соединяется с водородом въ NH_3, за исключеніемъ тѣхъ случаевъ, когда онъ находится въ связанномъ состояніи въ видѣ кислотной группы; NH_3 легко узнать по запаху, а также по дѣйствію на влажную красную бумажку и пр.

Многія органическія вещества не содержатъ элемента азота, если же этотъ онъ вводится въ видѣ NH_3: для этого употребляется натронная известь (2 г. CaO на 1 г. NaOH) | известковистая известь, пропитанная крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго натра |; которая при дѣйствіи на органическое вещество | выдѣляетъ NH_3. - Казеинъ - азотистое орган. вещество

Извѣстна проба на азотъ будетъ состоять въ полученіи цѣлаго ряда

Для демонстрирования сказанного возьмем цветную, сухую пробирку немного стекла, прибавим туда небольшой кусочек металлического натрия и нагреваем, тогда происходит реакция, в конце которой азот оказывается в группе CN, которая соединяется с натрием, образуя NaCN. Пробирку стекла выбрасывают для удаления продуктов сухой перегонки, а избыток оставшегося натрия выгребают для того, чтобы прибавленная потом вода для выщелачивания образовавшегося NaCN, не произвела бы взрыва.

Для предосторожности, что бы не потерять при этом вещества, цветную пробирку вставляют в другую более широкого диаметра и затем уже прибавляют воду; полученную жидкость фильтруют для отделения частиц угля

причем она получается окрашенной въ красный цвѣтъ при горѣніи веществами. Въ фильтратѣ $NaCN$ открываютъ, какъ указано въ "Неорганической химіи" въ статьѣ о соединеніяхъ углерода съ азотомъ: | дѣйствіе желѣзнаго купороса и подкисленіе соляной кислотой |: появленіе синяго осадка берлинской глазури, или зеленаго окрашиванія | при слабыхъ растворахъ |. свидѣтельствуетъ о присутствіи CN, а слѣдовательно и N.

Присутствіе галоидовъ въ органическихъ веществахъ узнается прокаливаніемъ съ известью, сао причемъ они даютъ галоидное соединеніе съ Ca; соль вымываютъ водой, и открытіе галоидовъ сводится къ реакціи $AgNO_3$ |. получается нерастворимый осадокъ галоиднаго соединенія серебра - AgX |.

Сѣра, фосфоръ и мышьякъ открываются сплавленіемъ вещества съ селитрой | и содой, причемъ S даетъ соли сѣрной кислоты, обнаруживаемой хлористымъ баріемъ, P даетъ соли

фосфорной кислоты, которая открывается молибденовым аммиаком, As где дает соли мышьяковой кислоты, открываемой по характерным для нее реакциям. Эти три элемента открываются еще окислением органических веществ в запаянных трубках азотной кислотой. удельного веса 1,21; для чего их подвергают нагреванию до 240° в особых печах до тех пор, пока не получится зеленое окрашивание жидкости от образовавшейся азотистой кислоты, что свидетельствует о совершившемся окислении; вообще эта реакция продолжается долго, и для полного окисления требуется несколько часов.

Селен, встречающийся в соединении с органическими телами, определяется тоже сплавлением с KNO_3 и Na_2CO_3 и исследованием получаемого при этом селенового соединения.

Большинство же неорганических веществ, таких K и т. п., входящих в состав органического тела, определяется анализом золы по методам

неорганического анализа.

Отмечу, что описанные выше методы анализа должны видоизменяться сообразно состоянию агрегации вещества; жельзя напр., при открытии углерода или водорода в газообразной пробе, поступать так, как мы это сделали, иначе вышла ошибка; в данном случае, например, приходится пропускать газ через накаленную трубку, где помещена медная CuO и т. д. Во нашем кратком очерке не удобно было бы останавливаться на этих подробностях.

Количественный анализ органических соединений.

Элементы, входящие в состав органических веществ, при количественном анализе определяются в виде наиболее прочных соединений, а иногда и в элементарном виде. Углерод, цель определения по большей, переводится в CO_2, водород в H_2O,

азотъ опредѣляется въ видѣ NH_3 (способъ Варентрапа и Вилея), или въ чистомъ видѣ (способъ Дюма).

Для кислорода пути точнаго опредѣленія, несмотря на многочисленные попытки, не достаточно выработаны, а потому кислородъ, какъ было указано выше, всегда опредѣляется по разности.

Для производства операцій опредѣленія углерода и водорода, органическое вещество подвергается реакціи окисленія при высокой температурѣ способомъ пріемовъ, называемымъ *сожженіемъ*. Основаніе этого пріема состоитъ въ слѣдующемъ: отвѣшенное чистое и сухое вещество нагрѣваютъ въ 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 что трубка съ $CaCl_2$ даетъ намъ количество воды, а трубка съ KHO даетъ количество углекислоты. Вообще отмѣнено или сокращеніе про-

находится в специальных трубках посредством вещества, легко отдающего свой кислород, напр.: окись ртути, красно-кровяная соль и иногда и чистый кислород. Реакция цветная, совершающаяся при соединении это то, что было вещество было совершенно чисто и сухо.

Для выделения чистого вещества из смеси приходится указать на физическую свойства: или смешивают друг со твердой субстанцией, или испаряют, или кристаллизуют из растворов, растворяют в одних растворителях и нерастворяют в других, [напр., спирт]; во всех этих случаях стараются с достаточной точностью выделить одно какое-либо вещество из среды других.

Разсмотрим некоторые приемы, практикуемые в этих случаях, и посмотрим для примера, что если имеем смесь двух веществ спирта и воды, точки кипения которых известны; спирт кипит при температуре 78,5° C, а температура

кипения воды принимается равной 100° С. Пользуясь различными точками кипения этих жидкостей, нам можно открыть друг от друга. Надо заметить, что точка кипения спирта здесь повышается, и весь спирт уже не будет перегоняться из этой смеси при 80°, так как спирт растворяется в воде и при обыкновенной температуре из воды не выделяется, но выделяется при температуре 100° С, несмотря на то, что жидкий азот кипит при очень низкой температуре. Это показывает на прочное повышение температуры в растворах.

Аномалия наблюдается и в жидкостях. Теперь предположим, что имеем мы не знаем из чего состоит данная смесь, и тогда будем поступать так: в перегонный аппарат нальем данную жидкость и всю перегоним, но при этом наблюдаем температуру во время перегонки, как в момент появления первой капли перегона, так и в конце перегонки; напр; в данном случае в начале.

перегонки температура будетъ 80°, а затѣмъ во все время перегонки температура будетъ повышаться и къ концу будетъ равна 100° С. Опредѣлимъ среднюю температуру перегонки (въ данномъ случаѣ 90°), или другими ними словами какая доля порціи (фракціи). Возьмемъ теперь первую порцію и начнемъ ее подвергать перегонкѣ, причемъ замѣтимъ, что перегоняется эта жидкость начнетъ, какъ и въ первомъ случаѣ, при температурѣ около 80°, а затѣмъ температура станетъ повышаться; когда температура достигнетъ 90°, остановливаемъ перегонку и остающуюся жидкость выливаемъ во вторую порцію, которую также подвергаемъ перегонкѣ, причемъ перегонъ, полученный при температурѣ не выше 90°, сливаемъ съ первой порцией и перегонку второй порціи продолжаемъ далѣе, затѣмъ эту операцію повторяемъ нѣсколько разъ, по времени отличія ихъ перегоняемыхъ жидкостей отъ порціи, которыя перегоняются при постоянной температурѣ (80° и 100). Эти жидкости будутъ уже

чистый спирт и вода. Манипулируя таким образом, мы получим в первой порции чистый спирт, а во второй чистую воду. Переходя таким образом через вторую фракцию и отделяя по временам чистый спирт и воду, или в конце концов получим очень малые количества переходящих фракций, так что операцию можно будет счесть. Описанный способ выделения, сообразно с ведением его, называется **дробной** или **фракционной** перегонкой и основывается на различии точек кипения составных частей смеси.

Чтобы убедиться, что полученные при этой операции тела суть химические индивидуумы, надо будет установить какие-нибудь признаки чистого вещества; такими преимущественно служат: постоянство точек кипения, плавления, а также отдача удельного веса и др. Если полученное нами вещество мы предполагаем химическим индивидуумом, и определив точку кипения его, замечаем,

что она ретается постоянно во все время испарения жидкости, то можем с полною увѣренностью сказать, что пальцем сухим съ чистым веществомъ; если же она испытывается, что вещество не чисто, и перегонка не доведена до конца.

Приборы, обыкновенно употребляемые для перегонки, слѣдующіе: реторты и колбы: онѣ бываютъ стеклянныя, глиняныя и металлическія, смотря какую жидкость имъ время перегонять. Реторты сравнительно недурны для перегонки, такъ какъ брызги перегоняемой жидкости задѣваютъ въ запрокинутое горло реторты и оттуда стекутъ попасть въ пріемникъ. Употребляя же колбу (фиг. 2), можемъ достичь того, что въ пріемникъ не будутъ попадать брызги перегоняемой жидкости, этому послужитъ согнутая подъ прямымъ угломъ длинная трубка B.



Фиг. 2.

Если нужно для перегонки смѣсь нѣсколькихъ

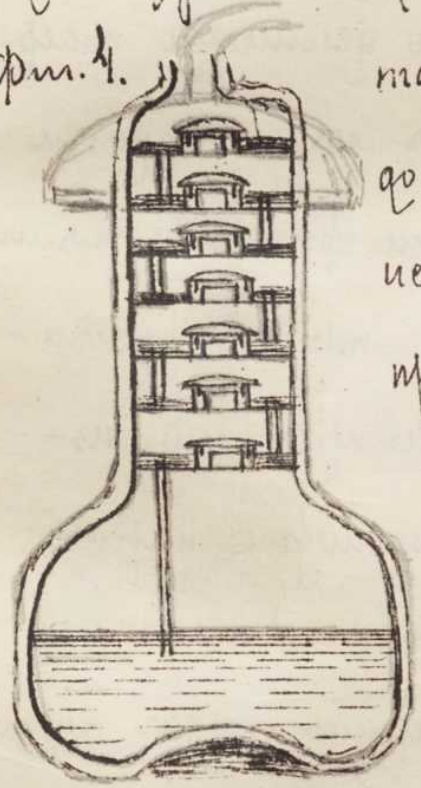
жидкостей, и мы знаем, что для каждой жидкости есть своя определенная температура перегона, и, следовательно первая будет перегоняться та жидкость, которая кипит при низшей температуре, но смешанные съ парами этой жидкости, при небольшомъ увеличеніи температуры, будутъ испаряться и другія жидкости; чтобы избѣжать по возможности этого или, другими словами, чтобы получить сначала пары болѣе богатые парами жидкости, кипящей при низшей температурѣ, употребляютъ дефлегматоры. Самой простой изъ нихъ это шарикъ, непосредственно касающійся горлышка колбы (фиг. 3). Здѣсь пары перегона, встрѣчая сравнительно большую поверхность шарика, отчасти осаждаются; притомъ конечно осаждаются скорѣе пары той жидкости, которая кипитъ при высшей температурѣ, чѣмъ остальныя жидкости. Осаждаясь, пары стекаютъ назадъ въ колбу.



фиг. 3.

Самый принципъ дефлегматоровъ взятъ изъ техники, гдѣ они вездѣ — вещь употребительная. Такъ напримѣръ, въ винокуренномъ производствѣ употребляемъ и употребляется теперь такой дефлегматоръ: въ колѣно [фиг. 4] надъ жидкостью одна надъ другой; въ каждой изъ перегородокъ сдѣлано отверстіе съ загибомъ, причемъ надъ каждымъ отверстіемъ опрокидывается стаканчикъ

фиг. 4.



такъ, что края его не доходятъ до дна. Когда жидкость нагнѣтъ испарится, то пары будутъ проходить подъ краями стаканчиковъ, причемъ пары частью сгустятся въ жидкость, которая будетъ разсасываться на первой перегородкѣ [флегма], а затѣмъ пары будутъ проходить черезъ эту флегму и, столкнувшись достаточно съ первою отдѣленіе, 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 примѣсей задержатся флегмой, причемъ конечно первая флегма будетъ болѣе водой, а послѣдняя спиртомъ.

Въ лабораторіяхъ практикѣ употребляются дефлегматоры Вюрца, Зелинскаго и Вейтингера.

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



Фиг. 5

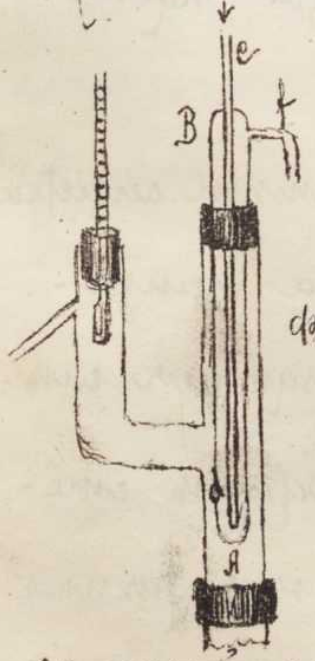
Дефлегматоръ Зелинскаго состоитъ изъ трубки въ которой находятся сѣтки m, n, p; флегма скопляющаяся на сѣткѣ m, стекаетъ по трубкамъ K и L въ пере-



Фиг. 6.

гонный аппарат; для того чтобы пары не стремились в трубку l, трубочка K оканчивается капилляром.

Дефлегматор Вейгмана состоит из трубки, имеющей форму, изображенную на фиг. 6.; в этой трубке помещается холодильник AB, в него по трубке cd вливается холодная вода, которая нагревшись вытекает обратно по трубке f.



Фиг. 7.

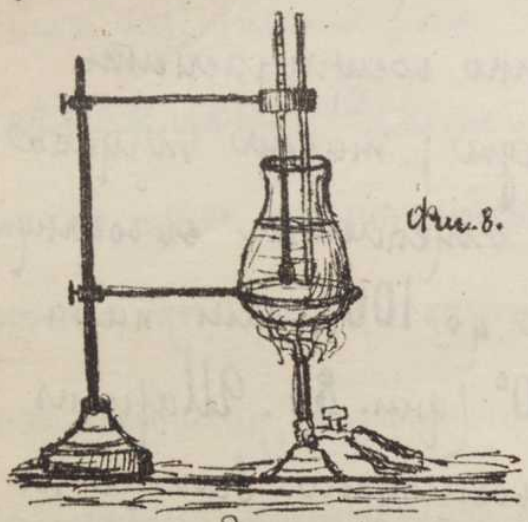
Пары низшей температуры, придя в соприкосновение с холодильником, охлаждаются и стекают в перегонный аппарат. Удобство этого дефлегматора состоит в том, что регулируя ток холодной воды, им можно с самым различным охлаждением перегонять температуры.

Если жидкость не смешивается с водой без разрушения, то прибегают к **кристаллизации**. Цель введения этой операции такая же, как и отличается от способа дробной перегонки, здесь также дают растворы кристаллизоваться на половину, полученную соль собирают и растворяют в новом количестве растворителя и вновь заставляют кристаллизоваться, собирая первый порции опять отдельно и т. д. Так как цель кристаллизацию испарением раствора оказывается довольно продолжительным, то дают почти предельные растворы, и кристаллизация идет быстрее.

Здесь за критерием чистоты вещества принимают определение постоянства температуры плавления, при этом пользуются следующим практическим приемом: берут стеклянную трубочку и отмечают ее на горелке в очень тонкий конец, который запаивают;

помощь этого прибора должен быть для того, что бы испытуемое тело, помещенное в него [в сколько причинах] могло легко воспринимать температуру окружающей среды; такая трубка вместе с термометром опускается в водяную баню, если тело плавится до 100°, или парафиновую баню, если выше 100° (фиг. 8). Шарик термометра помещается возможно ближе к узкому концу трубки для того что бы важность температуры наблюдаемым в окружающей среде и внутри трубки, была наименьшая; жидкость в бане нужно все время тщательно перемешивать мешалкой. При такого рода опыта легко заметить, когда вещество начнет плавиться; в этот момент отнимают трубку и замечают показание термометра. Если посредством при кристаллизации для следования порции дают одну и ту же точку плавления, то температуру плавления всего вещества считают постоянной, что и указывает на индивидуальность полученного тела. Точность с которою можно определить

этим способом точку плавления, простирается до десятых долей градуса.



Фиг. 8.

В веществах не кристаллизующихся и не кристаллизующихся иногда встречаются серьезные затруднения, так как здесь не пользуются ни одним точным способом удовлетворительно индивидуальности данного вещества; определение точки плавления для аморфных тел является крайне затруднительным, в силу того что очень трудно заметить тот момент, когда вещество начинает плавиться; другое дело, когда имеем вещество кристаллическое, здесь момент плавления легко замечается по потере формы кристалла.

Несмотря на всю неудобства и в этом случае существуют некоторые приемы, дающие возможность выделять вещества в смеси с некоторой определенностью и чистоте их. Приемы эти называются дробным осаждением, по существу своему

сходен с вышеизложенными явлениями кровной перегонки и повторной кристаллизации: дело в том, что отдельные виды вещества всегда бывают растворимы в одних растворителях и нерастворимы в других; заключается один растворитель другим, или правильнее сказать, исключительное преобладание того или другого растворителя в смеси, или будет иметь самым получается выделение некоторого количества вещества из раствора; растворяя его в новом количестве первого растворителя и прибавляя к жидкости достаточное количество второго растворителя, мы вызовем вновь осаждение некоторой части растворенного вещества; этот последний опыт можем предполагать уже весьма частым, часто повторяющимся и т. д. Посмотрим далее, что имеем для вещества: одно из них растворимо в воде и спирте, а другое будучи растворимо в воде, оказывается нерастворимым в спирте; если мы, имея эти два вещества в водном растворе, будем прибавлять в него спирту, то, приливая некоторое количество его, мы вызовем выпадение части вещества

въ осадокъ.

Поступая съ осадкомъ по предыдущему нѣсколько разъ, мы получимъ наконецъ увѣренность въ чистотѣ всѣхъ данныхъ порцій. Конечно не практично дѣло обстоитъ не всегда такъ просто, какъ показано въ разобранномъ примѣрѣ, потому что во первыхъ, не всегда имѣемъ смѣсь двухъ весьма 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 обычнымъ будетъ тотъ случай, гдѣ тѣла различаются по отношенію къ растворителямъ только коэффиціентами растворимости и притомъ не большое число.

Либихъ первый далъ точные методы количественнаго анализа органическихъ веществъ, указалъ пріемы анализа и предложилъ приборы для удобнаго выполненія. Опредѣленіе углерода и водорода по его способу совершается до сихъ поръ безъ всякихъ существенныхъ перемѣнъ; съ началомъ употребленія въ лабораторіяхъ сжигательнаго газа приборы Либиха получили

нѣкоторое усовершенствованіе, такъ называемую угольную печь Либиха стали употреблять газовую, и сообразно съ этимъ пришлось въ нѣкоторыхъ случаяхъ измѣнить и другія части его приборовъ, но принципъ имъ остается тотъ же.

Мы познакомились выше съ приготовленіемъ и примѣненіемъ реактивовъ и теперь разсмотримъ приборы, потребные для анализа и уже затѣмъ приступимъ къ изученію пріемовъ анализа.

I Первое что нужно имѣть въ виду, приступая къ анализу — это, что мы имѣемъ вещество чистое и сухое; такъ какъ вся тѣла имѣютъ способность притягивать влажность, не только соприкасаясь непосредственно съ водою, но и прямо изъ воздуха. Поэтому когда мы получили какое либо вещество и удостовѣрились 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, напр., окись мѣди, хромовокислый свинецъ и т. п. равно и самые приборы

не должен быть велик.

Для сушки вещества смешать в И-образную широкую трубку, изображенную на фигуре 9-й, оттянутую с одного конца и с вставленной в другое колено ее пробкой, сквозь которую пропущена другая, более тонкая трубка;

Фиг. 9.



вся эта система помещается в водяную баню, и пары вещества сквозь узкую трубку пропускают ток сухого воздуха, которым и уносится выделяющаяся из вещества влажность. Более удобным оказывается поступать следующим образом.

Вещество берут в фарфоровую чашку и помещают в баню, нагретую до той температуры, которую способно выдержать вещество без разложения, баню с веществом ставят под колокол воздушного насоса, выкачивают воздух и оставляют так стоять некоторое время. Высушивание таким образом сушится довольно скоро и хорошо так как баню устанавливают довольно близко к пластине, вследствие чего испарение

а описываемый вещества исчезнет и унесет с собою влажность. Обыкновенно бывает достаточно повторить два раза подряд описанную операцию, чтобы вещество было вполне высушено. Время, когда следует прекратить сушение узнается, когда два следующие взвешивания дают одинаковые результаты. Вещества для анализа берется от 0,2 – 0,5 гр. сообразно с величиной снаряда, которые обыкновенно рассчитываются на такое количество.

Для предохранения высушенного и отвешенного вещества от новой поглощения влажности, его помещают под колокол – эксикатора – прибора, состоящего из банки, в которую наливается крепкая серная кислота и плотно закрывается стеклянной крышкой; здесь вещество сохраняется до сожжения. Если же отвешенное будет слишком влажно, то отвешанное сухое вещество перед сожжением должно быть смешано с окисью меди. Для этой цели не должно быть употреблено окись меди,

получаемая осаждением сильными солей щелочами, так как этим способом она не может быть получена чистою, щелочи вообще трудно отмываются. Для освобождения окиси меди получают прокаливанием азотно-медной соли $Cu(NO_3)_2$, которая при этом разлагается на окись меди (CuO) и окислы азота, или же прямо окисляя кислородом светильного газа медь в виде спирали в накаленных стеклянных трубках; в последнем случае получается также называемая гигроскопическая окись меди. Во всяком случае, как бы ни была получена окись меди, перед смешением с веществом ее еще раз прокаливают в тигле для удаления влажности и еще теплую смешивают с веществом в агатовой или фарфоровой ступке, которая опять уже во избежание влажности, должна быть нагрета. Хорошо перемешанное вещество с окисью меди насыпается через воронку в трубку, в которой будет производиться сожжение, или другое наполнение

производится загрязнённая смесь самою трудною.

Что бы все вещества были употреблены в дело и ни одной частицы его не потерялось, стенку, где производилось сжигание, несколько раз опрыскивают едкою щелью соды, которую тяга же способна всасывать в трубку.

Сожжение производится в стеклянных трубках из тугоплавкого стекла | богемского | от 1 до 1,5 сантим. в диаметре. Длина трубки, смотря по роду анализа, различается; она должна быть однако не менее 0,5 метра. Трубка запаяна с одного конца. Так как сожжение обыкновенно оканчивают пропусканием кислорода или воздуха через трубку, запаянному концу должно придать форму удобную для введения капиллярной трубки, приводящей кислород из газометра.

Взять стеклянную трубку 1 одного большей длины, чем требуется для употребления одной трубки, разломать ее по середине на несколько частей и отмеченные в стороны концы уложить в тонкий порошок;

таким образом получают трубку формы которой изображена на фигуре 10; на конце

Фиг. 10.



трубки сильно ее перегибают и загибают кончик, таким образом они приготовляют разом для трубки; другой открытый конец такой трубки опускают на маленькую глубину, что удобнее было вставлять пробку, отмечают карандашом (в противном случае вставленная пробка легко спрыгнет вылетит) и трубка готова. Перед тем как анализом трубка должна быть хорошо ею сушена, нагреванием и протягиванием воздуха, и затем определяют общее весь трубки. Наполнение трубки производится в следующем порядке: вначале на протяжении [или 5-4 сант.] наполняется тонкая сухая смесь окиси меди, затем порошок, полученный при растирании стружки чистой меди и в конце опять небольшое количество окиси меди, затем осторожным встряхиванием равномерно наполненной трубки, застилают,

очень сильно изъ носика упасть въ самую трубку и, взявъ послѣднюю горизонтально, поступательно, чтобы надъ отлитой отливкой образовался запасъ для прогрѣва паровъ и газовъ, за тѣмъ трубка осторожно переносится въ печь для сушки.

Большая отливка надо обязательно на пробку, закрытую трубку. Пробка должна быть тщательно пригнана къ трубкѣ. Удобнѣе пользоваться каучуковой пробкой, но сушь при сравнительно невысокой температурѣ каучукъ даетъ продукты перегонки; поэтому чаще употребляется простая пробка. При употребленіи простой пробки, надо наблюдать, чтобы послѣдняя не обугливалась и вынимать пробку плотно |не поворачивая|. Пробуравить пробку буравомъ, отверстіе образовавшееся напильникомъ |пригнать|. чтобы достигалось болѣе плотное прилеганіе пробки къ трубкѣ. Предъ сушкой пробки высушиваются въ банкѣ при температурѣ 100°С. Послѣ пригонки пробокъ, послѣднія заливаютъ сургучемъ.

Сушильная печь Ильина представляетъ металлическій цилиндръ, длинная ось котораго

цилиндра, для помещения иглы для помещения трубки для сообщения и продолговатого отверстия для тока. Передняя стенка цели снабжена круглым отверстием, из которого выходит открытый конец трубки для сообщения, соединяемой с прибором для помещения. Трубка наполняется раскаленными углями. Так как трубки нагреваются постепенно от переднего конца к задней, для предотвращения преждевременного нагревания, употребляют деревянные щипцы, которыми стискают середину стеклянной трубки, и этими отделяют ее от раскаленных углей. По временам подкладывают свежего угля и смотрят что бы отверстия для тока не засорились золой. Что бы постоянно иметь раскаленные угли, употребляют цилиндрическую из листового железа цилиндрическую или иную форму с отверстием на боку и решеткой внизу. В ней выкладывают угли, поставляя для цилиндра тоже конической трубки из листового железа.

⊗ Все в слово в слово похоже ас ри. Минутки (аналит. химия) изд. 9 стр 437.

парных применения, они снабжается ручкой. ⊗

Дело увлажнения образующейся при сжигании воды и угольной кислоты, трубка с веществом соединяется с рядом поглотительных снарядов.

Для поглощения воды употребляется хлористый кальций, который для этой цели должен быть обезвоженный, дело чем $CaCl_2$, последний действием сольной кислоты не страдает, подвергается прокаливанию до тех пор, пока вся вода не улетучится, тогда он помещается в виде очень тонкой, белой массы, которая еще не остывшая помещается в ступку; скоро охлаждается, остаются ее крупными кусками наполняют поглотительный снаряд. При этом нужно обращать внимание следующее обстоятельство: хлористый кальций при прокаливании очень растрескается, и если образуется очень кальций, и если прокалить

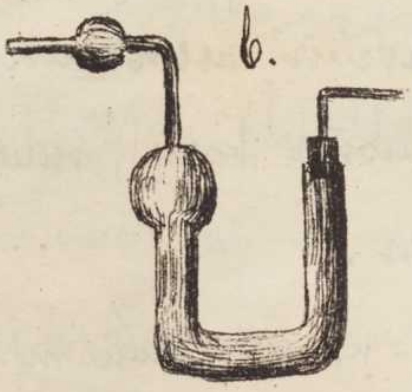
смешанія, воды и хлористой кислоты будутъ проходить надъ такою смѣсью, то онѣ кромѣ воды, будутъ поглощать также и часть CO_2, образуя $CaCO_3$, что не желательно, а потому во избѣжаніе этого кладутъ напослѣдокъ $CaCl_2$ трубку прежде употребленія ея пропускаютъ струю CO_2 до полнаго насыщенія CaO, и такимъ образомъ дѣлаютъ присутствіе окиси кальція въ смѣшеніи безвреднымъ; послѣ пропусканія CO_2, самую трубку, для извлеченія остающейся тамъ CO_2, пропускаютъ тотъ сухой воздухъ, и трубка оказывается готовой къ употребленію.

Приборы, въ которыхъ поглощается хлористый кальцій, представляютъ разнообразныя формы трубокъ. Всѣ они приготовляются изъ толстостѣннаго стекла, для того чтобы весь приборъ былъ достаточно прочный. Прилагаемый рис. Кальціевая трубка. Фиг. 14 обыкновенно въ одномъ концѣ вдѣлана въ каучуковую пробку,

къ которому приплавлена тонкая трубочка, имѣющая по серединѣ стеклянный шарикъ. Въ послѣдній сушится вода, образующаяся при сожженіи, такъ что въ самую хлорокальціевую трубку проникаютъ только пары воды, что способствуетъ болѣе долгому употребленію трубки, безъ перемѣны хлористаго кальція. Хлорокальціевая трубка въ видѣ буквы U (фиг. 11б) представляетъ изъ себя изогнутую трубку предыдущей формы, причемъ стеклянная трубочка съ стекляннымъ шариком отличается тѣмъ, что прямая часть ея короче, чѣмъ у предыдущей трубки. Употребляется также трубка формы U, въ которую съ помощью пробки вставляется тонкая трубочка съ шариком - резервуаром для воды. Послѣдняя форма полезна тѣмъ, что стеклянную трубочку можно легко вынимать

Фиг. 11.





промывочной деталью, а тем самым марлевый резервуар отъ него, тогда вода, которая въ него поступаетъ, будетъ проходить черезъ отверстія въ деталяхъ, тогда самая трубка можетъ быть безъ перемѣны относительно положенія; при такомъ же предварительномъ сборѣ обыкновенно марлевый резервуаръ помѣщается на очень короткой стеклянной трубкѣ, плотно къ ней. Когда при анализѣ опредѣленіе воды кончено, тогда извлекаютъ соединеніемъ прибора вышеназванную воду, находящуюся въ марлевомъ резервуарѣ.

При наполненіи хлористо-кальціевой трубки употребляютъ слѣдующее отверстіе, идущее отъ стеклянной трубки къ большому шару, потомъ, и присоединяютъ при истощеніи хлористаго кальція, до наполненія всей трубки и тогда только вставляютъ кусокъ ваты, завязанный въ ниткѣ такой величины, чтобы онъ плотно входилъ въ трубку въ такой степени, сколько для соединенія съ

со кали-аппаратом.

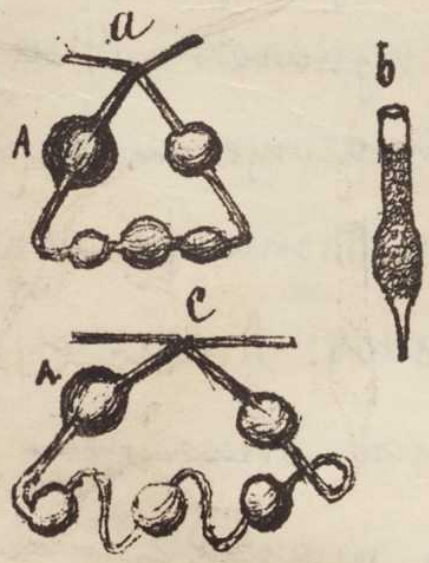
Для помещения щелочной жидкости употребляются кали-аппараты, наполненные крупными кусочками кали. Теперь в употреблении два других кали-аппарата: кали аппарат Либиха и кали-аппарат Фрезениуса, представляющий видоизменение первого.

Кали стр. 441.

Кали-аппарат Либиха (фиг. 12)

состоит из 5 шариков, находящихся в одной вертикальной плоскости, соединенных узкими трубками. Из вертикальных двух шариков один значительно больше другого; от них идут стеклянные трубочки для соединения кали-аппарата со одной стороны с хлоркальциевой трубкой, а со другой стороны с кали-трубкой.

Фиг. 12.



При наполнении посуды жидкостью надо держать ~~жидкость~~ прибора [что достигается, поднятием пробочки под одним из крайних колен трубки] применяемого для опыта прибора четыре марки и только трубки, наполненные водой или кислотой. Этим достигается при незначительном количестве водного газа и значительной быстроте прибора, большая последовательность для получения углекислоты. Выходную трубку газоаппарата, соединенную с газовым верхним шаром, снабжают стеклянной тонкостенной стеклянной трубкой [фиг. 26], вытянутой с одного конца, в которую спереди азбестовыми пробками помещают кусочки водного — газа.

Газ-трубка служит для получения паров воды, которые выделяются из раствора водного газа при быстром токе газов. Газ-трубки часто приготовляют так, что они представляют трубки формы U [или иной формы],

которая соединяется съ кали-аппаратомъ.

Для наполненія прибора употребляютъ крѣпкій растворъ ѣдкаго кали (1 г. твердаго ѣдкаго кали и 2 г. воды). Наполненіе производятъ осторожно всасываніемъ воздуха черезъ каучуковую трубку, надѣтую на кали-трубку, и погруженіемъ другого трубки кали-аппарата въ ѣдкое кали. Всѣ три 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 ѣдкаго кали въ трехъ нижнихъ шарикахъ и черезъ четвертый. Въ послѣдующемъ т.е. нижнемъ шарикѣ растворъ должно занимать не болѣе половины его.

Восьмой шарикъ А служитъ для предохраненія перебрасыванія жидкости изъ кали-аппарата въ хлоркальціевую трубку, что легко

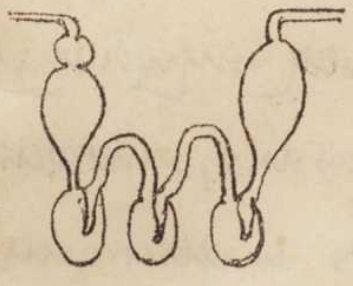
смолы бы случиться, когда при конце сожжения, приток углекислой кислоты прекращается, а растворение ея, находящейся химическаго средства, все еще продолжается; при этом же очевидно легко смочить КНО не относительно трубки. Существование ее мокрых А предупреждается этой смесью, изъ КНО, вмещаясь въ аппаратъ углекислою кислотой, ее поглощается въ малыхъ, и разность давлений внутренняго и наружнаго начинаетъ уравновешиваться пузырьками воздуха, проходящими через слой КНО новые. Слѣдуетъ замѣтить, что для поглощенія CO_2 нужно брать непремѣнно КНО, а не NaHO, такъ какъ послѣдній при реакціи представляетъ менѣе удобства; онъ мягчится сильнѣе нежели КНО.

Кали-аппаратъ Гейслера |фиг. 13|

представляетъ незначительное видоизмѣненіе прибора Либиха и состоитъ также изъ 5 шариковъ,

Вторая склянка, соединенная тонкими трубками; аппарат стоит на 3 ножках. Кали-аппарат Генслера снабжается такими трубками; наполнения и приготовления с этим прибором делают, как выше указано.

