

ВВЕДЕНІЕ

КЪ ПОЛНОМУ ИЗУЧЕНІЮ

ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ,

А. Бутлерова,

ОРДИНАРНАГО ПРОФЕССОРА ХИМИИ ПРИ ИМПЕРАТОРСКОМЪ КАЗАНСКОМЪ
УНИВЕРСИТЕТѢ.



КАЗАНЬ.

Изданіе П. И. Фанъ-дербъ-Флитъ.

1864.

Дозволено цензурою. Казань, 25 января 1864.

Въ Типографіи П. И. Фанъ-деръ-Флитъ.

ПРЕДИСЛОВІЕ.

Обыкновенно проходитъ не мало времени прежде, чѣмъ учащемуся химіи, отъ знакомства съ отдѣльными фактами, удастся перейти къ пониманію общихъ выводовъ, соединяющихъ факты въ одно стройное цѣлое, и убѣдиться въ томъ, что эти выводы дѣйствительно представляютъ законное, необходимое слѣдствіе современнаго развитія фактическихъ знаній.—Между тѣмъ, только обобщенія, или такъ называемыя теоріи, кладутъ прочную основу дѣйствительному знанію, при которомъ факты, являясь связанными общими идеями, легко укладываются въ памяти, каждый на свое мѣсто, и становятся настоящими звѣньями научной системы.—Начинающій долженъ, по неволѣ, на вѣру принимать главнѣйшія изъ общихъ понятій, необходимыя для уразумѣнія явленій; но когда нѣкоторый запасъ

фактовъ уже сдѣлавъ, то всякій, кто недовольтвуется отрывочными знаніями, годными только для узкихъ прикладныхъ цѣлей, и хочетъ поглубже заглянуть въ науку, чувствуетъ потребность сознательнаго усвоенія тѣхъ общихъ воззрѣній, которыя могутъ освѣтить ему дальнѣйшій путь. — Обязанныя своимъ происхожденіемъ химіи органической, эти воззрѣнія естественно связаны съ ея изученіемъ.

Для удовлетворенія упомянутой потребности па-
значается это «Введеніе».

Чтобы разрѣшить мою задачу, я счелъ нужнымъ
вполнѣ, но сжато, изложить теоретическія понятія
соотвѣтствующія, по крайнему моему убѣжденію, со-
временному состоянію науки. Въ то же время, мнѣ
казалось полезнымъ указать на дѣйствительное зна-
ченіе теорій въ химіи и предостеречь читателя отъ
излишняго довѣрія къ нимъ. Чтобы рельефнѣе выста-
вить это значеніе и дать возможность учащемуся от-
нестись, до нѣкоторой степени, критически къ различ-
нымъ воззрѣніямъ, я излагаю, въ краткомъ историчес-
комъ очеркѣ, главнѣйшія фазы развитія теоретической
химіи. Факты, какъ основаніе общихъ понятій, необхо-
димое для прочнаго знакомства съ теоріей, найдутъ

здѣсь мѣсто на столько, на сколько успѣли они сгруппироваться въ научную систему, и лишь въ той подробности, какая кажется необходимой, для ознакомленія съ общимъ ходомъ превращеній веществъ, и вообще—съ ихъ главнѣйшими свойствами. Мелкія частности, обыкновенно представляющія, такъ сказать, варіаціи на одну и ту же главную тему, мнѣ кажется, скорѣе могли бы помѣшать цѣльности картины, чѣмъ сдѣлать ея болѣе ясною.— Наконецъ, понятія, принятыя здѣсь за основаніе, естественно приводятъ меня, въ концѣ предлагаемаго труда, въ попыткѣ охарактеризовать зависимость химическихъ отношеній тѣль отъ *химическаго строенія*.

Осмѣливаюсь думать, что существующія нынѣ руководства не сдѣлаютъ моего «Введенія» излишнимъ. Изъ новѣйшихъ сочиненій по органической химіи, изданныхъ не въ Россіи, однѣ ставятъ, правда, теорію на видномъ мѣстѣ, но, по своей подробности, едва ли могутъ считаться удобными для начинающихъ,—другія не подвинулись, въ теоретическомъ отношеніи, далѣе Gerhardt'a, или даже отстали отъ него. Единственный и отличный, русскій

оригинальный учебникъ органической химіи Менделѣва, — учебникъ не распространенный въ западной Европѣ, безъ сомнѣнія, только потому, что для него не нашлось еще переводчика, — помѣщаетъ теоретическія воззрѣнія не вполне и на второмъ планѣ: онъ знакомитъ съ ними, но едва ли можетъ привести въ отчетливому пониманію необходимой связи, существующей между теоріей и фактами. При томъ, смѣю думать, теоретическія понятія, здѣсь изложенныя, не представляютъ простаго повторенія того, что было уже сказано въ сочиненіяхъ другихъ авторовъ.

А. Бутлеровъ.

Казань, 14 января 1864.

ОБЩІЯ ПОНЯТІЯ.

1. Разсматривая свойства химически-сложныхъ веществъ, легко отличить два типа и причислить къ то- Химія орга-
му или другому изъ нихъ значительную часть этихъ ве- ническая ест-
ществъ. Представителями перваго типа можетъ служить да. химія углеро-
большинство минералловъ.—Вещества эти, при нагрѣва-
ніи, при дѣйствіи воздуха и влажности, не измѣняются,
или измѣняются весьма медленно и трудно. Вещества
другаго типа, напротивъ, при тѣхъ же условіяхъ легко
подвергаются измѣненію, таковы, на примѣръ, сахаръ,
дерево, яичный бѣлокъ и проч. Возвышенная темпера-
тура, безъ доступа воздуха, разрушаетъ ихъ, производя
массу новыхъ продуктовъ; при доступѣ воздуха онѣ спо-
собны сгнить безъ остатка; при средней температурѣ,
дѣйствіи воздуха и влажности, они обыкновенно подвер-
гаются измѣненіямъ, извѣстнымъ подъ названіемъ гніе-
нія, тлѣнія.

Постоянствомъ, неизмѣняемостью характеризуются
преимущественно тѣла, составляющія принадлежность
мертвой, минеральной природы; а измѣнчивость, напро-
тивъ, принадлежитъ въ особенности тѣмъ веществамъ,
которыя свойственны организмамъ животныхъ и расте-
ній. Вещества этого послѣдняго разряда отличаются на-
званіемъ органическихъ, отъ тѣлъ перваго отдѣла—неор-
ганическихъ или минеральныхъ.—Отсюда ведется и дѣ-
леніе Химіи на неорганическую и органическую.

2. Отъ понятія, выражаемаго эпитетомъ «органиче-
скій», необходимо отличить понятіе, заключающееся въ
словѣ «организованный», обозначающемъ особую форму

вещества. Форма эта обуславливается влияніемъ органическаго процесса. Такъ, древесина—вещество органическое—можетъ являться въ организованной формѣ, на пр. въ видѣ растительной клѣтки, или агрегата многихъ клѣтокъ, въ видѣ опредѣленной ткани, волокна и т. п. Эта организованная форма можетъ быть разрушена раствореніемъ, и древесина, полученная чрезъ осажденіе раствора въ безформенномъ, порошковатомъ состояніи, не будетъ измѣнена химически и останется по прежнему органическимъ веществомъ.

3. Легко отличить два типа, указанные выше, если дѣло идетъ о большинствѣ химически-сложныхъ веществъ, но провести естественную, и рѣзкую границу между всѣми неорганическими и всѣми органическими веществами—не возможно.

Точно также какъ изъ минеральныхъ веществъ, химическимъ путемъ, можетъ быть приготовлено множество новыхъ соединений, не встрѣчающихся въ природѣ, такъ и изъ органическихъ тѣлъ, природой доставляемыхъ, получается искусственно масса производныхъ. Эти послѣднія, хотя и не выработаны непосредственно организмомъ, обладаютъ вообще характеристическими признаками органическихъ веществъ.

Прежде думали, что такія искусственныя органическія тѣла могутъ быть получаемы только чрезъ превращенія естественныхъ органическихъ веществъ,—что образованіе неорганическихъ соединений зависитъ отъ одного химизма, органическія же происходятъ при соединеніи особой силы, присущей живымъ организмамъ. Полагали, что, управляя химизмомъ, можно производить искусственно однѣ неорганическія вещества, что синтезъ органическихъ тѣлъ недоступенъ. Факты опровергли это мнѣніе: въ 1828 году Wöhler получилъ искусственно, изъ элементовъ, мочевину—одно изъ веществъ вырабатываемыхъ животнымъ организмомъ. Нынѣ, послѣ блестящихъ открытій Berthelot, Kolbe и другихъ химиковъ, наука обладаетъ способами синтетическаго приготовленія множества тѣлъ, которыя всегда причислялись къ числу органическихъ: винный спиртъ, уксусъ, сахаристыя вещества и проч. могутъ быть получаемы изъ эле-

ментовъ. Фактовъ этихъ достаточно, чтобы ручаться за возможность синтетическаго полученія каждаго органическаго тѣла, и нѣтъ сомнѣнїя, что при образованїи ихъ, дѣйствуетъ сила тождественная съ той, которая производитъ минеральныя соединенїя. И такъ, происхожденїе не можетъ служить характеристическимъ признакомъ органическихъ тѣлъ.

4. Неизмѣняемость минеральныхъ веществъ и легкоизмѣняемость органическихъ—признаки совершенно относительные. Сахаръ, въ чистомъ состоянїи, не измѣняется отъ дѣйствїя одного воздуха, въ продолженїи многихъ лѣтъ, между тѣмъ какъ на пр. сѣроводородъ, йодоводородъ, закисныя соли желѣза и т. п. легко и довольно быстро окисляются на воздухѣ.—Винный спиртъ, при нагрѣванїи до кипѣнїя, только улетучивается, при нагрѣванїи въ запаянной трубкѣ, до температуры значительно высшей его точки кипѣнїя, — не измѣняется, тогда какъ перекись водорода, нѣкоторыя изъ соединенїй хлора съ кислородомъ и т. п. легко разлагаются даже при обыкновенной температурѣ. Органическое вещество, извѣстное подъ названїемъ нафталина, состоящее изъ угля и водорода, не только неизмѣняется при краснокальной температурѣ, но даже образуется при ней. Оно получается, на примѣръ, при пропусканїи паровъ виннаго спирта чрезъ раскаленную до красна трубку, между тѣмъ какъ бертолетова соль теряетъ кислородъ при нагрѣванїи, сравнительно, незначительномъ. Легкоизмѣняемость, слѣдовательно, также не можетъ служить отличительнымъ признакомъ органическихъ веществъ.

5. Что касается до состава, то выше указано было на способность органическихъ веществъ сгорать безъ остатка на счетъ кислорода воздуха, причемъ продуктами горѣнїя, въ значительномъ большинствѣ случаевъ, являются углекислота и водяной паръ. Если собрать, взвѣсить эти продукты, и сумму вычисленнаго изъ нихъ вѣса угля и водорода сравнить съ вѣсомъ сгорѣвшаго органическаго вещества, то оказывается, что иногда она равняется ему, иногда бываетъ меньше. Въ первомъ случаѣ составными частями сгорѣвшаго тѣла очевидно были уголь и водородъ, во второмъ—уголь, водородъ и

кислородъ. Нерѣдко, при горѣніи, выдѣляется въ свободномъ состояніи азотъ, и тогда, слѣдовательно, этотъ элементъ также заключался въ составѣ органическаго тѣла. Одинъ изъ этихъ 4-хъ элементовъ—углеродъ представляетъ всегдашнюю, необходимую составную часть всякаго органическаго вещества; изъ трехъ другихъ можетъ не доставать одного или двухъ. Такъ бываетъ въ большинствѣ случаевъ, и между тѣмъ, не смотря на ограниченность числа своихъ элементарныхъ составныхъ частей, органическія вещества, по разнообразію, не уступаютъ минеральнымъ. Въ образованіи этихъ послѣднихъ участвуютъ около 60 элементовъ, въ большинствѣ органическихъ—2, 3 или много 4, за то пропорціи, въ которыхъ соединяются эти четыре элемента, безконечно разнообразны. Разнообразіе минеральныхъ веществъ обуславливается преимущественно разнообразіемъ элементарныхъ составныхъ частей, разнообразіе органическихъ—разнообразіемъ пропорцій и, какъ показано будетъ ниже, способовъ соединенія. Не трудно догадаться, что одинаковость составныхъ частей въ тѣлахъ органическихъ кладетъ на ихъ свойства тотъ общій типическій характеръ, на который указано было выше. Съ другой стороны, однакожь, въ органической природѣ встрѣчаются тѣла, заключающія, кромѣ названныхъ составныхъ частей, сѣру и фосфоръ, а искусственно можно ввести въ составъ ихъ и другіе элементы; въ самомъ дѣлѣ извѣстны органическія вещества, содержащія мышьякъ, ртуть, олово, свинецъ. Такіе факты заставляютъ предполагать, что всѣ элементы способны находиться въ составѣ органическихъ веществъ, и это обстоятельство уничтожаетъ возможность указать на такое различіе между составомъ органическихъ и составомъ минеральныхъ веществъ, которое могло бы служить для естественнаго разграниченія обоихъ отдѣловъ.