Фиг. 13.



Существенной недостаток Генслера кали-аппарата тот, что в 1-й вторичной склянке KHO весь переходит в K_2CO_3, и роль склянки прекращается

Весь прибор располагается наклонно в сторону кали-аппаратов; трубка с $CaCl_2$ ставится наклонно для того, что бы образующаяся вода стекала в стеклянный цилиндр; по цвету его можно судить о правильности хода операции, при чем она должна получиться совершенно безцветной и прозрачной. Трубка, в которой происходит операция, должна

выходить из печи значительно короче не более, чем на четверть или полтора и имеет более или менее высокую температуру для того, что бы газы, образующиеся в ней, не очень долго соприкасались, а весьма быстро поступали бы в отопительную трубу; чаще оставлять отдушину, как было уже сказано, высотою наполно, причем трубы с большим наклоном придают вертикальное положение.

Когда топить образовавшаяся углекислота, то следует еще удостоится, что она мало пропускает газов, чем говорят, „держит"; это очень скверно. Вследствии чего начинают, тогда сопротивление воздуха производить тяги; когда же прекратить напряжение, углекислота из широкой трубы подымется, и если этого уровень держится 2 и 3 минуты, то это значит что аппарат „держит" т.е. мало пропускает воздуха, и, убедившись в этом, что

стираются не совсем. Написанное трудно не видно, а частями — постепенно. Сначала написанное ей разом ей обвести контуры, затем начинают на-писать ту часть его, где помещается CuO, который они спрессовали стенки, и таким образом подходят к самому веществу; регистрируя написание частей цифрами. Указанием порядка хода операции служит быстрота прохождения газов. Причем наименьшей скорости операции счи-тают ту скорость, когда в секунду через трубку проходит два пузырька газа. Когда сожжение кончено, отпаивают запаянный конец трубки, и для того, чтобы вымыть остающийся CO_2 и пары воды, пропускают ток через поглотитель-ные снаряды, сняв прибор предварительно струю сухого воздуха или кислорода, затем, сняв снаряд с аппарата, взвешивают открытыми стеклянными трубками и помещают в эксикатор.

Прибавить в числу в первом случае количество воды, образовавшейся воды, а во втором случае количество CO_2.

Основательное приготовление перед взвешиванием необходимо потому, что всякий отсутствий влажностью и тем воздухом, будет значительное уменьшение веса. Количество вещества, употребляемое для опыта, устанавливается опытным.

При этом надо принимать во внимание следующее: чем меньше количество вещества, тем скорее кончится реакция, но ошибка будет значительнее, так как сколько бы ни взять вещества, ошибка будет одна и та же, и следовательно на сколько количество этой ошибки отразится чувствительнее | так как чувствительнее, весы, тем точнее на ошибку, одно и то же!. Очень большое количество тоже не ведется, так как весь прибор и количество KHO и $CaCl_2$ рассчитаны не для большого количества.

вещества и напр. KHO служит гидратом только на два соединения, причем гидрат KHO для второго соединения (причем гидрат KHO для второго соединения) солнитесолен.

Количество же вещества, которое принято брать для этой операции, вообще колеблется между предельными от 0,2 до 0,5 грамма, в крайнем случае иногда берут и 0,7 грамма.

С употреблением газовой печи в методу для определения углерода и водорода — введены некоторые изменения; прежде чем говорить о них скажем несколько слов о самой газовой печи. стр 436

Газовая печь состоит из желоба, по всей длине снабженного отверстиями, на которой помещают при анализе трубку, в которой производят сожжение. Желоб бывает или железный | в каждом случае

она поднимается своей избыточной силой | или
изъ наименьшей массы. Вдоль пламя, съ обычной
стороны печи, не доходя до подъ пламя поднимается
назадъ; пламя, отразившись отъ внутренней по-
верхности ихъ, направляется прямо въ трубу.

Каждая изъ газовыхъ горѣлокъ печи сна-
бжена подвижнымъ барабанчикомъ для уменьшенія
притока воздуха, если желательно имѣть пламя
длиннѣе. Для газовыхъ горѣлокъ необходимо въ
воздухо-цилиндрическую трубку, помѣщая съ обоихъ
сторонъ съ помощью каучуковыхъ трубокъ сое-
диняютъ съ газопроводомъ. | Такъ какъ для нѣ-
которыхъ сортовъ стекла требуется большое количество
газа, газопроводъ долженъ быть снабженъ двумя кра-
нами, большими, чѣмъ обыкновенные | При
производствѣ анализа печь слѣдуетъ нагрѣвать
медленно | сушить ее прибором для полученія |
съ помощью подставки, помѣщаемой подъ муфелемъ

Органич. химія

печи. В лабораториях в последние время обыкновенно употребляют печь Бунзен - Аренсдорфа.

Для сожжения в газовой печи берется открытая с обоих концов трубка; что касается до ее длины, то она соразмеряется с длиной самой печи, внутри которой она простирается от 60 до 70 сант. Трубку наполняют или окисью меди, или хромово-кислым свинцом, оставляя один конец ее свободным, для чего, при наполнении трубки назначенными веществами, этот конец ее затыкается бумажной пробкой на требуемую длину.

Анализ начинают с сжигания окиси меди, что тоже начинается здесь в самой трубке. Наполненную трубку до 2/3 длины ее помещают на специальный печной печи для сожжения, которая выложена асбестом для сохранения трубки, и соединяют с помощью ~~трубки~~ пробки, через которую проходит стеклянная трубка с газометром, дающим воздух. Затем открывают ту часть трубки. Сн

Органич. химия

трубки легко сюда образоваться сульфат меди $CuSO_4$, который при накаливании разлагается, выделяя O и SO_2, а последний, как летучее вещество легко сюда попадать въ камеру и дѣлать такимъ образомъ, опредѣленіе цинка невѣрнымъ. Въ присутствіи галоидовъ сюда образуется $CuCl_2$ который довольно легко летуча, а потому сюда попадать и задерживается въ стеклянной трубкѣ, дѣлая опредѣленіе воды невѣрнымъ. Этотъ недостатокъ легко можно избѣгнуть, как было указано при опредѣленіи $PbSO_4$ и $PbCl_2$ болѣе прочны и менѣе летучи. Во всякомъ случаѣ ради предосторожности держать заднюю конецъ трубки при сравнительно невысокой температурѣ, а иногда еще закладутъ въ него серебряную спираль, которая удерживаетъ летучія соединенія галоидовъ. Наконецъ, когда вещество содержитъ азотъ, то въ заднюю часть трубки

обязательно поместить стеклянную спиральную и стеклянную, свернутую в цилиндр, которыми растворяют вещество образовавшееся при сожжении и поглотить в калиаппарате окислы азота.

Сказанным ограничимся об определении углерода и водорода в органических веществах. Ошибка, которая допускается при этом, для количества C не более 0,2%, а для количества H не более 0,1% на взятое вещество

Определение азота.

Для определения азота применяются два способа. Первый способ Дюма, общий для анализа всех форм азотистых соединений, состоит в полном сожжении органического вещества, в выделении азота и в измерении объема полученного азота. Другой способ Варрентрапа и Вилея,

нашим образом из инструмента. Для предотвращения трудно отслаивающейся тщательно закрыть горлышко, дать всем полостям спокойно отстоять и затем приступают к их вскрытию.

Этим способом достигается во первых большая точность в определении водорода, так как сжигание этой смеси производится не отдельно | как в способе Либиха |, а в самом снаряде для сожжения, а потому не приходится наблюдать за положением его вместе, потому это достигается в одном инструменте удобно и во вторых, не-требуется время, потребное для анализа; так как при сожжении не довольствуются однократным опытом, а повторяют его несколько раз, то производя эту операцию по способу Либиха, эти доценты будем употреблять значительно больше время, так как для каждого раза нужно приготовлять новый прибор, здесь же

свинца помещают сначала, если будет нужно прибавить новый ряд во второму сосуду, погружая в трубку другого сорта с отвешенным количеством вещества, которое прилить прямо ко второму сосуду. Величина всех сжиганий обыкновенно и регулируется по ним, по числу сосудов.

Описанные способы определения углерода и водорода представляют некоторые видоизменения в зависимости от состава и свойств анализируемого вещества.

Если вещество содержит только углерод и водород, то безразлично, что брать для него сосуды, CuO или хромово-кислый свинец; но если в веществе находится нитрометр, серы, то оказывается крайне важно брать хромовокислый свинец, его применяют вообще во всех случаях, где имеют образование солей при сжигании, как в нашем случае, где сжигают вещество, в

(60°–70° C), где находится окись меди, пропускают сухой воздух; это время можно извлечь прибором для поглощения. Когда окись меди сильно накалена, резиновую трубку с газометром, прикрепляют к переднему концу прибора для поглощения, а с заднего, посредством стеклянной палочки, вдвигают в трубку платиновую или фарфоровую лодочку с веществом, почти до окиси меди. Затем возобновляют сообщение с газометром, открывают, держат 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 задняя часть горючим задний конец, ближайший к газометру и постепенно переходят к нагреванию лодочки.

Нагревание должно быть осторожное, скорость, с которою можно вести сжигание, определяется скоростью пузырьков в калиаппарате не более 2 пузырьков в секунду.

Органическое вещество начинает при этом тушиться, чернеть, выделяет газы и слоем въ холодной части, прилегающей къ стеклу, начинает сухая перегонка; образующіяся при этомъ, въ видѣ бѣлыхъ паровъ продукты сухой перегонки идутъ по направленію къ поглотительнымъ снарядамъ, разлагаясь по пути накаленною окисью меди въ CO_2 и H_2O.

Когда вещество обуглилось и перестало тушиться, то значитъ сухая перегонка кончилась, и для сожженія оставшагося въ стеклѣ угля, чтобъ воздухъ замѣнить въ трубкѣ сухимъ кислородомъ, потомъ вместо его, при этомъ трубку погружаютъ опять въ печь для сожженія углемъ. Сожженіе кончивъ, когда стекло остынетъ, и изъ прибора для полученія начинаетъ выходить кислородъ (что узнается, подержа въ немъ тлѣющую спичку), тогда трубка опять замѣняется трубкой воздуха и взвѣшиваетъ

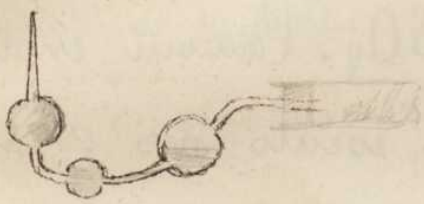
заключается в переведении с помощью натровой извести всего количества азота органических веществ в аммиак и определении количества последнего титровым путем, в виде солянокислого или с помощью титрованного раствора. Способ Варентрапа и Вилья служит для определения азота нитратов, где он находится или в виде аммиака и его солей, или где нитраты удаляются, если где азот находится в аммиачной виде, то употребить способ Вилья только и тогда употребляют способ Кьельдаля.

Способ Варентрапа и Вилья

состоит в том, что вещество смешивают в присутствии азота в виде NH_3, для чего отвешанное количество вещества смешивается с натровой известью и помещается в стеклянную трубку,

запаянную съ одного конца, для сожженія, наполняется смѣсью съ тѣми же предосторожностями, какъ и въ описанномъ способѣ опредѣленія углерода и водорода, затѣмъ трубка соединяется съ поглотительными снарядами. Для поглощенія NH_3 здѣсь употребляется HCl, которая наливается въ особый поглотительный снарядъ |фиг. 14|, состоящій изъ трехъ стеклянныхъ шариковъ, изъ которыхъ два крайніе больше средняго, сидящаго между ними. Въ одного изъ большихъ шариковъ идетъ изгибъ, который помощью пробки соединяетъ аппаратъ съ трубкой для сожженія, другой шарикъ кончается тонкой стеклянной трубкой. Соляной кислоты наливается столько, что бы она при наклоненіи положеніи прибора не наполняла шарикъ съ тонкой трубкой при продуваніи сквозь снарядъ воздуха. Сожженіе ведется въ тотъ же порядокъ, какъ и при опредѣленіи углерода и водорода;

фиг. 14.



по окончаніи ея отнимаемой конецъ трубки и просасываютъ сквозь приборъ воздухъ. Весь азотъ органическаго вещества при сожженіи переходитъ въ NH_3 и, помощью соляной кислоты, образуетъ $(NH_4)Cl$.

Опредѣленіе количества $|NH_4|Cl$ ведется методами количественнаго анализа или въ видѣ хлороплатината или же способомъ титрованія; въ послѣднемъ случаѣ для поглощенія NH_3 берется H_2SO_4. Самый способъ титрованія, въ крайнихъ чертахъ, состоитъ въ томъ, что опредѣленное количество оставшейся свободной кислоты, прибавляя къ раствору щелочи опредѣленной крѣпости до появленія постояннаго средняго реакціи, что весьма легко узнается, подкрашеннымъ предварительно растворомъ лакмусомъ. Зная количество потраченной щелочи, легко, помощью химическихъ уравненій, вычислить количество свободной кислоты, зная которое будемъ знать и количество ея, пошедшее на образованіе аммиачной соли, а отсюда, слѣдовательно, и весь азотъ

Кьельдаль употребляетъ слѣдующій пріемъ для опредѣленія количества азота: органическое вещество кипятятъ съ H_2SO_4, причемъ оно отдаетъ азотъ въ видѣ NH_3 и само разлагается такъ, что въ результатѣ получается $(NH_4)_2SO_4$, избытокъ употребленной кислоты и уголь; послѣдній прибавленіемъ окисляющихъ веществъ окисляется, затѣмъ растворъ переливаютъ цѣликомъ; $(NH_4)_2SO_4$ разлагаютъ и выдѣляющійся амміакъ собираютъ въ измѣрительныхъ снарядахъ соляной кислоты; дальнѣйшій ходъ работы сводится къ предыдущему.

Какъ было уже ранѣе замѣчено, изложенные сейчасъ способы примѣняются лишь въ тѣхъ случаяхъ, когда азотъ органическаго вещества находится въ неизмѣненномъ состояніи, такъ какъ примѣненіе ихъ для опредѣленія азота въ каменномъ углѣ оказывается недѣйствительнымъ, и для этой цѣли здѣсь употребляется методъ Дюма, гдѣ азотъ получается въ элементарномъ

соединений.

Органическое вещество сжигается с окисью меди (CuO) в наполненной, (CO₂) воду (K₂O) и азот (N). Газообразные продукты сгорания собираются в градуированную цилиндрическую, (D) в которой, после поглощения щелочной кислоты водяным паром, при должном давлении, измеряют объем полученного азота и узнают сколько его имеется.

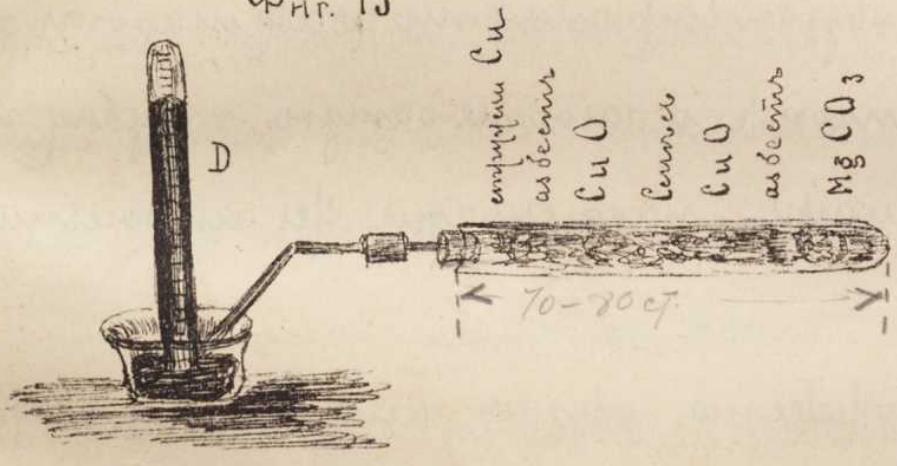
Сожжение органического вещества при определении азота ведется в тугоплавкой стеклянной трубке |Фиг. 15|, запаянной с одного конца, длиною 70 – 80 см.

Трубка закрывается пробкой; через эту пробку проходит стеклянная трубочка, с которой посредством толстой каучуковой трубки соединяется изогнутая стеклянная же трубка, ведущая под ртутью в эвдиометр |D|.

Продукты сжигания пропускаются в него в градуированный эвдиометр, наполненный ртутью и небольшим слоем едкого кали, назначенного для поглощения CO_2.

Помнить, что при определении азота нужно принять предосторожности против того, чтобы в воздухе не попал азот воздуха, находящийся в приборе, поэтому перед сожжением, воздух изгоняется из прибора вытеснением его углекислой кислотой, для чего в трубку для сожжения вводится сперва слой вещества, легко отдающего CO_2, напр. натрия: сода, или лучше магнезит $MgCO_3$. Затем отдельно от асбестовой пробки насыпают слой окиси меди, далее помещают смесь вещества с окисью меди, опять слой окиси CuO, отделяют ее вновь асбестовой пробкой и наконец трубку наполняют слоем свежеприготовленной медной спирали, которая нагревается для разложения образующихся при сожжении окислов

Фиг. 15



азота. Содержит начинают испытанием воздуха, для чего наполняют ту часть трубки, где помещен магнезит, причем газоотводную трубку не подводят еще под эвдиометр, а дают войти воздуху; когда поглощен весь удален, что узнается по отсутствию поглощения водородом газов содержащихся в атмосферном воздухе, переводят в эвдиометрическую пробирку, получившуюся в одну банку с эвдиометром, но вакуумом, и нагревают под вещественной и газоотводную трубку под ней под эвдиометр, накаливание ее магнезита прекращают.

По окончании содержания объема азота измеряется при нормальном давлении, для чего, зажимая пальцем открытый конец эвдиометра, его погружают в цилиндр с водой, пузырь выпускается и заполняется водой, и отмечают затем до тех пор, пока вода в трубке и цилиндре не одинаковый уровень и тогда объем давления внутри

трубки будетъ одинаково съ внѣшнимъ, затѣмъ дѣлаютъ поправку на объемъ по формулѣ Маріотта и Гей Люссака, приводя его къ 0° и 760 m/m. давленія; послѣдняя затѣмъ на вѣсъ одного кубическаго сантиметра азота, узнаемъ вѣсъ всего полученнаго азота *)

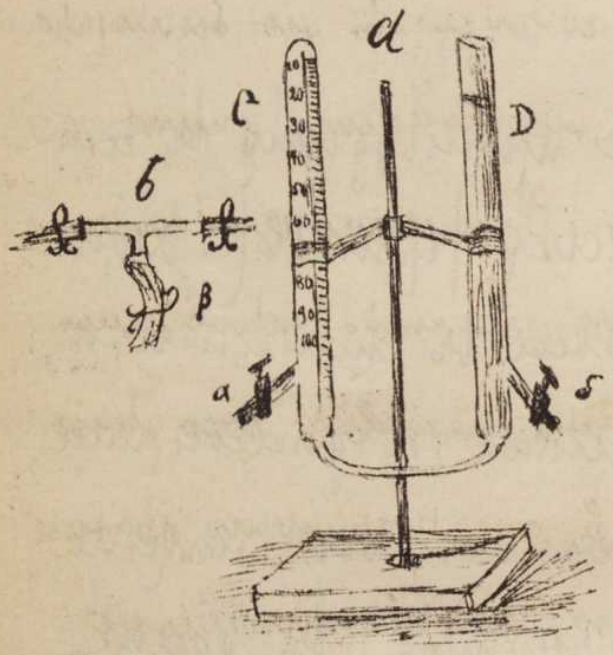
Удобнѣе собираніе азота производить въ слѣдующемъ приборѣ Ценковскаго (фиг. 16). Двѣ стеклянныя трубки укрѣплены въ штативѣ, одна изъ нихъ C эвдіометрическая съ дѣленіями, другая D отличается съ обоихъ концовъ; нижніе концы обѣихъ трубокъ оттянуты въ волосныя тонкія трубочки для надѣванія на нихъ каучуковой трубки, соединяющей ихъ вмѣстѣ; объ

*) Вѣсъ азота = $\frac{\sqrt{(H-h)}}{760(1,+0,00367.t)} \cdot 0,0012562$, гдѣ V объемъ азота въ куб. сант., H — высота барометра, h — упругость водянаго пара въ m/m ртутн. столба при t-мъ измѣреніи, t- температ., при коей. совершено измѣреніе.

трубки имеющей по емкостной, вставленной въ пробку, трубочки съ стеклянными кранами d и б.

При сожженіи трубки (d) соединяютъ съ газоотводной трубкою, которая въ этомъ случаѣ имѣетъ форму буквы Т (фиг. 16 (б) отростокъ β) опускается въ ртуть и закрытъ открывается; такъ что въ начале черезъ нее выводятъ изъ прибора воздухъ, во время закрытія трубки бываетъ закрытъ. Если желаютъ узнать, весь ли воздухъ изъ прибора и стоитъ-ли приступить къ сожженію самого вещества, стоитъ лишь закрыть зажимъ трубки β и пропустить по трубкѣ (d) нѣсколько пузырковъ газа въ эвіометръ, если воздухъ весь изъ-

Фиг. 16.



мали, то пузырки должны тотчасъ

КНО эвдиометра, как состоящее из одной только CO_2, в противном случае нерастворимая часть указала бы, что воздух из трубки еще не вытеснен и что следует продолжать накачивать ртуть.

При этой работе может случиться, что часть КНО попадет в трубку для сожжения, но благодаря существованию трубки (B) она не пойдет далее, а попадет непременно в трубку |B| и легко может быть удалена. Когда последняя капля ртути будет удалена, что весь воздух удален ~~из~~ эвдиометра заключается в объеме B, отмеченном краном и приступают к сожжению, предварительно удалив из эвдиометра находящийся от ртути воздух, что мы также устроили следующим образом: если, имея на штативе эвдиометр |трубку C| и открывши ее, поместить выше открытой трубки D, тогда очевидно, воздух выйдет из эвдиометра, и поднятый

опять будетъ наполненъ водянымъ паромъ. Удобство этого снаряда состоитъ еще въ томъ, что при опредѣленіи объема газовъ можно трубку переносить водяного въ цилиндръ съ водою; давленіе внутренняго и наружнаго уравновѣшиваются, приводя къ одному уровню воду въ обѣихъ трубкахъ снаряда, что достигается, поднимая трубку D выше или ниже, или вынимая изъ снаряда помощію трубки S избытокъ воды.

Опредѣленіе галоидовъ.

Въ органическихъ соединеніяхъ галоиды иногда въ разныхъ случаяхъ находятся въ формѣ доступной для прямаго открытія и опредѣленія ихъ съ помощію азотнокислаго серебра. Такими напр. галоидопроизводными органическихъ основаній, галоидамидами кис-

галоидів прямо при разложеніи галоидоводородныхъ кислотъ. Въ этихъ немногихъ случаяхъ и для открытія и для опредѣленія галоида примѣняютъ прямое дѣйствіе раствора азотно-серебряной соли въ обыкновенныхъ условіяхъ.

Въ огромномъ большинствѣ случаевъ, галоидныя органическія соединенія ни въ водѣ, ни въ спиртовомъ растворѣ не дѣйствуютъ на азотно серебряную соль. Открытіе и опредѣленіе галоида должно производиться послѣ разложенія органическаго соединенія.

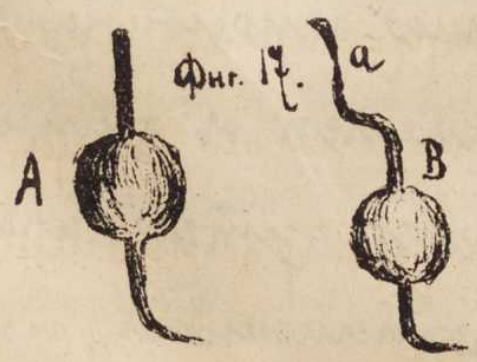
Опредѣленіе прокаливаніемъ съ известью.

Отвѣшенное количество вещества смѣшиваетъ со известью, не содержащей галоидовъ, для чего известь прокаливаютъ въ тиглѣ или въ пробирномъ стеклѣ, держа около 30-40 сант. Сперва помѣщаютъ

небольшой слой чистой извести, засыпать смесью ее веществом; спустя, где приблизительно растворится известь и опасаться закупорки трубки; и немного конца вкладывать также немного чистой извести и затыкать, обвязывая поступающими нитями, трубки осторожно вынимают, начиная с переднего конца, когда трубка прокалена, — накаливание прекращают и выгружают содержимое в ящ. Весь хлор или хлористые соединения с известью, образуя $CaCl_2$ — избыток извести растворяют в азотной кислоте, фильтруют и осаждают раствор $AgNO_3$; весь хлор в осадке в виде $AgCl$. Неудобство этого способа состоит в том, что $AgCl$ отчасти растворяется в растворах, содержащих много солей, а здесь очевидно будет много хлористых солей и кроме того оно также растворимо в избытке азотной кислоты.

Во виду этого описанному способу предпочитаю следующий, предложенный Карпусевым, который состоит в разложении органического вещества крепкой азотной кислотой при высокой температуре и окончательном определении ртути в виде сернистых соединений.

Опыт ведут в запаянной трубке. Вещество взвешивается в тонкостенной лодочке и помещается в стеклянную трубку; сверху на него высыпается небольшое количество порошка окиси меди и один конец трубки оттягивается (фиг. 17) и загибается вниз. Затем трубку



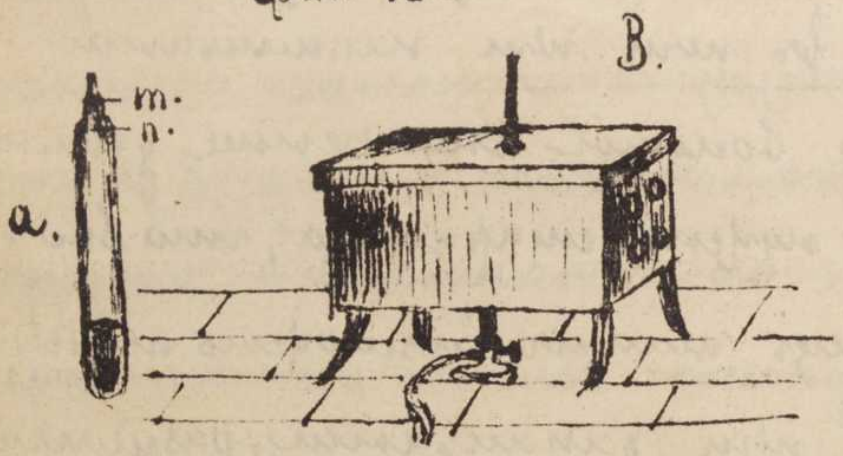
Фиг. 17.

образом трубку одну, помещают лодочку с веществом, запаивают и оттягивают другой конец

трубки, чтобы это вещество оказывалось помещенным въ запаянномъ съ двухъ отростковъ мѣстѣ (фиг. 14 B), далѣе отламываютъ въ точкѣ (a) конецъ трубки и взвѣшиваютъ его и мѣдь съ веществомъ, вычитая изъ суммы послѣдующій вѣсъ мѣди, вѣсъ трубки съ мѣдью, до отламыванія другого конца, получаютъ вѣсъ вещества въ мѣдной. Приготовленный такимъ образомъ мѣдный кладутъ въ тугоплавкую широкую стеклянную трубку, запаянную съ одного конца; туда же помѣщаютъ кусокъ $AgNO_3$ въ количествѣ большемъ, чѣмъ нужно для осажденія галоидовъ, и наливаютъ чистой азотной кислоты, удѣльнаго вѣса 1,4, въ такомъ количествѣ, чтобы приблизительно 1/3 трубки была заполнена ею; затѣмъ всю трубку соединяютъ съ длинною тягою, въ которой будетъ производиться нагрѣваніе. Запаянный трубку запаиваютъ; но

здесь надеется полагаться предосторожностью
чтобы конец трубки во время вливания
будет недостаточно большое внутреннее давление,
то при затыкании нужно стараться, чтобы
отливающий конец имел небольшое количество воздуха
снизу, для чего при затыкании, расширяя
конец трубки, отливающий ее весьма медленно,
чтобы тем не менее образовался воздух
и снизу трубки осталась часть воздуха,
когда диаметр сделает весьма малым, по-
напрягают отлив это место и затыкают
через винтер отливающий конец и
затыкают его, таким образом трубка
будет иметь вид представленный на
фиг. 18 а /; затыкая должно осто-
рожно, вставляя конец трубки
разбавленной серной кислоты, чтобы
не оставлять, во-первых, значительной массы

Фиг. 18.



тальца и оттянутым концом, которым дъгают его более сложным. Приготовленная трубка помещается в печь для накаливания, которая состоит из железного ящика со отверстиями в одной стенке, куда вставлены несколько наклонно помещенные железные или кремневые трубки (фиг. 18 B) в них то и помещают стеклянную трубку; один конец последней открыт, другой же соединяют с газометром, держат температуру от 200° до 250° и далее до 300°. Время, которое потребно для окончания реакции, различно и изменяется с изменением веществ; для веществ легко

окисление наступает быстро, так что достаточно нагревания от четырех до пяти часов; веществам же ароматического ряда требуется нагревание от 10 до 30 час. Во всяком случае кончают реакцию, руководствуясь убылью жидкости в трубке.

Чтобы узнать количество ли окисление или нет, т.е все ли органическое вещество вошло в реакцию, то, так показывается взять, пока оно присутствует, азотистая кислота не может образоваться; когда же все все органическое вещество окислено, то начинает образоваться азотистая кислота синяго цвета, которая с избытком цвета окисью азота дает зеленое окрашивание жидкости, таким образом появление этого окрашивания и будет служить указателем конца реакции.

Во время нагревания надо смотреть; чтобы отверстие пробки не были направлены на работающих, так как при отрыве отъ большого внутренняго давления трубка очень может слетать, и осколки ея летять на большое расстояние; для предосторожности

поэтому чего поднимают отверстием вверх, или стеклянной палочкой фарфоровый тигель, тогда в стекло воронки все стекает в него и там задерживается.

Когда осаждение кончено, трубку вынимают из чего, дают ей несколько остыть и вставляют на огонь, направляя тонкий конец на осадок; от внутреннего давления в этом месте образуется пар, который испаряется, и внутреннее и наружное давление уравниваются; затем открывают конец в стакан и осадок переносят водой; трубку также несколько раз ополаскивают и выливают сюда же, затем работа сводится к предыдущему т.е. к определению количества образовавшегося AgCl.

Описанный способ Карпуса отличается большой точностью. Этим же способом можно определять серу, фосфор, мышьяк и др. элементы.

Вышеописанными способами производится анализ органических твердых веществ; эти же способы

остаются при анализе поглощенных и летучих реагентов. Взвешивание летучих жидкостей производится в шаровидном сосуде A, в узкое горлышко которого входит пробка: при производстве операций сперва в трубку вставляется поглотитель CuO; затем вставляется шарик сосудика A с жидкостью, и опять вставляют конец трубки. Если жидкость испаряется, то шарик заполняется стеклянною.



Только эти методы видоизменяются, когда для анализа берутся газообразные тела. Тут только существует один общий способ — Бунзена, но не тем не менее стоит остановиться. В большинстве же случаев употребляются тесно технические способы, причем для каждого газообразного вещества существует определенный способ анализа.

Посылочные формулы органических соединений.

По окончании анализа, какъ сказано выше, элементы анализируемого вещества посчитываются въ видѣ какихъ либо соединений, 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 соединений къ вѣсу опредѣляемаго элемента въ томъ затѣмъ анализа, надо лишь рѣшить пропорцію, выражающую отношеніе молекулярнаго вѣса соединенія къ атомному вѣсу этого элемента; для примѣра, положимъ, что при анализѣ какого либо соединенія получено (a) 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 a грам. угольной кислоты углерода будетъ во столько разъ менѣе, во сколько 12 менѣе 44, т.е. обозначая черезъ x это количество углерода, будемъ

напишем пропорцию: 44 : 12 = a : x, откуда легко определить x; подобную же пропорцию напишем и для водорода: 18 : 2 = = b : y.

Для постановки формулы нам безразлично, в каких долях не были выражены количества элементов, но так как при анализе, для большего обеспечения точности, не ограничиваются одним опытом, а всегда повторяют его два или три раза, то при этом, беря каждый раз для анализа неодинаковые количества вещества, мы будем получать в результатах числа неодинаковые, поэтому принято результаты анализа переписывать на проценты, принимая сумму, выражающую вес элементов в соединении в процентах долями быть равными между собою, и сравнивать их между собою, оказывается весьма легко.

Из многочисленных опытов норма ошибки при определении углерода и водорода от четырех работ, с повторением анализов и другими приемами, где

навеска такая: для первого допускается ошибка = 0,2%
а для второго = 0,1%; при ошибке, выходящей из этого
предела титрацию, следует повторить опыт.

Для примера приведем результаты анализа одного
из органических веществ: для первого опыта было
взято 0,4343 гр. вещества и получено:

C - 0,1066 гр.
H - 0,0138 гр.

для второго опыта было взято - 0,4024 гр. вещества
и получено

C - 0,0989 гр.
H - 0,0124 гр.

Как видно числа эти трудно сравнимы между собой
но при переписении на проценты получаем числа:

I опыт: C - 24,55 % II опыт: C - 24,56 %
H - 3,14 % H - 3,20 %.

которые уже легко сравнить: мы для углерода раз-
ницу выражаем в 0,01 % а для водорода 0,03 % т. е.

ошибка менее допускается, а потому опыты следует считать удовлетворительными.

Покончив с анализом, приступают к химической формуле. Прежде всего нужно узнать сколько атомов каждого элемента заключается в посредних наших весах углерода, водорода и кислорода, а второе: в каких отношений они находятся в соединении?

Для решения первого вопроса нам очевидно достаточно разделить вес каждого элемента на его атомный вес, при этом мы получим искомое дробное число; для того же что бы узнать отношений количества атомов в соединении, нам должно выбрать себе за данный число единицу для сравнения, таким образом беря наименьшее число и сравнивая на него все остальные, мы получим некоторые простые отношения. Последние мы и будем искать, поступая таким образом мы

нашим, прочем атомовъ углерода, водорода и кислорода относятся какъ числа 1:2:1, тогда формула уксусной кислоты должна быть такая: CH_2O. Выведенная этимъ путемъ формула носитъ названіе *Эмпирической* и, какъ сами увидите сейчасъ, не составляетъ еще истинную формулу числа. Въ Минеральной химіи мы видѣли, что числа, имѣющія одинаковое отношеніе относятся 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 опредѣленія величины частицы, такъ какъ

формулой Жерара.