6. Всѣ другіе признаки, на которыхъ пытались основать характеристику органическихъ соединеній, на столько же несостоятельны. Но, если нѣтъ возможности найти естественную границу между ними и минеральными веществами, то тѣмъ не менѣе легко, въ видахъ удобства, условно отличить оба класса. Съ одной стороны,

угольная кислота, окись углерода, легкій углеродный водородъ (болотный газъ) и т. п. причислявшіеся обыкновенно, и еще часто причисляемые къ тѣламъ минеральнымъ, находятся, по химическимъ превращеніямъ, въ близкомъ отношеніи къ тѣламъ, которыя всегда и всѣми принимались за органическія; съ другой стороны, тѣла когда либо считавшіеся органическими всѣ безъ исключенія заключаютъ въ составѣ углеродъ.

На этомъ основаніи всего удобнѣе принять названіе органическаго вещества за синонимъ углеродистаго соединенія. Всѣ тѣла, содержащія углеродъ, должны тогда войти въ область органической химіи, или правильнѣе, эта послѣдняя должна получить названіе химіи углеродистыхъ соединений. Безъ сомнѣнія, описаніе этихъ соединений должно было бы найти свое мѣсто въ химической системѣ вообще, но обиліе подлежащаго матеріала, своеобразность химическаго характера и самая важность этихъ веществъ, даютъ поводъ къ образованію въ наукѣ особаго отдѣла изъ описанія углеродистыхъ соединений - отдѣла, если не совсѣмъ естественнаго и правильнаго, за то вполне удобнаго.

7. Когда органическая химія начала развиваться, когда отрывочныя знанія объ органическихъ веществахъ начали группироваться въ систему, неорганическая химія находилась уже въ состояніи значительнаго научнаго совершенства. Естественнымъ слѣдствіемъ этого было то, что законы, открытые въ неорганической химіи, приложены были къ химіи органической. Подъ вліяніемъ ихъ началась, и значительно подвинулась впередъ разработка этой части науки. Но если неорганическая химія сначала служила для развитія химіи органической, то въ новѣйшее время, наоборотъ, послѣдняя сторичей заплатила все то, что она заняла у первой; законы выработавшіеся въ органической химіи начали прилагаться къ химіи минеральной и первая далеко опередила вторую.

Общій ходъ развитія органической химіи.

8. Изученіе углеродистыхъ веществъ преимущественно служило въ химіи къ уясненію законовъ и развитію общихъ понятій. Убѣжденіе, что законы эти одни и тѣже, какъ для углеродистыхъ веществъ, такъ и для

Опредѣленныя пропорціи соединеній.

тѣлъ, несодержащихъ углерода, нынѣ уже окрѣпло и потому, приступая къ органической химіи, полезно будетъ прослѣдить тотъ путь, который начинаясь отъ фактовъ достигаетъ общихъ выводовъ, составляющихъ нынѣ достояніе науки.

Вещества простые или сложные вступаютъ въ соединеніе въ опредѣленныхъ пропорціяхъ по вѣсу и по объему. Вѣсовыя пропорціи обыкновенно весьма просты, также просты и пропорціи объемныя, если для измѣренія ихъ брать тѣла въ газообразномъ состояніи. Опытъ показываетъ, что два тѣла, которыхъ опредѣленное количество по вѣсу, входящее въ соединеніе, въ простѣйшемъ случаѣ, будетъ А и В, нерѣдко могутъ кромѣ тѣла АВ, образовать еще соединенія въ болѣе сложныхъ пропорціяхъ, на примѣръ, АВ₂, А₂В, АВ₃, А₂В₃ и т. п. Пропорціи эти выражаются знаками и формулами. Опытъ показываетъ также, что изъ всѣхъ элементарныхъ веществъ, водорода нужно по вѣсу всего меньше для образованія химическихъ соединеній. Такимъ образомъ естественно принять за единицу количество водорода, входящее въ соединеніе, для того чтобы, сравнивая съ этой единицей соотвѣтствующія количества другихъ тѣлъ, выразить ихъ числами.

9. Принявъ вѣсъ соединяющагося водорода за единицу, найдемъ изъ опыта, что съ этою единицею, то есть съ 1 ч. по вѣсу водорода, входитъ въ соединеніе, по меньшей мѣрѣ, 8 ч. по вѣсу, кислорода, 16 ч. серы, 3 ч. углерода, $4\frac{2}{3}$ ч. азота, 35.5 ч. хлора. Выразивъ эти количества знаками

по вѣсу,	по вѣсу,	по вѣсу.
H=1 ч.	O=8 ч.	S=16 ч.
C=3 ч.	N= $4\frac{2}{3}$ ч.	Cl= $35\frac{1}{2}$ ч.

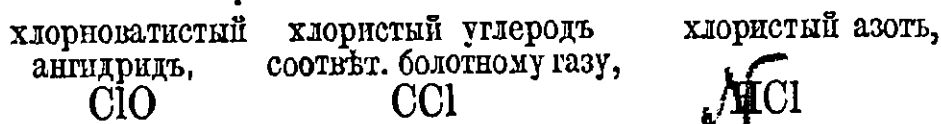
получимъ для водородныхъ соединеній, заключающихъ наименьшія количества названныхъ элементовъ, слѣдующія формулы:

вода,	сѣроводородъ,	болотный газъ,	аммиакъ,	хлористоводородная кислота.
HO	HS	CH	NH	HCl

Опытъ показываетъ также, что для образованія химическаго соединенія съ 8 ч. кислорода ($=O$), съ 16 ч. сѣры ($=S$) нужны поменьшей мѣрѣ тѣже 3 ч. ($=C$) угля, какъ и для соединенія съ 1 ч. водорода,—что на 35.5 ч. хлора ($=Cl$) надо опять, по крайней-мѣрѣ, 8 ч. кислорода, 3 ч. угля, $4\frac{2}{3}$ ч. ($=N$) азота. Очевидно, что вѣсовыя количества упомянутыхъ элементовъ, входящія въ соединеніе съ единицей, водорода, будутъ вмѣстѣ и количествами, въ которыхъ эти вещества соединяются, во многихъ случаяхъ, между собою. Сохраняя выше приведенные знаки, можно слѣдовательно выразить соединеніе кислорода и сѣры съ наименьшимъ количествомъ углерода формулами:



и соединеніе хлора съ наименьшими количествами кислорода, угля и азота—формулами:



И такъ, знаки O, S, C, N, Cl выражаютъ тѣ наименьшія количества кислорода, сѣры, угля, азота и хлора въ которыхъ эти элементы должны быть взяты для того, что бы удовлетворить стремленіе къ соединенію одной единицы водорода; изъ числа этихъ знаковъ C, O, N выражаютъ, вмѣстѣ съ тѣмъ, наименьшія количества, которыми насыщаются 35, 5 ч. хлора ($=Cl$) и, въ то же время, 3 части по вѣсу углерода, выражаемыя знакомъ C, представляютъ минимумъ этого элемента, необходимый для соединенія съ O ($=8$ ч.) и S ($=16$ ч.).

Такимъ образомъ, выражаемыя знаками вѣсовыя количества элементовъ, обладающія равнымъ химическимъ эквивалентомъ элементовъ, значеніемъ, по отношенію къ единицѣ водорода, часто оазываются равнозначущими и при образованіи соединеній между собою. Количества эти заслуживаютъ по этому названіе эквивалентныхъ (равно стоящихъ) количествъ или эквивалентовъ.

Изъ сказаннаго видно, что и въ тѣхъ случаяхъ, когда водородистое соединеніе элемента неизвѣстно, вѣсь его эквивалента можетъ быть опредѣленъ съ значительной степенью вѣроятности. Такъ, на примѣръ, натрій, не соединяющійся съ водородомъ, входитъ въ соединеніе, съ 35.5 ч. хлора, въ количествѣ 23 частей; и эти 23 части натрія требуютъ для соединенія, по меньшей мѣрѣ, 8 ч. кислорода, 16 ч. сѣры. Отсюда заключаютъ, что вѣсь эквивалента натрія будетъ 23, ($\text{Na}=23$).

Кратныя
пропорціи.

10. Два элемента, какъ уже было сказано, часто могутъ соединяться не въ одной, а въ нѣсколькихъ пропорціяхъ и всѣ эти пропорціи находятся между собою въ простой зависимости: если въ простѣйшемъ случаѣ соединеніе заключаетъ по одному эквиваленту каждой изъ двухъ составныхъ частей, то число эквивалентовъ ихъ, заключающихся въ другихъ соединеніяхъ будетъ кратное отъ единицы. Такимъ образомъ, знаки эквивалентныхъ количествъ элементовъ могутъ служить для выраженія формулами и тѣхъ соединеній, гдѣ являются пропорціи болѣе сложныя. Напримѣръ, извѣстны соединенія 1-ой ч. водорода съ 16-ю ч. кислорода, — съ 4-мя и съ 6-ю ч. углерода; 8-ми частей кислорода съ 6 ч. угля и т. п. Удерживая вышеприведенные знаки эквивалентовъ, получимъ для этихъ соединеній слѣдующія формулы:

перекись водорода,	водородистый эфиръ,	эфиръ,	окись углерода.
HO_2	C_4H_3	C_2H	C_2O

Но если элементы, соединяющіеся въ пропорціи 1 экв. на 1 экв. могутъ соединяться и въ пропорціяхъ болѣе сложныхъ, то естественно ожидать, что найдутся и такія элементы, между которыми соединеніе въ простѣйшей пропорціи (1:1) не происходитъ вовсе. Въ самомъ дѣлѣ, на примѣръ, сѣра образуетъ съ кислородомъ соединенія:

ангидридъ сѣрнистой кисло- ты,	ангидридъ сѣрной кислоты,
SO_2	SO_3

а соединеніе SO, неизвѣстно. Вотъ почему не достаточно знать составъ какого либо соединенія двухъ элементовъ, для достовѣрнаго опредѣленія вѣса эквивалента одного изъ нихъ, когда вѣсъ эквивалента другого элемента извѣстенъ. Нельзя также сдѣлать положительнаго заключенія о вѣсѣ эквивалента тѣла, по составу его водородистаго соединенія, не убѣдившись предварительно, что такое соединеніе заключаетъ возможно-наименьшее количество этого тѣла. Вмѣстѣ съ тѣмъ, становится понятно, что чѣмъ болѣе изслѣдовано соединеній извѣстнаго элемента, тѣмъ достовѣрнѣе будетъ выведенное изъ ихъ состава заключеніе о вѣсѣ эквивалента этого элемента.

11. Вещества сложные, подобно элементамъ вступа- Вѣсовыя ко-
ютъ въ химическое взаимодѣйствіе между собою, или личества сло-
съ простыми тѣлами, не иначе какъ въ опредѣленномъ жныхъ ве-
количествѣ по вѣсу. Само собою разумѣется, что это ществъ всту-
количество необходимо представляетъ сумму вѣса всѣхъ пающихъ въ
элементарныхъ эквивалентовъ, изъ которыхъ сложное реакцій. Раз-
вещество составлено. Въ самомъ дѣлѣ, если эквивалентъ личные виды
водорода ($H=1$), соединяясь съ эквивалентомъ хлора реакцій, ко-
($Cl=35,5$), даетъ хлористоводородную кислоту ($HCl=36,5$), торымъ слож-
то ясно, что именно 36,5 частей этой кислоты, а не нныя тѣла под-
меньшее какое либо количество, должны представлять вергаются.
minimum ея, вступающій въ химическое взаимодѣйствіе
съ другими веществами. Раздѣлить это количество—зна-
чило бы принять, что водородъ можетъ участвовать въ
химическихъ реакціяхъ въ количествѣ меньшемъ еди-
ницы, а это не имѣло бы смысла, такъ какъ всякое обо-
значеніе состава тѣлъ формулами, и выраженіе вѣсовыхъ
количествъ реагирующихъ веществъ числами, основыва-
ется именно на сравненіи ихъ съ наименьшимъ, вхо-
дящимъ въ соединеніе, количествомъ водорода ($H=1$), ус-
ловно принимаемомъ за единицу.

Въ самой натурѣ сложныхъ веществъ лежитъ возмож-
ность химическихъ измѣненій такого рода, которыя для
простаго эквивалента немислимы: сложное тѣло АВ, не-
только можетъ, подобно простому, вступить въ соеди-
неніе съ элементомъ С, или сложнымъ веществомъ CD,
но можетъ еще разлагаться, можетъ подвергаться измѣ-
ненію, при которомъ одна изъ его составныхъ частей

выдѣляется въ свободномъ состояніи, замѣщаясь новымъ веществомъ (напр. АВ и С даютъ АС и В), — можетъ также вступить, съ другими сложными веществами, въ такъ называемое *двойное разложеніе*, при чемъ оба тѣла помѣняются своими составными частями (АВ и СD дадутъ напр. АС и ВD). Реагирующія вещества могутъ быть, во всѣхъ этихъ случаяхъ, весьма различной сложности. Также, новыя тѣла, происходящія чрезъ разложеніе сложнаго вещества, или составная часть вытѣсняемая и та, которая переходитъ въ новое соединеніе или, наконецъ, тѣ составныя части, которыми сложные вещества мѣняются, могутъ быть не только элементами, но и группами болѣе или менѣе сложными.

Эквивалентъ

сложныхъ
тѣлъ.

12. Вещества сложные сравнительно рѣдко подвергаются соединенію, гораздо чаще встрѣчаются у нихъ, напротивъ, другіе изъ упомянутыхъ случаевъ химическаго измѣненія. Многія изъ сложныхъ веществъ даже вовсе лишены способности соединяться, но могутъ подвергаться замѣщеніямъ и двойнымъ разложеніямъ. Согласно этому, только въ нѣкоторыхъ случаяхъ представляется возможность говорить объ эквивалентѣ сложнаго вещества въ томъ смыслѣ, какъ объ эквивалентѣ простаго тѣла.

Изъ тѣлъ, которыхъ формулы приведены выше, окись углерода $C_2O=14$ обладаетъ, на примѣръ, способностью входить въ соединеніе съ хлоромъ. При этомъ, съ 35,5 ч. хлора, соединяются 14 частей окиси углерода, т. е. образуется тѣло C_2OCl . По составу этого соединенія можно съ вѣроятностью заключить, что формула $C_2O=14$ выражаетъ дѣйствительно одинъ эквивалентъ углеродной окиси. Амміакъ $NH=5\frac{2}{3}$ имѣетъ способность входить въ соединеніе съ хлористоводородной кислотой $HCl=36,5$, но при этомъ, съ 36,5 частями послѣдняго вещества, соединяются не $5\frac{2}{3}$ ч. амміака а 17 ч. т. е. $3(NH)$, и образуется тѣло N_3H_3Cl . Если бы извѣстно было, что $HCl=36,5$ представляетъ одинъ эквивалентъ соляной кислоты, то фактъ этотъ дѣлалъ бы вѣроятнымъ, что эквивалентъ амміака долженъ быть выраженъ формулою N_3H_3 , но случаевъ соединенія соляной кислоты съ какимъ либо элементарнымъ эквивалентомъ неизвѣстно,

и потому, образованіе соединенія N_3H_4Cl не разрѣшаетъ вопроса объ эквивалентѣ амміака. Съ другой стороны, есть случаи, въ которыхъ 17 ч. амміака, т. е. количество, изображаемое формулою N_3H_3 , вступаетъ въ соединеніе, не съ двумя различными и предварительно уже соединенными между собою эквивалентами, какіе представляетъ соляная кислота, но съ двумя эквивалентами тождественными. Отсюда приходится заключить, что эквивалентъ амміака будетъ вѣсить $8\frac{1}{2}$, и что формула N_3H_3 изображаетъ два эквивалента. Формула эта не дѣлится на два (см. § 11), а формула NH изображаетъ, такимъ образомъ, не эквивалентъ, а только $\frac{2}{3}$ эквивалента; слѣдовательно, въ этомъ — и въ подобныхъ случаяхъ, не смотря на способность сложнаго вещества соединяться, является необходимость отказаться отъ выраженія формулой его эквивалента.

Что касается до сложныхъ веществъ, лишенныхъ способности соединяться и подвергающихся только замѣщеніямъ или двойнымъ разложеніямъ, то объ эквивалентахъ ихъ не можетъ быть и рѣчи. Но такъ какъ подобныя вещества, тѣмъ не менѣе, вступаютъ въ реакціи не иначе, какъ въ количествахъ опредѣленныхъ, для многихъ же веществъ, заключающихъ элементарную составную часть въ количествѣ одного только эквивалента, или вообще — въ нечетномъ количествѣ эквивалентовъ, формулы дѣлиться не могутъ, то можно говорить о наименьшихъ количествахъ, въ которыхъ вещества вступаютъ въ химическое взаимодѣйствіе съ количествами, выражаемыми такими формулами, которыя не способны дѣлиться, или вообще — о *наименьшихъ количествахъ, въ которыхъ вещества участвуютъ въ реакціяхъ*. Очевидно, что понятіе объ этихъ количествахъ, или такъ называемой *химической частицѣ* веществъ (Molecul), совершенно отлично отъ понятія объ эквивалентѣ. Частичныя количества изображаются *частичными формулами*, выражающими вѣсъ частицъ относительно эквивалента водорода ($H=1$). Опытъ показываетъ, напримѣръ, что не только для соединенія съ 36,5 ч. ($=HCl$) хлористоводородной кислоты, но и вообще, для какихъ бы то ни было реакцій съ частичными количествами другихъ веществъ, амміа-

Химическая частица и частичныя формулы.

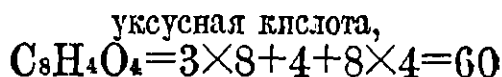
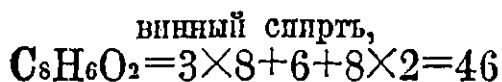
ка всегда надобно не менѣе 17 ч. по вѣсу, то есть—количество N_3H_3 . Для того, чтобъ дать амміаку формулу NH , какъ выраженіе количества, въ которомъ онъ реагируетъ, надобно было бы имѣть возможность раздѣлить на 3, формулы другихъ веществъ, подвергающихся его химическому дѣйствію. Но множество этихъ формулъ, также какъ и формула HCl , не дѣлимы, и остается принять, что вѣсъ химической частицы амміака = 17 и что частичная формула его N_3H_3 .

Частичная
формулы уг-
леродистыхъ
соединеній.

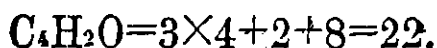
13. Разнообразіе углеродистыхъ соединений, какъ уже было замѣчено, условливается не столько разнообразіемъ составныхъ частей, сколько разнообразіемъ пропорцій. Нѣсколько примѣровъ, относящихся къ этимъ соединеніямъ, могутъ, по этому, всего лучше показать, какимъ образомъ разностороннее изученіе реакцій приводитъ къ опредѣленію вѣса частицы тѣла. Анализъ показываетъ, на примѣръ, что винный спиртъ заключаетъ, на 12 ч. угля, 3 ч. водорода и 8 ч. кислорода. Простѣйшее выраженіе этого факта формулой будетъ C_4H_3O , но частица виннаго спирта можетъ быть также $C_8H_6O_2$, $C_{12}H_9O_3$ т. е. болѣе вдвое, втрое и т. д.

Анализируя уксусную кислоту, находятъ, что въ ней, на два эквивалента угля ($3 \times 2 = 6$ ч.), находится одинъ эквивалентъ водорода (1 ч.) и одинъ эквивалентъ кислорода (8 ч.), но остается рѣшить, будетъ ли частичная формула уксусной кислоты C_2HO или больше. Извѣстно, что натрій ($Na = 23$) можетъ замѣстить часть водорода въ спиртѣ и уксусной кислотѣ, и анализъ такихъ производныхъ показываетъ, что въ винномъ спиртѣ замѣщается имъ $\frac{1}{6}$, а въ уксусной кислотѣ $\frac{1}{4}$ часть всего, содержащагося въ нихъ, водорода. Слѣдовательно, если спиртъ $C_4H_3O = 3 \times 4 + 3 + 8 = 23$, а уксусная кислота $C_2HO = 3 \times 2 + 1 + 8 = 15$, то приходится заключить, что въ первомъ вытѣсняется $\frac{1}{2}H$ и входитъ $11\frac{1}{2}$ частей по вѣсу натрія т. е. $\frac{1}{2}Na$, во второй—вытѣсняется $\frac{1}{4}H$ и входитъ $5\frac{3}{4}Na$. Но, такъ какъ, все обозначеніе вѣса эквивалентовъ числами основывается на сравненіи ихъ съ эквивалентомъ водорода, какъ единицею, то объясненіе реакцій, какъ выдѣленія полъ-единицы водорода, не имѣло бы смысла, и становится необходимымъ

формулу спирта удвоить, а формулу уксусной кислоты учетверить, то есть считать частицу первого =46, а второй=60; тогда реакція, въ обоихъ случаяхъ, представить замѣщеніе одного эквивалента Н, однимъ эквивалентомъ Na, и формулы будутъ:



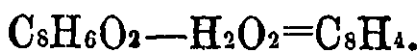
14. Съ уксусной кислотой сходна, по многимъ свойствамъ, кислота масляная или бутириновая, простѣйшая формула которой, выведенная изъ анализа, будетъ



Если замѣстить въ ней часть водорода натріемъ, то оказывается, что при этомъ вытѣсняется $\frac{1}{8}$ часть всего, содержащегося въ кислотѣ, водорода т. е., при вышеприведенной формулѣ— $\frac{1}{4}$ Н, и вмѣсто него входитъ натрій въ количествѣ $\frac{1}{4}$ Na= $5\frac{3}{4}$. Чтобы получить, для натронной соли бутириновой кислоты, формулу, содержащую цѣлый эквивалентъ натрія, необходимо учетверить выраженіе C_4H_2O , выведенное изъ анализа, и бутириновая кислота обозначится формулой $C_{16}H_8O_4 = 3 \times 16 + 8 + 8 \times 4 = 88$, а бутиринокислый натрій—формулой $C_{16}H_7NaO_4$.

15. Встрѣчаются и такіе случаи, въ которыхъ изображенія, подобныя изложеннымъ, не представляютъ критеріума, вполне достаточнаго для опредѣленія формулы. Такъ напр. въ углеводородѣ, извѣстномъ подъ названіемъ маслороднаго газа или эфилена, на 6 частей по вѣсу угля, находится одна часть водорода; слѣдовательно простѣйшее выраженіе его состава будетъ C_2H . Эфилень имѣетъ способность соединяться съ хлоромъ и образовывать маслобразное вещество—такъ называемую жидкость голландскихъ химиковъ или хлористый эфилень, въ которомъ на одинъ эквивалентъ хлора Cl=35,5 ч.

входить 14 ч., по вѣсу, эфилена $= C_4H_2 = 3 \times 4 + 2 = 14$. Изъ опыта съ хлоромъ выводится, слѣдовательно, для эфилена формула C_4H_2 . Далѣе, эфилень имѣетъ способность прямо соединяться, при извѣстныхъ условіяхъ, съ водою и переходить въ винный спиртъ, для котораго найдена формула $C_8H_6O_2$. На оборотъ, изъ спирта, при нагрѣваніи съ концентрированной сѣрной кислотой, происходитъ опять эфилень. Испо, что между составомъ эфилена и виннаго спирта существуетъ тѣсная связь, которая тогда только объясняется легко и просто, когда для эфилена будетъ принята формула $C_8H_4 = 3 \times 8 + 4 = 28$, заключающая столько же паевъ углерода, какъ и винный спиртъ. Соединеніе эфилена съ Cl выразится тогда формулой $C_8H_4Cl_2$. При формулѣ C_4H_2 , отношеніе эфилена къ винному спирту выразилось бы уравненіемъ $C_8H_6O_2 - H_2O_2 = 2C_4H_2$, при формулѣ C_8H_4 , это уравненіе переходитъ въ



Въ первомъ случаѣ приходится предположить, что изъ одной частицы спирта, происходитъ двѣ частицы эфилена, и, на оборотъ, для образованія одной частицы спирта, необходимы двѣ частицы эфилена, во второмъ—оба вещества являются въ равномъ числѣ частицъ. Обстоятельство это даетъ формулѣ C_8H_4 уже значительную вѣроятность, но превращеніе хлористаго эфилена, при дѣйствіи на него алкогольнаго раствора ѣдкаго кали окончательно подтверждаетъ ее: $C_8H_4Cl_2$ и KNO_2 даютъ новое вещество съ формулой C_8H_3Cl , хлористый калий KCl , и воду $2H_2O$. Формула новаго соединенія—хлористаго винила C_8H_3Cl ,—не дѣлится на 2, и если бы эфилень былъ C_4H_2 , а его хлористое производное— C_4H_2Cl , то, для объясненія образованія хлористаго винила, пришлось бы сдѣлать мало вѣроятное предположеніе, что одна частица хлористаго эфилена переходитъ въ C_4H , и группа эта соединяется съ неизмѣнной частицей хлористаго эфилена, образуя C_8H_3Cl .