Так в нашем примере, если возьмем для уксусной кислоты формулу CH_2O, то молекулярный вес уксусной кислоты будет = 12 + 2 + 16 = 30; следовательно плотность пара будет = 15; при формуле $C_2H_4O_2$ – $M = 60$, $D = 30$, при формуле $C_3H_6O_3$ – $M = 90$, $D = 45$. Определим плотность пара уксусной кислоты, если найдем что она = 30 следовательно $M = 60$ и формула уксусной кислоты будет $C_2H_4O_2$.

Таким образом поступают если мало образца в пар без разложения, но если число оказывается не достаточным без разложения и не обращающимся в пар, то уменьшают величину частицы дробятся завышенной, и тогда за применением этого вопроса обращаются к изучению теплоёмкости газов и его производных.

Пусть анализируемое тело обладает кислотным характером, тогда для установки формулы его

частицы обращаются к измерению его солей. Готовить соль этой кислоты с каким либо одноатомным элементом напр. K, или серне Ag, так как при сожжении Ag остается в металлическом виде, а K обыкновенно переходит в K_2CO_3 и при накаливании отчасти разлагается. Въ виду того что анализируемая кислота должна быть многоосновна, мы займемся приготовлением кислой соли, для чего нейтрализуем ее чем растворъ раздѣлимъ на двѣ порціи; одну изъ нихъ нейтрализуемъ щелочью осѣдаемъ и сожжемъ какъ выше, тогда, если кислота не одноосновна, мы имѣемъ всѣ условія для образованія кислой соли, затѣмъ растворъ кристаллизуемъ и въ полученной солѣ опредѣляемъ количество Ag и C.

Положимъ что мы имѣемъ въ анализѣ муравьиную кислоту, тогда эмпирическая формула, выведенная для нея, будетъ CH_2O, для установки же ея настоящей формулы | готовимъ ея серебряную соль,

допущено, что уксусная кислота может быть одноосновной и вообще одноосновна. Посмотрим далее, что анализ этой соли дал нам a грам. серебра и b грам. углерода; составляющая формулу, мы должны будем полученные числа разделить на соответственные атомные числа; для Ag будет иметь $\frac{a}{107}$, для C $\frac{b}{12}$; взяв отношение этих дробей, увидим, что количество серебра относится к углероду, как 1:2. Отсюда заключаем, что если серебро замещено в уксусной кислоте (CH_2O) одним атомом водорода, и отношение количеств атомов серебра и углерода в образовавшейся соли должно быть, как 1:2, то минимальное количество атомов, входящее в уксусную кислоту, должно быть $C_2H_4O_2$; серебряная соль ее имеет состав $C_2H_3AgO_2$. Если число не имеет кислотного характера, то в определении величины частицы встречаем тоже затруднение, вообще прямых путей к

решения этого вопроса мне указано, и величина валентности атомов может остаться до сих пор неопределенной.



Изомерія

В общей Химии частичная формула соединения вполне характеризована тем, не таким определенным символом является она в Химии углеродистых соединений, если бы число органических тел было бы меньше и здесь являлась бы возможность полной характеристики соединения только частичной формулой. Причина сказанного следует, но кажется, в многочисленности органических соединений, которая стоит в зависимости от многосторонней особенности самого углерода. Эта особенность заключается в способности атомов углерода соединяться

между собою углеродными цепями. Подобные примеры мы имеем уже в минеральном мире, напр. такую способность атомов показывает железо в соединении с хлором, где две группы $FeCl_3$ связаны в частицу хлорного железа железными цепями следующим образом:

$$\begin{matrix} Fe\,Cl_3 \\ | \\ Fe\,Cl_3 \end{matrix} = Fe_2\,Cl_6.$$

В более сильной степени показывает то же и кремний напр. в образовании сложных силикатов; в углероде же эта способность проявляется чрезвычайно рано, напр. есть соединения, в которых углеродная цепь содержит до 30 атомов углерода. Эти соединения называются ценными без преувеличения, что указывает нам на их прочность. Сложность органических соединений увеличивается еще тем, что два отдельные атома могут обладать способностью связываться между собою посредством других элементов. При таких условиях, как мы знаем методы количествен-

нало анализа для большинства тканей, в этих случаях они оказываются еще достаточно грубыми и ошибки, происходящие при количественном определении, достигают иногда нескольких процентов. Взятие для анализа какое либо сложное органическое вещество, в индивидуальности которого мы можем быть уверены, например для нас может служить гемоглобин, так как это вещество кристаллизуется и следовательно может быть получено чистым. Это вещество содержится в кровяных тельцах и играет немаловажную роль в процессе дыхания, так как оно является разносчиком кислорода по организму.

Качественный анализ его показал, что оно содержит следующие элементы: C, H, O, N, S и Fe количественный анализ показал что C содержится 54%, H - 7,2% и т. д. наименьшее содержание при-

центное принадлежит на долю серы, а именно 0,7 %.

Мы постарались дробными этого соединения, как нами было указано, первое наведет нас этих чисел распределить на атомный вес соответствующего элемента и затем найти отношение этих частных, взяв за единицу наименьшее.

Таким образом оказывается, что на один атом серы приходится 328 атомов водорода и 206 атомов кислорода. Если бы мы взяли 206 атомов С поместили в формулу 207 или 205, то нарушили бы опыт процентное содержание кислорода в гемоглобине менее нежели на 0,3 % т. е. на число, которое почти допускается, даже опытах при анализе. Для водорода мы могли бы взять даже 328 ± 5H и тогда бы это отразилось на процентном содержании водорода менее, чем на 0,1 % т. е. опять на величину допускаемой ошибки. Из этого примера видно,

что установить истинную формулу такого сложного тела, как гемоглобин, оказывается весьма трудно.

К сожалению относительно, встречающегося на пути к полному истолкованию вопроса, относится тот изложенный факт явления **изомерии**; с этим явлением мы отчасти уже успели познакомиться в минеральной части, разематривая различные модификации серы, фосфора и др. Здесь же мы остановимся на нем несколько подробнее.

Изомерными в самом общем случае, называются такие тела, которые состоят из тех же элементов и в том же относительном количестве, тем не менее показывают разницу в свойствах.

Изомерия наблюдается в различных видах; первая, более грубая форма ее состоит в том

что тѣла, имѣющія одинаковый процентный составъ, но неодинаковую частичную формулу, оказываются обладающими различными свойствами. Такъ напр. эмпирической формулѣ CH_2O соотвѣтствуетъ $C_2H_4O_2$ – уксусная кислота, $C_3H_6O_3$ – молочная кислота и т.д. Этотъ родъ изомеріи называется полимеріей, а молочная кислота по отношенію къ уксусной, называется полимеросомъ.

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. Извѣстенъ напр; до десяти тѣлъ, соотвѣтствующихъ частичной формулѣ $C_4H_8O_2$. Для объясненія причины 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 ки-

пить при 162°, а вторая при 94° и т. п.; сложность это будет также изомерия.

Что бы дознать причину разницы в свойствах, обращаемся к изучению реакций этих тел. При решении этого вопроса нам нужно путь, по которому мы будем следовать в применении реакций.

Припомним, что еще в Минеральной химии мы разделили тела на три больших категорий: кислоты, основания и соли, в Органической химии мы встречаемся также с различными химическими функциями, которых здесь оказывается даже больше, чем в Минеральной химии, так как здесь кроме названных мы встречаемся еще с альдегидами, кетонами и т. п.

Для начала решения нашей задачи, достаточно посмотреть, не относятся ли эти два тела к различным категориям. Если опыт, сделанный в этом направлении, будет положительный отвечать нам сможет объяснить себе и причину разницы свойств.

В Минеральной химии мы изучили главнейшие действия оснований, кислот и солей – применимые по аналогии наши выводы и на данном опыте.

Возьмем самое энергичное основание, каковым является KHO и подвергнем его нашим опытам; если они носят характер кислотный, то должна произойти реакция образования соли, если они относятся к солям, то должна должна произойти обмена и наконец в случае, если нет основания, то реакции не должно происходить. Действуя на первые из этих веществ (масляная кислота) нашим ключом, они замолчат, что происходит реакция, результатом которой является образование типа $C_4H_7KO_2$ и воды

$$C_4H_8O_2 + KHO = C_4H_7KO_2 + H_2O.$$

Рассматривая эту реакцию, замечаем, что она представляет полную аналогию образованию соли в Минеральной химии, откуда прямой вывод, что наше вещество характеризует себя, как кислоту. Эта кислота – одноосновная, так как только один атом

Изомерическая метиловому. Действие KHO на уксусно-этиловый эфир, замечаем, что также происходит реакция

$$C_4H_8O_2 + KHO = C_2H_3KO_2 + C_2H_6O$$

Если по окончании ее подвергнуть образовавшуюся смесь фракционной перегонкой, то в реторте, в остатке получится тело $C_2H_3KO_2$ а в приемнике перейдет C_2H_6O вещество основного характера.

Сопоставляя эту реакцию с реакциями минеральной кислоты, замечаем, что она больше всего относится к реакциям между солью и основанием, и сюда; уксусно-этиловый эфир относится к ряду солей. Теперь, оказывается понятным, почему эти два тела проявляют разницу в свойствах, и становится ясным что одинаковость формулы их не более, чем совпадение.

Химическая формула только очень весьма поверхностно характеризует тело, а потому, для выполнения этого условия относительно тел изомерных, приходится включить в них характеризующия эти тела реакции т.е. мерою целых частей формулы этих тел так, что бы при неравенстве взглядов на них можно было отнести его к какой нибудь категории

В Минеральной химии мы должны для характеристики кислоты и ея основности выделение изъ формулы, въ скобки, ея водорода остающагося. По аналогии и здѣсь, для характеристики $C_4H_8O_2$, какъ масляной кислоты можемъ писать ея формулу такимъ образомъ: $C_4H_7O|OH|$; этимъ мы обозначаемъ, что одинъ изъ восьми атомовъ водорода находится въ ней въ особомъ положеніи и способенъ замѣщаться металлами.

Со вторымъ мнѣніемъ разсуждать нечего: это типъ солеобразный, а въ Неорганической химіи мы всѣ представляемъ себѣ, какъ воду, въ которой одинъ водородъ замѣщенъ металломъ, а другой остаткомъ кислоты:

$$\begin{matrix} NO_2 \\ K \end{matrix}\!\!>\!O, \qquad \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!O,$$

Соль $C_2H_3KO_2$ содержитъ одинъ атомъ калія, слѣдовательно она произошла изъ одноосновной кислоты, формула которой будетъ $C_2H_3O|OH|$. Другое вещество, полученное при этой реакціи C_2H_6O очевидно основное, ибо оно было соединено съ кислотой; въ Минеральной химіи, въ основаніяхъ мы найдемъ

предполагали существование водного остатка, напр. они писали $Ca|OH|_2$, $K|OH|$ и т. п.; по аналогии и наше основное вещество мы можем изобразить, выделяющим из него водный остаток: $C_2H_6O = C_2H_5|OH|$; другое наше тело $C_4H_8O_2$, как носящее характер соли, мы можем рассматривать, как происходящее через соединение кислоты $C_2H_3O|OH|$ и основания $C_2H_5|OH|$ с выделением частицы воды:

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

Формулу $\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>O$ характеризует вещество $C_4H_8O_2$, как сложное; такие формулы носят название **рациональных** и указывают нам не только состав тела, но и характеризуют его реакции; в них выделяют различные углеродные группы и водные остатки; последние называются подвижными составными частями так как при реакциях различных замещений происходят на них опыты; они называются **гидроксилами**; углеродные же группы, называемые **радикалами**, переходят при реакциях из одного соединения в другое целыми, не изменяясь.

Возьмем еще одно из тех, которое имеет формулу $C_4H_8O_2$ это метил-пропиловый эфир, рациональная формула которого при изображении, подобном для уксусно-этилового эфира, оказывается такою: $CH_3 - O - C_3H_5O$; при взгляде на эту формулу, нетрудно это характеризуется также как и уксусно-этиловый эфир, сообразным, причина тех изомерий здесь скрыта в различии радикалов этого типа и уксусно этилового эфира, рациональная формула которого представляется такою $C_2H_5 - O - C_2H_3O$; этот род изомерии называется **метамерией**, и типы уксусно этилового и метил пропилового эфиров называются — **метамерными типами**.

И так разобранный род изомерии может зависеть от 2 причин; или от того, что типы этой категории относятся к различным химическим функциям, или же радикалы их различны. Предусмотренными двумя случаями формы изомерии не исчерпываются, есть типы с одинаковыми эмпирическими, частичными и рациональными формулами, (следовательно они относятся к одинаковым химическим функциям), но типы не смотря они показывают разницу в свойствах, этот случай и есть собственно **изомерия** в тесном смысле слова.

Такія тѣла представляютъ уже много затрудненій при ихъ причинѣ разности свойствъ ихъ. Для примѣра возьмемъ два такія тѣла: масляную кислоту $|C_4H_8O_2|$, заключающуюся въ коровьемъ маслѣ и масляную кислоту, находящуюся въ такъ называемыхъ уксусно-водныхъ спиртахъ; частичная формула обоихъ тѣлъ одна и та же, раціональная формула ихъ также одна $C_3H_7O|OH|$, но тѣла эти отличаются точками кипѣнія; первая кислота кипитъ при 162°, а вторая при 154°, растворимость въ водѣ различная, первая растворяется въ водѣ во всякихъ пропорціяхъ, а вторая требуетъ для своего растворенія не менѣе 6 частей воды. Въ солях этихъ кислотъ также замѣчается разница, напр. известковая соль масляной кислоты, находящейся въ коровьемъ маслѣ, представляетъ аномалію при раствореніи въ холодной и горячей водѣ, а именно въ холодной водѣ эта соль болѣе растворима, этого не показываетъ масляная кислота, находящаяся въ спиртахъ. Такъ какъ частичныя формулы и рациональныя этихъ кислотъ одинаковы, то искать причины изомеріи должно только въ различномъ расположеніи атомовъ.

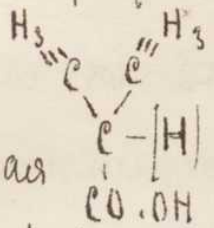
въ химіи радикаловъ. Посмотримъ какія растворенія атомовъ въ радикалахъ на основаніи правилъ аналогіи, или смѣемъ допустить; задача наша осуществляется тѣмъ фактомъ, что во всѣхъ органическихъ кислотахъ заключается такъ называемая карбоксильная группа $CO|OH| = \overset{C}{\underset{OH}{|}} = O$; существованіе этой группы доказывается въ органической химіи строго. Она состоитъ изъ углерода, въ единицѣ сродства котораго помѣщается на сколько съ кислородомъ, и третья съ водяной остаткомъ и магніемъ; послѣдняя остается свободной и помощью ея карбоксильная группа соединяется съ радикалами, такъ что выведеніи изъ масляной кислоты эту группу, или получимъ формулу масляной кислоты въ видѣ $\overset{C_3H_7}{\underset{CO|OH|}{|}}$. Строеніе карбоксильной группы намъ извѣстно, такъ что остается разсмотрѣть возможныя расположенія въ группѣ C_3H_7.

Исходя изъ правилъ аналогіи и изъ способности углерода образовать цѣпь, или смѣемъ представить себѣ двѣ возможныя расположенія, или тѣ въ которыхъ углерода связаны между собою въ цѣпь, которая остальными

свободными единицами связана с водородом, и один из крайних углеродов составляет карбоксильную группу $-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$ или все углероды предельных кислот $CH_3-CH_2-CH_2-\overset{O}{\underset{OH}{C<}}$ или $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\underset{OH}{C<}}$ и один крайний углерод насыщен атомами водорода, средний одним атомом и другой крайний связан в карбоксильную группу $H_3C-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\overset{O}{\underset{OH}{C<}}$; другие расположения атомов в постановленных цепях $-\overset{O}{\underset{OH}{C<}}$ невозможны себе представить. И так чтобы объяснить этот род изомерии или допущением разницы в расположении атомов в радикалах наших кислот.

Чтобы прочно обосновать этот исходный пункт наших рассуждений, или допущение нашего предварительного общего вопроса: в праве ли мы допустить *à priori*, что введенное нами двоякое расположение атомов в радикалах наших кислот должно влиять на свойства кислот? Для решения этого вопроса обратимся к рассмотрению этого расположения. При первом взгляде на наши формулы мы замечаем, что один из водородов во второй формуле

расположены иначе, нежели какой из H первой формулы; иначе наши формулы, выражающие строение изомерных кислот не могли бы различаться расположением водорода |H|, которая



замыкаем разницу в том, что в первой формуле |H| является соединенным с углеродом, остальные единицы сродства которого насыщены углеродными сродствами, тогда как во второй такого H нет, все водороды в них соединены с углеродом, в котором только одна единица сродства насыщена углеродными сродствами, а остальные насыщены водородными, иначе говоря водород в наших ?комбинациях? атомов соединен при посредстве углерода то с элементами электроотрицательными – то электро-положительными, или иначе, то с элементом, имеющим характер металлоида |какой C|, то с элементом положительного характера металла |какой H|, но будет ли еще эта разница? будет ли то или другое

щелочной элемент, соединенный с кислородом, величина
на этот кислород, иначе сказать величина сил любого
элемента, находящегося в соединении, других над другим?
За разъяснением предложенного обращаемся к аналогии
фактами в Минеральной химии и, для более рельефного
обрисования их, возьмем наиболее ярких представителей.

Возьмем два тела, в которых водород был бы
соединен с другим телом, напр. кислородом, в
котором он оставался еще ненасыщенным при-
полном количестве сродства и это-то сродство
тем будет наиболее различно; посмотрим, окажут
ли такие различия на свойствах водорода.

Укажем здесь на 2 таких тела, как будут натр
и едкокалиевую кислоту — NaOH и ClOH — структурные
формулы которых известны таким, где 1 единица
кислородного сродства, насыщена с одной стороны
водородом, а с другой Na и Cl, телами, относящимися
к 2 различным категориям — металлам и металлоидам

Свойства водорода в этих кислотах, построенных по одной схеме, сходны, хотя сильно, в прямо-противоположных полюсах; характер водорода в этих кислотах различается: в первой [в NaOH] он замещается только металлами, во второй только металлами, а в NaOH он соединен с кислородом прочно, в CCOH напротив очень легко замещается и т. п.

Можно указать еще на более удаленные примеры влияния элементов в соединениях друг на друга, хотя и не столь ярких.

Возьмем опять кислород, который двумя единицами сродства насыщен с одной стороны водородом, а с другой азотом, свободная единица сродства которого насыщается в первом типе одним отрицательным элементом - кислородом, а во втором электро-положительными метильными группами (CH_3) эти типы будут: $H-O-N{=}O$ (азотная кислота) и $H-O-N(CH_3)_4$ (гидрат окиси тетраметиламмония).

Въ этихъ примѣрахъ водородъ испытываетъ вліяніе черезъ два элемента O и N, и имѣетъ не сильное различіе въ свойствахъ его обнаруживающееся; въ азотной кислотѣ онъ легко замѣщается металлами, а въ нитрометанѣ - амміакомъ кислотными радикалами.

Такимъ образомъ наше предположеніе, что различное расположеніе атомовъ въ радикалахъ кислотъ обнаруживаетъ вліяніе на свойства водорода, въ нихъ заключающагося, является многословнымъ и подтвержденнымъ аналогичными фактами изъ общей химіи.

По аналогіи съ этими фактами мы, вправѣ, обязаны допустить, что водородъ въ группѣ $H-C\overset{C}{\underset{C}{=}}$ долженъ имѣть иныя свойства чѣмъ въ группѣ $H-C\overset{C}{\underset{H}{=}}$, а если въ двухъ мѣстахъ, хотя одинъ атомъ имѣетъ различныя свойства, то эта разница должна отразиться и на свойствахъ всего тѣла.

Разсмотрѣніе расположенія атомовъ въ радикалахъ

соотношения в Фрактической линии теория строения, начало которой было положено Кекуле, установившим четырехвалентность углерода, и дальнейшая разработка этой теории принадлежит А. М. Бутлерову ("О химическом строении вещества" 1864)

Теория строения не предугадала, играет весьма важную роль; наименьшее важность значение за ней остается значение педагогическое. Если вместо изучения Фрактической химии с точки зрения строения, мы ограничимся весьма сжатым изложением формул, реакций приобретаемых количественную неопределенность и вообще изучение предмета значительно облегчается.

Теория строения имеет для нас еще важное практическое значение, нам надо рассмотреть некоторые изомеры ведущие часто к весьма важным применениям в медицине, напр. алкалоиды

Фракт. химия

время пользуется только из одного какого либо источника. Желая не увеличивать здесь о противниках этой теории, которая отвергают ее, надо сказать через чур уже фантастическое. Во всем этом противников этого Бертело, это конечно вообще весьма уважаемая совокупность оригинальных воззрений на сущность химических реакций; они не признают никакого строения молекул, ни водяных остатков, ни формулы Жерара и вообще никакого целесообразного метода Химии. По взгляду теории есть временное представление совокупности фактов, которое с развитием науки может измениться; может быть и теория структуры современем будет заменена другой, но во всякой случай полезна ее в деле изучения органических веществ огромна и только благодаря ей Органическая химия получила такое широкое развитие за последнее время.

Основныя положенія теоріи строенія.

Подобно тому, какъ мы сдѣлали при указаніи строенія типовъ металлоидовъ, наши выводы изъ изученія химическихъ реакцій, такъ и здѣсь будемъ руководствоваться этими же фактами. Замѣтимъ предварительно, что структурныя формулы не только должны изображать расположеніе атомовъ въ пространствѣ, относительныя положенія ихъ въ частицѣ остаются для насъ пока неизвѣстными, хотя въ послѣдующее время и удастся попытаться въ этомъ направленіи. Структурныя формулы должны только показать тѣсную химическую 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 двойного обмѣна, которая идетъ легко и если при

отсюда не образуется. побочными продуктами, то тот элемент или группа, которая производит замещение станется въ это соединение на то самое место, гдѣ его-нибудь замѣщаемый элементъ. Напримѣръ если на іодистый бутилъ C_4H_9J = будемъ дѣйствовать водою, то образуется HJ и $C_4H_{10}O$

$$C_4H_9J + H_2O = C_4H_9|OH| + JH$$

это реакція такая, 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 самое мѣсто, которое занимало J, соединяется съ тѣмъ сродствомъ, которое освободилось отъ выхожденія J, такъ что, если получимъ въ нашемъ примѣрѣ еще имѣемъ такое соединеніе іодистаго бутила CH_3, то новообразовавшееся тѣло будетъ CH_2, CH_2, CH_2, $CH_2.OH$.

Прежде чѣмъ перейти къ дальнѣйшему изложенію, скажемъ еще нѣсколько словъ объ общихъ способахъ полученія

Углерод есть четырехэквивалентный элемент, и эквиваленты его атома сосредоточены в его соединениях. Когда говорим, что углерод четырех-эквивалентный элемент, то этим еще не обособляем какую нибудь энергию углерода предпочтительно; например, в атоме углерода четыре центра притяжения или 4 направления сродства. Этим еще выражаем только, что количество его энергии равняется сумме энергий четырех атомов водорода, и если еще обозначим углерод через $-\overset{|}{C}-$ с четырьмя черточками, то этим еще только указываем на количество этой энергии, в сравнении с энергией водорода, а не обособляем какую-то единицу сродства.

Над серой были сделаны опыты в этом направлении, были получены два тела, в которых каждому атому одной единицы сродства была помещена телом A, а другая телом B и затем другое получено соединение серы, где первое сродство было

наименьшею массою B, и второе массою A, и разница между этими массами $S \overset{-A}{\sim} B$ и $S \overset{-B}{\sim} A$ никакой не значительна.

Для нас самым важным в теории строения органических веществ является вывести их графическую способность атомов углерода соединяться между собою углеродными сродствами и образовывать цепь. Могут существовать следующие связи атомов из $\frac{2}{1}$ цепи углерода:

Если в цепи атомы углерода соединены одной единицей сродства с другими атомами углерода, C–C–C ...., то такая связь называется **простой**, если атомы углерода соединены двумя единицами сродства C=C–C–...., то это будет двойная связь, если атомы углерода соединены тремя единицами сродства C≡C–C–...., то получаем тройную связь.

Для доказательства существования этих различных связей в углеродной цепи, возьмем болотный газ CH_4 и предположим на него хлор, будем последовательно замещать в нем атомы

водорода и получим ряд таких производных CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4. Возьмем первую из них CH_3Cl хлористый метил; если будем действовать на него металлическим натрием, то сможем отнять хлор и получим, следовательно, новый углеводород; действительно реакция идет таким образом:

$$2CH_3Cl + 2Na = 2NaCl + C_2H_6 \text{ этан}$$

При этой реакции мы не получили CH_3, как было легко этого ожидать, а получили удвоенное число C_2H_6; каким же образом оно могло образоваться? Очевидно оно состоит из 2-х групп CH_3, связанных между собою. Покажем что такое соединение не может произойти иначе, как мы здесь изобразили. Действительно, на основании принятого нами получения хлор, заключался в хлористом газе CH_4 водород становится на его место, т.е. образуется тело, в котором он связан с углеродом непосредственно $H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$; при дальнейшей реакции действия Na, хлор, Cl вышедший из этого соединения, освобождает очевидно одно углерод-

сродство, а так как из этого ещё видно, что каждый
атом углерода по освободившейся двум группам CH_3 с
свободными единицами углеродного сродства, не смотря
связанных между собою иначе, как на счёт этого же
сродства т.е. число C_2H_6 может иметь только на
ное строение $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$, где две группы CH_3 связаны
между собою углеводородною сродностью, и они поступают
одно с простой связью.

Если мы все реакции повторим со
второй стадией замещения водорода в метане CH_2C
то получим следующее

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

Путем совершенно подобным предыдущему раз-
суждений, мы заключаем, что число C_2H_4 образовавшее
из 2 частиц метилена CH_2, связанных между
собою двумя единицами углеродного сродства. Два
атома хлора Cl_2, выступив из частицы CH_2Cl_2, об-
разуют в группе CH_2 две единицы сродства, тоже
происходит и с другой частицей CH_2Cl_2 освобож-
шиеся две группы $= CH_2$, очевидно могут соединиться

между собой атомы их очень удобно сродства и при том в виду необходимости единицу сродства атомарных фосфата, что группы CH_2 и CH_2 соединяются только тем сродством, которое освобождается от действия Cl_2, т. е. двумя единицами; таким образом C_2H_4 имеет следующее строение $\overset{C}{\underset{C}{=}}H_2$. Таким образом имеем углерод с двойной связью. Что бы получить углеводород с тройной связью, будем действовать на третью степень окисления метана $CHCl_3$ [хлороформ] металлическим натрием, получим, что:

$$2CHCl_3 + 6Na = 6NaCl + C_2H_2 \text{ [ацетилен]}$$

При введении хлора на частицы хлорпроизводных образовавшейся группы, освободятся три единицы углеродного сродства, которыми они и соединяются между собою, образуя $C_2H_2 = \overset{C}{\underset{C}{\equiv}}H$

Теперь мы рассмотрим различные расположения атомов в углеродной цепи. Мы можем представить себе a priori следующие строения цепи:

1) что каждый атом углерода связан не более, как с двумя другими атомами углерода, тогда

получается тогда называемое **нормальное** строение цепи или **первичное** 2) должен себя вообразить, что атомы углерода связаны не между собой простыми химическими силами, в этом случае получается так называемое **отточное** или **изостроение** $\begin{matrix} C & C \\ \diagdown & / \\ C & \\ | & \\ C & \end{matrix}$, в 3) следует сделать, что в цепи находятся атомы углерода, соединенные со четырьмя атомами углерода $\begin{matrix} & C & \\ & | & \\ -C & - & C- \end{matrix}$, этот случай называют третичным строением или **псевдостроением**

Существует еще замечание углеродной цепи, где все атомы углерода находятся в последовательной, цепи а другие, вместо $\begin{matrix} C-C-C \\ | \\ C-C-C \end{matrix}$.

Для подтверждения нашей предположения касательно приведенного строения цепи, обратимся опять к изложению практических занятий.

Пример нормального строения или цепи уже в бутане $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ что бы разобрать второй случай - изостроение будет исходить в нашем определении из факта, принятого нами, как и ранее, существования в органических кислотах

карбоксильной группы — $C\overset{=O}{\underset{-OH}{}}$, которая свободной единицей сродства, которой идет на образование цепи или на связь с радикалом, так что строение всякой кислоты можно изобразить таким образом $\overset{R}{\underset{}{|}}C\overset{=O}{\underset{-OH}{}}$.

Хлорангидриды кислот получаются, как нам известно из Минеральной химии, действием на кислоты пятихлористым фосфором PCl_5.

Мы в праве заключить на основании принятой нами химической аксіомы, что хлор, замещая водородный остаток в кислоте, становится на его место, так что строение хлорангидрида кислоты будет такое $R-C\overset{=O}{\underset{-Cl}{}}$; если для нашего примера возьмем уксусную кислоту, то строение ее хлорангидрида выразится в этом частном случае так: $CH_3-C\overset{=O}{\underset{-Cl}{}}$; если будем действовать на это тело особым соединением цинк-метилом, представляющим цинк, в котором оба сродства замещены метильными группами $|CH_3|$; $Zn\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{}}$ то в результате реакции получим

этилметил цинк и ацетон.

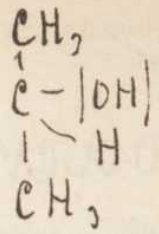
$$\underset{\text{хлорангидрид уксусн. кислоты}}{2\,CH_3COCl} + Zn\underset{\text{цинк-этил}}{<^{CH_3}_{CH_3}} = ZnCl_2 + 2\,\underset{\text{ацетон}}{(CH_3)_2CO}$$

если далее будем действовать на него водою, водным раствором этилмагниевой натрій или, что то же, водородом in statu nascendi, то ацетон присоединяет к себе два атома водорода, образуя изопропиловый спирт

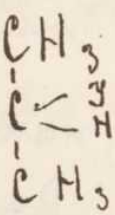
$$(CH_3)_2CO + H_2 = (CH_3)_2CH.OH$$

Этот изопропиловый спирт мог образоваться из ацетона, не иначе как нарушив связь кислорода с средним углеродом $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$, причем одна единица сродства атома кислорода пошла на присоединение атома водорода и образование водного остатка, который другой единицей сродства кислорода остался связан с этим углеродом, а освободившееся сродство среднего углерода насытилось второй частью водорода, так что структурная формула

изопропиловый спирт имеет такую

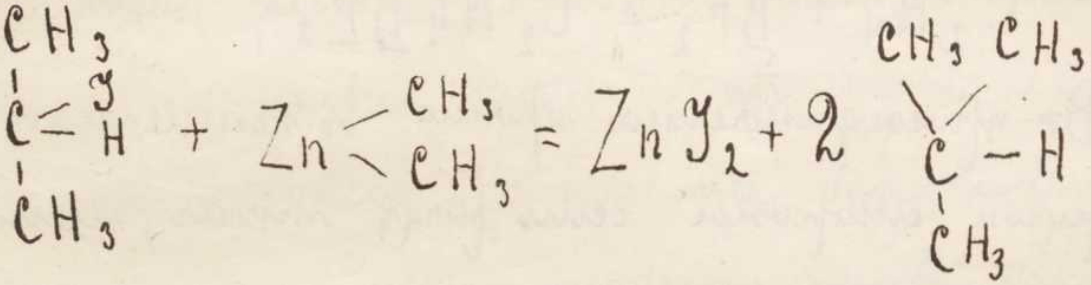


Этот спирт реагирует легко с галоидами и фосфором, замещая свой водород остатком, так что из него можно получить также производную



действуя на последнее тем же цинк-

-метилом, будем иметь следующую реакцию



где метильная группа, замещая иод, становится, на основании допущения нами сначала на этом иоде, образуя таким образом соединение со вторичным строением углеродной цепи.

Пример третичного и последовательного строения углеродной цепи мы очень не будем приводить; с ними сами встретимся при прохождении дальнейшего курса Органической химии.

Свойства и реакции органических тел, служащие для установления их классификации.

Многочисленные органические тела способны к реакциям прямого соединения, напр., нам известно что этилен C_2H_4 реагирует с Br:

$$C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2;$$

здесь Br присоединяется прямо в количестве 2 атомов.

С другой стороны есть ряд тел, неспособных к реакциям прямого соединения, напр. метан CH_4, этан C_2H_6 и т.п.; эти тела оказываются способными только к реакциям двойного обмена.

На основании этого ряда тел Органические тела разделяются на предельные и непредельные; под первыми разумеются вещества органических соединений, которые не могут уже присоединять к себе прямо новых количеств элементов, под вторыми названием разумеются наоборот, все тела, способные к

прямыми соединениями, потому что не простыми еще углеродными предела.

При этом простирании, в реакцию этих тел вступает некоторая правильность, состоящая в том, что эти тела присоединяют к себе всегда одно и то же число атомов одноатомного элемента или одновалентной атомистой группы, напр., этилен, достигая предела насыщения, может присоединить к себе или два атома Br или же один атом хлора; ацетилен может присоединяться к предыду в два приема, напр., действуя на C_2H_2 ацетилен хлором, мы получим: $C_2H_2 + Cl_2 = C_2H_2Cl_2$; тело $C_2H_2Cl_2$, как соединение, еще не имеющее насыщенное может присоединять к себе еще какое либо тело, напр. Br; получим: $C_2H_2Cl_2 + Br_2 = C_2H_2Cl_2Br_2$.

Из приведенных примеров видно, что предел насыщения наступает тогда, когда на n атомов углерода приходится $2n+2$ атомов одноатомного

элемента или замещенные количество этого атомами

Но есть соединения которые имеют иной характер; напр. бензол C_6H_6 способен присоединить к себе 2, 4 или 6 атомов хлора, далее чего он становится неспособным к реакциям прямого соединения т. е. достигнет предела полного насыщения.