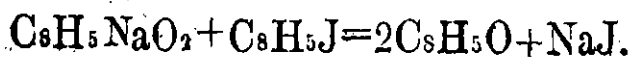
16. Другой подобныйже случай заключается въ слѣдующемъ: кислота бутириновая имѣетъ способность, при дѣй-

ствій окисляющихъ веществъ, на примѣръ—азотной кислоты, превращаться въ такъ называемую янтарную кислоту. Простѣйшее выраженіе состава янтарной кислоты, выведенное изъ анализа, будетъ $C_8H_3O_4$.—Янтарная кислота, насыщенная натромъ, образуетъ соль, въ которой, для вышеприведенной формулы, одинъ эквивалентъ водорода замѣщенъ однимъ эквивалентомъ натрія, т. е. формула соли будетъ $C_8H_2NaO_4$. Слѣдовательно, опытъ соотвѣтствующій тому, который заставляетъ составъ алкоголя и уксусной кислоты выражать формулами $C_2H_6O_2$ и $C_2H_4O_4$, а бутириновой кислоты—формулой $C_4H_8O_4$, подтверждаетъ, для янтарной кислоты, формулу $C_8H_3O_4$, найденную анализомъ. Но бутириновая кислота даетъ янтарную кислоту, а эта послѣдняя опять можетъ превращаться въ бутириновую, и слѣдовательно соображенія, подобныя тѣмъ, по которымъ формула этилена C_2H_4 , а не C_4H_2 , дѣлаютъ для янтарной кислоты вѣроятную удвоенную формулу $C_{16}H_6O_8$, а для ея натронной соли—формулу $C_{16}H_4Na_2O_8$. Если бы въ пользу формулы $C_{16}H_6O_8$ для янтарной кислоты, говорило только это обстоятельство, то химики, быть можетъ, не рѣшились бы промѣнять простѣйшую формулу $C_8H_3O_4$ на удвоенную, но кромѣ высказаннаго, еще многія другія соображенія подтверждаютъ эту послѣднюю.

17. Здѣсь нельзя исчерпать до конца всѣ доводы, но вотъ одинъ изъ нихъ: болѣе одной трети водорода въ янтарной кислотѣ металломъ замѣщено быть не можетъ; слѣдовательно формула $C_8H_3O_4$, содержащая всего три эквивалента водорода, представляетъ янтарную кислоту какъ одноосновную т. е. содержащую одинъ только пай водорода, замѣщаемого металломъ, при образованіи солей; съ формулой $C_{16}H_6O_8$, кислота эта становится двуосновной. Сравнивая одноосновныя кислоты, на примѣръ, бутириновую, съ янтарной, находятъ значительно различіе: янтарная кислота, кромѣ соли $C_{16}H_4Na_2O_8$, образуетъ еще соль, содержащую вполовину менѣ металла— $C_{16}H_5NaO_8$. Если принять для кислоты формулу $C_8H_3O_4$, то послѣднюю соль приходится выразить формулой $C_4H_3O_4 + C_4H_2NaO_4$ и отказаться отъ возможности объяснить почему не образуется подобныхъ солей у кислоты бути-

риновой и у многихъ другихъ. Припимая, напротивъ, для янтарной кислоты формулу $C_{16}H_6O_8=118$, какъ выраженіе частицы, т. е. такого ея количества, которое соотвѣтствуетъ количеству $C_{16}H_8O_4=88$, бутириновой кислоты,—причина образованія двухъ солей у кислоты янтарной и одной соли у кислоты бутириновой объясняется весьма просто: первая содержитъ два эквивалента водорода, способнаго замѣщаться металлами, и смотря потому оба пая водорода, или одинъ только, подвергается замѣщенію, происходитъ образованіе той, или другой соли; въ бутириновой же кислотѣ замѣщаемаго металломъ водорода содержится лишь одинъ эквивалентъ, и потому, для нея существуетъ возможность образованія одной только соли.

18. Бываютъ случаи, въ которыхъ замѣщенія не могутъ служить критериумомъ для опредѣленія формулы вещества. На примѣръ, простѣйшее выраженіе состава такъ называемаго виннаго или эфирнаго эфира, который можетъ получаться изъ виннаго спирта, чрезъ отдѣленіе воды, будетъ C_8H_5O ($C=3$, $H=1$, $O=3$). Ясно, что проще этого нельзя написать формулу: приведенная здѣсь содержитъ только одинъ эквивалентъ кислорода, но спрашивается, не будетъ ли частица эфира вдвое, втрое болѣе выражаемаго этой формулой? Продукты замѣщенія водорода металломъ, для эфира, неизвѣстны; хлоръ можетъ замѣщать въ немъ H , но тѣло, при этомъ происходящее, имѣя составъ C_8H_4ClO , говоритъ въ пользу приведенной формулы и не разрѣшаетъ вопроса о ея удвоеніи. Происхожденіе эфира изъ виннаго спирта, содержащаго 4 эквивалента углерода, также подтверждаетъ формулу C_8H_5O . Формула эта дѣйствительно и была принимаема для эфира до тѣхъ поръ, пока не сдѣлались извѣстными нѣкоторые факты, касающіеся способовъ его происхожденія. Если, на натронное производное виннаго спирта $C_8H_5NaO_2$, дѣйствуетъ такъ называемый іодистый эфиръ C_8H_5J , то выдѣляется NaJ и получается винный эфиръ. Уравненіе этого происхожденія, если формула эфира C_8H_5O , будетъ:



Все это казалось бы такъ, но, съ другой стороны, извѣстно тоже, что если на $C_8H_5NaO_2$ дѣйствуетъ $C_{20}H_{11}J$ — іодистый амилъ, аналогъ іодистаго эфила, то происходитъ вещество аналогичное съ виннымъ эфиромъ, называемое эфилло-амильнымъ эфиромъ. Принимая, что въ этомъ послѣднемъ также содержится 1 эквивалентъ кислорода, формула его будетъ $C_{14}H_8O$, а уравненіе его происхожденія —



Ясно, что случаи образованія обоихъ эфировъ аналогичны, и понятно, что въ эфирѣ съ частицей $C_{14}H_8O$ не можетъ содержаться группа $C_{20}H_{11}$, участвовавшая въ его образованіи и болѣе сложная, чѣмъ онъ самъ. Но изслѣдованія показали, что при извѣстныхъ условіяхъ, изъ эфира $C_{14}H_8O$ могутъ происходить два вещества — одно содержащее C_{20} , другое заключающее C_8 ; а именно, при дѣйствіи на эфилло-амильный эфиръ іодистаго фосфора, получаютъ іодистый эфилъ C_8H_5J и іодистый амилъ $C_{20}H_{11}J$, которыхъ формулы, содержащія одинъ только эквивалентъ іода, не могутъ быть упрощены. Обстоятельство это ведетъ къ заключенію, что въ эфирѣ, дающемъ такія тѣла, находится по крайней мѣрѣ C_{28} т. е. — что частичная формула его будетъ не $C_{14}H_8O$, а $C_{28}H_{16}O_2$. Такъ какъ способъ образованія, химическій характеръ и превращенія аналогичны у обоихъ эфировъ — эфилло-амильнаго и эфилънаго, то и для послѣдняго приходится принять удвоенную формулу — $C_{16}H_{10}O_2$.

19. Итакъ, сравненіе тѣхъ вѣсовыхъ количествъ, въ которыхъ элементы химически соединяются между собою, приводитъ къ понятію объ эквивалентахъ, а принятіе вѣса эквивалента одного изъ элементовъ (водорода) за единицу даетъ возможность выражать числами вѣсъ эквивалента всѣхъ элементовъ.

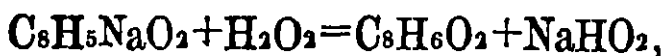
Химическіе знаки, которымъ придается такимъ образомъ опредѣленное, численное, вѣсовое значеніе, позволяютъ представлять составъ сложныхъ тѣлъ формулами.

Изученіе реакцій, которымъ подвергаются тѣла, ве-

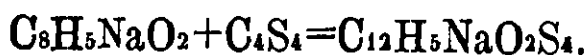
дѣть, далѣе, къ понятію о химической частицѣ и выраженію вѣса и состава частицъ частичными формулами. Это изученіе заставляеть, на примѣръ, какъ сейчасъ было показано, принять слѣдующія частичныя формулы:

для виннаго спирта	$C_8 H_6 O_2 = 46$
для уксусной кислоты	$C_8 H_4 O_4 = 60$
для эфилена	$C_8 H_4 = 28$
для бутириновой кислоты	$C_{16} H_8 O_4 = 88$
для янтарной кислоты	$C_{16} H_6 O_8 = 118$
для виннаго эфира	$C_{16} H_{10} O_2 = 74$ и т. д.

Узнавъ, подобнымъ образомъ, вѣсъ химическихъ частицъ многихъ соединений, и опредѣляя опытомъ наименьшія вѣсовыя количества, въ которыхъ входятъ въ реакціи, съ этими частичными количествами, другія вещества—судять о величинѣ частицъ послѣднихъ. Опытъ показываетъ на примѣръ, что для реакціи съ 46-ю частями, виннаго алкоголя, 60-ю част. уксусной, 74-мя частями бутириновой кислоты и проч. соляной кислоты нужно, по меньшей мѣрѣ, 36,5 ч., т. е. количество выражаемое формулой HCl , (которая уже была приведена выше) и что, слѣдовательно, частица соляной кислоты будетъ $HCl = 36,5$. Далѣе оказывается также, что частичныя количества окиси углерода, воды, сѣроводорода будутъ не тѣ, которыя выражаются формулами C_2O , HO , HS , а вдвое болѣе т. е., C_4O_2 , H_2O_2 , H_2S_2 ,—что частица амміака вѣситъ 17 и получаетъ формулу N_3H_3 ,—что частицы углекислоты и углесѣры имѣютъ формулы C_4O_4 , C_4S_4 т. е. будутъ вчетверо болѣе тѣхъ количествъ, которыя выражаются формулами CO и CS , приведенными выше. Въ самомъ дѣлѣ, на примѣръ, реакція воды на алкогольъ натрія выражается уравненіемъ:

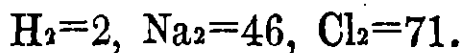


а реакція того же тѣла на углесѣру—уравненіемъ:



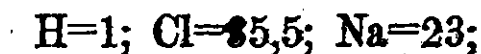
Наконецъ, изучая реакціи, въ которыхъ участвуютъ

элементарныя вещества, приходится заключить, что частицы многих элементов содержатъ въ себѣ болѣе одного эквивалента ихъ,—что, на примѣръ, частицы водорода, натрія, хлора, будутъ:

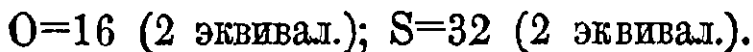


20. Знакомство съ составомъ всѣхъ тѣхъ веществъ, Пай или химическіе атомы, величина частицъ которыхъ опредѣлена съ достовѣрностью, приводитъ къ убѣжденію, что наименьшее количество элементовъ, входящее въ составъ частицъ, не всегда представляетъ одинъ эквивалентъ, какъ это бываетъ для водорода, хлора, натрія и пр.—что, напротивъ, на примѣръ, кислородъ и сѣра встрѣчаются въ составѣ частицъ по меньшей мѣрѣ въ числѣ двухъ, азотъ—въ числѣ трехъ, углеродъ—въ числѣ четырехъ эквивалентовъ и т. п.

Это наименьшее количество, входящее въ составъ частицъ называется пайнымъ количествомъ, пай или химическимъ атомомъ вещества. Тѣ знаки, которые въ предыдущемъ употреблены были для выраженія эквивалентовъ, обыкновенно прилагаются къ этимъ пайнымъ количествамъ: такимъ образомъ знаки пайныхъ количествъ водорода, хлора, натрія, представляющіе, въ то же время, и одинъ эквивалентъ каждаго изъ этихъ элементовъ, будутъ по прежнему:



пай же кислорода и сѣры выразятся знаками:



Пай азота, заключающій три эквивалента, и пай угля, содержащій четыре эквивалента, получаютъ знаки:



Согласно этому измѣнятся и формулы многихъ тѣлъ.

На примѣръ:

окись углерода	CO ,	углекислота	CO_2
вода	H_2O ,	сѣроводородъ	H_2S
болотный газъ	C H_4	эфиленъ	C_2H_4
винный спиртъ	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,	уксусная кислота	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
винный эфиръ	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$,	янтарная кислота	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ и пр. (*)

Атомность 21. Изъ всего сказаннаго очевидно, что эквивалентъ или количество сродства представляетъ наименьшее количество элемента, которымъ онъ можетъ *дѣйствовать химически на эквивалентъ другого элемента*, а пай — наименьшее количество элемента, *принимаящее участіе въ образованіи сложнаго тѣла* (химической частицы) (**). Число эквивалентовъ, заключающееся въ пай, называютъ *атомностью* или *количествомъ сродства*; такимъ образомъ кислородъ и сѣра будутъ элементы двуатомные, углеродъ — элементъ четырехъ-атомный и т. д. Принимая за единицу количество сродства, принадлежащее паяу водорода и другихъ одноатомныхъ элементовъ, или, что все равно, количество сродства, принадлежащее вообще эквиваленту, можно говорить, что пай кислорода и сѣры

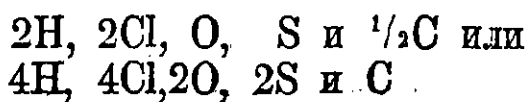
(*) Прежде принимали, а нѣкоторые и теперь еще принимаютъ, для знаковъ C, O и S половинное значеніе, то есть $\text{C}=6$, $\text{O}=8$, $\text{S}=16$. По этому, для облегченія перехода отъ формулъ съ этими старыми знаками къ новымъ, иногда употребляютъ перечеркнутые знаки, $\text{C}=12$, $\text{O}=16$, $\text{S}=32$.

(**) Понятія объ эквивалентѣ, пай и химической частицѣ въ томъ видѣ, какъ онѣ здѣсь изложены, суть обобщенныя выраженія фактовъ, свободныя отъ гипотезъ. Вопросъ: почему химическія соединенія происходятъ не иначе, какъ въ опредѣленныхъ пропорціяхъ по вѣсу и объему — разъясняется, до нѣкоторой степени, если принять *атомистическую* гипотезу, предполагающую, что тѣла состоятъ изъ мельчайшихъ частей, недѣлимыхъ даже и химически, — *атомовъ*. Если атомы различныхъ элементовъ обладаютъ различнымъ вѣсомъ, то ясно, что въ соединеніяхъ, составныя части могутъ находиться только въ тѣхъ (пайныхъ, атомныхъ) пропорціяхъ по вѣсу, которыя выражаютъ отношеніе вѣса атомовъ одного тѣла къ вѣсу атомовъ другого. Химическая частица, какъ сложныхъ тѣлъ, такъ и элементовъ, является тогда агрегатомъ различныхъ или тождественныхъ атомовъ химически соединенныхъ, — агрегатомъ, способнымъ дѣлиться только при химическихъ реакціяхъ, но недѣлимымъ иначе. Тѣ, которые принимаютъ атомистическую гипотезу, опредѣляютъ атомъ какъ наименьшее, недѣлимое количество матеріи и — химическую частицу какъ наименьшее количество вещества, способное существовать въ отдѣльномъ состояніи. Вопросъ о томъ, почему атомы обладаютъ различнымъ количествомъ сродства — остается необъясненнымъ.

обладать 2-мя единицами сродства, пай угля 4-мя единицами и т. д.

Ясно, что многоатомные пай, дѣйствуя на пай низшей атомности, являются причиной скопленія послѣднихъ въ частицѣ; четырехатомность углероднаго пая обуславливаетъ, на примѣръ, нахожденіе четырехъ паевъ одноатомнаго водорода, въ частицѣ болотнаго газа CH_4 , — четырехъ паевъ одноатомнаго хлора въ частицѣ CCl_4 , — двухъ паевъ двуатомнаго кислорода или двуатомной сѣры въ частицахъ углекислоты CO_2 и углесѣры CS_2 . Также четырехатомность пая углерода и одноатомность водорода, хлора, патрія объясняютъ существованіе частицъ состава CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 CH_3Na и проч., въ которыхъ, изъ числа четырехъ единицъ сродства, принадлежащаго паяю углерода, однѣ дѣйствуютъ на водородъ, другія на хлоръ или натрій. — Атомность выражается римской цифрой, или черточками поставленными у знака вещества, на примѣръ H^I , Cl^I , O^{II} , S^{II} , C^{IV} .

Вмѣсто того, чтобы говорить объ эквивалентахъ веществъ, иногда говорятъ о ихъ *эквивалентныхъ количествахъ*, разумѣя подъ этимъ названіемъ равное число эквивалентовъ, или вообще—количества, одаренныя одинаковымъ числомъ единицъ сродства. Въ этомъ смыслѣ



будутъ эквивалентныя количества.

22. Пай H , соединенный съ паемъ Cl , пай O или S , соединенный съ H_2 , пай C , соединенный съ H_4 , или Cl_4 , или съ H_2 и Cl , съ H_2 и Cl_2 , наконецъ, тотъ же пай C , соединенный съ O_2 или S_2 , — даютъ частицы, неспособныя еще присоединять къ себѣ новые одноатомные пай. Химическая сила (химическое сродство), прирожденная паямъ и способная условить образованіе, изъ этихъ паевъ, сложнаго тѣла, переходитъ, стало быть, какъ скоро соединеніе произошло, въ дѣйствіе, или, какъ говорятъ, насыщается; — она является причиной, удерживающей разнородные пай

въ химическомъ соединеніи, въ образовавшейся сложной частицѣ. Словомъ, здѣсь совершается нѣчто подобное дѣйствию теплоты на тѣла: нужно опредѣленное количество тепла, чтобы перевести данное количество воды изъ жидкаго состоянія въ газообразное, но когда переходъ совершился, то присутствіе тепла скрытаго, недѣйствующаго на термометръ, обозначается именно тѣмъ, что вода сохраняетъ видъ пара, и только тогда, когда она утратитъ свое парообразное состояніе, тепло, бывшее причиною его, снова является способнымъ произвести возвышеніе температуры.

Свободное сродство. 23. Атомность всякаго пая, очевидно, опредѣляется наибольшимъ числомъ одноатомныхъ паевъ, съ которыми этотъ пай можетъ вступить въ соединеніе, или, говоря вообще, наибольшимъ числомъ единицъ сродства, принадлежащихъ тѣмъ паямъ, съ которыми этотъ пай способенъ непосредственно соединиться. Въ то же время, факты показываютъ, что пай не всегда является дѣйствующимъ всѣмъ количествомъ своего сродства. Такъ напр. пай углерода C^n , кромѣ углекислоты CO_2 , въ которой обнаруживается максимумъ его химической дѣятельности, способенъ образовать еще окись углерода CO , гдѣ насыщена только половина углероднаго сродства. Въ самомъ дѣлѣ, частица окиси углерода можетъ соединяться съ кислородомъ, переходя въ угольную кислоту, или съ Cl_2 , образуя фосгенъ (хлорокись углерода) $COCl_2$. Въ окиси углерода, кромѣ углероднаго сродства насыщеннаго, условившаго ея образованіе, находятся, слѣдовательно, еще двѣ единицы углероднаго сродства не подѣйствовавшаго, способнаго произвести присоединеніе новыхъ паевъ. Такое сродство называется *свободнымъ сродствомъ*, и присутствіе его въ частицѣ можетъ быть обозначено формулой (C^nO'') . Случай дѣйствія не всѣмъ количествомъ сродства, имѣетъ мѣсто и для многихъ другихъ веществъ, такъ что вообще многоатомные пай, входя въ соединеніе, образуютъ или частицы *насыщенные—предѣльныя*, такія, гдѣ нѣтъ болѣе свободнаго сродства—способности къ соединенію, или—частицы *непредѣльныя*, способныя соединяться далѣе.

24. Факты показываютъ, что если не всегда, то почти всегда 1) пай, обладающій четной атомностью, если дѣйствуетъ не всѣмъ сродствомъ, то все-таки четнымъ числомъ единицъ сродства, а пай нечетноатомный дѣйствуетъ, если не всѣмъ сродствомъ своимъ, то нечетнымъ числомъ единицъ сродства, 2) что нечетноатомныя, непредѣльныя частицы не существуютъ.

Отсюда естественно вытекаютъ слѣдующія правила: а) четноатомныя пай входятъ въ составъ химическихъ частицъ не иначе, какъ въ четномъ числѣ, а нечетноатомныя пай могутъ входить, какъ въ четномъ, такъ и въ нечетномъ количествѣ; б) такъ какъ частица сложныхъ тѣлъ заключаетъ, по крайней мѣрѣ, два эквивалента, а эквивалентъ обладаетъ, по меньшей мѣрѣ, одною единицею сродства, то всякая сложная частица обязана своимъ существованіемъ дѣйствию, по крайней мѣрѣ, двухъ единицъ сродства; в) такъ какъ химическія реакціи происходятъ, по крайней мѣрѣ, между двумя частицами, и въ каждой частицѣ находятся, по меньшей мѣрѣ, двѣ единицы сродства, свободного или насыщеннаго, то въ реакціи участвуютъ всегда, по меньшей мѣрѣ, четыре единицы сродства; и д) такъ какъ прямо соединяться, съ предѣльными или непредѣльными частицами, можетъ только непредѣльная частица, то для этого соединенія (см. § 23) нужно, по крайней мѣрѣ, двѣ единицы свободного сродства. Первое изъ этихъ правилъ составляетъ важное вспомогательное средство, при выводѣ частичной формулы вещества изъ результатовъ анализа.

25. До сихъ поръ разсматривались только вѣсовыя количества веществъ реагирующихъ, но уже выше замѣчено (см. § 8), что если сравнивать объемы, въ которыхъ газы взаимнодѣйствуютъ химически, то и здѣсь оказываются весьма простыя отношенія. Такимъ образомъ, изъ опыта извѣстно, что для образованія воды H_2O надобно 1 об. O и 2 об. H , для образованія амміака NH_3 надо 1 об. N и 3 об. H , для образованія HCl — 1 об. H и 1 об. Cl . Очевидно, что въ этихъ случаяхъ, отношенія соединяющихся объемовъ будутъ тѣ же, какъ и отношенія паевъ, а именно: $H=1\text{об.}=1\text{ед.}$ по вѣсу,

Объемныя
пропорціи.
Законъ объ-
емности.

$O=1об.=16ед.$, $N=1об.=14ед.$, $Cl=1об.=35.5ед.$ — Ясно, слѣдовательно, что вѣсъ пая является и выраженіемъ удѣльнаго вѣса газовъ, по отношенію къ водороду. То же правило прилагается и къ большей части тѣхъ элементовъ, для которыхъ оно могло быть повѣрено опытомъ т. е. для элементовъ, которые, при обыкновенной температурѣ, тверды или жидки, но могутъ быть нагрѣваніемъ переведены въ состояніе газа (пара). Частицы водорода, хлора и т. п. очевидно будутъ представлять 2 объема: $H_2=2ед.$ по вѣсу, $Cl_2=2об.=71ед.$ по вѣсу и т. д. Далѣе, опытъ показываетъ, что частичныя количества сложныхъ веществъ, на примѣръ,

$$CO_2=44, H_2O=18, H_2S=34, NH_3=17, HCl=36,5$$

и другихъ, занимаютъ, въ газообразномъ состояніи, одинаковое пространство, и притомъ—то же самое, какъ и частицы водорода, хлора и проч. Удѣльный вѣсъ газа этихъ сложныхъ веществъ, по отношенію къ водороду, будетъ, слѣдовательно, выражаться отношеніемъ вѣса ихъ частицы къ вѣсу частицы водорода (=2). На примѣръ:

для воды	$^{18}/_2=9$
для сѣрководорода	$^{34}/_2=17$
для амміака	$^{17}/_2=8,5$ и т. д.