Таким образом для этих первой категории частица формула такого предельного соединения будет C_nX_{2n+2}, а для этих второй категории предельн будет C_nX_{2n}. К первым их этих типов относятся тела так называемого **жирного** ряда и ко вторым **ароматические**.

Производных этих называют также циклическими, к первым веществам относятся нафтелин, антрацен и др. тела похожие по виду на цепи, а к ароматическому ряду - тела с замкнутой связью, как напр., бензол, фенол и др.

Из последнего же мы имеем основание заключить относительно, что бензол C_6H_6 принимая со максимальным пределу C_nX_{2n+2}, а

веществ ароматического $C_n X_{2n}$.

Оба эти ряда отличаются друг от друга. Основная разница аналогии состоит в том, что в первом ряду веществ не много переходов от типа предельных к ароматическим, еще менее обычных переходов; во втором ароматический бензольный строй предельный и образуется при более высокой температуре и наконец в третьем важное отличие получается при сравнении непредельных соединений обоих родов, именно: непредельные соединения первого ряда стремятся переходить в предельные; в ароматическом ряду замещается совсем другое – предел достигается с трудом, напр. C_6H_6 очень трудно образует $C_6H_6Cl_6$ и далее замещается в этом $C_6H_6Cl_6$ стремится к обратному переходу в непредельное соединение типа $C_n X_{2n-6}$. Есть еще некоторые отличия между этими группами, которые будут указаны при подробном их описании.

Если в соединении с углеродом

находятся одноатомные элементы, то при первом взгляде на формулы нашей ткани, смогли сразу сказать, относится ли оно к предельным или непредельным углеводородам, напр.: ткань C_2H_4 и C_2Cl_4 относится к непредельным, так как в составе единицы углеродного остатка, на соединение атомов в частицу, пошедшего только шесть, остальные же остаются свободными; ткань же CH_4 и C_3H_8 должно относится к предельным, так как все углеродные сродства насыщены водородом; другое дело, когда в соединении входит многоатомный элемент, тогда для решения вопроса – нужно обратить внимание на строение ткани, напр. в ткани C_3H_6O может быть двоякое расположение атомов или это такое: $C\equiv H_3$ или же $CH_2\cdots$, в первом случае соединение $\dot{C}=O$ будет $\dot{C}H$ предельное, а во втором $\dot{C}\equiv H_3$ напр. $\dot{C}H_2|OH|$ непредельное.

Сопоставление ткани фактуры со строением ткани должно дополнять также, что если в ткани

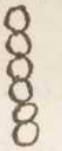
дозволяет такой вывод, что если въ телѣ существуетъ двойная или тройная связи, то избытокъ количества углерода сродства, противъ одной связи, легко разрываетъ подъ вліяніемъ элементовъ вступающихъ въ реакцію; этимъ объясняется, почему въ $\overset{\text{CH}}{\overset{\|}{\text{C}}}\text{H}$, при соединеніи съ Cl, одновременно вступаютъ въ реакцію 2 атома; дѣйствительно при разрывѣ одной углеродной связи, у каждаго углерода освобождается по одной единицѣ сродства $\overset{\text{C}=\text{H}}{\overset{\|}{\text{C}}=\text{H}}$, которыя могутъ быть насыщены лишь двумя атомами хлора $\overset{\text{C}-\text{H}}{\overset{\|}{\text{C}}-\text{Cl}}$ этимъ же объясняется, почему присоединеніе Cl $\overset{\text{C}-\text{Cl}}{\overset{\|}{\text{C}}-\text{H}}$ происходитъ скачками; въ самомъ дѣлѣ, при разрушеніи первой связи освободившееся сродство углерода насыщается двумя атомами Cl, если затѣмъ произходитъ разрушеніе второй связи, то опять освобождается 2 единицы сродства, которыя опять насыщаются 2-мя атомами. Простая связь очень трудно разрушается. Съ точки зрѣнія теоріи строенія легко показать, что предѣлъ насыщенія углеводородовъ, состоящій изъ N атомовъ углерода, связанныхъ простой связью, въ телѣ

случаях, когда цепь открытая, а не кольцеобразная, должен быть равен $C_n X_{2n+2}$.

Представим себе простую цепь, состоящую из n атомов углерода $C-C-C-\dots-C$ общее количество сродства углерода будет $4n$, но часть этого сродства должна потратиться на образование цепи. У каждого углерода на образование одной связи тратится одна единица сродства и подобно тому, как 2 пара имеют одну точку соприкосновения, три пара две, и вообще n пар — $n-1$ соприкосновений так и здесь у n атомов углерода будет $n-1$ связей, а так как на каждую связь тратится две единицы сродства, то общей количество их будет равно $2|n-1|$, остающееся же количество свободного сродства будет равно:

$$4n - 2|n-1| = 4n - 2n + 2 = 2n + 2$$

и следовательно цепь, состоящая из C_n атомов углерода, может присоединить к себе X_{2n+2} одновалентных элементов или одновалентное количество многовалентных. Этот предел не зависит от строения цепи, будет ли она простая

нем изостроение. Сравнивая эту цепь с сопряженными парами и, представляя себе, что часть этой цепи оборвана в каком либо месте, или отняв свободные два углеродных сродства,  бывшие потребными на эту связь, если этому обрыву или присоединению в каком либо месте остальной цепи, то место присоединения затратится опять 2 единиц сродства  и следовательно общее количество единиц сродства останется и при этом новом сочетании одно и то же. С этой точки зрения объясняется понятие и существование другого предела $C_n X_{2n}$.

Если вообразить себе кольцеобразное сочетание углеродной цепи, то на образование его потратится на 2 единицы сродства больше, нежели на образование простой цепи, эти единицы идут на образование соединения крайних углеродов между собою. Таким образом количество свободного сродства будет равно $2|n-1|+2=2n$. Относительно этих предельных замкнутых, что предыдущими мыслями они называли тела внести несовершенства, неизбежные в себе

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

Здѣсь нѣкоторымъ учебникамъ ошибочно называемая угле-
водородами ряда $C_n X_{2n+2}$ предѣльными, а углеводороды
ряда $C_n X_{2n}$ непредѣльными.

Здѣсь ещу изложенному въ этой статьѣ, ошибоч-
ность этого сравненія очевидной, и притомъ прямые
опыты показываютъ, что отъ нѣкоторыхъ тѣлъ
ряда $C_n X_{2n}$ такимъ образомъ можно перейти къ
тѣламъ $C_n X_{2n+2}$, напр. изъ $C_6 H_{12}$ можно получить
$C_6 H_{12} Cl_2$, да и вообще тѣла этихъ двухъ рядовъ по-
казываютъ, какъ было указано выше, противоположные
признаки. Такимъ образомъ предѣльными соединеніями
будутъ называться тѣ тѣла, которыя удовлетворяютъ
$C_n X_{2n+2}$ и $C_n X_{2n}$ и неспособны къ реакціямъ сое-
диненія; остальныя же тѣла будутъ непредѣль-
ными того или другого ряда.

Этой общей характеристикой мы ограничимся.)

дальнейшее подразделение будет распределение органических тел по гомологическим рядам.

Приостановимся реакцию метана; при действии на него хлором, если получить тела CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ и CCl_4. Действуя CH_3Cl металлическим натрием, $2CH_3Cl + 2Na = 2NaCl + C_2H_6$ если получим этан C_2H_6; действуя далее на него хлором, если получить 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, получить новый углеводород C_4H_{10} |бутан| и т.д. будем иметь ряд углеводородов, в которых каждый последующий член отличается от предыдущего на CH_2 таким образом следующий член будут пентан C_5H_{12}, гексан C_6H_{14}, гептан C_7H_{16}, октан C_8H_{18} и т.д.

Химические свойства этих соединений почти тождественны, так они главным относятся к насыщенным химическим агентам; напр. реакция

с кислотами идет для всех них одинаково они реагируют с ними при обыкновенной температуре, давая производные, подобные производным CH_4. Кроме при обыкновенной температуре на них не действуют, а при нагревании образуют соединения подобные хлору. Бор не действует ни на них ни на кислоты. Вообще все реакции с ними идут по одному методу и при одинаковых условиях, можно сказать и по отношению по всем химическим свойствам. Их рассмотрение дает общую свойства можно иметь такую общую характеристику всей группы.

Весь тип, куда относящиеся, отличаются крайне индифферентным характером, реакции замещения происходят весьма трудно, именно не они не действуют при обыкновенной температуре и даже такие энергичные, как кремний азотная и серная, почти единственная реакция их есть реакция с галлоидами.

Такой тип, обладающий общностью свойств,

составляют так называемый гомологический ряд, в котором каждый член отличается от предыдущего или последующего на CH_2. Физические свойства этих рядов также в высшей степени закономерны по той последовательности, с которой они в них изменяются, для всех тех свойств относящихся, за исключением температурных величин кипения и плавления; они повышаются с переходом к высшим членам почти на одну и ту же величину (от 20° до 30°).

Показатель преломления также увеличивается равномерно, с увеличением веса частицы, но это увеличение идет не столько правильно, что знание его для 2^х каких либо членов ряда, столько с большою точностью вычислить его для любого члена ряда. Это свойство очень удобно, ибо, обратно, знание показателя преломления какого либо члена ряда, может указать степень, занимаемое им в ряду, а следовательно и его строение. Молекулярные объемы изменяются также правильно. *) Смотр. стр. 147

Таким образом понятие о гомологическом ряде следует формулировать так: что это есть

ряд органических тел, по формулам коих разнящихся одно от другого на CH_2 и которые по химическим свойствам тождественны, а физические свойства их изменяются правильно.

Целый ряд этих тел нам уже надобности изучать и рассматривать во отдельности каждый член его, а достаточно познать свойства этого всего ряда, ибо зная их, если захочешь перечесть их на любой член ряда этим сильно сократишь значительно изучение органического материала Органической химии.

Если во всякий ряд предельных углеводородов на каждый член применим один и тот же реагент, напр. дымящая сильная и будем действовать каждый раз по первой стадии замещения, то получим следующие тела: из $CH_4 - CH_3Cl$, из $C_2H_6 - C_2H_5Cl$, из $C_3H_8 - C_3H_7Cl$, из $C_4H_{10} - C_4H_9Cl$ и т. д.

Последние тела по свойствам уже значительно разнятся в свойствах и реакциях с предыдущими.

Индифферентность их прошла, они способны уже реагировать с щелочами и кислотами и пр.

по между собою они остаются очень сходными и составляют такие гомологический ряд, напр., они все реагируют с водой, замещая атом водяным остатком. С щелочами они также реагируют одинаково, и формулы их, как видно, удовлетворяют определению гомологического ряда [каждый член отличается от пред. или последующ. на CH_2]. Таким образом, соответственно трем галоидам, они получают три целых членах ряда.

Со элементами, вступление которых в углеводороды производит резкие отличие, в последующих мыслях, присоединяет кислород. Вступление его совершается в несколько стадий, замещая один, два и три атома водорода; это вступление дает нам три новых функции органических соединений. Эти три типа будут спирты, альдегиды и кетоны и наконец кислоты.

Наименьшее количество кислорода, с которым кислород вступает в соединение, будет тот случай, когда кислород вступает в виде водного остатка, тогда путем замещения водорода в углеводороде они получат ряд спиртов;

изъ CH_4, получимъ $CH_3|OH|$ – метиловый спиртъ, изъ слѣдующаго члена отнявъ C_2H_6 – этиловый или винный $C_2H_5|OH|$; далѣе идетъ $C_3H_7|OH|$ – пропиловый, затѣмъ бутиловый – $C_4H_9|OH|$ и т.д.

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

Такимъ образомъ или получимъ тѣло CH_2O – формальдегидъ, C_2H_4O – уксусный альдегидъ или ацетъ-альдегидъ, C_3H_6O – пропиловый альдегидъ и т.д.

Другой родъ тѣлъ – кетоны представляютъ тѣла изомерныя съ предыдущими; но всѣхъ этихъ соединеній кислородъ замѣщаетъ два атома H и вступаетъ слѣдовательно обѣими единицами сродства.

Слѣдующая стадія соединеній получается когда кислородъ вступаетъ въ соединеніе тремя

---

x) См. страницу 143.

частями, происходящія отъ дѣленія всѣхъ частицъ на одинаковыя тѣла, показывающія обѣими крайними и третьими тѣлъ, реагирующихъ другъ на друга и наз. соотвѣтствующими объемами.

сернистыми сродства, при этом один кислород вступает в соединение обычным сернистым сродством, а другой в виде водного остатка одного сернистого сродства.

Таким образом получим последовательный ряд кислот: $CH-O-|OH|$ – муравьиная кислота; от этана получим $C_2H_3O|OH|$ – уксусная; $C_3H_5O|OH|$ – пропионовая; $C_4H_7O|OH|$ – бутиловая и т. д.

К каждому из этих трех отделов тоже принадлежат тела, которые различаются, как их производные, которые также составляют гомологические ряды; так, например, в спиртах кислород может быть замещен на аналогичную, серу; при этом получаются, так называемые, тио-спирты или меркаптаны; таким образом из спиртов соответственно получается следующие меркаптаны CH_3SH, C_2H_5SH, C_3H_7SH и т. д.; к другим производным относятся, напр.; сложные эфиры, получающиеся замещением кислорода водного остатка различными минеральными кислотами, напр. замещение водорода водного остатка

H_2SO_4

тысяч же спиртовой остаток серной кислоты SO_3H получим сильнокислые сложные эфиры: CH_3OSO_3H, $C_2H_5OSO_3H$, $C_3H_7OSO_3H$.

Если водород водного остатка спирта будет замещен тысяч же путем одноатомными группами CH_3, C_2H_5 и др. соответственно получим тысяч называемые простые эфиры: $CH_3.O.CH_3$, $C_2H_5.O.C_2H_5$, $C_3H_7.O.C_3H_7$ и т. д. Замещая весь водный остаток аминными группами NH_2, получим спиртовые амины: CH_3NH_2 - метиламин, $C_2H_5NH_2$ - этил-амин и т. д. Они этил производные происходят масса других тысяч, которые рассматриваются, как замещений.

Эта кислота получается также реже производимая как, замещая водный остаток радикалом спиртов, получаются сложные эфиры эта органических кислот, также замещая водный остаток кислот группами NH_2, будем получать амиды $CHO.NH_2$, $C_2H_3O.NH_2$. Производя замещение всего кислорода в кислотах т. е. замещая водный остаток с одной стороны сродства и одноатомный

кислорода трехатомными хлопоть, получаемый рядъ производныхъ НИТРИЛЫ, откуда будетъ относиться формил-нитрилъ CHN, ацетил нитрилъ - C_2H_3N, пропил нитрилъ - C_3H_5N. Всѣ эти производныя составляютъ между собою такіе гомологическіе ряды, а потому можно для каждаго ряда давать одну общую формулу, напр. для ряда углеводородовъ они уже имѣли формулу C_nH_{2n+2}. Этимъ механизмъ образованія этихъ рядовъ, можно всегда выводить 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 числу атомовъ будутъ отличаться отъ соотвѣтствующихъ углеводородовъ на одинъ атомъ кислорода, а потому общая

формулой спиртов будет $C_n H_{2n+2} O$. Также для кетонов и альдегидов, которые образуются, отнимая у соответствующего углеводорода два атома водорода и замещая освободившееся сродство двумя атомами кислорода, будем иметь такую общую формулу $C_n H_{2n} O$.

Для кислот, где кроме двухатомного кислорода в соединении вступает водный остаток, в замену третьего атома водорода, количество углерода и водорода остается то же, что и в альдегидах, т.е. $C_n H_{2n}$, прибавляется только один атом кислорода и общая формула кислот будет $C_n H_{2n} O_2$ и т. под.

Также можно написать общие формулы и для всех производных, напр. для галоидного ряда, первый член которого будет хлористый метил $CH_3 Cl$, будем иметь формулу $C_n H_{2n+1} Cl$.

Для дальнейших рассуждений запомним указанные гомологические ряды.

Углеводороды	Хлористые	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 написанных соединений называются гомологическими или генетическими рядами, ибо члены такого ряда связаны общностью происхождения. Действительно исходя из какого либо члена генетического ряда очень простыми реакциями перейти к другому члену того же ряда; так соединение действием на спирты хлористого, получим CH_3Cl действием далее на хлористый спирт водою, получим спирт, окисляя его, получаем альдегид C_nH_2O, продолжая окисление будем иметь кислоту CH_2O_2, таким же переходом очень сложный и до конца генетический ряд; перейти же прямо от одного члена гомологического

ряда к другому можно или по крайней мере очень трудно, напр.; чтобы перейти от C_2H_4O к C_3H_8O нужно сделать несколько переходов вверх и вниз по гомологическим рядам.

В свое время гомологические ряды были установлены Жераром и Сёрарем; в то время различали еще один род рядов, это ряды изологический, так назывались ряды тех, отличающихся друг от друга на 2H, напр. такой ряд составляют этан C_2H_6, этилен C_2H_4 и ацетилен C_2H_2; в настоящее время это отменено.

Все разобранные нами типы гомологических рядов называются производными одноатомных радикалов на том основании, что все изменения, происходящие при последовательном переходе одних типов в другие происходили один раз и в одном углероде, напр. в при

переходъ отъ хлорида $CH_3-CH_2-CH_2Cl$ къ $CH_3-CH_2-CH_3$ одинъ атомъ хлора замѣстится въ
другомъ случаѣ одинъ водородъ, переходъ отъ C_3H_7Cl къ
предѣльному спирту C_3H_8O совершается замѣною Cl въ томъ
же углеродномъ остаткѣ CH_2OH такъ же переходъ отъ
алкоголей къ кислотамъ CH_3-CH_2-COH совершается одинъ
разъ въ томъ же порядкѣ, напр. въ $CH_3-CH_2-CO.OH$, замѣщая
водородъ водянымъ остаткомъ, получается $CH_3-CH_2-CH_3$, видимъ
что замѣщеніе происходитъ все время въ одномъ углеродномъ
остаткѣ, остальные же остаются безъ измѣненія и входятъ
въ состояніе въ видѣ тѣхъ же группъ CH_2 и CH_3. Кромѣ
того, вычтя всѣ водороды при какомъ-либо замѣщеніи
одноатомныя элементы или группы, получимъ остатки,
такіе представляющіе собою одноатомныя группы
такъ въ нашихъ примѣрахъ, вычитая изъ C_3H_7Cl атомъ
хлора, получимъ одноатомную группу $CH_3-CH_2-CH_2$, вычитая изъ C_3H_8O,
водородъ при образованіи этого спирта, водородъ
остатокъ, получимъ ту же одноатомную группу.

Такой же одноатомной группой можемъ выразить
и въ кислотахъ въ нашемъ примѣрѣ, такая группа

будет для кислоты $\overset{CO}{\underset{CH_2}{|}}$
$\overset{|}{CH_3}$.

Вообще замещения, они происходят с одноатомными группами, в кислотах нам видно, эти группы будут содержать О напр.; стафилиновую кислоту можно представить так $|COH|OH$; уксусную $|C_2H_3O|OH$.

Кислотным радикалом называется тот вес, что остается за вычетом водной остатка или карбоксильной группы, в последнем случае радикал получается без кислорода, напр., радикал $C_2H_4O_2$ будет тот C_2H_3O, если вычтем водный остаток, тот же CH_3 если вычтем карбоксильную группу.

Те же самые карбоксильные изменения могут происходить в кислотных атомах углерода, напр., замещая в $\overset{CH_3}{\underset{CH_2}{|}}$
$\overset{|}{CH_3}$ два атома водорода в разных углах водным остатком, мы получим гликоль или двухатомный спирт; таким образом можно производить одновременно замещения в разных углах столько раз, сколько есть углей в данном углеводороде, и они будут получать названия соединения двойные, тройные и т. д. атомные.

радикалов, или сосудистой оболочки еще большим разнообразием, чем описанные выше, так как в одном и том же теле могут происходить различные изменения, напр. в одном месте, а в другом сильное, так что могут получиться тела смешанного характера, заключая в одном и том же водород водяных остатков, присоединенных последовательно через радикал; в таком случае кислотный остаток другого тела при бензоировании его из кислоты, в результате этих таких изменений получается очевидно тело смешанного характера $\begin{matrix} CH_3 & CH_2|OH| \\ CH_2 & CH_2 \\ CH_3 & CO|OH| \end{matrix}$

Изомерия в этой группе соединений, как уже было выше сказано, должна играть большую роль, на которую нам будет указывать при изучении курса органической химии.

Мы должны рассмотреть три органических кислоты: с одним углеродом, с двумя углеродами и с тремя углеродами.

Для удобства [illegible]

распространить на алкильные радикалы, позволит изучение силы магнита в углеводородах, затем будут рассмотрены одноатомные спирты и их производные, далее двух и вообще многоатомные спирты, потом будут рассматриваться продукты их окисления альдегиды и кетоны и наконец кислоты.

Специальная часть.

Соединения жирнаго ряда.

Углеводороды.

C_nX_{2n+2}.

Углеводороды, принадлежащие по этому виду, составляют довольно обширную группу. Первый члены этого ряда будет представлять газ, называемый CH_4 или болотный газ, второй газ этан, C_2H_6, третий пропан C_3H_8, четвертый бутан C_4H_{10} и т. д. Названия членов четвертого члена этого ряда произведены от древнего названия соответствующих им спиртов, из которых они впервые были получены. Последующие далее члены, начиная с т. е. начиная с C_5 называются более простыми, а именно; из греческих слов, обозначающих собой количественные, соответ-

отличающее полностью атомы углерода от углеводорода и прибавлением окончания „ан"; таким образом низший член ряда будет называться пентан C_5H_{12}, шестой гексан C_6H_{14}, седьмой гептан C_7H_{16}, октан C_8H_{18}, нонан C_9H_{20}, декан $C_{10}H_{22}$ и т. д.

В этот ряд углеводородов мы можем ввести три вещества, хотя первые четыре члена являются газообразными, пятый член является жидкостью с низкой точкой кипения (30°), дальнейшие члены до двадцатого представляются все еще жидкими, но тяжелее и до конца углеводороды представляют собой твердые вещества.

Что касается физических свойств, то было уже упомянуто, что они отличаются крайне индифферентностью, так что напр. далее крепкая азотная и серная кислоты на них не действуют.

Это отсутствие каждой обусловливает их название — парафины от латинских слов:

„parum affinitis" т. е. тела со слабым сродством.

Отсутствие сродства можно показать на опыте, взяв во взаимодействие немного твердого парафина и нагревая его с крепкой серной кислотой, парафин при этом плавится, кислота, по расположенная к нему не заметно, при повышении температуры весьма хорошо обугливается, преимущественно причем, если дать ей остыть то остаток не будет иметь кислотных свойств и застывает в хорошую плотную нерастворимую парафина.

Если серную кислоту довести до кипения (330°), то и сам парафин начинает растворяться, но при такой температуре органические ткани никогда не бывают, ибо ткани при этом большею органической ткани, независимо от различия химических элементов разлагаются под влиянием одной температуры.

Кровяная сыворотка может быть смешана на предметном. Смешанные вместе, но только без нагревания с кислотой реагируют. Обычно белки подвергаются

реакция будет реакция со щелочами, как уксусная реакция парафинов с серой, является присоединение серы, либо по абсолютной величине гелю насыщение достигнуть весьма трудно парафины проявляют свою обычную индифферентность и в этой реакции.

Просто, при обыкновенных условиях, прямо ни с чем не соединяется, при нагревании же будет идти реакция, сопровождающаяся образованием бромоводорода и сильным обесцвечиванием бромистой брома Br₂ жидкости.

Этим реакциям подтверждаются общие свойства парафинов; прибавить еще, что они нерастворимы в спирте, растворяются в эфире, откуда испарением его спирт быть получены в кристаллическом виде.

Условием образования парафинов является сухая перегонка, или, что то же сказать общее, они образуются при высокой температуре органических веществ без доступа воздуха, напр., при этом бензол из воды. Так именно образуется антрацен. В больших количествах каменноугольной смолы содержится

со дна пузырьками газа, который образовался таким именно естественным разложением органических веществ; также, если потрогать дно таких болот или прудов палкой, то выделяется тот же самый газ.

Изследований этого газа показало, что это есть метан. Отсюда произошло и второе название CH_4 „болотный газа".

Другие парафины встречаются в природе в виде нефти. Главнейшие месторождения нефти — Канада и затем на Кавказе в Баку.

Что касается американской нефти, то имеющийся по показаниям, что она состоит из преимущественно углеводородов с небольшою примесью предельного ряда $C_n X_{2n}$.

Долгое время относительно состава русской нефти держались того же убеждения, хотя русская нефть и не во всем отношении сходна с американской, так она, напр., отличается значительно большим удельным весом и т. д.

Исследования русской нефти Бельштейном показали, что она совершенно отличается от американской, в ней предельных углеводородов много, и они почти вся состоят из углеводородов ароматического ряда.

Получение парафинов. Здесь мы опишем получение парафинов путем чистых химических реакций, т.е. таких, где в каждом отдельном случае мы получаем один какой нибудь углеводород. Название "чистая реакция" применяется здесь в отличие от получения парафинов, напр., путем сухой перегонки, где сразу получается несколько углеводородов.

Существует много способов для получения парафинов путем чистых химических реакций, на первом пункте здесь будет стоять одна, чрезвычайно общая реакция, применимая во всякой области органической химии, это универсальная реакция Вюрца, данная Вюрцем.

Если взять какое либо органическое вещество и обработать его в запаянной стеклянной

трубку, при температуре отъ 250° до 300°, нрикой іодоводородной кислотой, которая получена насыщеніемъ воды іодоводородными газами при 0°, то въ этомъ опытѣ все или 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 извѣстно указанной крѣпости и температуру доводить не до выше данныхъ 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

$$C_2H_6O + 2HJ = C_2H_6 + H_2O + J_2.$$

гдѣ весь кислородъ соединяется съ H-омъ HJ-да и образуетъ воду; іодъ выдѣляется въ элементарномъ состояніи, а полученный газъ C_2H_6 есть предѣльный углеводородъ.

Этиловый спиртъ, какъ его удалось дать

имеет такое строение CH_3-CH_2-OH, при реакции со HJ простая связь сохраняется, и он получается такой же CH_3-CH_3, но если они находились также в каком-нибудь предыдущем не связанном в цепь или цепи химическом углеродных атомов, связанных между собою какими либо другими элементами, но цепица этого типа, при реакции Вертлю, распадается. Возьмем напр., метиловый эфир, строение которого такое CH_3-O-CH_3 где 2 метиловых группы связаны между собою кислородом; при действии HJ кислород замещается 2 атомами водорода и из метилового эфира получается 2 частицы CH_4 и H_2O. Реакция Вертлю идет и со многими другими производными предельных углеводородов, напр., при действии на иодистый этил C_2H_5J - иодистого водорода, получим C_2H_6 и J в следующем виде: $C_2H_5J + HJ = C_2H_6 + J_2$.

Реакция Вертлю является очень важной, так как она служит для получения углеводородов, она служит для получения углеводородов, она служит для получения углеводородов,

весьма трудно, напр., чтобы изъ бензола C_6H_6 получить предъидущаго члена C_6H_{12}, приходится цѣлый рядъ реакцій: іодоводорода прибавленіемъ къ двуокиси краснаго фосфора, которыя дѣйствуютъ весьма энергично. Реакція Вюрца является еще весьма капризной въ томъ отношеніи, что позволяетъ мнѣ просить васъ обратить на довольно загадочное строеніе органическихъ веществъ, изъ коихъ мнѣ пришлось имѣть дѣло при изученіи терпеновъ.

Вторая, также мало общая для изслѣдованія парафиновъ, реакція будетъ состоять въ переводѣ соли кислоты общей формулой $C_nH_{2n}O_2$ въ щелочную, при чемъ образуется углекислая щелочная соль и выдѣляется парафинъ; напр.: если сплавлять уксусно-калійную соль съ KHO и нагрѣвать, то въ результатѣ реакціи получимъ K_2CO_3 и CH_4.

Взявши изъ $C_2H_4O_2$ карбоксильную группу, структурное строеніе ея: $\overset{CH_3}{\underset{}{CO|OH}}$, а калійную соль ея можемъ представить себѣ въ такомъ видѣ $\overset{CH_3}{\underset{}{CO|OK}}$, которую называемъ ацетатомъ калія ея

*) Химическія энергіи затрачены одна на образованіе іодистаго фосфора.

KHO смотрю так, что радикал уксусной кислоты водородзамещается на счёт H водяно кали, остаток же соединяется с CO|OK| образуя K_2CO_3:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CO|OK| \end{matrix} + KHO = K_2CO_3 + CH_4.$$

По этой реакции из различных солей кислот $C_nH_{2n}O_2$ получаются парафины, соответствующие радикалам этих кислот, насыщенным водородом до предела, т.е. если бы для этой цели воспользоваться этой реакцией для получения, напр., углеводорода C_2H_6, то должны взять соль муравьиной кислоты, радикал которой получающийся за вычетом карбоксильной группы, содержит вы 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.

$$2\,C_2H_5J + 2Na = 2NaJ + C_4H_{10}.$$

Этот способ смотрю назвать способом Вюрца

углеводородов ряда.

Для приготовления чистых, газообразных членов ряда, получаются иногда электролизом щелочных солей в присутствии воды.

Например, пропуская через водный раствор уксусно-кислого калия электрический ток, получим на отрицательном полюсе водородный металлический калий, который с избытком воды дает KHO, и водород, а на положительном выделение CO_2 и C_2H_6. В реакцию войдут две частицы $\begin{matrix} CH_3 \\ CO|OK| \end{matrix}$ и две частицы воды.

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

Как видно из написания уравнения, что образование этана происходит из спаивания двух радикалов CH_3.

Для получения натуральных в очень чистом виде, получаются реакцией удвоения радикалов с водою.

Удвоенные радикалы представляют собою свободные соединения, а потому очень энергично берут получение из членовых соединений, например, $Zn \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}$ на воду, вызывая гидролитическую реакцию.

$$Zn\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2C_2H_6.$$

Реакция весьма бурная; надо прибавлять по капелькам.

Наконец упомянем еще способ получения парафинов при действии на иодоры [иодопроизводные парафинов] цинк-этилом Zn и водою в запаянных трубках. Цинк, как мягкий из термических тел, способен разлагать воду при нагревании со выделением водорода, а потому эта реакция подобна реакции Бертло, есть также реакция обменная, напр., беря иодоэтил CH_2J и действуя Zn и H_2O в указанных условиях, будем иметь такую реакцию.

$$2\,CH_2J + 2Zn + 2H_2O = ZnJ_2 + Zn(OH)_2 + 2\,CH_3$$

Этими общими способами получения парафинов ограничимся и перейдем далее к частному описанию парафинов этого ряда. (~~Теоретику~~)

Частное описание

Низшим членом углеводородов этого ряда является **метан** или **болотный газ**; он образуется при гниении, а также при гнении

ений органических веществ без доступа воздуха. Въ природѣ встрѣчается свободнымъ въ болотахъ или смѣсяхъ значительныхъ количествахъ болотъ каменноугольныхъ залежей и многихъ рудничныхъ пластовъ. На Кавказѣ, близъ Баку, болотный газъ выходитъ изъ земли, изъ трещинъ наружу, и самовозгорается горитъ неугасимымъ огнемъ. Въ Америкѣ въ Прансильваніи подобные тѣ газовые источники употребляются съ большой выгодой; близъ Петербурга его добываютъ, просверливая глубокіе колодцы, проводятъ по трубамъ по всѣмъ городу для практическаго употребленія. Совершенно чистый, болотный газъ можно получить, разлагая Zn-соединенія водою.

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

но такимъ образомъ его не получаютъ по причинѣ большой цѣнности, съ которой совершается эта реакція; реакція идетъ почти вполнѣ; если же требуется не вполнѣ чистый газъ, то метанъ съ удовлетворительностью можетъ быть полученъ изъ уксусно-кислыхъ солей, первыхъ изъ нихъ по цѣнности, но особенно интересенъ случается образованіе его при пропусканіи смѣси паровъ сѣроуглерода и сѣроводорода надъ раскаленной мѣдью

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

Сероуглерод с болотным газом здесь образуется и этилен:

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

Эти две реакции интересны в том отношении, что ведут к образованию непредельных органических соединений из веществ минеральных. Так как метан ближайший из членов гомологического ряда, то всякий этилен является, как-бы углеводородным рядом органических веществ. В действительности это обнаруживается тем, что исходя из него, можно получить и всех остальных представителей этого ряда. Обратимся теперь к свойствам этилена.

Этилен представляет газ бесцветный и без запаха. Вес частицы его формулы = 16. Принадлежит к числу наименее постоянных газов. Но без жара и сильного давления разлагается с трудностью. Не дает взрывов при смешении. Мешается в воде. Горит бесцветным пламенем. Смесь его с кислородом взрывается, и сильнейший взрыв получается, когда оба газа смешаны

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

Этой реакцией объясняются частые взрывы в каменноугольных копях. Некоторые из них происходят даже без взрывов. Наименьший взрыв происходит тогда, когда смесь соединяется только с кислородом: $CH_4 + 2Cl_2 = 4HCl + C$.

Чтобы избежать взрыва, богатый газ разбавляют при этой цели какими-нибудь индифферентными газами, напр., углекислым ангидридом и зажигают уже водород в нем спокойно сжигают светильный газ.

Следующей смесью этана C_2H_6 и пропана C_3H_8 очень сходны между собою и вообще были получены общими способами. Для этана самый способ получения электролиз щелочных солей уксусной кислоты. Эти углеводороды можно по одному методу:

Для этана — $CH_3 - CH_3$

" пропана — $CH_3 - CH_2 - CH_3$.

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

Для пропана кроме изомеров: метана, этана

и приписали другое строение кроме нормального, только и предположили; следует иметь, для 4-го члена гомологического ряда C_4H_{10} является возможность 2 различных случаев, для 5-го — трех случаев, для 6-го — уже 8 случаев химического строения и т.д.

К такому заключению легко придти, если рассматривать радикалы из предельных углеводородов как происходящие из непосредственно низшего гомолога его, через замещение одного или 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 изомер - нормальный бутан, второй называется - изобутаном или триметилметаном так как он может рассматриваться как метан, в котором 3 атома водорода замещены 3-мя метильными группами - $CH(CH_3)_3$.

Изомерия имеет место и для высших членов и H_2O ни

иодистый третичный бутил $C(CH_3)_3J$:

$$2\left\{\begin{matrix} CH_3 & CH_3 \\ & C \\ & J \\ & CH_3 \end{matrix}\right. + 2Zn + 2H_2O = ZnJ_2 + Zn(OH)_2 + 2\left\{\begin{matrix} CH_3 & CH_3 \\ & CH \\ & CH_3 \end{matrix}\right.$$

Триметилметан или изобутан отличается от бутана несколько более низкой температурой кипения, что дает возможность выделить его фракционированием. Изобутан может быть получен также из соответствующего иодистого алкила действием Zn и H_2O:

$$2\left\{\begin{matrix} CH_3 & CH_3 \\ & CH \\ & CH_2J \end{matrix}\right. + 2Zn + 2H_2O = ZnJ_2 + Zn(OH)_2 + 2\left\{\begin{matrix} CH_3 & CH_3 \\ & CH \\ & CH_3 \end{matrix}\right.$$

Спирт же получается действием иодистого фосфора на изобутиловый спирт $\begin{matrix} CH_3 & CH_3 \\ & CH \\ & CH_2(OH) \end{matrix}$ находящийся в амиловом масле.

Нормальный же бутан $(CH_3-CH_2-CH_2-CH_3)$ получается действием натрия на иодистый этил,

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

представляет из себя безцветный газ, легко сгущающийся в жидкость, кипящую при +1. Практическое изучение физических свойств нормального бутана можно в

нормальный, и последние кипят всегда ниже всех своих изомеров.

Ясно, очевидно, что если дано формулу, выражающую вид строения химического строения бутана C_4H_{10}, можно быть всего три различных случая замещения водорода метилом, и что, следовательно, для углеводорода C_5H_{12} теоретически возможны три случая химического строения

1) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ 2) $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_3$ 3) $(CH_3)_4C$

Первый есть - нормальный пентан, второй - изопентан или иначе называемый - диметил-этилметановый как бы происходящий из CH_4 замещением двух водородов - $(CH_3)_2$, а третьим - (C_2H_5) $CH(CH_3)_2(C_2H_5)$. Третий изомер называется тетра-метилметановый. Нормальный является в виде жидкости и кипит между прочим в аппарате Кавалевского, кипит при 37° - 39°. Изопентан получается из иодэтила изоамилового спирта. Точка кипения 30°. Тетраметилметан получается из иодис-

третичная бутилиодид $C(CH_3)_3J$ действием Zn $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$. Пред
ставляет бесцветную жидкость, кипящую при 9,5°.

Пропилен вступает во все перечисленные реакции, и
реагирует к внешним углам этого ряда.

По пути отыскания еще нового получения дегана
из типа $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-CH_2J$, представляющего собою
изопентан, или как его иначе называют, изоамил
(эти названия соответствуют спирту), в котором один
водород замещен иодом. При действии на два частицы
этого соединения металлического натрия, в котором
Na_2, получаем две частицы NaJ, а остальные две группы
C_5H_{11} с одной свободной, от выступления иода, единицей
сродства, связываются между собою, образуя декан
или дизоамил:

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

Вещество, встречающееся в природе, известное
под названием парафина, получается при сухой
перегонке из американской нефти.

В первых порциях, при этом процессе,
обыкновенно выделяются наиболее легкие части пара-

группы не кипящей выше 60° бензин. Около 150° переходит керосин и наконец выше 300° в перегонке остается твердое вещество парафин, представляющий собою смесь высших углеводородов этого ряда. Он имеет плавится выше 50°. В Пенсильвании от специально готовится перегонкою бурый уголь. Что получающийся в американской нефти парафин содержит в малой массе предельные углеводороды, на это указывает действие на него крепкой серной кислоты; масса сперва чернеет; отчего при существовании небольшого количества непредельных углеводородов; но если продолжать обработку, то непредельные углеводороды удаляются, а на оставшуюся массу крепкая серная кислота уже не действует. Что парафин есть смесь различных масел, на это нам указывает неодинаковость точек кипения различных кусков, так как температура колеблется от + 30 до + 60°. Что для каждого до вопроса, из каких именно масел состоит техническая

ряда состоять отчасти парафины, но отнесли на это наши дальнейшие работы Крафтса, почтенная въ концѣ 1888 года. Крафтсу удалось подвергая повторительной химической чистки парафины дробной перегонки, показать что низшимъ членомъ парафиновъ является углеводородъ $C_{17}H_{36}$ съ точкою плавленія около +22°, слѣдующій затѣмъ членъ былъ $C_{18}H_{38}$, затѣмъ слѣдовали 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 такимъ образомъ, что всѣ названные углеводороды суть углеводороды нормальнаго строенія, что окисляемость ихъ гораздо затруднительнѣе, чѣмъ въ природѣ, въ органическихъ веществахъ замѣчается повсюду стремленіе произвести изомеріе.

I Рен

Непредельные углеводороды рода C_nH_{2n}

Углеводороды ряда C_nH_{2n} представляют собою первый отдел непредельных углеводородов, вполне сходных по составу с парафинами; углеводороды этого ряда носят название **ацетиленов** или **олефинов**. Условия образования этих соединений тѣ же, какъ и парафиновъ, такъ они образуются при сухой перегонкѣ, гніеніи и т. п. въ смѣси съ предѣльными углеводородами. Для полученія ацетиленовъ исходятъ обыкновенно изъ одноатомныхъ спиртовъ, отнимая воду 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 вторичную частицу воды, получить бутилен $C_4H_8(OH) - H_2O = C_4H_8$ и т.д. На самом деле реакция идет не так просто, ее подробностями ея мы познакомимся впоследствии.

Второй удобный способ состоит в выделении галоидоводородной кислоты из некоторых предельных галоидопроизводных при помощи действия щелочи, например, при действии на иодюр C_2H_5J, (полученный легко из соответственного углеводорода при действии на него PJ_5) водным кали, получим

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

Взяв галоидопроизводное эфира спирта и действуя щелочью, имеем реакцию, подобную сейчас написанной.

Что касается обыкновенных свойств непредельных углеводородов то они состоят в том, что они углеводороды способны присоединять к себе два одновалентных радикала. Это свойство объясняется тем, что два

атома углерода соединяются для образования цепи таким образом, что каждый атом теряет по два сродства на соединение $\overset{|}{\underset{|}{C}}=$. Каждый остающийся сродством водород, помещен около $\overset{|}{\underset{|}{C}}=H_2$. При разрушении двойной связи, освобождаются сразу два единицы сродства которыя и могут быть насыщены напр. двумя атомами галоида.

$$\begin{matrix} C=H_2 \\ | \\ C=H_2 \end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix} C=H_2 \\ | \quad Br \\ | \quad Br \\ C=H_2 \end{matrix}$$

Кроме галоидов они углеводороды способны присоединять галоидоводородныя кислоты, причем получаются тела тождественныя с иодистым, напр.

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} + HJ = \begin{matrix} CH_2.H \\ | \\ CH_2J \end{matrix} = C_2H_5J.$$

Такое присоединение кислоты служит также и для кислородных кислот галоидов, например, если в предыдущей реакции вместо HJ употребить HClO, то элементы ея распределяются таким образом, что у одного углерода, освободившегося от разрыва связи, сродство насыщается хлором, а другой присоединяет

на свой водный остаток.

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

полученный таким образом соединение называется хлоргидрином.

Подобным же присоединением элементов серной кислоты образуется так называемая диметилсерная кислота, представляющая собою по составу смешанный эфир, напр. при действии на этилен серной кислотой, имеет место реакция:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + SO_2 \begin{matrix} -HO \\ \diagdown \\ \diagup \\ -HO \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2-O-SO_2|OH| \\ | \\ CH_3 \end{matrix}.$$

где к одному углю присоединяется водород водного остатка серной кислоты, остальная же группа присоединяется посредством освободившейся группы гидроксила к другому углю.

Если же дегидратация при тех образованиях и реакциях не предотвращается сразу после присоединения то в ней заключается стремление к уплотнению, напр.: из C_2H_4 получается C_4H_8 и т. п. Это стремление к уплотнению особенно легко замечается у членов этого ряда и в особенности при реакции получения их из эфиров помощью H_2SO_4 и $ZnCl_2$, так что про

реакции почти не поступается почти ни членом ряда C_nH_{2n}, а поступаются предельными частицами.

Частное описание.

1) Первый членъ этого ряда метиленъ CH_2, ни въ свободномъ состояніи, ни въ соединеніяхъ не полученъ. Такъ какъ при такихъ реакціяхъ, когда изъ двухъ частицъ могутъ получиться, происходитъ сліяніе двухъ частицъ изображается слѣдующій членъ этого ряда этиленъ.

2) Этиленъ, C_2H_4 поглощается при сильной перегонкѣ, входитъ въ составъ свѣтильнаго газа въ количествѣ 6% и сообщаетъ послѣднему яркость пламени. Онъ можетъ быть полученъ изъ дихлорметана, при дѣйствіи на металлическій натрій

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

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

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

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

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

$C_2H_5.OH - H_2O = C_2H_4$.

Очевидно что реакция эта не идет так гладко, как указано уравнением, потому что при данных кислотах не спирты образуются сложные эфиры. Самый удобный для получения этилена - способ **Мит-черлиха**. Он состоит в том, что берется H_2SO_4, разбавленная водой в эмпирически найденной пропорции $[1 g H_2SO_4 + 5 H_2O]$, так что точка кипения смеси на 160°. В кипящую кислоту пропускают пары спирта по трубке, входящей в верхний слой кислоты. Образующийся этилен застаивается проходить через слой смеси. В первой части отгоняется больше часть воды, а также другие продукты разложения этилена и эфира. Затем ставят сосуд с H_2SO_4 для поглощения паров спирта, сосуд с KHO для удержания кислых паров и газов [главным образом SO_2, который образуется от разложения H_2SO_4 органическими веществами и для удаления CO_2]. Далее надо поставить для прибора с водой, пропитанной H_2SO_4, $CaCl_2$ и т. д. При кипении температура, выше 160°, бы-

происходит отнятие некоторого количества воды и спирта и образуется сложный эфир:

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

Этилен представляет бесцветный газ с приятным сладковатым запахом. Удельный вес по отношению к водороду равняется 14. Едва растворим в воде, несколько более в спирте и эфире углеводород. При 0° и давлении 42 атмосферы он сгущается в жидкость, которая испаряясь под уменьшенным давлением понижает температуру до -40. Загорается горит бесцветным пламенем. Теплота горения этилового газа находится почти в прямом отношении к количеству заключающегося в нем этиленового углеводорода.

Взрывает с воздухом или кислородом взрывается при зажигании. Этилен представляет из себя непредельное тело, стремящееся достигнуть предела, что выражается легкой способностью окисляться или обыкновенно; об этом см. говорили уже выше.

Принимая двойную связь, выражаемую точкою между атомами этилена: $CH_2 = CH_2$, а не принимая ее, выражаемую еще и такою: $CH_3 - CH$, называемые этилиденом, который в свободном состоянии не получен, но извлечен в виде хлористого этилидена, $CH_3 - CH = Cl_2$. Другие углеводороды ряда $C_n H_{2n}$ могут быть произведены от этилена через замещение подобно тому, как углеводороды предыдущего ряда от CH_4. В них поэтому также будет двойная связь между атомами углерода, как и в этилене.

3) Пропилен — $C_3 H_6$ может быть получен 1) отнятием воды от пропилового спирта: $C_3 H_7(OH) - H_2O = C_3 H_6$; 2) разложением иодистого пропила водным или спиртовым раствором.

$$C_3 H_7 J + KHO = KJ + H_2O + C_3 H_6 .$$

Для этого берется смесь 80 гр. иодистого пропила, 50 гр. 95%-го спирта и 50 гр. KHO нагревают на водяной бане; уже при 40°–45° происходит выделение $C_3 H_6$: 3) из нитрильного ацетилового спирта, $C_3 H_6 O$, пропуская его пары через накаленную фарфоровую трубку.

$$C_3H_6O - O = C_3H_6$$

4) специальный способ, из непредельного иодпроизводного аллилового спирта при действии Zn и в присутствии соляной кислоты.

$$2|CH_2=CH-CH_2J| + 2Zn + 2HCl = ZnJ_2 + ZnCl_2 +$$
$$+ 2|CH_2=CH-CH_3|.$$

Причина перехода двойной связи иодпроизводного аллилового спирта состоит в прочности этого соединения.

Для пропилена возможны следующие соединения:

1) пропилена двойную связь $CH_3-CH=CH_2$, и

2) пропилена простую связь —

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

(Эти формулы можно получить из формулы $CH_3-CH=$, замещая водород алкилами). Но этих последних тел не известно. Пропилен представляет газ, сжижающийся при сильном давлении в прозрачную жидкость; едва растворим в воде.

4) Бутилен C_4H_8. Для него существуют две изомерные формы; вес их, по теории возможности, формы бутилена изомерны.

1) Нормальный бутилен или этилэтилен $CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$

2) Псейдобутилен или симметрический диметилэтилен $CH_3 - CH = CH - CH_3$.

3) Изобутилен или несимметрический диметилэтилен. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C = CH_2$.

Они получаются из соответствующих спиртов. Нормальный бутилен или этилэтилен получается еще при действии спиртового натрия на этиленгалоидную смесь иодистого аллила и иодистого этила.

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

Все три изомера легко сжижаются в жидкость, кипящую при $+2^\circ$.

5) Аллилен. Для него возможны пять изомеров и все известны: Из них два нормального строения и 3 изостроения.

1) Нормальный аллилен — пропилэтилен, $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$. Точка кипения $39^\circ - 40^\circ$. Может быть получен действием спиртового

натрия на сухой иодистый аллил со иодистым этилом в эквивалентных количествах.

2) Триметилэтилен $(CH_3)_2 = C = CH - CH_3$

3) Несимметрический диметилэтилэтилен

$CH_3 - \overset{CH_2}{\underset{CH_3}{>}} = C = CH_2$.

4) Изопропилэтилен $\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{>}} CH - CH = CH_2$.

5) Симметрический диэтилэтилэтилен

$CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_3$

Продукты, находящийся в продаже под именем аллилена представляют по всей вероятности смесь изомеров триметилэтилена и несимметрического диэтилэтилена. Записать структурные этим углеводород и др. на них мы не будем останавливаться.

Их высшие члены этого ряда удалось обнаружить в земляной восковой, находящейся в Галиции и на острове Челекень. Они состоят исключительно из высших углеводородов этого ряда.

Непредельные углеводороды ряда

$C_n H_{2n-2}$.

При рассмотрении углеводородов $C_n H_{2n}$ мы видели что применение теории строения имеет, что существуют при четырехатомности углерода, соединения, не удовлетворяющие свободными средствами и непредельности, обусловленной большим числом связей углеродных атомов. Также точно и здесь могут образоваться соединения относящиеся углеводороды: 1) таким образом что в цепи углеродных атомов, соединенных простою связью, два атома будут соединены тройною связью, Это будет класс **ацетиленовых** углеводородов Первый член класса будет ацетилен $CH \equiv CH$. Другого изомера, т.е. $CH-CH$ не существует. 2) Второй класс углеводородов этого отдела, в цепи углеродных атомов, соединенных простою связью имеется при соседних атомах углерода, две двойными связями. Это будет класс

аллены: аллен первый член ряда, строение $CH_2=C=CH_2$. 3) Наличие двойной связи может также давать конечные атомы открытой цепи углеводорода, соединенные простою связью. Сюда относится **циклен**. Строение циклена такое: $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$.

Такие различия в строении этих соединений оказывают влияние на химические свойства. Действительно, углеводород первого строения с группой $\equiv CH$ способен давать особенно характерные металлические производные. В этой группе водород замещается металлом. Углеводороды же второго строения не дают таких соединений.

---

1. Ацетиленовые углеводороды.

Из этих углеводородов ранее всего изучен **ацетилен**. Общий способ получения углеводорода из класса ацетиленов, как и парафинов, представляет **сухая перегонка** [отсюда понятно присутствие их в светильном газе].

Путем двойных реакций они получаются из двухзамещенных парафинов, причем в этом случае исходят из симметрических производных этилена $CH_2Br - CH_2Br$ и действуют KHO. Отнятие брома идет довольно затруднительно, особенно второго атома Br в частице. Поэтому употребляют спиртовый раствор KHO, действующий энергично. Реакция идет при сильном нагревании. Сама реакция распадается на 2 фазы.

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

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

Кроме этого способа можно применять действие солей многоосновных двухосновных кислот с непредельными радикалами. Таковою является например соль фумаровой кислоты.

$$COOK - CH = CH - COOK + 2H_2O = \overset{CH}{\equiv}{}_{CH} + 2CO_2 + 2KOH + H_2$$

Из общих свойств этих непредельных углеводородов самым характерным является то, по которому они способны к присоединению

себя галоиды, кислоты и водород in statu nascendi, причем спонтан по реакции, происходящая предельными непредельными углеводородами: $C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$; $C_2H_2 + 2H_2 = C_2H_6$. Cr H_2SO_4 они образуют эфиросерные кислоты и полимерные соединения. Для этих углеводородов весьма характерно образование кристаллических осадков при реакции их с аммиачными растворами солей серебра и закиси меди.

Частное описание: 1) Ацетилен при смешивании бесцветный газ с эфирным запахом, подобным запаху свежеприготовленного газа. При обыкновенной температуре и давлении растворяется в безводной воде в двойном объеме. Вода растворяет одного объема ацетилена и потому его надо собирать над ртутью. Ацетилен с аммиачными растворами солей серебра или закиси меди образует осадки, но первый случай белого цвета, во втором желтого. Осадки представляются по составу ацетиленидами, в которых [illegible] водорода замещен в первом случае серебром а во втором медью.

Осадки они выпадают при ударе и нагревании, а также в соединении со щелочами. При нагревании со серной кислотой они снова выделяют тот углеводород из которого они образовались. Реакцией этой часто пользуются для очищения.

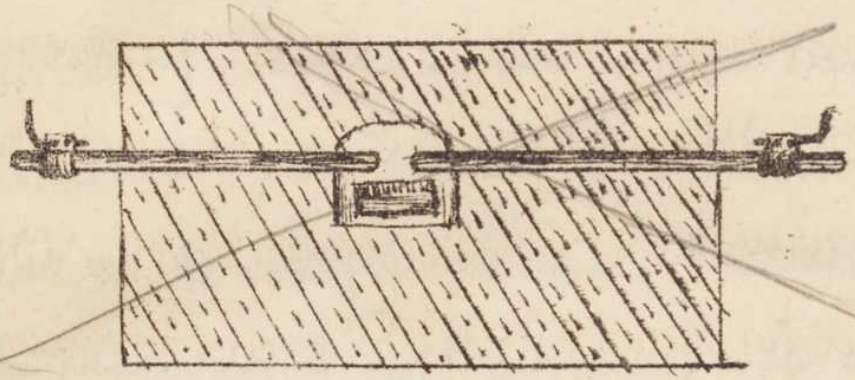
Ацетилен образуется при сухой перегонке кальциевой соли, которой и придается характерный запах. Получается ацетилен из двухлористого этилена. Как в этом, так и в предыдущих случаях для освобождения от примешанных к нему газов его следует пропустить через аммиачный раствор Cu_2Cl_2, и затем на полученный осадок подействовать какою-либо кислотою, при этом получится кислота C_2H_2. Замечательно, что количество C_2H_2 в светильном газе увеличивается при неполном сгорании последнего.

Этим обстоятельством пользуются на Ваксмуте для его получения, употребляя обы-

изобличную трубку Бунзена, в которой только
капиллярная трубка была несколько удлинена
и имела отверстие меньших размеров.
Трубку эту он наполнял и запаивал газ во
внутреннем пространстве отверстия, потом на
длинную трубку и при помощи аспиратора
пропускал проходящий изъ горючий газы, через
через аммиачный раствор полухлористой меди:
Ацетиленъ получается прямым соединением
углерода съ водородомъ, когда уголные электроды,
помещенные въ струю водороднаго газа, на
капливаются помощью сильнаго электрическаго
тока. Смотр. способъ полученія C_2H_2 (Berthelot.)
замѣчательнымъ, какъ примѣръ синтеза
органическаго вещества изъ C и H. и кромѣ того
это единственный извѣстный по сей время
примѣръ непосредственнаго соединенія углерода
съ водородомъ.

Въ 1895 году появился новый способъ полу
ченія C_2H_2 именно изъ углеродистаго кальція

CaC_2. Углеродистый кальций был получен Муассаном еще три года тому назад, при пропускании сильного гальванического тока через смесь CaO и C в электрической печи. (1.22 стр. 169.)



Благодаря высокой температуре (3500°) в электрической печи CaO реагирует с C и получается углеродистый кальций в виде темносерого металлического вещества. CaC_2 легко реагирует с водою образуя ацетилен

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

Такой способ CaC_2 является очень удобным для получения ацетилена, служащего источником для освещения, но по обычным ценам, с которыми нам много говорилось за последние времена, углеродистый кальций будет иметь только тогда, когда стоимость его

будет минимальна, а это может быть достигнуто только в том случае, если энергия активации, необходимая для получения C_2.

Остановимся еще на одной реакции, на реакции Бертло. Если пропускать ацетилен через раскаленную трубку и нагревать до 500°, то ацетилен дает бензол C_6H_6. Эта реакция интересна, как пример перехода от ряда с открытой цепью к циклическому ароматическому.

По этой реакции бензол является полимером ацетилена: $3C_2H_2 = C_6H_6$. На основании свойств ацетилена можно было предсказать практическую неудовлетворительность применения газовых горелок при помощи его для освещения.

Как гомолог ацетилена относится на основании $CH_3-C\equiv CH$. Гомологи ацетилена производятся от гомологов ацетилена.

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) Аллилен также был получен по общему способу из дихлорпропана: Но для него существует удобный способ получения. Это из дихлорацетона CH_3COCl_2 - $CHCl_2$; при действии металлического натрия. Аллилен, подобно ацетилену легко растворим в воде. Если нагревать его с H_2SO_4 то получится много ароматического углеводорода - мезитилена, который бывает C_9H_{12}. Это много представляет полимер аллилена: $3 \cdot C_3H_4 = C_9H_{12}$. С солями серебра и закиси меди аллилен образует нерастворимые осадки

II Ацетиленовые углеводороды.

К этому ряду относится ацетилен состава C_2H_2. Если состав этого газа определен верно, полагая в основание 12 атомов углерода, то ацетилен должен содержать водорода не 2 атома:

Формула его $CH_2 = C = CH_2$. Он может быть также получен действием цинка на дибромпроизводное $CH_2Br - CBr = CH_2$ при действии спиртового раствора щелочи: $CH_2Br - CBr = CH_2 + 2Na = 2NaBr + CH_2 = C = CH_2$.

Дихлорпроизводное 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.

Весь углеводород можно получить большой

непредельными углеводородами.

Примечание. Приемы для получения формулы строения служат основанием различных предположений относительно углеводорода, как происходящего из непосредственно данного галоидного его, через замещение одного или водорода радикалом метилом CH_3. Так для получения построения формулы предполагаемого углеводорода ряда C_nH_{2n+2} или этилена ряда C_nH_{2n} исходят или от метана и непредельного углеводорода ряда C_nH_{2n} или этилена. Но вследствие чего относительно строения метана CH_4, которого основою представляет так: CH_3-H. Замещение водорода метилом другого, получается строение этана CH_3-CH_3. Из этана через замещение водорода во хлористого одного или другого метилом другого получается пропан $CH_3-CH_2-CH_3$.

Но нам нужно не знать последовательность связей в углеводородной молекуле, но нужно, не говоря уже о геометрических формулах будущих исследований и синтезов, для пропана достаточно одной структурной. Для изобутана недостаточно одной структурной. Для пропана, конечно, достаточно одной структурной бумаги. Но для изобутана нужна разница соединений углерода с водородом.

Нам известно водород в CH_3, поэтому структурное изображение изобутана $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$, а значит и H в CH_2 получаем изобутан

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \geq CH - CH_3$$

Для удобства рассмотрим пути изображения частиц — и опять его изомерия изобутана

Исходя из нормального бутана, можно получить для пентана два строения. Во первых замещением водорода в CH_3 метильной группой получается нормальный пентан, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$. Во вторых, замещением водорода в CH_2 получается изопентан, $CH_3-\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}H-CH_2-CH_3$. Очевидно больше изомеров для пентана из нормального бутана произвести нельзя. Поступим перпендикулярно из изобутана и произведем замещение водорода в $\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}H$ и получим тетраметилметан $CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3$. Другого нового строения произвести из изобутана нельзя. Исходя из пентана и его изомеров, можно получить строения гексана, из гексана - гептан и т. д.

Покажем теперь строение для непредельных углеводородов ряда C_nH_{2n}. Исходным членом служит этилен C_2H_4. Нужно принять во внимание, что во всех членах этого ряда два соседних атома водорода должны быть связаны двойною связью по причине выпадения от них в отдельности непредельных углеводородов. Строение этилена, изображенное нами ниже по

$CH_2 = CH_2$, но примем простую связь, получим радикал $CH_3 - CH_2$, который уже в свободном состоянии не получен. Исходя из этих 2 пропиленов, на основании вышесказанного можно построить строение пропилена. Из $CH_2 = CH_2$ имеем $CH_3 - CH = CH_2$, а из $CH_3 - CH =$ можно получить или $CH_3 - CH_2 - CH =$, или $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \geq C =$. Вещества с двойной связью изомерны, а с простой нет. Поэтому мы не будем они нам производить строение последующих. Взяв пропилен $CH_3 - CH = CH_2$, можно произвести следующее строение: во первых, замещением одного из водорода в CH_3 ..... $CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$; во вторых замещением в CH ..... $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \geq C = CH_2$; в третьих, замещением в CH_2 .... $CH_3 - CH = CH - CH_3$

Исходя из вышесказанного, получим другие строения изомера C_5H_{10}. Взяв $CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$ и производя замещение сначала в CH_3, затем в CH_2, потом в CH, имеем последовательно следующие изомеры

а) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$;

б) $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \geq CH - CH = CH_2$;

$C_4H_8 - 203$

c) $CH_3 - CH_2 - C = CH_2$;

d) $CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_3$;

Взяли $CH_3 > C = CH_2$ и замещая в CH_2, имеем $CH_3 > C = CH - CH_3$. Более строений из этого изомера получить нельзя. Взяли $CH_3 - CH = CH - CH_3$, мы не сможем получить новых строений.

Углеводороды ряда $C_n H_{2n-2}$ могут быть построены подобно ацетилену $CH \equiv CH$; и из аллена $CH_2 = C = CH_2$.

Теория обыкновенных пламен.

Так как приведенные водороды составляют главный материал для освещения, то мы рассмотрим его горение. Пламя есть объем газов и паров, которые находятся в соединении с кислородом, горящих. Из опыта мы хорошо знаем, что горение происходит исключительно на поверхности пламени. Горит только газообразная материя, далее если мы пламя дуем с каждой стороны, напр., при горении свечи. В этом случае мы увеличиваем поверхность соприкосновения

сухая перегонка органических веществ, вследствие чего
тканью; образовавшиеся продукты этой перегонки до
стигают наружных слоев ткани, где и происходит
горение. Кроме ткани загорается еще слизистая обо
лочка рта, находящаяся внутри его, которая особенно
высокой температурой раздражается и болит. Что это
так видно из того, что на холодных предметах, со
прикасающихся с тканью, остаются частицы рта в виде
сажи.

Чтобы объяснить происхождение рта в ткани, нужно
рассмотреть действие высокой температуры на органи
зм тела.

Мы знаем, что под влиянием высокой температуры,
происходит сухая перегонка, продукты которой раздра
жают головной, центры дыхания и сердца [прим.]; при этом
чем выше температура, тем сильнее раздражение продукты
горения, и тем более образуется газ и менее дегтя.

Если образовавшиеся газообразные продукты
горения и испарения, проникая на дно ткани

по моему ее взгляду; получается некоторое количество, целого и газа. Ацет. CH_4 при высокой температуре разлагается на C и H.

Соединение с кислородом происходит на самой поверхности пламени, где и самая высокая температура; продукты перегонки проходят эту зону и проходят через всю стадию температуры, разлагаются еще, на сильно поглощают слой, так что углем находится очень мелкий порошок. Это позволяет сильно сказать, имеет ли пламя абсолютный паровой, который покрывается каждую свечу, что пламя, что они имеют в середине пламени.

Яркость пламени. Белый цвет, будучи наиболее сильным и очень яркая температура, имеет очень сильный и интенсивный.

Обычный пламень при температуре от 400° до 500° — только красный; при этом цвет интенсивно только красный; около 800° приобретает красный и желтый — это оранжевое пламя, а при 1000° получается белый — белое пламя. Температура пламени

записать опыт поглощения выдыхаемого газа. Мы знаем из термохимии, что при разложении соединения поглощается столько тепла, сколько выделилось при образовании его. Возьмем болотный газ CH_4, при образовании его выделяется на 1 грамм углерода 2 кал., а при соединении 1 грамма углерода с кислородом выделяется 8 кал. Но 4 грамма водорода. Так как при сгорании элементы разъединяются, то должно поглотиться тепло, потраченное на них при соединении. Поэтому считаем, что сам сгораемый газ, не содержащий кислорода, что тепла поглотилось столько, чтобы при сгорании газа, содержащего кислород, и выделившегося в первый случай температура будет выше начальной. Если возьмем CH_4, болотный газ, и CH_2O_2 - муравьиную кислоту, то последнее тепло при сгорании выделится в 6 1/2 раз больше тепла, чем здесь идет C и H при соединении при вступлении O в это тело.

Возьмем $C_{18}H_{36}O_2$ - стеариновую кислоту. Так как она содержит O, то при сгорании температура его пламени будет выше. Само тело содержит сравнительно мало O, по составу напоминает глицерин $C_3H_8O_3$, поэтому содержит еще больше O

сильно повышенной температуры скорость его горения была выше и пламя имеет ярко. Наличие эндотермических соединений т.е. при образовании они поглощают теплоту, и поэтому при горении его будет выделяться по 1) теплота от разложения C_2H_2 на C и H и по 2) теплота образования от соединения C и H с O. Сильно заметно отличается при сжигании выделяется более или меньше теплота и пламя его обладает более или меньше горючим, поэтому ацетилен представляет отличный материал для освещения, но из-за того что пламя его имеет сильно копоть, появляющуюся при сжигании сильно загрязняет.

Кислородное пламя делится на внутренний и наружный конус; внутр. - самая горячая, наружный теплее внутреннего конуса пламя горит, но потухает.

Причина копоти пламени состоит в недостатке кислорода, выходящего через выделяющийся углерод не успевает сгорать. При очищении ацетилена и при выделении пламя горит почти без копоти. Восстановительное

сложно вещество CH_4 болотный газ, C_2H_4 этилен, $C_{10}H_{22}$ цетан (находящийся в керосине); 1 частица CH_4 требует для полного сгорания 2 част. кислорода $2O_2$; 1 част. C_2H_4 - $3O_2$; одна частица $C_{10}H_{22}$ $15/2O$. Объемы частиц одинаковы, следовательно для сгорания одинакового объема этих веществ (в газообразном виде) нужно равное количество O; всего более для $C_{10}H_{22}$ и наименьшее при обыкновенной пропан керосин контр. Влияние количества кислорода, нужного для сгорания одинакового объема паров данного вещества, на свойства пламени служит хорошо проиллюстрировано на целом гомологическом ряде спиртов формулы $C_nH_{2n+2}O$.

CH_4O (светлое пл.) треб. $1\frac{1}{2}O_2$; C_2H_6O (голубое пл.) - $3O_2$; C_3H_8O (прозрачное пл.) - $4\frac{1}{2}O_2$; $C_4H_{10}O$ (бурное пл.) $6O_2$; $C_5H_{12}O$ (синее пл.) - $7\frac{1}{2}O_2$.

Оказывается, что CH_4O и C_2H_6O горят почти невидимым пламенем, C_3H_8O и $C_4H_{10}O$ голубым светящимся пламенем, а $C_5H_{12}O$ коптит.

Относительно свойств пламени надо обратить внимание на различие горения паров этилового спирта. Мы знаем, что для этилового спирта, так и этилена требуется для сгорания одинакового

на смешение кислорода (3 объема), следует знать знать C_2H_6O безусловно, а C_2H_4 нужно. Предполагая, что при сгорании этиловый спирт разлагается на этилен и воду, можно объяснить это тем, что в первом случае попадает 1) ⑥⑥⑥⑥ частица этилена находится рядом с 2) ⑥⑥⑥⑥ частицей воды и потому во время сгорания притока кислорода к молекуле последнему этилен будет более, чем во втором. Факт разложения спирта другими очень вероятен, тем что объясняется безусловность знания количества кислорода, причем все равно, будет ли газ содержать примесь воздуха, или это объясняется обязательно или наличием каких другого газа напр. азота.

В соединениях спиртах типа, указанного выше (этилового) другие (этиленовые) причем последние очень редки и малоустойчивы.

Органич. химия. Лист 24.

Спартак.

Спартак представляет трагедию, в которой
вопрос заключается в том, что [illegible]
определяет отношение силы и сферы, [illegible]
и ограничивается в этих сферах. В [illegible]
самой жизни [illegible] как [illegible]
по [illegible]. Такие характеристики [illegible]
или [illegible], могут как [illegible]
расположения [illegible]
[illegible], [illegible]
и [illegible] [illegible]. [illegible]
[illegible], [illegible]
[illegible] [illegible]
[illegible] [illegible]
[illegible]

индивидуальность, всякий имеет малый запас. Точно
этиловый ряд характеризуется способностью к присоединению
другого, напр., со щелочами, присоединяя последний всегда
в количестве 2 ат. атомов. Такая характеристика необходима
должна быть приложена и к спиртам. Ранее известные
из минеральной химии типы химических веществ - кислоты,
основания, соли, спирты - всегда спирты и сравнивать со знакомыми
типами. При таком сравнении спирты сходятся с типами
отдельных групп соединений, характеризуемых об
собственными признаками. При сравнении увидим, что с
кислотами спирты не имеют почти общего; не дают
почти никакой реакции, не обнаруживают, не разлагаются
щелочными солей. Со солями тоже, или соли всегда,
при известной обработке и применении некоторых
реакций, спирты разлагаются на основания и кислоту,
но спирты эти подобных свойств отсутствуют.
Перечисленные наблюдения чего сравнивать спирты
со знакомыми дать подобие представлению спирта
химическом, но если применять химическое на спирты
более продолжительный период времени спирт
более продолжительный период времени, то мы увидим

Возьмем определенную смесь спирта и кислоты в химической посуде и будем следить за содержанием смеси. Два первые вещества химически не взаимодействуют, но через спирт химически, т. е. количеством молекул, превращается, сколько дано, замещенных еще больше целых молекул; одного времени с этим и спирт целых

В химическом же отношении, спирт полностью прибудет целый.