Точно то же правило остается вѣрнымъ и для другихъ сложныхъ веществъ; такимъ образомъ, удѣльный вѣсъ пара уксусной кислоты, виннаго алкоголя и виннаго эфира, по отношенію къ водороду, будетъ 30, 23 и 37.

$$\begin{aligned} C_2H_4O_2 &= 12 \times 2 + 4 + 16 \times 2 = 60. \text{ и } ^{60}/_2 = 30. \\ C_2H_6O &= 12 \times 2 + 6 + 16 = 46, \text{ и } ^{46}/_2 = 23. \\ C_4H_{10}O &= 12 \times 4 + 10 + 16 = 74, \text{ и } ^{74}/_2 = 37. \end{aligned}$$

Вообще, стало быть, удѣльный вѣсъ пара какого ли-
бо вещества, по отношенію къ водороду, равняется
 $\frac{\text{вѣсу частицы}}{2}$, а частичныя количества ~~веществъ занима-~~

веществъ занимаютъ, въ газообразномъ состояніи, вдвое болѣе пространства чѣмъ вѣсовая единица (пай или эквивалентъ) водорода и пайныя количества другихъ веществъ. Принявъ за единицу (1 объемъ) пространство, занимаемое газомъ пайныхъ количествъ элементовъ, — пространства, занимаемая газомъ частицъ, будутъ равняться 2 объемамъ. Отношенія эти, существующія почти для всѣхъ достаточно изслѣдованныхъ веществъ, составляютъ такъ называемый *законъ объемности* (*).

26. Убѣдившись, что законъ объемности справедливъ для всѣхъ хорошо изученныхъ случаевъ, естественно предположить, что онъ прилагается вездѣ или почти вездѣ. Тогда представляется возможность пользоваться имъ для опредѣленія частичныхъ формулъ тѣхъ веществъ, которыя могутъ переходить въ газообразное состояніе не разлагаясь; на пр. если анализъ показалъ, что вещества имѣютъ одинаковый процентный составъ, выражаемый простѣйшими формулами CH_2 , но удѣльный вѣсъ газа перваго тѣла, по отношенію къ водороду = 21, а втораго = 28, то формулы ихъ будутъ:

$$\text{C}_3\text{H}_6 = 12 \times 3 + 6 = 42; \quad 42/2 = 21.$$

$$\text{C}_4\text{H}_8 = 12 \times 4 + 8 = 56; \quad 56/2 = 28.$$

Также, на примѣръ, если найдена для вещества простѣйшая формула CH , и опытъ показалъ, что удѣльный вѣсъ его пара по отношенію къ водороду = 39, то частица будетъ $\text{C}_6\text{H}_6 = 6 \times 12 + 6 = 78$; отсюда удѣльный вѣсъ = $78/2 = 39$.

Заключеніе о величинѣ частицы вещества, сдѣланное по удѣльному вѣсу пара, почти всегда подтверждается подробнымъ изученіемъ реакцій.

27. И такъ, между удѣльнымъ вѣсомъ газа веществъ,

(*) Химики, принимающіе старый пай кислорода ($\text{O}=8$) принимаютъ объемъ его, вдвое меньшій, чѣмъ объемъ пая водорода ($\text{H}=1$), за единицу сравненія. По отношенію къ этой единицѣ, частицы будутъ занимать четыре объема. Вотъ почему формулы съ прежними паями называются *четырёхобъемными* въ отличіе отъ новыхъ *двухобъемныхъ*. Напр. C_2H_4 , гдѣ $\text{C}=6$, будетъ четырехобъемная, а формула C_2H_4 , гдѣ $\text{C}=12$, двухобъемная формула этилена.

опредѣленнымъ по отношенію къ водороду, и между величиною ихъ частицы существуетъ весьма простое постоянное отношеніе. Къ сожалѣнію, вошло въ обычай выражать удѣльный вѣсъ газовъ, не относительно водорода, а относительно атмосфернаго воздуха. Само собою разумѣется, что постоянное отношеніе между величиною частицы и удѣльнымъ вѣсомъ газа, и при такомъ обозначеніи, остается фактомъ, но простота выраженія и очевидность этого факта нѣсколько затѣмняются.

Называя M вѣсъ частицы, и d плотность газа, относительно водорода, законъ объемности выразится, формулою:

$$\frac{M}{2} = d$$

Съ другой стороны, по точнымъ опытамъ, извѣстно, что опредѣленный объемъ воздуха въ 14,44 разъ тяжеле равнаго ему объема водорода и что, слѣдовательно, плотность каждаго газа D , по отношенію къ воздуху, найдется, если плотность того же газа d , по отношенію къ водороду, раздѣлить на 14,44. Такимъ образомъ:

$$D = \frac{d}{14,44}$$

но $d = \frac{M}{2}$; вставляя его значеніе, получаемъ

$$D = \frac{M}{14,44 \times 2} = \frac{M}{28,88}$$

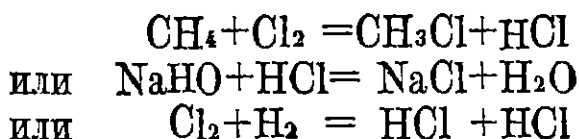
откуда $M = D \times 28,88$, и $\frac{M}{D} = 28,88$.

Помощью этихъ формулъ легко, по найденной (относительно воздуха) плотности пара, сдѣлать заключеніе о величинѣ (вѣсѣ) частицы, или, зная вѣсъ частицы, вычислить теоретическую плотность пара. Очевидно также,

что частное изъ вѣса частицы вещества на плотность пара будетъ постоянное число, а именно=28.876, если взять плотность по отношенію къ воздуху $\mu=2$, если взять ее по отношенію къ водороду.

28. Понятіе о химической частицѣ и законъ объемности даютъ возможность ближе опредѣлить различные виды реакцій и судить какая именно реакція происходитъ въ данномъ случаѣ.

Двойное разложеніе, или замѣщеніе, будетъ реакція, въ которой частицы мѣняются нѣкоторыми изъ своихъ составныхъ частей, и производятъ столько же новыхъ частицъ, сколько было до реакціи. Взаимно замѣщающіяся составныя части, само собою разумѣется, должны быть эквивалентны. Примѣромъ можетъ служить образованіе хлористаго мѣфила изъ болотнаго газа:



Предѣльныя частицы, какъ видно уже изъ самаго понятія о предѣльности, способны только къ этому виду реакцій. Двойное разложеніе можетъ впрочемъ происходить также и между непредѣльными частицами, но эти послѣднія могутъ еще подвергаться соединенію: изъ двухъ или нѣсколькихъ частицъ образуется тогда меньшее число ихъ. Прямое соединеніе возможно также, какъ показываетъ опытъ, между непредѣльной частицей и частицей предѣльной; но такъ какъ предѣльныя частицы не имѣютъ свободнаго сродства, а для соединенія нужно дѣйствіе сродства каждой изъ соединяющихся частей, то необходимо принять, что предѣльная частица, вступая въ соединеніе, разлагается, и сродство находившихся въ ней паевъ вступаетъ въ взаимодѣйствіе съ свободнымъ сродствомъ непредѣльной частицы. На примѣръ, при соединеніи окиси углерода CO съ предѣльной частицей хлора Cl_2 , послѣдняя разлагается, и каждый пай Cl вступаетъ въ соединеніе съ углеродомъ, которому принадлежало свободное сродство окиси углерода. Случай прямо обратный соединенію будетъ

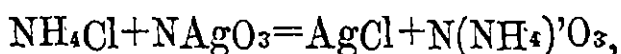
разложение—образование изъ даннаго числа частицъ большаго числа ихъ.

Такъ какъ пространства, занимаемыя частицами въ газообразномъ состояніи равны, то очевидно, что при прямомъ соединеніи, объемъ газовъ реагирующихъ веществъ болѣе объема газовъ тѣлъ происходящихъ, при разложеніи—на оборотъ, а при замѣщеніи объемъ этотъ остается безъ измѣненія. Отсюда ясно, что измѣреніе объемовъ газа дѣйствующихъ и происходящихъ веществъ, или, что все равно, опредѣленіе плотности ихъ пара можетъ служить для разрѣшенія вопроса о томъ, будетъ ли данная реакція соединеніе, разложеніе или замѣщеніе.

Роль слож- 29. Количество свободного сродства (атомность) сложныхъ группъ ной группы находится, какъ видно изъ всего сказаннаго выше, въ простой зависимости отъ атомности составныхъ ея частей. Она будетъ равняться $A - a$, если чрезъ A обозначимъ сумму всѣхъ единицъ сродства, принадлежащаго паямъ вошедшимъ въ соединеніе, и чрезъ a —количество единицъ сродства, подѣйствовавшаго для образованія сложной частицы. Для окиси углерода CO имѣемъ $A = 4 + 2 = 6$, $a = 2 + 2 = 4$, и свободное сродство окиси углерода будетъ равняться 2 единицамъ, то есть $A - a = 2$. Такимъ образомъ, частица окиси углерода эквивалентна паяу кислорода, двумъ паямъ водорода, хлора и проч. Для угольной кислоты, болотнаго газа, хлористаго аммонія и вообще для предѣльныхъ частицъ $A = a$ и атомность = 0.

Непредѣльные частицы могутъ быть разсматриваемы какъ составныя части предѣльныхъ, или ближе стоящихъ въ предѣлу соединеній, заключающихъ тотъ же элементъ въ составѣ, на примѣръ CO является составною частью углекислоты и фосгена, что можно выразить формулами $[CO''O]^\circ$ и $[CO''Cl_2]^\circ$; амміакъ можетъ считаться составною частью нашатыря $[(NH_3)''HCl]^\circ$. При двойныхъ разложеніяхъ, эти сложные составныя части, подобно элементарнымъ паямъ, естественно могутъ переноситься въ новыя соединенія, замѣщая другія составныя части, которымъ онѣ эквиваленты, на примѣръ— $COCl_2 + H_2O = 2HCl + CO_2$, гдѣ съ одной стороны дву-

атомная окись углерода и два пая одноатомнаго водорода, съ другой—двуатомный пай кислорода и два пая одноатомнаго хлора, помѣнялись мѣстами и получились углекислота и хлороводородъ, изъ воды и фосгена. Но съ другой стороны, изъ одного тѣла въ другое (изъ одной частицы въ другую) могутъ переходить, посредствомъ двойныхъ разложеній, не только непредѣльныя частицы, но и такія сложныя группы, которыя не представляютъ веществъ самостоятельно существующихъ (частицъ); слѣдовательно—и тѣ, которыя одарены нечетнымъ числомъ единицъ свободнаго сродства. На примѣръ, одноатомная группа $(\text{CH}_3)'$, произшедшая изъ четырехъ-атомнаго С чрезъ присоединеніе H_3 , не существуетъ самостоятельно—не образуетъ вещества съ частицей этого состава, но, тѣмъ не менѣе, можетъ переходить, при двойныхъ разложеніяхъ, въ новыя соединенія. — Такъ, частица $[(\text{CH}_3)'\text{Cl}]^0$, дѣйствуя на H_2 , можетъ дать CH_4 и HCl , или, на примѣръ



при чемъ неспособная къ отдѣльному существованію, одноатомная группа $(\text{N}^-\text{H}_4)'$ —аммоній переходитъ въ новое соединеніе, замѣщаетъ эквивалентный ей пай серебра, въ азотнокисломъ серебрѣ, и даетъ азотнокислый аммоній. Для того, чтобы такое перемѣщеніе всѣхъ группъ было возможно, нѣтъ необходимости, чтобы каждая изъ нихъ существовала въ видѣ самостоятельнаго вещества, хотя бы на одно мгновеніе, но можно, на примѣръ, представить себѣ, что тѣло $a+b$ и тѣло $c+d$ мѣняются составными частями такимъ образомъ:

1-й моментъ

$$\begin{array}{c|c} a & c \\ + & + \\ b & d \end{array}$$

2-й моментъ

$$\frac{a + c}{b + d}$$

30. И такъ, всѣ вообще сложныя группы, обладающія четнымъ или нечетнымъ свободнымъ сродствомъ, могутъ, при двойныхъ разложеніяхъ, переноситься изъ одного соединенія въ другое, замѣщая при этомъ элементарные

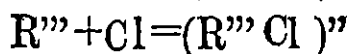
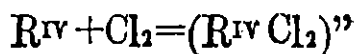
пай и другія группы имъ эквивалентныя. Пай или группы одинаковой атомности замѣщаютъ одна другую, пай или группа двуатомная можетъ замѣстить два одноатомныхъ пая или группы, трехатомная—три одноатомныхъ — или одну двуатомную и одну одноатомную группу и т. д. Зависимость атомности сложныхъ группъ отъ составныхъ частей, выражаемая, какъ указано выше, формулой $A - a$, само собою разумѣется, примѣняется вполне и къ группамъ не представляющимъ частицъ (нечетноатомнымъ). Въстѣ съ тѣмъ очевидно, что каждая группа, обладающая свободнымъ сродствомъ, можетъ быть рассматриваема какъ происшедшая изъ предѣльной частицы, чрезъ потерю нѣкоторыхъ составныхъ частей. Съ этой точки зрѣнія, атомность группы (остатка) будетъ опредѣляться количествомъ единицъ сродства, принадлежащихъ тѣмъ паямъ, или группамъ, которыя отдѣлились отъ частицы предѣльной, и можно сказать, что вообще, въ образованіи частицъ, участвуютъ остатки отъ предѣльныхъ частицъ. Эти остатки—будутъ ли они неполныя частицы (нечетноатомныя группы) или не предѣльныя (четноатомныя) частицы—называются также радикалами. Название это можно употреблять преимущественно для обозначенія группъ, содержащихъ въ составѣ углеродъ, для группъ же безуглеродныхъ сохранить названіе остатковъ.