На самом же деле получается третье тело, в котором часть спирта с кислотой, присоединяясь со отщеплением молекул воды, образуется сложный эфир, называемый по химической номенклатуре сложных эфиров. Напр. взаимодействие обыкновенного винного спирта и уксусной кислоты: $C_2H_6O + C_2H_4O_2 = C_4H_8O_2$ (остаток спирта и кислоты) $+ H_2O$ + элементы воды. Получается только образовалась вода. Это по [illegible] и спирта с кислотой образуется сложный эфир.

Спирты можно получить действием щелочи, именно при нагревании реакции с водными кислотами, причем с ними сначала эфиры кислот, называемые сложными эфирами, с выделением воды. Условия протекания реакции неодинаковы, но последние путем можно и не всегда сначала получить подобные эфиры. Спирты отличаются обычно наличием в существовании группы атомов $|OH|$, что подтверждается их разнообразными реакциями. Имеет спиртовой характер, содержащий только C и O или H, называемый; необходимо, что бы в молекуле спиртов были входили элементы H, O, C. Различными реакциями и отношениями элементов, входящих в спирты. Различают спирты с одной, двумя группами неодинаково спиртовую функцию, потому что существуют много типов спиртового характера. Для этого обозначают их ряд соответственно общей формулой $C_n H_{2n+2} O$

Самый легкий это вид:

CH_4O - ... ... или спиртовый,

потом C_2H_6O - ... ...

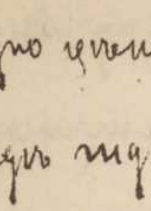
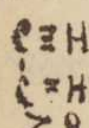
C_3H_8O – пропиловый

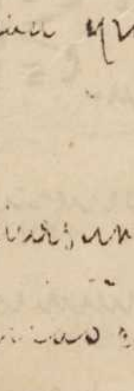
$C_4H_{10}O$ – бутиловый

Ангелий имеет по составу мало простых, что расположены алкилов в его частицу прямо вытекает из свойства алкоголей элементарных. В составе этого имеем два одно 4-эквивалентный C, 2-эквивалентный O, если O будет всегда связан с C то в C остаются незанятыми 2 единицы сродства, которыми могут присоединить к себе еще 2 атома $H: C\overset{=O}{\underset{H}{<}}$, следовательно, четыре единицы остаются еще 2 атома H – такое строение муравьиного. Единственно возможное строение, когда O связывает 1 единицу сродства C, связь в виде ОН группы остается, а три остающиеся единицы C заняты тремя атомами $H: C\equiv\overset{OH}{H}$. Но вопрос об рассматриваемых строениях подобных строений может быть разрешен путем тщательного анализа. Состав кислоты C_2H_6O. Можем быть в предположении относительно его строения. В составе должно 2 атома 4-эквивалентного углерода. Эти 2 C могут быть связаны между собой или не связаны тогда у каждого

Остаются по 3 свободных единицы сродства на атом 3 единицы сродства 2 насыщены H и третьей-гидроксилом, так что получим: $C(OH)(H)(H)$. Возможен другой случай. Другим связям $C(H)(H)(H)$ не удовлетворяется сродством, а насыщаются, оставляя две свободных единицы сродства C насыщаются H. Здесь между двумя углеродными атомами предполагается двойная связь. Применим универсальную реакцию обнаружения Бертло.

Эта реакция состоит в том, что данное вещество подвергается обработке HJ определенной крепости на запаянных трубках при 250 - 300°, когда во взятом химическом веществе, как мы видели, замещенный водород от кислорода. В первом случае имеем: $C_2H_5(OH)(H)(H)$ по этой реакции получим: $CH_3 \atop CH_3$ = C_2H_6 этан. Во втором случае $C(H_3) \atop C(H_3)$ получим $2CH_4$, либо $C(H_3) \atop C(H_3)$ подвергнется распадению на $C(H_3) \atop O$ спиртовых связей. Опыт показывает, что получается этан, следовательно в спирте C_2H_6O имеется водород с группой OH. Следующий спирт должен иметь состав C_3H_8O. Мы знаем спирты были уже описаны предыдущим

Цепь при цифрах 2 соединяется между собою, образуя кольцо:  тогда О присоединяется по цифрам 1 и 3 при чем 2 цепь С остается свободной. Цепь не всех цифр соединяется между собою а только 2 связаны с переходным строением, а цепь С присоединяется через посредство кислорода  . Принимается такая реакция обезвреживания. Из первого спирта должна получиться цепь такого вида: C_3H_8, а во второй - частицы этана C_2H_6 и частицу метана CH_4. Очень показательно, что после четвертого первый, сопровождается и на конец спирта самой сложной нормальной цепи.

Рассмотрим еще 4-ый спирт - бутиловый $C_4H_{10}O$. Цепь его изомерны следующий строение. Конечно его цепь должна С спиртовой группой быть цепью строения; остальные строения присоединяются  вышестоящей H и OH:

Цепь где три цифры связаны между собою цепью строения, а 4-ый присоединяется через посредство кислорода к

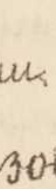
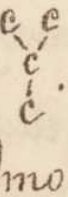
спиртовыя группы замѣщены H: $CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_3$. Имѣя же цѣпь изъ 2 атомовъ углерода, связанныхъ между собой простою связью, мы можемъ представить атомъ кислорода въ другомъ такомъ же цѣпи изъ двухъ углеродовъ $CH_3-CH_2-O-CH_3$. Принимая реакцію двойственности, получаемъ въ первомъ спиртѣ частицу бутана, во 2-мъ — частицы пропана и этана, и въ 3-мъ — 2 частицы этана.

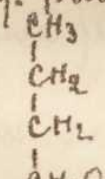
Отсюда изомерныя соединенія бутилена, что опять подтверждаетъ существованіе въ бутиловомъ спиртѣ нормальнаго остатка. Слѣдовательно, въ спиртахъ всегда находится гидроксилъ OH. Спирты суть тѣла, состоящія изъ C, H, O и содержащія O цѣликомъ въ видѣ OH, такъ какъ весь кислородъ, входящій въ спиртъ атомомъ кислорода замѣщающій въ видѣ группы OH, то полный остатокъ соединяется съ кислородомъ двойственно, такъ что спирты являются тѣми гидратами и соотвѣтствуютъ по типу воды: $\frac{H}{H}|O$. Если одинъ изъ водородовъ замѣщенъ какимъ нибудь металломъ, напр. K.- получается электро-положительный: $\frac{H}{K}|O$, то другой атомъ H получаетъ такую

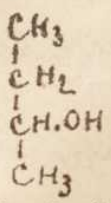
выраженный основной характер, обнаруживаясь на многих остатках. Если же один из атомов H, замещается элементом электро-отрицательным, напр: $H^{NO_2}|O$, то кислотный атом H получает кислотный характер. Различных таких гидратов спирт, напр, C_2H_6O. Строение его такое: $H^{C_2H_5}|O$. C- относится к элементам электро-отрицательным, а H- к электроположительным элементам. Группа C_2H_5 по-видимому характер средний, имея сходство в своих превращениях электроположительных элементов, будучи электроположительными, а потому $(H)|O^{C_2H_5}_{(H)}$ имеет не только выраженный электроположительный свойства, чем и объясняется слабый основной характер спиртов.

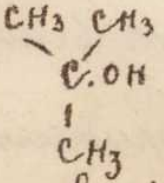
Изомерія спиртовъ.

Изомерія предъявляемая углеводородами зависитъ отъ строенія радикаловъ-расположенія въ нихъ атомовъ; для непредъявляющихъ углеводородовъ- отъ положенія двойной и тройной связи. Цѣлая спиртовая изомерія зависитъ отъ строенія радикаловъ и отъ положенія водяного остатка

По строенію радикалы бываютъ нормальные и изо-строенія, напр. углеводородъ C_4H_{10}-бутанъ можетъ имѣть или нормальное строеніе  , или изостроеніе  . И спирты бываютъ нормальные и **изоспирты**. Это измѣненіе радикаловъ отразается и на **свойствахъ**, главнымъ образомъ, на измѣненіи точекъ кипѣнія, растворимости и т.д. Зависимость измѣненія отъ положенія (OH) болѣе важна. Водный остатокъ можетъ имѣть различное положеніе, напр. въ бутиловомъ спиртѣ $C_4H_{10}O$ гидроксилъ можетъ имѣть слѣд. расположеніе:

I) 

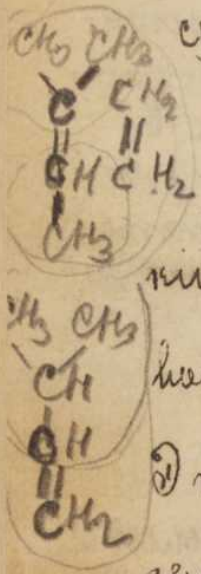
II) 

III) 

Спирты эти носятъ различныя названія: I). наз. **первичнымъ** и характеризуется присутствіемъ группы CH_2OH. II) наз. **вторичнымъ**, обусловливаясь существованіемъ группы CH.OH и III - **третичнымъ**, характеризуясь группой COH. Расположеніе водныхъ остатковъ имѣетъ вліяніе на химическія свойства спиртовъ. Напр., (OH) въ первичныхъ спиртахъ труднѣе замѣщается, чѣмъ во вторичныхъ и третичныхъ, онъ держится прочнѣе, крѣпче связанъ, его труднѣе выдѣлить.

нать, при действии воды и цинка или прямой синтезом кислоты.

Водный остаток третичных и третичных спиртов весьма легко отщепляется, что его можно даже при нагревании выделить. Подобные явления можно даже наблюдать, нагревая изо-амиловый спирт до 200°, причем выделяется вода и непредельный углеводород амилен



$$C_5H_{11}OH = H_2O + C_5H_{10}.$$

Образующийся амилен присоединяет воду и обращается в спирт. Таким образом в третичных и третичных спиртах водород гидроксила более подвижен, чем у первичного. Это свойство спиртов сохраняется и у их производных; так в хлорпроизводных третичных спиртов присутствие хлора не может быть обнаружено $AgNO_3$, тогда как в производных вторичных спиртов эта реакция происходит при нагревании, хотя и медленно. Хлорпроизводные третичных спиртов дают эту реакцию при обыкновенной температуре.

Предмет нейтрализации.

Действие спирта на кислоту, вследствие чего между ними происходит реакция, результатом которой является сложный эфир. Напр., при действии этилового спирта на уксусную кислоту получается уксусно-этиловый эфир:

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

Такая реакция происходит постепенно и тем ей скорее, чем выше температура. Более ранее время считалось здесь существование равновесия (Berthelot), и реакция с теплотой, до известной степени, могут заменять друг друга. Но при таких условиях не может быть реакция, она никогда не доходит до конца, до полного превращения того или другого из взятых тел; она останавливается в известных границах, при которых образовавшийся сложный эфир, уксусная кислота и спирт и гидратированная вода представляют известную смесь, находящуюся в стойком равновесии. Этот предел нейтрализации зависит от того, что при этой реакции замещается обратная реакция.

Взбалтывают эфир очищенный от спирта при помощи воды, в которой эфир очень растворим. От малого водой, эфир высушивают, сливают с водою в отмеченный цилиндрик и оставляют стоять, тогда спирт по стенкам обратно опускается спирта и высота. Это явление называется методом предела. Предел этот находится в самой зависимости от количества водного остатка. Для первого спирта предел нейтрализации колеблется от 60% до 70% т.е. такое количество спирта войдет в реакцию; а меньший предел. Для бутилового спирта - первичного предел почти такой же. Если взять вторичный спирт, то предел гораздо выше, столько спирта вступит в реакцию для образования эфира. Третичный спирт представляется еще более низкий предел нейтрализации от 1% - 2%

Превращение спиртов окислением.

Спирты представляют три ряда отличий по этой реакции к окислению. Окисляются они легко бромной водой, или хромовой кислотой. При окислении получаются различные

Если описанные предыдущие спирты, при действии окисляющих веществ, превращаются первым стадием окисления – тяжелые **альдегиды**, характеризующиеся обоснованными реакциями, которой вам и показывается самое его название, происходящее от слов **alcohol dehydrogenatus**, сухой спирт, лишенный водорода | Вычислить 2 формулы | C_2H_5OK C_2H_4O $C_2H_4O_2$

Напр.: если рассматривать окисление бутилового спирта $C_4H_{10}O$, то в данном случае он превращается в альдегид C_4H_8O. Альдегид спирта называется, получается уксусная кислота, т.е. содержащая столько же углеродов сколько и в спирте; а затем кислота альдегидная превращается в масляную кислоту $C_4H_8O_2$.

При окислении **вторичным** спиртом, получается тоже соответствующее альдегиду по составу C_4H_8O но по характеру, оно называется **кетоном** и отличается от альдегидов, между прочим, тем, что, при дальнейшем окислении, не переходит уксусной в соответствующую кислоту и распадается на 2 кислоты, а начинает сначала на 2 частицы уксусной кислоты $C_2H_4O_2$

Третичные спирты при окислении не дают промежуточных соединений, а прямо происходит расщепление на 3 частицы кислоты; в данном примере получается для частицы муравьиной кислоты CH_2O_2 и одна частица уксусной $C_2H_4O_2$, чтобы вычислить это равенство, обратимся к схеме окисления. По Марковникову, окисление органического тела происходит в том месте углерода, в котором оно уже имелось, т.е. в молекуле уже находится кислород. Возьмем например какой-нибудь первичный спирт, положим, этиловый: $CH_3-CH_2|OH|$ и будем окислять. Первая стадия окисления будет та же самая, присоединяется кислород остатка вступает в соединение с углеродом обычным способом а водород выделяется в виде воды: $CH_3-CH_2OH+O=CH_3-C\overset{O}{\underset{H}{<}}+H_2O$. Этот углерод снова окислить еще далее превращением его водорода в водный остаток и у нас получится последующая стадия окисления:

C_2H_4O

$$\overset{CH_3}{\underset{H}{C=O}}+O=\overset{CH_3}{\underset{OH}{C=O}}$$

кислота с ее характерной карбоксильной группой $C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$. Здесь как сами=

ство, образующееся вместе съ водой при соединеніи водорода, какъ и въ спиртѣ. Если же для окисленія взять какой либо вторичный спиртъ, напр: $C_4H_{10}O$ и подвергнуть 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 происходитъ распаденіе, какъ выше, при которомъ около каждой группы остается, не смотря на прибавленіе болѣе кислорода, а потому и окисленіе дальше не идетъ:

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

Въ третичныхъ спиртахъ непосредственное соединеніе образоваться не можетъ, потому что кислородъ, съ которымъ соединяется водородъ остаться, связываясь и по единицѣ сродства насыщенъ углеводородными радикалами, а не водородомъ, какъ это бываетъ и первичныхъ спиртахъ и, потому, разъ окисленіе началось, то необходимо должно произойти распаденіе цѣпи, которое ведетъ за собою образованіе трехъ кислотъ. Если для примѣра, взять третичный, бутиловый спиртъ то продуктомъ оки-

смеси делится одна часть уксусной кислоты и двух муравьиной:

$$CH_3 \diagdown CH_3 \diagup COH - CH_3 + 6O = 2CH_2O_2 + C_2H_4O_2 + H_2O.$$

Спирты бывают, по количеству водных остатков, одноатомные и многоатомные. Напр., 2-атом. спирты $\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$ этиленгликоль; трехатомный спирт $\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$ - глицерин.

Наблюдается в спиртах, что наиболее цепкому углероду соответствует один водный остаток, а тем таких спиртов, в которых при каком либо углероде было бы по два водных остатка, следовательно они наподобие парафинов могут произвести столько спиртов, сколько в цепи заключается углеродов.

Общие способы получения спиртов.

Рассмотрим общую реакцию образования, по которой получаются спирты всевозможных степеней, всевозможных рядов и изомеров. По этому способу исходят из органических веществ галоидо содержащих предпочтительно J, ибо он легче выделяется. Этот галоид замещается водным остатком $|OH|$ и по

стягивается спирть. Нужно заметить, что галоидъ фенильный столько у неподвижнаго водорода. Общій путь замѣщенія заключается въ дѣйствіи уксусно-кислаго калія. Напр., иодистый этиловый эѳиръ и уксусно-кислый калій: $C_2H_3KO_2 : \overset{CH_3}{\underset{|}{C}}H_2J + K-O-C_2H_3O = KJ + \overset{CH_3}{\underset{|}{C}}H_2-O-C_2H_3O$.

$C_2H_3KO_2$ берется въ растворѣ въ уксусной же кислотѣ, или она растворяетъ и галоидъ содержащее вещество и $C_2H_3KO_2$, или въ спиртовомъ растворѣ и кипятятъ; при кипяченіи, получается уксусно-кислый эѳиръ и KJ. Свободный KJ не растворимъ въ $C_2H_4O_2$, поэтому, при образованіи получается въ видѣ кристаллическаго осадка, образуя спиленныя кубики что легко удалить фильтрованіемъ. Эѳиръ легко растворяется (обмыливается) щелочью, слабѣе даже водою. Для этого, эѳиръ отмываютъ отъ кислоты и обрабатываютъ водянымъ растворомъ KHO:

$$\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}H_2-O-C_2H_3O + KOH = \overset{CH_3}{\underset{|}{C}}H_2OH + K-O-C_2H_3O.$$

Спиртъ имѣетъ щелочной характеръ, но потому, при болтаніи, щелочная реакція проходитъ и настаиваетъ спиртъ.

Иногда замѣну галоида водянымъ остаткомъ слѣдуетъ

производить короче - водяною окисью Ag.

Окись серебра Ag_2O гидрата не образуетъ, водою она просто смачивается, почему окись Ag называется сухою окисью, окисью въ сухомъ видѣ, но реагируетъ она какъ щелочь. Возьмемъ опять іодистый этилъ и подѣйствуемъ водною окисью серебра: $2\,CH_3CH_2J + Ag_2O + H_2O = 2AgJ + 2\,CH_3CH_2OH$.

Реакція скорая, удобная, но не всегда примѣнимая, ибо окись серебра способна окислять органическія вещества, выдѣляясь сама въ металлическое серебро. Можно сдѣлать замѣну при помощи окиси свинца, барія и другихъ металловъ. Щелочью нельзя производить замѣну галоида водянымъ остаткомъ, потому что въ водныхъ растворахъ взаимодѣйствія не происходятъ, а въ спиртовыхъ щелочи дѣйствуютъ на этилъ галоидъ содержащія такимъ образомъ, что отнимаютъ не только галоидъ, но и водородъ, образуя непредѣльные этилъ, напр.:

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

Разнообразная реакція съ уксусно кислымъ каліемъ есть обязательная полученія спиртовъ всѣхъ 3 категорій. Такъ дѣйствуя на двухроменистый этилъ уксусно кислымъ

серебром или цинком (первый случай, когда реакция идет быстрее) получим:

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

Действуя на полученный эфир раствором KOH имеем

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

этиленовый спирт

Таким образом, ради получения спирта известной атомности, должны брать органическое соединение, содержащее соответственное число атомов галоида.

Ряд спиртов предельных, одноатомных

Общая формула этих спиртов - $C_nH_{2n+2}O$: Сюда относятся: CH_4O, C_2H_6O, C_3H_8O, $C_4H_{10}O$ и т.д. Способы получения различны, смотря по тому, какой хотим получить спирт: первичный, вторичный или третичный. Многие спирты находятся в природе в виде эфиров, напр. в пчелином (эфир миристинового спирта), в спермацете (эфир цетилового спирта) и почти во всех жирных веществах, в жирных маслах. Обыкновенно встречаются: первичные спирты. Очень

спиртов спиртов образующихся при брожении сахаристых веществ и служат сырьем для приготовления всевозможных чистых химических веществ. В продуктах брожения сахаристых веществ находятся спирты: этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый, гексиловый и т.д. до C_{10}, причем главная масса приходится на обычно именуемый винный или этиловый спирт в количестве - 90%. Этиловая смесь, из которой отгоняют этиловый спирт, называется сивушным маслом. Первичные спирты получаются гидрогенизацией альдегидов при помощи атомарного водорода

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

Вторичные спирты получаются гидрогенизацией кетонов $\begin{matrix} R \\ | \\ CO \\ | \\ R \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} R \\ | \\ CH.OH. \\ | \\ R \end{matrix}$ Путем этой реакции первичные спирты очень легко получаются, выбирая такой гидрогенизационный катализатор, при котором не идет дальше. Вторичные спирты получаются подобно первичным, но только из соответствующих альдегидов, а не кетонов.

Изомерия изобутилового спирта. Изомерия изобутилового спирта: $CH_3-CH_2-CH_2OH$. Действием H_2SO_4 или $ZnCl_2$, причем отнимается вода и получается непредельный углеводород пропилен: $CH_3-CH=CH_2$ (газообразное вещество); пропилен действием HJ, или получить легче иначе, но путем замещения HJ распределяется след. обр.: галоид станет на углерод, наименее водородистому, а H присоединяется к C, наиболее водородистому, получим: $CH_3-CHJ-CH_3$. Этиловый по общему способу, получаем спирт $CH_3-CH.OH-CH_3$. По этой реакции не всегда получается вторичный спирт, но можем быть получен и третичный. Напр. возьмем изомерный первичный бутиловый спирт: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$. Отнимем H_2O при помощи H_2SO_4 или $ZnCl_2$, получаем непредельный углеводород C_4H_8; действуем на него HJ, а потом $C_2H_3KO_2$ или (Ag_2O+H_2O) будем получать вторичный спирт. Теперь возьмем изо-бутиловый спирт: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2OH$. отнимем воду получим $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH_2$ (изо-бутилен). При действии HJ образуется третичный иодистый бутил, ибо J станавливается у

0392

третичный углерода: $CH_3 \diagdown \diagup CH_3$ > C — CH_3. Этилена замещая
радикалами остатками, получим третичный спирт
$CH_3 \diagdown \diagup CH_3$ > COH — CH_3. Следовательно из ацетона спирта
получить и третичный спирт, что зависит от
положения третичного углерода по отношению к
водному остатку. Но для образования третичного спирта
существует специальная реакция, состоящая в действии
на хлорангидриды органических кислот цинковыми
надиканами. Возьмем хлорангидрид уксусной кислоты
CH_3
COCl и подействуем цинк-метилом $Zn \diagdown \diagup CH_3$. Оба
тела представляют жидкости, они не смешиваются,
причем цинк-метила берем в избытке для по-
лучения спирта, ибо если взять в избытке хлора-
нидрид, то реакция пойдет в сторону образования
кетонов. Цинковый радикал — тело очень энергичное,
легко реагирует и реакция идет очень быстро.
Эта реакция заключается в последовательном заме-
щении. В первой стадии группа CH_3 в цинк-
метиле замещается хлором, получается остаток
цинкового радикала и, кроме того, ацетон

C_3H_6O, как это будет видно:

$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + Zn\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = Zn\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix} + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$. Ка ацетон действует вторая частица хлористого цинкового элемента. Под влиянием цинка, двойная связь кислорода и углерода разрывается, освободившаяся единица сродства С насыщается элементарною группою CH_3, а получившаяся свободная единица сродства О замещается остатком цинк-элементной группы и реакция изобразится так: $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + Zn\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-O-Zn-CH_3$.

Реакция ведется в инертном относительно реагентов растворителе для устранения взаимодействия с атмосферным кислородом и влагою; количественные пропорции остаются те же и реакция идет очень легко по вышеприведенному.

Из веществ получаются: хлористый цинк, который затвердевает в белую кристаллическую массу. Масса обрабатывается водой, причем разлагается следующим

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

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

При образовании водно-щелочной смеси образуется не безводная окись Zn, а гидрат, для чего она действует из-за обильного воды $ZnO + H_2O = Zn(OH)_2$. Этим путем получаются самые разнообразные спирты. Если возьмем эфир-аллергид одной кислоты, напр., бутирановой $= C_4H_9COO$ и подействуем цинк-спиртовой, то получим гидратный спирт такого состава: $C_4H_9 - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}OH$. Взаимодействие спиртов с кислотами идет очень различно, что также относится и к спиртам-гидратам и также образовать, получать различные третичные спирты.

Частное рассмотрение предельных одноатомных спиртов.

Общая формула ряда спиртов $C_nH_{2n+2}O$. Эту формулу можно вывести, исходя из общей формулы парафинов и зная механизм образования спиртов.

Общая формула предельных углеводородов C_nH_{2n+2}. При образовании спирта из соответствующего углеводорода происходит замещение водорода

водными остатками, за исключением одной молекулы водорода или углерода остается столько же, сколько было и раньше; общее число водородов же изменяется, только присоединяется кислород, почему общая формула спиртов изобразится так $C_n H_{2n+2} O$.

Спирты эти составляют очень длинный ряд. Назовем некоторые из них.

CH_4O - метиловый или древесный спирт.

C_2H_6O - этиловый, винный спирт или просто спирт.

C_3H_8O - пропиловый

$C_4H_{10}O$ - бутиловый

$C_5H_{12}O$ - амиловый

$C_6H_{14}O$ - капроиловый или гексиловый

$C_7H_{16}O$ - энантиловый или гептиловый

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

Названия первых спиртов писались сокращенно, а начиная с C_{10}, полностью. Окончание спирта составляется из греческого слова, обозначающего число атомов углерода, с прибавлением окончания „иловый".

Алканы на анионовые имеют спирты.

$C_{12}H_{26}O$ - лауриновый

$C_{16}H_{34}O$ - цетиловый или этал.

$C_{27}H_{56}O$ - церотиловый или церотиль.

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

Метиловый спирт получается из продуктов перегонки сухой дерева. Этиловый, пропиловый, бутиловый и т.д. до C_{10}.... образуются при брожении сахаристых веществ. Из спиртового (полученного из жировых кислот) выделяется смесь из двух, трехатомных, и высших спиртов. При обработке водяным паром, серной кислотой нагретой или безводных веществ до сухих и плавлений этилата спиртом, получается этал. Пальмитиновый эфир представляет эфир церотиновой кислоты и цетилового спирта. Из жирных кислот имеется пальмитиновый эфир мелиссилового спирта. Применяются они в косметике, мыло и этал. Цена спиртов зависит от чистоты получения этого

кипения, разница повышается опыт 18° до 20°.

Так метиловый спирт кипит при 60°

этиловый . . . . . 78,3°

пропиловый 97,

бутиловый . . . . . 116,8°

амиловый . . . . . 136,5°

гексиловый . . . . . 154°.

гептиловый . . . . . 175°

октиловый . . . . . 195° а.т.д.

Такая правильность повышения точек кипения относится только спиртам нормальным первичным спиртам. Изо-спирты кипят ниже нормальных, напр., изо-бутиловый спирт при 108°,4 а

нормальный . . . . . 129,4°.

Точно также вторичные и третичные спирты отличаются от первичных более низкой точкой кипения. Такой же опыт служит методом для открытия в природе и чистоте различных органических веществ, напр., в спиртах. Удельный вес спиртов также

метилового спирта и салициловой кислоты, имеет
слабый эфиро-мятный запах и жгучий вкус.

Каждый начала сложных растений состоит из сме
шанных эфиров. Таковы изо-бутиловый, изо-амиловый
эфиры уксусной кислоты, суть бензоевый, придающий
аромат земляники, ананасу.

Перейдем теперь к частному описанию глав
представителей, относящихся спиртам.

Метиловый спирт $CH_3|OH|$

Метиловый или древесный спирт имеет
состав CH_4O – он представляет соединение метил
ной группы CH_3 с водяным остатком $|OH|$: $CH_3(OH)$
Получается он в практике из продуктов сухой
перегонки дерева. Дерево служит главным образом
для получения уксусной кислоты $C_2H_4O_2$, а метил
вый спирт получается при этом, как побоч
ный продукт. Дерево нагревают до начала
плавления без доступа из большого сосуда. При
сухой перегонке дерева получается темная жидка

мые продукты, частью цельные; из деготных остатков перегонкой. Газообразные продукты проводятся в топку, где они, сгорая, дают тепло, потребное для перегонки. Жидкие углеводороды скапливаются в холодильнике. В перегонке заключаются летучие части, переходящие в воду, и водная часть перегона. Эта водная часть уксусная. Она содержит, кроме главной составной части, уксусную кислоту — ценный продукт, метиловый ацетон C_3H_6O, метиловый спирт CH_4O, воду, кроме побочные продукты, кроме того имеются плохо исследованные примесные вещества. Что же разделение этих продуктов, поступают так: водную часть перегона нейтрализуют известью, образуется кальциевая уксусно-кальциевая соль; затем кислотою переводят и после самый отделяют уксусную кислоту.

Она водит смесь спирта и ацетона основательно, чтобы известь и смолы перегонялись. Спиртовой ацетоновый раствор дважды или трижды перегоняют

почему въ продажѣ спиртъ получаетъ его мѣстными, при чемъ дѣлаетъ незначительный залогъ, что заставляетъ его принимать предосторожности при покупкѣ. Французскій спиртъ имѣетъ весьма затруднительный, вслѣдствіе большого числа пошлинъ, потребительскій; температура кипѣнія 58°, а метиловаго спирта 60°. Но его можно отличить, основываясь на способности метилированнаго спирта, какъ и другихъ спиртовъ, образовывать соединенія, въ которыя спиртъ входитъ на подобіе кристаллизаціонной воды. Напр., подобныя молекулярныя спиртовыя образованія метиловаго спирта съ хлористымъ кальціемъ, кристаллизуется въ ромбическихъ призмахъ. Изъ смѣси ацетона и спирта фракціонной перегонкой хлористымъ кальціемъ совершенно обезвоженный метиловый спиртъ соединяется съ нимъ, а ацетонъ отгоняется, и такое соединеніе разлагается при температурѣ около 100°.

Когда отгоняется смесь высокого и сокращенного кипения не пахнет, ее обрабатывают водой, при этом $CaCl_2 + HCH_3|OH|$ разрушается и метиловый спирт отгоняют. Во перегонке получается водный метиловый спирт, который его еще раз перегоняют и обрабатывают негашеною известью. Полученный чистый образец спирта не бывает одного веса, так как содержит в себе много примесных веществ.

Спирт чтобы отделяется от примесного вещества перегонкой далее при высокой температуре, потому что в этих условиях начинается разложение самого спирта. Чистый метиловый спирт получается из продажного, примесного сложно кислотного метилового эфира: $C_2|CH_3|_2O_4$, который получается перегонкой метилового спирта с щавелевой кислотой, или с одной частью серной кислоты и двумя частями метилового щавелево-кислого соли.

Удельный этиловый эфир неограниченно с водой и этиловым, получается этиловый спирт и вода. Чистый этиловый спирт есть бесцветная, прозрачная жидкость с особым запахом менее летучая, чем эфир, его удельный вес при 0° – 0,8149

Точка кипения изменяется сообразно с условиями при которых ведется нагревание. Кипение происходит первое, толчками, что зависит от перегревания жидкости. Введение этого тел облегчает и точка кипения жидкости понижается. В спиртовых растворах точка кипения изменяется от 64° до 66°. Если эту точку кипения принять за действительную, то этиловый спирт значительно отступит от правильности изменения точек кипения, свойственных гомологическому ряду спиртов. Точка кипения по выражению проф. Столетова, есть „счастливая случайность": она зависит от сцепления внутри жидкости. Когда давление паров равно атмосферическому давлению, то жидкость кипит на поверхности. [Когда же давление паров равно атмосферическому давлению, то жидкость кипит на поверхности]. Когда же давление паров настолько увеличится, что преодолеет давление атмосферное и сцепление жидкости, тогда будет происходить по всей массе жидкости. При этом, прилипает

нагрев увеличивается, они поднимаются на верх, вследствие чего сущность жидкости исключается и точка кипения повышается. В метиловом спирте сущность жидкости очень велика; почему и наблюдается такое значительное повышение точки кипения. Подобное явление кипения представляют смеси других жидкостей, напр., нитрата свинца кислоты. Если производить кипячение жидкости в металлических сосудах, то кипяток почти равномерно, и точка кипения поднимается максимально до 60°. Существуют различные приспособления для облегчения выделения паров воды, для повышения кипения жидкости точками. Эти способы сводятся к тому, чтобы на дно сосуда, в котором находится жидкость, производящее выделение какого либо газа. Когда газа много растворено в жидкости, стараются искусственно восполнить эту недостаточность. Напр., кладут кусочки угля, если жидкость не действует на него, то так как он плавает на поверхности, вследствие своей пористости, то его обыкновенно проволокой и удаляют после дела. Освобождающийся при этом воздух и способствует выделению пузырьков пара. Чем кладут кусочки платинированных трубок; находящийся в них воздух легко выходит маленькими пузырьками и помогает кипению. Практикою можно видеть, что дистиллированная и ключевая

соединяя, тяжелая ее уже сверху тонкий слой ртути или покрывая чем-нибудь. Метиловый спирт смешивается с водой во всех пропорциях. Совершенно обезвоженный спирт застывает при низкой температуре. Он горит несветящимся пламенем. В практике метиловый спирт применяется, как растворитель. Он прекрасно растворяет эфиры, масла, смолы; идет для приготовления политур лаков. При окислении он легко превращается кислоту, переходя через альдегид в муравьиную кислоту (CH_2O_2). При нагревании со щелочами, метиловый спирт превращается в щавелевую кислоту ($C_2H_2O_4$), которая есть при этом побочный продукт производства муравьиной кислоты. Метиловый калий и натрий растворяются в нем с выделением водорода и с образованием метилатов калия и натрия: CH_3OK и CH_3ONa, которые применяются.

Этиловый спирт. $C_2H_5|OH$

Этиловый или винный спирт образуется, главным образом, при спиртовом брожении сахаристых веществ. Брожение совершается разными путями. Если взять сахаристый растительный сок, оставить его на воздухе

то они приходят в брожение уже под влиянием воздуха. Если же взяты животные сахаристые продукты, то они не способны вводно и для брожения должно прибавить дрожжей. Напр., свекловичный сахар прямо не бродит; чтобы перебродиться, он должен превратиться в глюкозу, присоединяя к себе воду.

Состав свекловичного сахара: $C_{12}H_{22}O_{11}$

" " глюкозы " $C_6H_{12}O_6$.

При комнатной благоприятных условиях, свекловичный сахар легко обращается глюкозу, напр., при нагревании достаточно небольшого количества кислоты, чтобы превратить сахар в глюкозу: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$. Процесс брожения заключается в том, что глюкоза распадается на спирт и углекислоту. Самое распадение можно выразить очень просто, написав реакцию: $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$. Опыт показывает только, что до 90% сахаристого вещества распадается именно согласно написанной реакции. Но, рядом с ним, идут и другие процессы - образуются спирты того же ряда до амила C_{10}; кислоты; напр.: янтарная, уксусная, масляная. Образуются или предполагаются, вызывающие брожение,

является микроскопический гриб, именно бродильный гриб - Saccharomyces cerevisiae, который и составляет главную массу дрожжей. Дрожжи образуются во время кипячения при приготовлении пива, при брожении сусла. Их и приготовляют этим путем. При брожении дрожжи увеличиваются в количестве. Самое брожение есть простой результат деятельности отдельных этого гриба, В отсутствии бродильного гриба брожение не происходит, как показали опыты. Если эластазу бродить жидкость при комнатной температуре до 250° или в присутствии ядовитых веществ, убивающих гриб, брожение прекращается, так что ферменты самих веществ не спирт и углекислоту есть следствие деятельности дрожжевого гриба. Бродильный гриб есть одноклеточный организм не очень малый сравнительно с бактериями, почти тот оболочкой. Во время брожения, когда гриб размножается, то в каждой клеточке появляется отростки, которые увеличиваются величина материнской клеточки потом отпадают, начинают сами самостоятельно

ческие или сенсорные и произвольные по своему содержанию. Такой способ расположения называется последовательным. Но есть и другой способ расположения — симультанный. При последовательном ощущении только одного органа чувств; иногда, правда, последовательно ощущаются несколько, но при быстром раздражении, они исчезают. При симультанном расположении, самым качеством ощущается, появляется одновременно концентрический слой, ощущение делается отчетливым, образуется сильное ядро. Качества ощущений способны контрастировать последовательно, предметно величины. Они более сильно выражены в начале стимуляции, длятся долго, сохр. Эти способы расположений являются обязательными способами для возникновения синхронизированных движений. Расположение последовательно идет, когда целый более сложный для раздражения, напр. подвижный образует раздражителя дробятся во сложном растворе, не вызывая чувства, средний концентрация, занимающая целые, необходимые для питания души; дифференцированный, если ясно, сильно, сфер. Когда сенсорно делают

клетка не поглощает питательных веществ не-
обходимых, минуя его образования споры; когда ее-
споры прорастают, то ядро богато хроматином обра-
зования спор.

Как только кончилось брожение, дрожжи падают
на дно, причем увлекают за собой значительное количество
пузырьков. При процессе брожения, сопровождается выделе-
нием CO_2, которые и поднимают дрожжи, когда же отно-
шение уменьшается, прекращается выделение CO_2, осадок
падает на дно, что служит хорошим образом и указывает
на окончание процесса. Если бы крепость первого сусла
была продолжения, то не надо, чтоб питания сил,
прибавлять минеральных солей. Последняя крепость
в благоприятных условиях, имея температуру около
30°, то через час или два начинается брожение;
дрожжи поднимаются пузырьками углекислого газа,
дрожжи увеличиваются, показывая на пене, состо-
ящая из пузырьков CO_2 и дрожжей. Это увеличение со-
провождается тогда, когда весь сахар исчезает, по-
сле чего процесс прекращается и сбраживается,

когда произойдет распадение на спирт и углекислоту. Дрожжи стали на счет кислорода сахара и заставляют его распадаться. Для доказательства этого явления произведем опыты. Если заставить дрожжи сахар во плоских открытых сосудах, чтобы был свободный доступ воздуха, то дрожжи развиваются хорошо, но брожения не происходит. Следовательно, чем больше доступ кислорода, тем меньше разлагается сахар, а дрожжи размножаются хорошо. Наоборот, если вести брожение в сосудах высоких и узких, чтобы устранить присутствие O, то, повидимому, только для начала брожения необходимо воздух, а раз брожение началось, оно идет без доступа O. Чем меньше доступ воздуха, тем больше количество распавшегося сахара. Дрожжевый грибок и другие ферменты очень неприхотливы в питании или необходимы: N, O, P. Дрожжи могут извлекать из аммиачных солей, фосфор из фосфорнокислых, а кислород, если он есть свободный, то усваивают его, а в противном случае, отнимают от веществ, в которых он находится, так что действуя водородом в момент выделения кислорода из какого либо вещества, можно убить фермент.

Опишем еще опыт с погружением древесного листа. Растение, как и всякий организм, имеет процесс дыхания - при свете поглощается CO_2 и выделяется O, а в темноте наоборот. Сорвем лист с дерева и погрузим его в раствор сахара в H_2O. В листе еще сохраняется раздражительность клеточек и происходит процесс дыхания. Если лист

положить на поверхность раствора, то ничего особенного не произойдет, если же его покрыть внутри, то часть сахара превратится в спирт. Опыт имеем аналогичные условия и аналогичные результаты. Пусть бродит и готовится спирт; только для брожения берется не сахар (который употребляется при виноделии), а плодовые зерна, картофель, вообще вещества, содержащие крахмал. Крахмал прямо не бродит, его надо превратить в глюкозу. Формула крахмала в элементарном виде (на самом деле она гораздо сложнее) такова: $C_6H_{10}O_5$. При известных условиях крахмал присоединяет воду: $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$, обращаясь в глюкозу, делаясь способным бродить. Существует масса условий для подобного превращения крахмала в глюкозу. Этого можно достигнуть, нагревая крахмал с кислотами; так и готовится **патоточный сахар**. Но при приготовлении спирта поступают иначе. Если заставить любое зерно прорастать, обливая его водой, помещая в теплое место, то это зерно пустит ростки, - в это время зерно содержит особое азотистое вещество - **диастаз**. В непроросшем плодовом зерне диастаза не содержится, он образуется только в период прорастания. Не один диастаз появляется в растении в известный период роста. Так, в то время, когда в растении имеет еще хлорофилла, в нем имеется особое азотистое вещество — **аспарагин**, которое с появлением хлорофилла, переваливается в другие вещества. Диастаз - белое аморфное вещество, растворимое в воде, нерастворимое в

спирта. Онъ обладаетъ способностью переводить крахмалъ въ глюкозу. Тутъ опять наблюдается явленіе брожения, ибо малымъ количествомъ діастаза переводится въ глюкозу громадное количество крахмала. 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 въ маломъ видѣ, въ состояніи вызвать химическое превращеніе другихъ веществъ въ громадномъ количествѣ. Діастазъ развивается въ солодѣ, т.е. въ проросшихъ влажныхъ зернахъ. Солодъ и употребляется для полученія діастаза. Влажныя зерна измельчаютъ, разбавляютъ водой, прибавляютъ солоду, измельченнаго въ муку, или, по крайне мѣрѣ, раздробленнаго, чтобы способствовать диффузіи газовъ въ окружающей средѣ. Когда масса поспѣетъ, прибавляютъ дрожжей и брожение начинается. Процессъ брожения виденъ по выдѣленію CO_2 и отдѣленію тепла: масса разогрѣвается. Это еще болѣе способствуетъ разсаженію, т.к. чѣмъ теплѣе средина, тѣмъ скорѣе идетъ превращеніе крахмала въ глюкозу и распаденіе послѣдней на спиртъ и CO_2.

Сильнѣе всего діастазъ дѣйствуетъ при температурѣ 60°-75°C. Когда брожение кончилось, массу подвергаютъ перегонкѣ, и если хотятъ получить прямо спиртъ, то перегонку производятъ въ особомъ приборѣ - дефлегматорѣ. Названіе это производится отъ французскаго слова *Déflegmation* - разслабленіе, отдѣленіе влаги.

Эти аппараты столь разнообразны в своем устройстве, что общего между ними только то, что смешанные спиртовые водяные пары, на своем пути от куба до холодильника, должны непременно обогащаться богаче спиртом до тех пор, пока они примут крепость желаемого спирта и попадут в холодильник для сгущения. Обогащение это можно произвести тем, что пары от действия флегматора спиртом и металлической верхней части аппарата, снова осаждаются. Производя таким образом обогащение, мы в состоянии получить смесь паров, так что части, богатые спиртом останутся парообразными, между тем как водяные пары с малой подмесью спирта сгущаются.

Мы опишем дефлегматор, наиболее пригодный для химических целей. Прибор этот представляет (черт. на стр. 35) внизу котел (куб), в котором находится перерабатываемая жидкость - брага, и который снизу нагревается. Над котлом находится высокая колонка, разделенная перегородками на горизонтальные полости. Перегородки сообщаются между собою. В средине одна, или несколько отверстий с краями, покрытыми стаканчиками; края стаканчиков не доходят до дна; стаканы укреплены на некотором расстоянии. Наверху находится паропроводная труба, ведущая в холодильник. Пары должны пройти под краями стаканчиков. Этим путем достигается следующее. Через водяной спирт, скопившийся в одной

отдѣленіи, проходятъ такіе же пары съ болѣе высокой температурой; проходя въ паровоздушной смѣси чрезъ слой нагрѣтой жидкости, нарождающейся въ отдѣленіи, они въ ней скучиваются, отдаютъ свое тепло кипящей жидкости, и слѣдующій слой проходятъ только менѣе кипящіе пары, т.е. во второе отдѣленіе поступаютъ пары уже нѣсколько съ большимъ содержаніемъ спирта. Такимъ образомъ, всякій разъ въ отдѣленіе, выше лежащее, будутъ приходить пары, болѣе богатые спиртомъ и колонна такъ расположена, что спиртъ въ концѣ получается 95-97%. Чтобы избѣжать скопленія жидкостей въ отдѣленіяхъ, сдѣланы приспособленія въ видѣ сифоновъ, дозволяющія жидкости стекать обратно въ котелъ. Продажный спиртъ содержитъ примѣси: ацетонъ, альдегидъ. Какъ продукты окисленія спирта, они болѣе летучи, чѣмъ спиртъ, и получаются въ первыхъ продуктахъ отгонки. Кромѣ того этиловый спиртъ сопровождаютъ болѣе высокіе спирты, извѣстные подъ именемъ сивушнаго масла. Сивушное масло всегда примѣшано къ спиртѣ. Чтобы очистить спиртъ отъ масла, прибѣгаютъ къ различнымъ способамъ. Самый общеупотребительный - пропускываніе чрезъ уголь, т.к. уголь поглощаетъ преимущественно спирты съ высокимъ частичнымъ вѣсомъ.

Вначалѣ перегонки получается спиртъ довольно крѣпкій до 95 и выше объемныхъ %. Для очистки спирта отъ сивушнаго масла

обрабатывают костяным углем. Однако в спирте остается еще вода. Для окончательного удаления воды и получения абсолютного спирта, употребляют негашеную известь, которая и гасится на счет воды, остающейся в спирте. Т.к. известь не сразу гасится водою, а, при обрабатывании его спирта, гашение идет еще медленнее, поступают так: берут колбу, в которой и будут производить операцию, наполняют ее большими кусками негашеной извести, но второе не до горлышка, ибо известь, после гашения, увеличивается в объеме, разбухает. Наливают спирту столько, чтобы он не стоял выше уровня негашеной извести - в противном случае верхний слой спирта не соприкасался бы с известью и не обезвоживался бы. Затем оставляют стоять колбу в течение суток. Этого времени достаточно, чтобы известь погасилась на счет воды спирта. Для окончательного обезвоживания надо брать спирт крепкий в 90 и более процентов. Если же взять, напр. в 70°, то известь погасится вся, а все-таки спирт не обезводится. На другой день спирт отгоняют, и он получается совершенно безводный - ареометр показывает более 100°.

Абсолютный спирт замечателен тем, что его пар горюч. Удельный вес его при 0° равен 0,799, а при 15° = 0,806. Спирт чрезвычайно жадно поглощает влагу, поэтому абсолютный спирт надо предохранять от доступа воздуха. Когда требуется по-

готовить чистый спирт в большом количестве, то для обезвоживания и употребляют негашеную известь. Для приготовления малого количества абсолютного спирта, получают другими обезвоживающими средствами. Напр. в лаборатории, для обезвоживания винного и др. спиртов, получают K_2CO_3, взятый в сухом виде. Поташ в спирте не растворим, обезвоживание он производит легко, сразу отнимая воду от спирта.

Произведем опыт обезвоживания спирта. Возьмем в пробирку обыкновенный продажный спирт и будем класть туда кусочки совершенно сухого K_2CO_3; первая порция его расплывается, мы побалтываем смесь, поташ растворяется, усадка отделяется спиртного, ибо образуется водный раствор K_2CO_3, нерастворимый в спирте. Обе жидкости не смешиваются; но если дать постоять смеси, то водный раствор K_2CO_3 опускается на дно, а спирт всплывает наверх. Подсыпание K_2CO_3 производим до тех пор, пока он перестанет растворяться, взмокать, оседая на дно сосуда. Жидкость несколько раз сливать, отделяя вновь K_2CO_3. Этим путем спирт совсем обезвоживается. Существует еще способ обезвоживания спирта, предпочтительно употребляемый почему-то анатомами – это при помощи безводного $CuSO_4$. Медный купорос ($CuSO_4$) представляет соединение, кристаллизующееся с 5 част. воды. Если его на-

грить несколько выше 100°, то он теряет воду и обращается безводный
безводный порошок – $CuSO_4$ – его и употребляют для обезвоживания.
Способ очень удобный, т.к. $CuSO_4$ нерастворим в спирте, а присоеди-
ная воду спирта, дает голубое соединение, представляющее хороший
признак обезвоживания. С водой спирт смешивается во всех
пропорциях, причем замечается развитие тепла и сжатие объема.
Если возьмем один объем спирта и смешаем с одним объ-
емом воды, то в смеси будет заключаться несколько менее
двух объемов. Наибольшее сжатие жидкости происходит, когда
52,3 объемного процента спирта приходится на 47,7 объемных
% воды, тогда получается не 100 об. смеси, а только 96,4 об.
Из-за сжатия удельный вес спирта при смешении с водой,
хотя и повышается, но не пропорционально количеству воды.
Смешивая спирт не с водой, а с солью или со льдом,
замечаем поглощение тепла, понижение температуры. Это по-
нижение температуры происходит вследствие перехода спир-
тных льда в жидкое состояние. Органические вещества, раство-
ренные водой, извлекает и спирт, но не высаливают его солью,
на чем основано очищение препаратов. В практике есть
задача, заключающаяся в определении количества чистого спирта
в его водном растворе. Для определения уд. веса жидкостей, ки-
слот, употребляются ареометры; для спиртов также поль-

ются ареометрами, но въ виду сказанія моей градуаціи. Градуированіе ареометровъ производится чрезъ 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. водой и вновь доливаютъ на шейкѣ полоску 98 и т.д., такимъ образомъ градуируютъ весь ареометръ. Когда въ подобную смѣсь опустимъ ареометръ и прочтемъ число, до котораго дойдетъ уровень жидкости, то это число покажетъ точно количество, заключающееся въ смѣси спирта. На этомъ способѣ и основанъ ареометръ Траллеса. Съ повышеніемъ температуры уменьшается плотность, съ увеличеніемъ температуры плотность увеличивается, поэтому градуированіе надо производить при опредѣленной температурѣ; обыкновенно градуируютъ при $t = 14°R$ (17,5C); на полномъ ареометрѣ дѣленія нанесены при $t = 12{,}5\ R$ (15°C) – вообще все равно, при какой бы температурѣ не были нанесены дѣленія. Ртутный ареометръ устраиваютъ такъ, что при немъ находится Термометръ. Для погруженія ареометровъ, внизу имѣется маленькій ртутный шарикъ, который служитъ для термометра –

Вверх отъ него идутъ дѣленія термометра, а ниже идутъ дѣленія ареометра. Измѣреніе количества спирта по ареометру производится двумя или при той температурѣ, при которой производилось градуированіе ареометра, или можно дѣлать эмпирическую поправку. Практически найдено, что для полученія истиннаго содержанія спирта, необходимо число градусовъ тепла или холода, на которое измѣнится температура противъ нормальной, умножить на 0,4 и прибавить или вычесть произведеніе изъ числа градусовъ, указываемыхъ ареометромъ. Этотъ пріемъ достаточно точенъ. Разсмотримъ его на примѣрѣ. Въ цилиндръ наливаемъ спирта и опускаемъ ареометръ. Спиртъ налитъ при бо́льшей температурѣ, чѣмъ нормальная темп. градуаціи. Термометръ показываетъ 15°, а градуированіе произведено при 12°,5, слѣд. разница = 15 – 12,5 = 2°,5. Эту разность умножимъ на 0,4, получимъ: 2,5.0,4 = 1°. Т. к. жидкость теплѣе нормальной, то плотность ея уменьшается, ареометръ погружается глубже и показываетъ бо́льшее [redacted] градусовъ, слѣд., при показаніи ареометра, равномъ 88, надо вычесть разность въ 1°, получимъ число 87, которое и покажетъ объемный % содержаніе спирта. Пріемъ подобнаго вычисленія можно повторить, доведя жидкость до нормальной температуры въ 12°,5 и погрузивъ ареометръ, получимъ дѣйствительное показаніе 87. Этимъ пріемомъ можно опредѣлить количество

спирта только въ смѣси спирта съ водою. Если же имѣются другія примѣси, то показанія ареометра невѣрны. Въ этомъ случаѣ берутъ нѣкоторый опредѣленный объемъ испытуемой жидкости, напр., литръ и подвергаютъ жидкость перегонкѣ, отгоняя отъ нея приблизительно половину объема, т.е. ½ литра. Обыкновенно пользуются съ достаточной точностью, что въ первой половинѣ перегона содержится весь спиртъ въ соединеніи съ водою, такъ что возможно опредѣлить крѣпость спирта, а удвоивъ ее получимъ 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° холоде 0°, спиртъ только нѣсколько густѣетъ, а при температурѣ ниже –130° онъ затвердѣваетъ и кристаллизуется.

Въ практикѣ спиртъ употребляется, какъ хорошій растворитель, [redacted] растворяетъ большую часть органическихъ веществъ, смолы, эфиры, масла и пр. углеродистыя вещества, кромѣ того, онъ растворяетъ нѣкоторыя минеральныя вещества, соли, щелочи; служитъ для приготовленія лаковъ и т.п. Общія правила относительно растворимости солей въ спиртѣ нельзя установить, однако можно пользоваться нѣкоторыми практическими замѣчаніями. Такъ соли Na вообще растворимы въ спиртѣ.

Na

По кислотам, соли этой кислоты нерастворимы, слаб. нераствор. на и Na_2SO_4. Соли K трудно растворимы, а соль K_2SO_4 совсем нерастворима. Соли органических кислот вообще растворимы в спирте. Некоторые соли, как соль Mg, довольно легко растворимы, тогда как соли Mg с органическими – почти все растворимы. Хлористые металлы вообще растворимы, так соль KCl нерастворима, а NaCl мало растворима, соли $CaCl_2$, $SrCl_2$ – растворимы, а соль $BaCl_2$ – слегка растворима. Безводный спирт относительно влияния на человеческий организм является вещество ядовитым, действующим разрушительно.

Многие газы в спирте легче растворимы, чем в воде: 100 объемов спирта растворяет 7 об. водорода, 25 об. кислорода, 15 об. озона.

Винный спирт образует с некоторыми солями, как напр. с $CaCl_2$ с азотнокислой солью, 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 два

ніе изомеріи. Именно, для него извѣстно два изомера. Существованіе двухъ только изомеровъ объясняется положеніемъ водянаго остатка, ко торый можетъ присоединяться или къ одной изъ метиловыхъ группъ (къ какой изъ нихъ - все равно, ибо онѣ симметричны,) или къ средней. Гидроксилъ можетъ стоять къ средней обособленной группѣ CH_2. Такимъ образомъ, получаются изомеры: первичный пропиловый спиртъ: $CH_3 - CH_2 - CH_2.OH$ и вторичный, неправильно называемый изопропиловымъ: $CH_3 - CH.OH - CH_3$, неправильно потому, что въ изопропилѣ самый радикалъ долженъ представлять изостроеніе, чего мы не видимъ въ пропиловомъ спиртѣ. Первичный спиртъ имѣется въ сивушномъ маслѣ, хотя и въ незначительномъ количествѣ. Онъ содержится въ той порціи сивушнаго масла, которая кипитъ отъ 80° до 100°. Отсюда его можно получить фракціонировкой. Но фракціонировка не такъ-то легка, т.к. пропиловый спиртъ находится въ смѣси съ другими спиртами съ очень большими точками кипѣнія.

Точки кипѣнія спиртовъ слѣдующія: этиловаго 78°.3, пропиловаго 97°, изобутиловаго 108°.4. Для облегченія фракціонировки поступаютъ такъ: всю смѣсь обрабатываютъ фосфоромъ и іодомъ, получаютъ іодюры, точки кипѣнія которыхъ находятся на большемъ разстояніи другъ отъ друга,

тем точки кипения спиртов. Точки кипения иодуров слеодующ
этилового -72°, пропилового 101°, изобутилового 120°. Эти иодуры
очень удобно получить, что их легко отдѣлять перегонкой. Затѣм
отщепляя пропиловый иодуръ отъ прочихъ фракціонировкой и
изъ иодура получаютъ спиртъ обычнымъ способомъ. Дѣйствуя
или водной окисью серебра или переводятъ чрезъ уксусно-пропиловы
эфиръ. Пропиловый спиртъ есть подвижная жидкость съ запахомъ
сивушнаго этилового спирта. Въ водѣ онъ смѣшивается во всѣх
пропорціяхъ. Надо замѣтить, что повышеніе частичнаго вѣса во-
обще правильно понижаетъ растворимость спиртовъ въ H_2O, так
что для слеодующихъ спиртовъ наступаетъ болѣе малая раство
римость. При окисленіи спиртъ даетъ сначала **пропіоновый**
альдегидъ C_3H_6O, а потомъ **пропіоновую кислоту** $C_3H_6O_2$
Подобное окисленіе указываетъ на то, что этотъ спиртъ есть
первичный. Вторичный пропиловый спиртъ наз. **изопропило**
вымъ, получается по общимъ реакціямъ изъ соотвѣтствующа
кетона C_3H_6O, который носитъ названіе **ацетона**. Ацетонъ
какъ мы видѣли, получается въ видѣ побочнаго продукта при с
хой перегонкѣ дерева. Изо-пропиловый спиртъ получается изъ ацѣ
тона дѣйствіемъ амальгамы натрія. Водородъ, in statu nascen
присоединяется къ ацетону, образуя вторичный пропиловый спи
Строеніе ацетона такое: $CH_3-CO-CH_3$, гдѣ двѣ метиловы

группы, связанной карбонильной группой CO. Индыхающийся водород раскисляет кислород: двойное сродство кислорода и углерода разрывается и одно сродство кислорода удовлетворяется водородом, а свободное сродство углерода насыщается вторым водородом:
$CH_3-CO-CH_3+H_2 = CH_3-C^{OH}_{CH_3}$. На практике получение изопропилового спирта ведется так. Берут ацетон, разбавленный водой в значительном количестве от 4 до 5 объемов; в жидкость вносят амальгаму натрия, которая взаимодействует ацетоном: амальгаму натрия продолжают вносить до тех пор, пока на поверхности не появится маслянистый слой жидкости. Это покажет, что вся вода потребована на образование щелочи NaOH, а спирт и ацетон всплывают на поверхность. После этого, вся жидкость подвергается перегонке до удаления спирта. Перегонку, разбавив водой, снова обрабатывают амальгамой натрия и т.д. до конца. Такое многократное обрабатывание амальгамой натрия ведется потому, что присоединение водорода к ацетону совершается медленно, ибо амальгама натрия растворяется, взаимодействие происходит только на поверхности; избыток щелочи ускоряет реакцию, увеличивая поверхность соприкосновения и давая возможность прибавить во взаимодействие большому количеству жидкости. В конце вновь отгоняют жидкость; последний перегон, заключающий воду, смешивают

и метиловый ацетонъ обезвоживаютъ K_2CO_3 и фракціонировкою отдѣляютъ ацетонъ. Но, по возможности, надо употребить весь ацетонъ, ибо перегонка ацетона и спирта трудна. |т. кипѣнія ацетона 58°, а пропилового спирта 82°.4| Изопропиловый спиртъ есть безцвѣтная жидкость, уд. в. при 15° = 0,791. Съ водою спиртъ смѣшивается во всѣхъ пропоріяхъ. Съ $CaCl_2$ даетъ кристаллическое соединіе. При окисленіи пропиловый спиртъ не даетъ пропіоновой кислоты, а обращается ацетонъ; при дальнѣйшемъ окисленіи даетъ уксусную кислоту, CO_2 и H_2O. Для обезвоживанія можетъ служить также плавленый баритъ.

Бутиловый спиртъ $C_4H_9|OH|$.

Бутиловый спиртъ имѣетъ уже 4 изомера, соотвѣтствующіе по два каждому изъ двухъ изомеровъ бутана. Строеніе нормальнаго бутана такое: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$, а изобутана такое: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_3$. Въ нормальномъ бутанѣ водный остатокъ можетъ присоединиться или къ одной изъ метиловыхъ группъ (къ какой изъ нихъ все равно, ибо онѣ подобно расположены | тогда получится **первичный бутиловый спиртъ**: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$. Или гидроксильная группа замѣнитъ 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 изоспиртѣ получаются двѣ

первичный и один третичный изо-спирты. Именно, если гидроксил замещает водород в одной из метиловых групп, симметрично расположенных, то получится первичный изо-спирт: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2OH$ Или гидроксил замещает водород третичного углерода, тогда образуется третичный изо-спирт: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!COH-CH_3$. Название и формулирование составляются очень легко. Их рассматривают, как производные метилового спирта или карбинола: $C\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}$ и сообразно с названием группы, замещающей водород в карбинольной, составляется наименование спирта. Так нормальный первичный бутиловый спирт $C_3H_7-CH_2OH$ носит название пропил-карбинола, либо его можно рассматривать как карбинол, в котором один водород замещен пропиловой группой. Можно также, вторичный бутиловый спирт: $C_2H_5-CH.OH-CH_3$ наз. этил-метил-карбинололь. Первичный пробутиловый спирт $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2OH$ именуется изо-пропил-карбинолом. Третичный изобутиловый спирт $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!COH-CH_3$ называется триметил-карбинола.

Самый доступный из этих спиртов - первичный изобутиловый, т.к. он находится в сивушном масле, хотя и не в таком большом количестве, как этиловый спирт. Описода спирт легко м.б. получен фракционировкой. Он обладает запахом изобутилового спирта; кипит при 108°C; уд.в. его при 16°.5 — 0.8005. С водой

Органич. Химия. Листъ 34.

спирт образует изо-масляную кислоту. Нормальный первичный бутиловый спирт получается при соответствующего альдегида C_4H_8O при действии амальгамы натрия. Это есть жидкость, кипящая при 116°.8. С водою не смешивается во всех пропорциях. При окислении дает нормальную масляную кислоту.

Изобутиловый бутиловый спирт получается при соответствующего иодора C_4H_9J действием водной окиси серебра. Он представляет бесцветную жидкость, довольно легко растворимую в воде; кипит при 97°; уд.в.0.85 при 0°. Из водного раствора слова выделяется K_2CO_3.

Третичный изобутиловый спирт получается по общей реакции образования третичных спиртов. Именно, действием цинкметила на хлористый ацетил [хлорангидрид уксусной кислоты]: $CH_3-COCl + 2Zn\langle^{CH_3}_{CH_3} = CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-O-Zn.CH_3 + Zn\langle^{Cl}_{CH_3}$. Берется один объем C_2H_3ClO и четыре объема $Zn\langle^{CH_3}_{CH_3}$. Чтобы реакция не происходила бурно, оба тела охлаждают до 0°, смешивают их и оставляют стоять при этой температуре на сутки. Тогда жидкость нагревают почему-то кипятить, т.к. образуются твердые продукты. После этого массу обрабатывают водою, причем происходит следующая реакция: $\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}}}-O-ZnCH_3 + 2H_2O = \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}}}-OH + Zn(OH)_2 + CH_4$

Этиловым обезвоживают помощью и полученный третичный спирт отгоняют. Бутлеров и получил этим путем третичный изобутиловый спирт

бутиловый спирт: это был первый из третичных спиртов, добытый по общему способу.

Третичный пробутиловый спирт при об. температуре представляет твердое кристаллическое тело, плавящееся при 25°, кипящее при 82°. С водою смешивается не во всех пропорциях, так что если взять смесь спирта с избытком воды, то в начале спирт растворяется в воде, но потом получается разделение слоев жидкостей. При окислении третичный спирт распадается на CO_2, уксусную и пропионовую кислоты.

Амиловый спирт $C_5H_{11}|OH|$

Для амилового спирта возможны 8 изомеров, которые можно получить, исходя из соответствующего амиловому спирту предельного углеводорода - пентана, имеющего 3 изомера.

Нормальный пентан $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$. Изопентан: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-CH_3$. Тетраметил метан $CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3$. Соответственно этим тремерам пентана, образуются спирты, обусловливаемые положением водного остатка. Для нормального пентана имеется один первичный спирт и два вторичных. Первичный спирт - нормальный - образуется замещением группы OH водорода в одной из метиловых групп, которые расположены симметрично: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH$. Вторичные спирты образуются замещением водорода гидроксилом, или в одной из крайних групп CH_2, или в

средней группы CH_2, которая нисколько обособлена в своем положении по сравнению с крайними группами CH_2, таким образом получаются вторичные спирты: $CH_3-CH_2-CH_2-CHOH-CH_3$ и $CH_3-CH_2-CHOH-CH_2-CH_3$. Из опыта соответствующих два первичных спирта, один вторичный и один третичный. Существование двух первичных спиртов объясняется положением водного остатка или при одной из начальных метиловых групп, которые обе симметрично или положением гидроксила при конечной метильной группе, которая иначе расположена, чем две первые, так что будем иметь: $\begin{matrix}CH_3\\CH_2OH\end{matrix}>CH-CH_2-CH_3$ или $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-CH_2OH$. При образовании вторичного спирта, водный остаток замещает водород в группе CH_2 и получим: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CHOH-CH_3$. Только третичный спирт получается через замещение группы OH водорода третичного углерода: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>COH-CH_2-CH_3$. Из тетраметилметана, очевидно образуется один спирт, в какой бы группе CH_3 ни замещали водород гидроксилом; потому что эти группы расположены совершенно подобно: $CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2OH$.

Чтобы разобраться в изомерах аллилового спирта, представим себе, что эти изомеры суть производные метилового спирта или карбинола и, сообразно с этим, составим соответствующие им названия.

Нормальный первичный аллиловый спирт $C_4H_9-CH_2OH$ можно рассматривать, как происшедший из метилового спирта замещением

одного водорода бутиловой группой, почему и название его составляется так: бутил-карбинол. Один из вторичных нормальных спиртов $C_3H_7-CHOH-CH_3$ носит название пропил-метил-карбинола симметричного, ибо группы CH_3 расположены в спирте одинаково по отношению к карбинолу. Другой вторичный спирт $C_2H_5-CHOH-C_2H_5$ именуется диэтилкарбинолом. Один из первичных проспиртов $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-CH_2OH$ наз. изобутил-карбинол. Другой первичный изоспирт $\begin{matrix}CH_3\\CH_2OH\end{matrix}>CH-CH_2-CH$, также именуется изобутил карбинолом. Вторичный изо-амиловый спирт $C_3H_7-CHOH-CH_3$ носит название пропил-метил-карбинола несимметричного, потому-что группы CH_3 расположены несимметрично по отношению к карбинолу. Третичный амиловый спирт $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>COH-C_2H_5$ носит название диметил-этил-карбинола.

Наконец последний из амиловых спиртов $C_4H_9-CH_2OH$ носит название псевдо-бутил-карбинола. Составленные, таким образом, названия облегчают запоминание строения спиртов. Если, напр. нам скажут название спирта: диметил этил карбинол, то мы представляем себе карбинол $C\begin{matrix}H\\H\\OH\end{matrix}$, в котором 2 водорода замещены метиловыми группами, а один водород этиловой группой, получим $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>COH-C_2H_5$ - третичный изоамиловый спирт.

Следует заметить, что вообще чем больше изомеров соответствует данной формуле, тем ближе они по свойствам друг к

друг. Число в ароматическом ряду можно найти до десяти изомеров и они довольно трудно отличимы между собою. Здесь наблюдается много сами, поэтому опишем 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 очень мало растворяется; со спиртом же и с эфиром смешивается во всех пропорциях. Спирт этот отличается своеобразным запахом, сильно действующим на слизистую оболочку: пары его производят кашель.

Первичный изоамиловый спирт $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-CH_2OH$ находится в большом количестве в сивушном масле, откуда он легко добывается фракционировкою. Это есть жидкость с резким запахом, кипящая при 131–132°; впрочем, относительно точки кипения, существуют различия показаний: 127°, 129°, 131°, 132°. Это разногласие происходит от того, что получаемый из сивушного масла продукт представляет смесь нескольких изомеров, на что указывает еще неодинаковость угла вращения плоскости поляризации. Идентификация [Выяснение строения] продукта, добываемого из сивушного масла, показала, что он состоит главным образом, из смеси изоамилового спирта и другого $CH_3-CH_2-CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_2OH\end{matrix}$, которые не могут быть разделены перегонкою, по другим причинам. Первый спирт нам. изоамиловый, а второй – оптически действующий ам

активным аминовым спиртом. Он вращает плоскость поляризации влево. Но свойство этого спирта непостоянно, вращение плоскости поляризации существенно изменяется - уменьшается при различной обработке его КНО. Явление отклонения плоскости поляризации указывает на то, что в продукте имеется смесь по крайней мере, двух спиртов, а уменьшение вращательной способности показывает, что спирты переходят один в другой, при различной группировке атомов в их частицу. Изоамиловый спирт кипит при 131-132°, а смесь кипит при 127°-130°-131°.