31. Такъ какъ, для одного и того же сложнаго тѣла, можетъ быть много различныхъ случаевъ отдѣленія большаго или меньшаго количества паявъ изъ состава частицы, то радикалы (остатки) этого тѣла, для каждаго такого случая, будутъ различны по составу и по атомности. Если X предѣльная частица, а 1 —количество какаго либо тѣла, находящееся въ составѣ X и обладающее одной единицей сродства, то, обозначая чрезъ R остатокъ, получимъ:

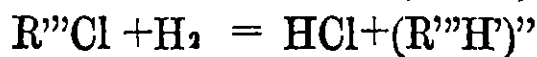
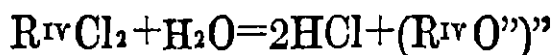
$$\begin{array}{lcl} X-1=R' & \text{одно-атомный} & \\ X-2=R'' & \text{двуатомный} & \\ X-3=R''' & \text{трехатомный} & \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{радикалъ} \\ \text{или ос-} \\ \text{татокъ.} \end{array}$$

Четноатомные R могутъ обыкновенно и сами по себѣ

быть непредѣльными частицами (представлять дѣйстви- тельно существующія вещества) и, согласно этому, для R''' , R'' и проч., могутъ быть еще случаи, гдѣ они явят- ся дѣйствующими частью сродства, *производя въ такомъ случаѣ частицы непредѣльныя*. Въ самомъ дѣлѣ воз- можны на пр. случаи, которые, удерживая выше при- нятое обозначеніе, выразятся такимъ образомъ:



а частицы $(R''' Cl)''$ и $(R^{IV} Cl_2)''$ могутъ войти въ двойныя разложенія, на примѣръ, хотъ съ частицей водорода или водой, и дать слѣдующую реакцію:



при чемъ R^{IV} дѣйствуетъ двумя единицами (половиной) своего сродства,—содержится какъ двуатомная группа, а R''' дѣйствуетъ, какъ одноатомная группа, одной еди- ницей (третью) своего сродства. Оба радикала являют- ся здѣсь эквивалентными паямъ атомности низшей, чѣмъ ихъ собственная, но четность одного и нечетность дру- гаго сохраняются (см. § 24).

32. Послѣ всего сказаннаго понятно, что если обра- Вліяніе двухъ щать вниманіе лишь на эмпирическую частичную фор- или болѣе мулу вещества, не принимая въ расчетъ способа его много- атом- происхожденія и реакцій, то законъ атомности и зави- ныхъ паевъ сящей отъ нея предѣльности покажутся справедливыми на усложне- только для частицъ, содержащихъ не болѣе одного мно- ние частицы. гоатомнаго пая въ составѣ.

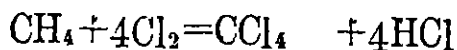
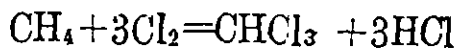
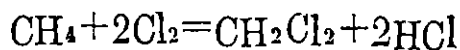
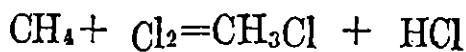
Такъ, въ соединеніяхъ CH_4 , CCl_4 , NH_4Cl , гдѣ мно- гоатомные C и N соединены съ одноатомными во- дородомъ и хлоромъ, ясно выражается четырехатом- ность углерода, пяти-атомность азота, но если вещество содержитъ оба эти многоатомные элемента, то возмож- нымъ становится, на примѣръ случай, существованія

частицы $(\text{C}^{\text{IV}}\text{H}_3)^{+}(\text{N}^{\text{V}}\text{H}_3\text{J})^{-}$, въ которой обѣ одноатомныя группы, соединяясь, даютъ предѣльное вещество съ эмпирической формулой CH_6NJ —болѣе сложное, чѣмъ можно было бы ожидать, если бы происхожденіе его условливалось только многоатомностью одного изъ элементовъ (С или N). — Точно также мыслимъ случай $(\text{C}^{\text{IV}}\text{H}_3)^{+}(\text{HO}^{\text{V}})^{-}$, гдѣ двуатомный кислородъ вводитъ съ собою пай водорода, и получается вещество CH_4O , въ которомъ С долженъ былъ бы считаться шестиатомнымъ, если бы его сродство удерживало въ соединеніи и H_4 и O . Вещества сложные, здѣсь упомянутыя, существуютъ на самомъ дѣлѣ: первое изъ нихъ—аналогъ нашатыря—іодистый мѣфиламмоній, второе—мѣфильный алкоголь. Дѣйствительно ли способъ химическаго взаимодѣйствія элементарныхъ паевъ въ этихъ веществахъ таковъ, какъ выражено приведенными формулами, дѣйствительно ли углеродъ дѣйствуетъ въ нихъ не болѣе какъ четыремя, и азотъ—не болѣе какъ пятью единицами сродства,—это могло бы казаться сомнительнымъ безъ знакомства съ нѣкоторыми способами образованія и превращенія мѣфильнаго алкоголя и іодистаго мѣфиламмонія.

33. Мѣфильный алкоголь CH_4O можетъ быть полученъ двойнымъ разложеніемъ хлористаго мѣфила съ ѣдкимъ кали $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{KHO} = \text{CH}_4\text{O} + \text{KCl}$; при чемъ очевидно, что остатокъ $(\text{HO})^{-}$ соединяется съ радикаломъ $(\text{CH}_3)^{+}$ т. е. взаимодѣйствуютъ: единица углероднаго сродства, со стороны радикала CH_3 , и единица кислороднаго сродства, со стороны остатка HO .

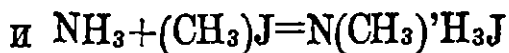
Вліяніе паевъ на химическія отношенія другъ къ другу соединенныхъ съ ними. Реакціи веществъ, какъ доказательство раціональности, находясь соединеннымъ съ различными другими элементами, обнаруживаетъ различное химическое содержаніе. Такъ, на примѣръ, водородъ воды, водородъ амміака и водородъ хлороводорода, или кислородъ воды и кислородъ угольной кислоты, относятся къ реагентамъ не одинаково. Слѣдовательно, должно ожидать, что если изложенный взглядъ справедливъ, то подобное же различіе будетъ имѣть мѣсто и въ болѣе сложныхъ тѣлахъ. На примѣръ, въ мѣфильномъ алкоголѣ, должно обнаружиться различіе между водородомъ остатка HO и во-

дородомъ радикала CH_3 . Въ самомъ дѣлѣ, въ этомъ пильнаго со-
алкоголѣ, 3 пая Н оказываются содержащимися отлично става тѣмъ.
отъ четвертаго: первые соединенные съ С, вообще отпосят-
ся къ реагентамъ такъ, какъ водородъ болотнаго газа
 CH_4 ; послѣдній, соединенный съ О, реагируетъ подобно
водороду воды. Напримѣръ хлоръ, дѣйствуя на CH_4 , за-
мѣщаетъ водородъ пай за пай, элиминируя его въ видѣ
 HCl , а именно:



Точно также дѣйствуетъ онъ и на 3 пая Н въ ра-
дикалѣ CH_3 мѣфильнаго алкоголя. При дѣйствіи хлорис-
таго фосфора на воду H_2O , образуется HCl т. е. Сі ста-
новится на мѣсто водянаго остатка НО; тоже самое
происходитъ и при дѣйствіи хлористаго фосфора на
мѣфильный алкоголь: изъ него выдѣляется водяной оста-
токъ НО и замѣщается паемъ Сі такъ, что происходитъ тѣ-
ло CH_3Cl —хлористый мѣфилъ. Щелочные металлы—калій,
натрій не измѣняютъ болотнаго газа CH_4 , а изъ воды они
вытѣсняють Н, замѣщая его: $\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 2\text{HNaO}$;
также и въ мѣфильномъ алкогольѣ, одинъ пай Н способенъ
вытѣсняться и замѣщаться этими металлами, между тѣмъ
какъ остальные 3 пая ими не выдѣляются. Всѣ эти
реакціи становятся просты и понятны, какъ скоро мѣ-
фильный алкоголь будетъ принятъ за соединеніе 2-хъ остат-
ковъ $(\text{CH}_3)'(\text{HO})'$ и 3 пая водорода являются въ немъ сое-
диненными съ С, какъ въ болотномъ газѣ, а одинъ пай—съ
О, какъ въ водѣ.

Въ хлористомъ мѣфиламмоніѣ $\text{N}^*(\text{C}^*\text{H}_3)'\text{H}_3\text{Cl}$, 3 пая
водорода должны содержаться подобно водороду болот-
наго газа, а остальные три — подобно водороду наша-
тыря, который аналогиченъ хлористому мѣфиламмонію,
по происхожденію и свойствамъ. На эту аналогію про-
исхожденія ясно указываютъ слѣдующіе способы обра-
зованія:

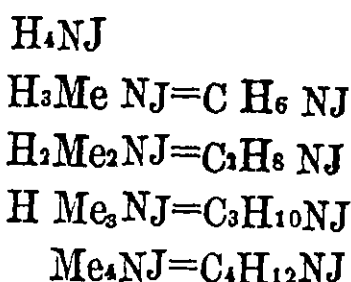


Въ самомъ дѣлѣ, почти всѣ тѣ замѣщенія, которыми можетъ подвергнуться водородъ нашатыря, повторяются и для іодистаго мѣфиламмонія. Разница заключается лишь въ томъ, что въ первомъ, замѣщеніе можетъ простираться на четыре пая водорода, а въ послѣднемъ — только на три, не смотря на то, что всѣхъ паевъ водорода въ немъ шесть т. е. болѣе чѣмъ въ нашатырѣ.

34. Такимъ образомъ, четырехатомность углероднаго пая очевидна, какъ въ CH_4 , такъ и въ CH_4O . Четырехатомный углеродъ, въ обоихъ случаяхъ, дѣйствуетъ всѣмъ своимъ сродствомъ: въ одномъ тѣлѣ — на четыре пая водорода, во второмъ — на три пая водорода и на эквивалентный водородному паю, водяной остатокъ $(\text{HO})'$. Точно также, двуатомный кислородъ одинаково является причиною извѣстнаго усложненія частицы въ водѣ и въ мѣфильномъ алкоголѣ. Въ водѣ, онъ удерживаетъ два одноатомные пая водорода, въ мѣфильномъ алкоголѣ — пай водорода и одноатомный радикалъ CH_3 . Подобное же заключеніе приходится сдѣлать и о роли азота въ нашатырѣ и іодистомъ мѣфиламмоніѣ.

35. Присутствіе двухъ или нѣсколькихъ многоатомныхъ паевъ въ частицѣ можетъ, стало бытъ, условливать такую степень сложности, которая дѣйствиємъ одного многоатомнаго пая не могла бытъ достигнута. Кромѣ случаевъ приведенныхъ выше, можно, на примѣръ, указать еще на слѣдующій: кислородный пай въ мѣфильномъ алкоголѣ соединенъ съ Н и CH_3 , но мыслимъ также случай его соединенія съ двумя группами CH_3 , которыя такимъ образомъ и будутъ удержаны въ одной частицѣ. Въ самомъ дѣлѣ извѣстно тѣло $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3) \\ (\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$, — такъ называемый мѣфильный эфиръ. Одинъ изъ способовъ, его образованія, выражаемый уравненіемъ $\left\{ \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3) \\ \text{Na} \end{smallmatrix} \right\} \text{O} + (\text{CH}_3)\text{J} = \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{NaJ}$, содержаніе заключающагося въ немъ

водорода къ реагентамъ, подобное водороду болотнаго газа CH_4 , и наконецъ, распаденіе его на частицы съ однимъ паемъ C въ составѣ, какъ скоро причина усложненія—кислородъ элиминируется (на примѣръ, въ реакціи $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2\text{HCl} = 2(\text{CH}_3\text{Cl}) + \text{H}_2\text{O}$) подтверждаютъ формулу $(\text{CH}_3)'_2\text{O}$. Пяти-атомный азотъ, разумѣется, въ состояніи будетъ произвести болѣе значительную степень усложненія; такъ, на примѣръ, съ радикаломъ $(\text{CH}_3)'=\text{Me}$, водородомъ и іодомъ, онъ дастъ слѣдующія тѣла:



Количество водорода въ этихъ тѣлахъ, начиная отъ перваго, прибываетъ, но количество водорода способнаго къ тѣмъ реакціямъ, которыя свойственны водороду нашатыря (прямо соединенному съ N), напротивъ, уменьшается; наконецъ, въ послѣднемъ тѣлѣ, самомъ богатомъ водородомъ, весь водородъ содержится подобно водороду болотнаго газа и нѣтъ болѣе водорода нашатырнаго. Какъ скоро сдерживающая причина (пяти-атомный азотъ) будетъ удалена изъ этихъ тѣлъ, они распадаются на частицы, содержащія только одинъ пай углерода. Къ сказанному необходимо прибавить, что роль элементарныхъ паевъ, относительно усложненія, обыкновенно могутъ принимать на себя и эквивалентныя имъ сложныя группы. Теперь становится понятнымъ, какъ простъ механизмъ построения частицъ, не смотря на то, что количество элементарныхъ паевъ, въ нихъ входящее, можетъ быть весьма значительно.