Вторичный изоамиловый спирт $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CHOH\text{-}CH_3$ получен Вюрцем. Он образуется по общему способу: при нагревании с спиртом посредством $ZnCl_2$ отнимается вода, получается непредельный изо-амилен. При действии на последний HJ образуется иодистый изоамилен: $C_5H_{14}J$; нагревая в нем иод водяным раствором при помощи водной окиси серебра, тогда и образуется вторичный спирт. Это есть жидкость, кипящая при 105°-108°. При нагревании до 200°, вторичный спирт легко разлагается на воду и амилен, поэтому Вюрц и назвал этот спирт гидратом амилена. В сивушном масле много амилового спирта.

Гексиловый или Капроиловый спирт $C_6H_{13}|OH|$

Этот спирт [illegible] изомерен. Из них нормальный первичный: $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$

находится в виде эфира масляной кислоты в эфирном масле растения Heracleum-Sigantеum, откуда он и м.б. получен омылением щелочью. При окислении дает нормальную капроновую кислоту $C_6H_{12}O_2$. Кипит он при 157°. Оба эти обстоятельства и указывают на его нормальность. Другой гексиловый спирт находится в сивушном масле. Он также первичный, но не нормальный, т.к. его точка кипения ниже, чем у нормального, от 148°-154°.

Гептиловый или Энантовый спирт $C_7H_{15}(OH)$

Изомеров этого спирта два: один из них находится в сивушном масле и получается отгонкой фракционировкой. Другой получается при перегонке клещевинного (рицинового) масла с КНО. Это, повторяю, первичный нормальный спирт.

Октиловый или Каприловый спирт $C_8H_{17}(OH)$

Он образуется вместе с гептиловым спиртом при перегонке касторового масла с КНО. Другой, изомерный первично-нормальный находится в виде цетилового эфира в том же растении, как и первичный нормальный гексиловый. Получается он омылением КНО, кипит при 190°.

Твердые спирты.

Цетиловый спирт или этал $C_{16}H_{33}(OH)$

Спирт находится в спермацете в виде пальмитино-це-

пальмитового эфира: $\begin{matrix} C_{16}H_{31}O \\ C_{16}H_{33} \end{matrix} > O$. Эмаль образуется при разложении (омылении) спиртовым раствором КНО этого эфира:

$\begin{matrix} C_{16}H_{31}O \\ C_{16}H_{33} \end{matrix} > O + KHO = C_{16}H_{33}OH + C_{16}H_{31}KO_2$. Калийная соль пальмитиновой кислоты растворяется в воде; твердый остаток (спирт) промывают водой с КНО, потом чистой водой отмывают его от пальмитиновой кислоты и перекристаллизовывают из спиртового раствора. Он получается в виде белой кристаллической массы. Эмаль - твердое тело, плавящееся при 50°, перегоняющееся без разложения.

Цериловый спирт или Цератин $C_{27}H_{55}(OH)$.

Этот спирт находится в китайском воске в виде эфира церилового спирта с церотиновой кислотой: $\begin{matrix} C_{27}H_{55} \\ C_{27}H_{53}O \end{matrix} > O$. Китайский воск не надо смешивать с японским. Японский воск получается из растения Rhus succedanea из семейства терпентиновых, тогда как для китайского неизвестно растение из которого он получается и состав его определен приблизительно. Церотин получается при сплавлении китайского воска с 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 спирт перекристаллизовывается из винного спирта. Плавится церотин при 79°, без разложения не перегоняется.

Мелиссиловый спирт $C_{30}H_{61}(OH)$

Мелиссиловый или мелиловый спирт имеется в пчелином воске в виде пальметина мелиссилового эфира: $\begin{matrix} C_{30}H_{61} \\ C_{16}H_{31}O \end{matrix} > O$, кро-

мы того въ пчелиномъ воскѣ находится вещество нерастворимое въ горячемъ спиртѣ - Церотиновая кислота $C_{27}H_{54}O_2$. Для полученія мелиссиловаго спирта, пчелиный воскъ обрабатываютъ горячимъ винным спиртомъ нѣсколько разъ, при этомъ старательно взбалтывают. Эфиръ получается въ видѣ твердаго остатка, т.к. онъ мало растворимъ въ спиртѣ. Затѣмъ эфиръ омыляютъ спиртовымъ растворомъ KOH или сплавляютъ со твердымъ KHO, получаютъ мелиссиловый спиртъ, который еще перекристаллизовываютъ. Спиртъ этотъ плавится при 88°.

Воски.

Подъ этимъ именемъ въ химіи подразумѣваютъ цѣлую группу природныхъ веществъ, сходныхъ по внѣшнимъ физическимъ признакамъ, имѣющихъ значительную твердость, особый восковой блескъ, излом аморфный, но не раковистый, нѣсколько матовый. Характеристика восковыхъ веществъ, какъ внѣшняя, такъ и по составу, сближается ихъ съ эфирами. Но воски обладаютъ бо́льшею твердостью, полупрозрачностью, бо́льшею трудноплавкостью. При нагрѣваніи эфиры распространяютъ рѣзкій, непріятный запахъ зрѣлаго сала, тогда какъ воски даютъ, при нагрѣваніи пріятный, эфирный, ароматическій запахъ. Разница эта происходитъ отъ слѣд. причины. Обѣ группы соединеній представляютъ собой эфиры соединенія органическихъ кислотъ 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, расщепляются, выделяя воду, оброта свободные кислоты и углеводороды этиленового ряда C_nH_{2n}, обладающие сладковатым ароматическим запахом. Представителями восков могут служить следующие вещества.

Пчелиный воск. Пчелы собирают с растений особые вещества, 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, воск этот представляет эфир церотиновой кислоты $C_{27}H_{54}O_2$ и цериловаго спирта $C_{27}H_{56}O$.

К воскам же относится спермацет, состоящий из эфира пальмитиновой кислоты $C_{16}H_{32}O_2$ и цетилового спирта $C_{16}H_{34}O$.

Воск также образуется и многих растений и обыкновенно он появляется на многих частях растений, которые подвержены действию воздуха, света: на внешней поверхности листьев

цвѣтка, листьевъ, а также на стеблѣ и стволѣ. Изъ которыхъ растеній какъ напр., бразильская пальма, легко образуется воскъ, который, по мѣрѣ накопленія, и отпадаетъ 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.

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 ос-

Частью галоидом галоидом.

След. общая формула их будет $C_nH_{2n+1}X$ где X выражает один из галоидов.

Галоидопроизводные одноатомных спиртов, носящие название **алкилгалоидов**, могут быть рассматриваемы, или как галоидопроизводные парафинов, напр., парафин CH_3-CH_3 даст галоидопроизводную CH_3-CH_2J; или, как спирты, в которых группа OH заменена галоидом, напр., CH_3-CH_2OH и CH_3-CH_2J. Эти производные самостоятельного значения не имеют, но в синтезе органических веществ служат средством для введения алкильных радикалов в органические соединения.

Общий способ получения галоидопроизводных состоит в прямом действии галоидов на парафины. Этим путем получаются фтористые и бромистые производные; фтор непосредственно вступает в реакцию, бром при нагревании; иодных же соединений этим способом заполучить нельзя, потому что иод прямо совсем не действует. $\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{|}} + Cl_2 = \underset{CH_2Cl}{\overset{CH_3}{|}} + HCl$; $\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{|}} + Br_2 = \underset{CH_2Br}{\overset{CH_3}{|}} + HBr$.

Если парафины содержат более двух углеродов, то получаются два и более хлорида, напр., пропан $CH_3-CH_2-CH_3$ даст два хлорида: $CH_3-CH_2-CH_2Cl$ и $CH_3-CHCl-CH_3$. Эти хлориды можно разделить фракционировкой.

Еще алкилгалоиды получаются из алкиленов или непре-

алкилгалогенов посредством реакции прямого присоединения галогеноводородной кислоты, напр., $CH_2=CH_2 + HCl = CH_3-CH_2Cl$.

Надо помнить, что H галогеноводородной кислоты присоединяется всегда к углероду наименее обогащенному. Точно таким же образом получаются бромные и иодные производные, HJ далее легко присоединяется. Один фторид или бромид соединений легко превращается в иодид, действуя KJ.

Для получения высших членов алкилгалогенов, можно исходить из соответствующего спирта, действуя на него галогеноводородной кислотой напр. $CH_3-CH_2OH + HCl = CH_3CH_2Cl + H_2O$. Кислоту надо брать в водном концентрированном растворе или газообразную. Но в таком виде реакция не идет до конца, поскольку образуется вода, с которой стремится обратно разложить алкилгалогенид на спирт и кислоту; таким образом установится равновесие и весь спирт нельзя превратить в галогенопроизводное. Если же присутствует H_2SO_4 в избытке, то она поглощает образующуюся воду и реакция идет слева до конца. Таким образом и получают высшие члены алкилгалогенов - хлористый метил, этил и т.п.д. На практике поступают так. Смесь спирта и кислоты [HCl и H_2SO_4] оставляют стоять сутки, т.к. реакция между спиртом и галогеноводородной кислотой требует времени для своего течения. Потом смесь обливают водой, получая тем, что алкилгалогенид нера-

створиться в воде, а спирт и кислоты растворимы; затем осадок сушат и перегоняют. Обыкновенно на спирт действуют кислотой H_2SO_4 и NaCl, так что галоидоводородная кислота образуется здесь же.

Самый общий и самый обыкновенный способ получения галоидопроизводных - бромидов и иодидов, преимущественно последних, состоит в действии на спирты галоидными соединениями фосфора в пробирках, напр., $3CH_3-CH_2OH + PBr_3 = 3CH_3-CH_2Br + H_3PO_3$ или $CH_3-CH_2OH + PCl_5 = CH_3-CH_2Cl + POCl_3 + HCl$. Реакция происходит в такой силе только в том случае, если PCl_3 или PCl_5 будут в пробирках. Для получения фтористых соединений этот способ только применяется, т.к. трудно иметь готовый PCl_3.

При получении же бромистых и иодистых соединений, реакцию ведут так, что бромистый и иодистый фосфор приготовляется тут же при получении бромистых соединений, берут красный фосфор, обливают его спиртом прибавляют раствор Br в том же спирту, затем всю смесь нагревают, тогда Br соединяется с P и происходит следующая реакция:

$PBr_3 + 3C_2H_5OH = 3C_2H_5Br + H_3PO_3$. Если же добывают иодистые соединения, то берут обыкновенный белый фосфор и реакция идет также: $PI_3 + 3C_2H_5OH = 3C_2H_5I + H_3PO_3$. Получен-

ную смесь промывают | фосфорная кислота хорошо растворима в воде, галоидопроизводные же спиртов не растворяются | и, затем для окончательного извлечения галоидных соединений, подвергают перегонке. По убывании бурности реакции, берется обыкновенно красный фосфор. Иода берут столько, сколько по расчету необходимо для получения требуемого количества алкилиодида; спирт же и фосфор берут в избытке. Этот способ добывания галоидопроизводных спиртов считается самым удобным и дешевым для получения хлоридов и иодидов соединений.

Общия свойства алкильгалоидов.

Алкильгалоиды представляют бесцветныя жидкости | только хлористый метил CH_3Cl газ при об. температуре | с камфарным, галоидным запахом, немного сладковатым.

Алкилгалоиды нерастворимы в воде, только при помощи едкого кали и при большом избытке их, они реагируют, при этом происходит обратная реакция: $C_2H_5Cl + H_2O = C_2H_5OH + HCl$. Алкилгалоиды легко без разложения, особенно низший член, и от примесей очищаются перегонкой. Точка кипения алкилгалоида ниже точки кипения соответствующего спирта.

Вообще, при замещении водорода одним галоидом, точка кипения полученного тела повышается, причем бромистые соединения легче соответствующих хлористых, а иодистые тяжелее со-

отвѣтствующіе іодистые. Такъ, для этил C_2H_5Cl, C_2H_5Br, C_2H_5J, C_2H_5OH.... CH_3Cl соотвѣтственныя точки кипѣнія слѣдующія: $+12°$, $+39°$, $+72°$, $+78°,3$ ..... $-24°$.

Алкилгалоиды хорошо разлагаются слабымъ растворомъ щелочей, и въ этомъ случаѣ обратная реакція идетъ до конца. Но если дѣйствовать спиртовымъ растворомъ KOH или NaOH на алкилгалоиды, то послѣдній распадается: изъ него выдѣляются элементы галоидоводородной кислоты и образуется тѣло непредѣльнаго ряда: $C_2H_5Cl + KOH = KCl + H_2O + C_2H_4$. Алкилгалоиды легко подвергаются реакціямъ двойнаго разложенія, причемъ іодистыя соединенія реагируютъ легче бромистыхъ, а бромистыя легче хлористыхъ.

При нагрѣваніи съ водною окисью $Ag|AgOH|$*) алкилгалоиды переходятъ въ соотвѣтствующіе спирты: $CH_3-CH_2J + AgOH = CH_3-CH_2OH + AgJ$. При нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ со спиртами, алкилгалоиды образуютъ эѳиры. 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, алкилгалоиды даютъ простые эѳиры: $2C_2H_5J + Ag_2O = \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>O + 2AgJ$. Алкилгалоиды имѣютъ зна-

*) Гидратъ окиси серебра ($AgOH$) неизвѣстенъ, но уже не хватается для простоты.

чения для синтеза: посредством них вводят алкильную группу C_nH_{2n+1} в различные вещества. При действии водорода *in statu nascendi* → (амальгама натрия с водой, Zn с H_2SO_4 или HCl), алкилгалоиды постепенным замещением галоида водородом переходят в углеводороды: $CH_3Cl + H_2 = CH_4 + HCl$ или $C_2H_5Cl + H_2 = C_2H_6 + HCl$. Иодистые алкилы на воздухе краснеют, выделяя иод. Хлористые и бромистые – горят характерным пламенем, окаймленным зеленым цветом.

Частное описание алкилгалоидов.

Хлористый метил CH_3Cl готовится по общему способу. В реторту обливают поваренную соль избытком H_2SO_4 и метиловым спиртом CH_3OH; затем, смесь нагревают. H_2SO_4 реагирует с NaCl, образуя HCl и Na_2SO_4; а HCl взаимодействует с CH_3OH, давая CH_3Cl и H_2O; H_2O поглощается избытком H_2SO_4. CH_3Cl получается в виде бесцветного газа, который при охлаждении сгущается в жидкость, кипящую при $-21°$. Вследствие того, что температура сгущения CH_3Cl не очень низка, он употребляется, как обезболивающее средство, напр. в приборе Кальете.

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, очи-

мешія его проводятъ чрезъ тепую H_2O, затѣмъ чрезъ хлоркальціевую трубку и, наконецъ, слущаютъ въ холодильникъ, послѣ чего его получаютъ въ видѣ жидкости, кипящей при +12°.

Бромистый метилъ CH_3Br получается при взаимодѣйствіи краснаго фосфора, CH_3OH и Br, взятаго въ небольшомъ количествѣ. Онъ представляетъ летучую жидкость, кипящую при +13°.

Бромистый этилъ C_2H_5Br есть жидкость, кипящая при +39°.

Іодистые алкили - самые обыкновенные матеріалы въ лабораторной практикѣ.

Іодистый метилъ CH_3J готовится при помощи бѣлаго фосфора, CH_3OH и J. Представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при +42°.

Іодистый этилъ C_2H_5J. представляетъ жидкость кипящую при +72°. Лабораторнымъ путемъ можно готовить іодистые алкили слѣд. образомъ. Берутъ фосфоръ и обливаютъ его алкоголемъ. Потомъ, вносятъ іодъ, отвѣшенный въ опредѣленномъ количествѣ по расчету. Обыкновенно фосфора берутъ избытокъ, который утилизируется послѣ реакціи для подобнаго же случая, или на какія нибудь другія манипуляціи. Чтобы іода не терялось попадаетъ, его сначала растворяютъ въ небольшомъ количествѣ алкоголя и іодную микстуру прилива-

концу къ смѣси спирта съ фосфоромъ. Избѣгаютъ смѣсь до обезцвѣчиванія, что указываетъ на конецъ реакціи и на образованіе іодистаго алкила.

Прибавляютъ новую порцію іодной мишуры, при чемъ сразу часто бываетъ отдѣленіе твердыхъ кусочковъ іода на фосфоръ, но избѣгаютъ взрыва, хотя и не опасно, но замедляющаго реакцію. При прибавленіи первой порціи спиртового раствора іода, обезцвѣчиваніе идетъ быстро и на холоду, но по мѣрѣ прибавленія іода реакція идетъ медленнѣе. Фосфоръ хотя и разогрѣвается самъ собой, но для болѣе успѣшнаго хода взаимодѣйствія смѣсь лучше подогрѣвать. Удобнѣе брать избытокъ фосфора, поверхность соприкосновенія фосфора съ іодомъ увеличивается больше и реакція идетъ быстро, т.к. смѣсь фосфора со спиртомъ и іодная мишура другъ друга не растворяютъ и взаимодѣйствіе идетъ 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 фосфоръ смѣсь промыть водой, H_3PO_3 растворится, оставшійся нерастворимый въ водѣ C_2H_5Cl осушаютъ $CaCl_2$ и затѣмъ уже перегоняютъ. Въ водѣ іодистые алкилы нерастворимы, но при долгомъ соприкосновеніи съ водою, вслѣдствіе въ трубкахъ, они разлагаются, происходитъ двойной обмѣнъ: $C_2H_5J + H_2O = C_2H_5OH + HJ$. Въ спиртѣ и эѳирѣ іодистые алкилы растворимы во всѣхъ пропорціяхъ. Перегоняются они безъ разложенія.

Алкилаты щелочных металлов.

Это суть производные спиртов, получаемые замещением в спиртах водорода водного остатка щелочных металлов. Существуют также алкилаты и др. металлов, но они мало изучены.

Спиртовые радикалы наз. алкилами. Алкилаты иначе называют эфирами. Название свое получили потому, что спирты, по реакциям чрезвычайно похожи на воду. Подобно тому, как при действии щелочных металлов на воду образуются гидраты: $2H_2O + 2Na = 2NaOH + H_2$, при непосредственном действии щелочных металлов на спирты, 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. Реакция с Na и особенно с K идет очень энергично, напоминая собою реакцию металла с H_2O, особенно, когда спирт сильно разогрет; тогда внешний вид явления сходен с видом явления бросания Na в H_2O. Na стремится вплыть на поверхность, - выделяющийся газ подымает его наверх и в конце кусочек Na сплавляется в шарик. Не смотря на энергичный ход реакции, она никогда не доходит до конца (даже при нагревании) вследствие (т.е. вследствие) алкилата тоже твердая, и во второй в известный момент спирт вытесняется из алкилата в виде кристаллической массы, вследствие образования соединения, в котором спирт входит, как кристаллизационная вода, напр. $C_2H_5ONa + 2C_2H_5OH$, не-

растворимало въ спиртѣ. Чтобы очистить алкилята, пользуются тѣмъ способностью выдерживать, не разлагаясь, довольно высокую температуру. Именно, это соединіе 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 всѣ органическія, ограничена обратной реакціей, только при большемъ избыткѣ H_2O, она можетъ идти до конца; если же H_2O мало бываетъ, то въ смѣси всегда находятся и алкилята. Отсюда можно заключить и обратно: если на безводный спиртъ дѣйствовать ѣдкой щелочью, то должна получиться часть и алкилята; поэтому болѣе энергичное дѣйствіе спиртового раствора KOH или NaOH объясняется присутствіемъ въ растворѣ алкилята. Алкилята въ спиртѣ растворимы, образуя молекулярное соединіе, въ которое спиртъ входитъ на подобіе кристаллизаціонной воды. Алкилята служатъ хорошимъ средствомъ вводить водный остатокъ въ органическія соединенія. Именно, помощью алкилята можно въ какое угодно соединіе ввести алкильную группу $C_nH_{2n+1}O$, а дѣйствуя на полученное такимъ образомъ 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 спирный 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 введенъ водный остатокъ.

Сложные эфиры.

Сложные эфиры суть производныя спиртовъ, получающіяся при замѣщеніи водорода водного остатка въ спиртахъ кислотнымъ радикаломъ. Это суть продукты сочетанія кислотъ и спиртовъ съ выдѣленіемъ воды, напр. $C_2H_3O|OH| + C_2H_5OH = \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}>O + H_2O$.

Реакція образованія эфиръ эфировъ при нагрѣваніи спиртовъ съ кислотами является характерной для всѣхъ спиртовъ вообще. Сложные эфиры получаются, какъ при взаимодѣйствіи спиртовъ съ органическими кислотами, такъ точно и при взаимодѣйствіи ихъ съ минеральными кислотами. Образуются они при прямомъ сліяніи спиртовъ съ кислотами. Хотя съ сильными кислотами реакція эта идетъ весьма энергично, но никогда не доходитъ до конца по причинѣ обратнаго дѣйствія, обнаруживающагося при этомъ въ значительномъ количествѣ воды, которая разлагаетъ эфиръ, переводя его снова въ спиртъ; такимъ образомъ въ жидкости въ извѣстный моментъ устанавливается подвижное равновѣсіе и реакція болѣе не идетъ. Общіе способы полученія сложныхъ эфировъ нѣсколько измѣнятся, смотря по тому, получаются ли кислые или средніе эфиры. Для одноосновныхъ кислотъ возможенъ только одинъ рядъ эфировъ, именно, рядъ среднихъ эфировъ: $C_2H_5OH + NO_2OH = \begin{matrix}C_2H_5\\NO_2\end{matrix}>O + H_2O$.

Многоосновные кислоты дают всегда кислые эфиры: $C_2H_5OH + SO_2<^{OH}_{OH} = SO_2<^{C_2H_5O}_{OH} + H_2O$. Если кислота трех и более основна, то радикал может вступить в один, два водные остатка, но никогда сразу не вступает во все, никогда не образует среднего эфира. При прямом действии фосфорной кислоты на спирт получается два кислых эфира. Напр., для этилового спирта будет иметь: $O=P<^{C_2H_5O}_{OH}{}_{OH}$ и $O=P<^{C_2H_5O}_{C_2H_5O}{}_{OH}$. Кислые эфиры этим путем и получаются. Способ этот очень удобен, ибо эфир получается легко и скоро. Образование кислых эфиров значительно ускоряется присутствием примеси минеральной кислоты (напр. H_2SO_4), что зависит от предварительного образования сульфо-эфирной кислоты. При общем способе получения кислых сложных эфиров и поступают так: нагревают смесь H_2SO_4, спирта и органической кислоты, или ее эф.

Средние эфиры многоосновных кислот получаются различными способами. Можно получить средний эфир. при серебряных солей многоосновной кислоты, действуя на эти соли алкилгалоидами, напр., $O=P<^{OAg}_{OAg}{}_{OAg} + 3C_2H_5J = O=P<^{C_2H_5O}_{C_2H_5O}{}_{C_2H_5O} + 3AgJ$. Или иногда удобно применять реакцию хлорангидридов кислот со спиртами, или еще лучше с алкилятами щелочных металлов.

Напр., при действии хлорангидрида серной кислоты SO_2Cl_2 (хлористого сульфурила) на алкилят натрия получается:

$$SO_2Cl_2 + 2C_2H_5ONa = SO_2<^{C_2H_5O}_{C_2H_5O} + 2NaCl.$$

Общія свойства эфировъ.

Средніе эфиры, какъ одноосновныхъ, такъ многоосновныхъ кислотъ суть нейтральныя, летучія жидкости, мало растворимыя въ водѣ, легко въ спиртѣ и эфирѣ, перегоняющіяся безъ разложенія, хотя эфиры сѣрной кислоты, взятая со второго члена предъидущаго 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 чрезъ кислые, напр: $SO_2 < \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix} + H_2O =$
$= SO_2 < \begin{matrix} C_2H_5O \\ OH \end{matrix} + C_2H_5OH$. 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 водной 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 полу-

чения этих солей в чистом виде. Смесь H_2SO_4 со спиртом оставляют стоять некоторое время, потом мельчат $BaCO_3$ или $CaCO_3$, тогда эти соли образуют со H_2SO_4 нерастворимый осадок, а с алкилсерной кислотой они подобного осадка не дадут, после этого растворы отфильтровывают от осадка и соль алкилсерной кислоты выкристаллизовывают.

При нагревании кислые эфиры разлагаются.

Эфиры азотной кислоты.

Эфиры HNO_3 получаются прямым действием ее на спирт. М.п. она легко разлагается, давая низшие степени окисления азота, спирт все легко окисляется, но реакция получается сложная - мешают прочим, образуется азотистая кислота, которая со спиртом дает азотистый эфир. Поэтому берут крепкую HNO_3, охлаждают ее ниже 0°, обязательно берут чистый спирт, к спирту прибавляют мочевины, чтобы по возможности устранить продукты разложения и могущий образоваться при этом эфир азотистой кислоты, т.к. мочевина обладает способностью легко разлагать низшие окислы азота с образованием CO_2 и N_2, между тем как на HNO_3 мочевина не действует. Смесь долго стоят и реакция идет до конца. Затем избыток спирта и кислоты отливают H_2O от полученного эфира, после чего эфир перегоняют.

Чтобы масса кристаллов не перегревалась и не получилось бы взрыва,

что легко могут случиться, т.к. эфиры азотной кислоты легко взрываются при нагревании, температуры поддерживают немного более температуры кипения.

Так, азотнометиловый эфир CH_3ONO_2 кипит при 66°, но если его перегреть до 150°, то пары его взрываются. Из большого массами взрывы бывают часто. Некоторые эфиры HNO_3 употребляются в практике, напр. амиловый.

Азотноэтиловый эфир $C_2H_5ONO_2$ есть бесцветная жидкость, кипит при 88°.

Эфиры азотистой кислоты.

Эфиры азотистой кислоты получаются при пропускании азотистого ангидрида в спирт: $N_2O_3 + 2C_2H_5OH = 2NC_2H_5O_2 + H_2O$. Потом, полученный эфир отмывают, т.к. он в H_2O нерастворим, и затем его перегоняют. Эфиры азотистой кислоты отличаются низкими точками кипения.

Азотистометиловый эфир CH_3ONO есть желтоватая жидкость, кипящая при (-12°)

Азотистоэтиловый эфир C_2H_5ONO есть подвижная жидкость, кипящая при +16°, нерастворимая в H_2O.

Эфиры серной кислоты.

Средние эфиры H_2SO_4 особого интереса не представляют. Средний серноэтиловый эфир $SO_2(C_2H_5O)_2$ образуется действием хлоро-

ангидрида серной кислоты на спирт или иодистого этила на сернокислую соль и представляет жидкость, кипящую при 208°. Вода его медленно разлагает на спирт и H_2SO_4. Другие средние эфиры H_2SO_4 неизвестны.

Больший интерес представляют кислые эфиры серной кислоты напр., $SO_2 < \begin{matrix} C_2H_5O \\ OH \end{matrix}$ - этилосерная кислота. Она может реагировать съ солями, давая, между прочимъ, растворимыя соли металловъ 2ой группы, способныя кристаллизоваться.

Для полученія свободной этилосерной кислоты, называемой сѣрно-винной или сѣрноэфирной кислотой, на практикѣ поступаютъ слѣд. образомъ. Берутъ одинаковое количество крѣпкой H_2SO_4 и двѣ части C_2H_5OH и осторожно смѣшиваютъ между собою. Въ это время идетъ такая реакція: $H_2SO_4 + C_2H_5OH = SO_2 < \begin{matrix} C_2H_5O \\ OH \end{matrix} + H_2O$. Вслѣдствіе воды останавливается реакція на извѣстномъ предѣлѣ. Въ этой смѣси имѣются и свободная H_2SO_4 и спиртъ. Для полученія этилосѣрной кислоты въ чистомъ видѣ, смѣсь насыщаютъ $BaCO_3$ или $CaCO_3$; тогда получаютъ въ осадкѣ $BaSO_4$, а въ растворѣ баритовую соль этилосѣрной

Примѣчаніе къ стр. 291. Эфиры ароматической кислоты употребляются для полученія діазо-соединеній. Діазо-соединеніями наз. амидопроизводныя бензольнаго ряда, изъ которыхъ при дѣйствіи ароматической кислоты или ея эфировъ получаются соединенія, содержащія въ своемъ составѣ двухатомный остатокъ ароматическаго ряда, напр. $C_6H_5NH_2$ - амидо-бензолъ или анилинъ, $C_6H_5N_2OH$ - діазо-бензолъ. Анилинъ прямо соединяется съ кислотами, образуя

кислоты. Эти соли этерифицируются или осадка, растворы испаряют. При испарении раствора получаются пластинчатые кристаллы сернокислого бария $|SO_4 \cdot C_2H_5|_2Ba + 2H_2O$. Если теперь эти кристаллы обрабатывать, напр., щавелевой кислотой $C_2H_2O_4$, то этилсерная кислота выделяется в виде сиропообразной жидкости, барий же получится в виде осадка щавелево-кислого бария BaC_2O_4. Точно также известковая соль этилсерной кислоты $|SO_4 \cdot C_2H_5|_2Ca + 2H_2O$. Хорошо кристаллизуется, представляя кристаллы в виде прямоугольных таблиц. При приготовлении соль и кислоту предохраняют от действия воды, ибо происходит обратная реакция. Если этилсерную кислоту нагреть без воды и спирта, то она распадается на кислоту и непредельный углеводород, напр. $SO_2\langle^{C_2H_5O}_{OH} = H_2SO_4 + C_2H_4$. Эта реакция может и обратиться: $SO_2\langle^{OH}_{OH} + \overset{CH_2}{\underset{CH_2}{\|}} = SO_2\langle^{C_2H_5O}_{OH}$, при этом, как видно, двойная связь у этилена разрывается. Таким образом можно получать кислые сложные эфиры H_2SO_4 со спиртами. Особенно хорошо получаются этилены серной кислоты, если нагревать смесь спирта и H_2SO_4 при 50°–100°. После отщепления воды получившаяся этилсерная кислота разлагается с образованием спирта и H_2SO_4: $SO_2\langle^{C_2H_5O}_{OH} + H_2O = H_2SO_4 + C_2H_5OH$. Совокупность этих двух реакций

соли. Реакция образования диазосоединений изображается так:

$$\underset{\text{азотнокислый анилин}}{C_6H_5NH_2HNO_3} + HNO_2 = \underset{\text{азотнокислый диазо-бензол}}{C_6H_5N_2NO_3} + 2H_2O.$$

образование этилсерной кислоты и разложение ее водой выделяет воду. Этот предложен для утилизации нефти, как материала для изготовления спиртов. При перегонке нефти образуются непредельные углеводороды, между прочим, C_2H_4 - этилен. Из смеси этилен можно выделить при помощи H_2SO_4, при этом получается этилсерная кислота, которая при нагревании с водой распадается на H_2SO_4 и спирт.

Из реакций этилсерной кислоты можно указать на взаимодействие этилсерной кислоты с этиловым спиртом. Образуется простой эфир: $SO_2\langle^{OH}_{OC_2H_5} + C_2H_5OH = H_2SO_4 + O\langle^{C_2H_5}_{C_2H_5}$. Эта реакция утилизируется при получении серного эфира.

Простые эфиры суть тела, представляющие воду, в которой весь водород замещен спиртовыми радикалами. Эфиры эти служат для получения **нитрилов**.

Кроме эфиров вышеназванных кислот существуют эфиры других кислот.

Эфиры угольной кислоты образуются при действии хлорокиси углерода или хлорэтена при действии спирта или алкоголята щелочного металла, напр. $COCl_2 + 2C_2H_5ONa = CO\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + 2NaCl$.

Весьма часто известны эфиры кислот: хлора, кремния, бора и пр. Напр. эфир кремневой кислоты $Si(OC_2H_5)_4$ получается при четыреххлористом кремнии при действии этилового спирта: $SiCl_4 + 4C_2H_5OH = Si(OC_2H_5)_4 + 4HCl$.

Борнолиловый 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 радикалъ угольной кислоты $CO<^{OH}_{OH}$ |гипотетическій гидратъ| кислородъ замѣнить серой, то получится сульфоугольная или тіоугольная кислота $CS<^{OH}_{OH}$. Если же въ такой кислотѣ замѣнить серой еще одинъ кислорода въ одномъ изъ водныхъ остатковъ, то образуется такъ наз. ксантогеновая кислота $CS<^{OH}_{SH}$.

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. Изъ водныхъ растворовъ этила выкристаллизовываются; въ солями нѣкоторыхъ металловъ даютъ осадки характерныхъ цвѣтовъ, поэтому они употребляются для открытія металловъ. Такъ, напр. этилоксантогеновокислый калій даетъ съ солями окиси никеля зеленовато-бурый осадокъ, нерастворимый въ водѣ. При дѣйствіи $CS<^{C_2H_5O}_{SH}$ на смѣсь солей Ni и Co, взятыхъ въ равныхъ количествахъ, можно опредѣлить Ni въ смѣси съ Co. Сначала получается грязно-зеленый осадокъ отъ Co, который вскорѣ при дальнѣйшемъ обработываніи Ni переходитъ въ

многократному охлаждению образующаяся осадка. Несмотря на чувствительность этилоксантогенового кислого калия при открытии Ni, его не употребляют, как реактив, т.к. растворы солей должны быть строго нейтральны. Если реакция будет щелочная, то осадка не получится. Если же реакция кислая, то образуется хлопьевидный осадок свободной этилоксантогеновой кислоты. Этилоксантогеново-кислый калий $CS\langle^{C_2H_5O}_{SK}$ получается при действии сероуглерода на спиртовой раствор щелочного металла, при этом все вещество затвердевает в кристаллическую массу: $CS_2 + C_2H_5OH + KHO = CS\langle^{C_2H_5O}_{SK} + H_2O$. Но т.к. растворы KHO или NaHO можно рассматривать в присутствии спиртов, как окиси щелочных металлов, то предыдущую реакцию можно написать так: $CS_2 + C_2H_5OK = CS\langle^{C_2H_5O}_{SK}$.

Все эти ксантогеновые соединения являются в виде хлопьевидных кристаллов, которые очищают перекристаллизацией.

Свободная этилоксантогеновая кислота $CS\langle^{OC_2H_5}_{SH}$ представляет собой маслянистую жидкость, мало растворимую в воде.

МОСКОВСКОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХН. УЧИЛИЩЕ БИБЛИОТЕКА