36. Построеніе это легко выразить общими формулами. Пусть X обозначаетъ разныя предѣльныя частицы, единица (1)—количество вещества находящагося, въ составѣ X, обладающее одной единицей сродства, а R—ради-

балы или остатки различного состава. Тогда получаемъ (см. § 30):

$$X-1=R'$$

$$X-2=R'' \quad (\text{двуатомный радикалъ или непре-} \\ \text{дѣльная частица}).$$

$$X-3=R'''$$

$$X-4=R^{iv} \quad (\text{четыреатомный радикалъ или не-} \\ \text{предѣльная частица}) \text{ и т. д.}$$

Такъ какъ R'' и R^{iv} могутъ сами представлять частицы — тѣла самостоятельно существующія, то R''' , R^{iv} , R^v , кромѣ соединеній $R''' + 3 = X$, $R^{iv} + 4 = X$, $R^v + 5 = X$, то есть, кромѣ предѣльныхъ частицъ, могутъ давать еще частицы непредѣльныя, способныя существовать въ видѣ самостоятельныхъ веществъ, а также и входить въ составъ частицъ предѣльныхъ — быть радикалами; на примѣръ:

$$R''' + 1 = X - 1 = R''$$

$$R^{iv} + 2 = X - 2 = R''$$

$$R^v + 1 = X - 4 = R^{iv}$$

$$R^v + 3 = X - 2 = R''$$

Обстоятельство это еще болѣе разнообразить построе-
ніе частицъ.

Далѣе, изъ различныхъ R , можетъ получаться мно-
жество новыхъ, болѣе сложныхъ группъ нечетноатом-
ныхъ, несуществующихъ самостоятельно, но способныхъ
быть радикалами, то есть входящихъ въ составъ час-
тицъ; на примѣръ:

$$(R'' + R') \text{ будетъ эквивалентенъ съ } R'$$

$$R'' + (R'' + R')' \quad \text{—} \quad \text{—} \quad R'$$

$$R''' + R'' \quad \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \quad R'$$

$$R''' + 2R' \quad \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \quad R'$$

$$R^{iv} + 2R' \quad \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \quad R''$$

$$R^{iv} + R' \quad \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \quad R'''$$

$$R^{iv} + (R''' + R'')' \quad \text{—} \quad \text{—} \quad R'''$$

$$R^{iv} + 3(R''' + R'')' \quad \text{—} \quad \text{—} \quad R'$$

$$R^{iv} + (R^{iv} + [R''' + R'']')''' \quad R' \text{ и т. д.}$$

Здѣсь вездѣ подѣ знакомѣ R подразумѣваются, конечно, не группы опредѣленнаго состава, а только неполныя и непредѣльныя частицы опредѣленной атомности и ка-кого бы то ни было состава.

37. Принявъ во вниманіе, что эквивалентныя ради-калы (остатки) и пая обыкновенно могутъ замѣщаться взаимно, становится понятно, что изъ разнообразныхъ R, одаренныхъ различной атомностью, образуется почти беско-нечное разнообразіе частицъ предѣльныхъ и непредѣль-ныхъ. Если взять, на примѣръ, водяной остатокъ HO', обо-значивъ его для краткости чрезъ A', то для разныхъ R и для A' получатся, между прочимъ, слѣдующіе слу-чай образованія частицъ:

R'A', R''A', R'''A' и т. д.

R'R', (R''R')'A', (R'''R'')'A' и т. д.

R''R', R''R'', (R'''R')''A' и т. д.

R''R' R'''R'R', (R'''R'')'A' и т. д.

Все это частицы предѣльныя. Далѣе могутъ существо-вать, на примѣръ, (R'''A')'', (R'''R'')'' — частицы непре-дѣльныя. Если вмѣсто водянаго остатка A', или вооб-ще вмѣсто одноатомныхъ паявъ, каковы Cl, Br, H и проч., войдетъ въ соединеніе съ R двуатомный кислородъ или пяти-атомный азотъ, то усложненіе еще увеличится. Оче-видно, что какъ ни разнообразны бываютъ частицы, но законъ ихъ построенія весьма простъ и ясенъ.

38. Остатокъ (HO'')' обладаетъ единицею свободнаго сродства, и эта единица принадлежитъ паяю O, а въ радикалѣ (CH₃)' или въ частицѣ (CO)'', свободное срод-ство принадлежитъ углероду и вообще, въ какой ли-бо непредѣльной или неполной частицѣ, свободное срод-ство принадлежитъ именно тѣмъ или другимъ элемен-тарнымъ паямъ. Если, на примѣръ, (CH₃)' и (HO)' сое-диняются, то ясно, что это будетъ случай, въ которомъ $\frac{3}{4}$ сродства углерода (3 единицы) дѣйствуютъ на во-дородъ, а $\frac{1}{4}$ сродства углерода (1 единица) — на поло-вину (1 единицу) сродства кислороднаго пая, между тѣмъ какъ другая половина (единица) сродства кисло-

Химическое
строение.

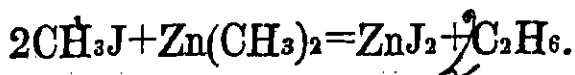
роднаго дѣйствуетъ на одинъ водородный пай. Такимъ же образомъ, и во всѣхъ случаяхъ, при взаимодѣйствіи различныхъ паевъ, радикаловъ и остатковъ, необходимо приходится разсматривать *порядокъ химическаго взаимодѣйствія различныхъ элементарныхъ паевъ*, результатомъ котораго будетъ существованіе определенной частицы. Этотъ порядокъ взаимодѣйствія можно назвать *химическимъ строеніемъ* (*) частицъ, и справедливо будетъ, при настоящемъ состояніи науки, названіе *раціональныхъ* формулъ придавать только формуламъ, выражающимъ химическое строеніе частицъ. Такія раціональныя формулы могутъ быть или *подробными* т. е. выражающими взаимныя химическія отношенія всѣхъ элементарныхъ паевъ, или *сокращенными*—выражающими только отношенія нѣкоторыхъ паевъ и сложныхъ группъ, находящихся въ составѣ частицъ.

Теперь становится ясно, что не всѣ эквивалентныя пай и остатки всегда могутъ замѣщаться, не всѣ пай и группы могутъ соединяться между собою потому, что для этого нужно, чтобы элементы, которымъ принадлежитъ сродство, могли, въ данномъ случаѣ, вступать въ соединеніе другъ съ другомъ. Такъ на примѣръ двуатомный кислородъ, въ мѣфильномъ алкоголѣ $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$, связываетъ мѣфилъ и водородъ, дѣйствуя при этомъ на углеродъ и водородъ. Тоже можетъ сдѣлать и сѣра, съ которой получается соотвѣтствующій алкоголю мѣфильный меркаптанъ $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{S}$, но сомнительно, что бы двуатомный цинкъ $\text{Zn}''=65,5$ или известковій $\text{Ca}''=40$, могли дѣйствовать подобнымъ образомъ, въ самомъ дѣлѣ, соединенія этихъ металловъ съ водородомъ до сихъ поръ неизвѣстны, и едва ли могутъ существовать.

Соединеніе 39. Выше (§ 19) было сказано, что частица одноатомныхъ элементовъ состоитъ изъ двухъ паевъ тождествен-

(*) Тотъ же порядокъ взаимодѣйствія называютъ нѣкоторые химики, на примѣръ—Кошбе, *химической конституціей* веществъ. Терминъ этотъ неудобенъ потому, что ему нерѣдко приписываются различныя значенія.

ныхъ между собою. Заключение это вытекаетъ изъ того факта, что наименьшее относительное количество каждаго изъ этихъ элементовъ, вступающее въ реакцію съ частичными количествами другихъ тѣлъ, по крайней мѣрѣ, вдвое болѣе наименьшаго количества тѣхъ же элементовъ, способнаго находится въ составѣ сложныхъ частицъ. Но если тождественные одноатомные пай могутъ вступать между собою въ соединеніе, то естественно ожидать того же и для паевъ многоатомныхъ; а если, наконецъ, справедливо это послѣднее предположеніе, то усложненіе частицъ, вслѣдствіе присутствія въ ихъ составѣ двухъ или болѣе многоатомныхъ паевъ, должно быть возможно не только тогда, когда пай эти различны, но и тогда когда они тождественны. Предположеніе это, по преимуществу относительно углерода, вполне подтверждается фактами. Въ самомъ дѣлѣ, между тѣлами состоящими изъ углерода и какого либо одноатомнаго элемента (въ особенности—водорода), кромѣ тѣхъ соединеній, частица которыхъ заключаетъ одинъ углеродный пай, извѣстна еще дѣлая масса веществъ съ болѣе сложными частицами. Способы происхожденія этихъ веществъ часто ясно указываетъ на то, что углеродные пай соединены здѣсь одинъ съ другимъ. На примѣръ іодистый мѣфилъ, дѣйствуя на цинкмѣфилъ, даетъ углеводородъ C_2H_6 :



Очевидно, что въ этомъ углеводородѣ, тѣ единицы углероднаго сродства, которыя дѣйствовали съ одной стороны на іодъ, съ другой—на цинкъ, связываютъ пай углерода одинъ съ другимъ. Притомъ, самый составъ углеводородовъ, заключающихъ болѣе одного пая угля, и ихъ производныхъ, вполне согласуется съ изложенными выше общими понятіями объ атомности и химическомъ строеніи.

Двѣ единицы сродства (см. § 24) представляютъ мѣриломъ химической силы, условливающей соединеніе двухъ паевъ; слѣдовательно, если атомность одного изъ соединяющихся паевъ $=a$,—другаго $=a_1$, то наибольшая атомность группы, состоящей изъ этихъ двухъ паевъ (коли-

чество одноатомныхъ паевъ, могущихъ къ ней присоединиться) будетъ $= (a + a_1) - 2$. Въ случаѣ взаимодѣйствія двухъ углеродныхъ паевъ $a = 4$ и $a_1 = 4$, слѣдовательно $(a + a_1) - 2 = 6$; для трехъ соединенныхъ паевъ углерода атомность будетъ $= (4 + 4 + 4) - (2 + 2) = 8$, для четырехъ $= 16 - 6 = 10$ и вообще, для n паевъ углерода, максимум атомности группы, ими образованной, выразится формулой

$$4n - (n - 1) \cdot 2 = 2n + 2$$

Формула эта указываетъ, что къ n паевъ углерода, соединившимся между собою, могутъ присоединиться еще, въ предѣльной частицѣ, $2n + 2$ паевъ одноатомнаго элемента, на примѣръ — водорода.

Дѣйствительно существуетъ цѣлый рядъ углеводородовъ, которыхъ составъ выражается частичною формулой $C_n H_{2n+2}$.

Далѣе то, что замѣчено выше для одного углероднаго пая, и вообще — для многоатомныхъ паевъ, относительно образованія частицъ непредѣльныхъ, повторяется и для этихъ тѣлъ большей сложности; такъ, извѣстенъ рядъ углеводородовъ непредѣльныхъ $(C_n H_{2n})$ и ряды углеводородовъ еще болѣе отстоящихъ отъ предѣла, на примѣръ, $(C_n H_{n-2})^{IV}$.

Гомологія.

Гомологич-

ные, гетеро-

логичные, изо-

логичные ря-

ды.

40. Очевидно, что въ подобномъ рядѣ, состоящемъ изъ членовъ все большей сложности, (для перваго члена $n = 1$, для втораго $n = 2$, для третьяго $n = 3$ и т. д.), составъ каждаго изъ членовъ будетъ отличаться отъ состава предыдущаго и послѣдующаго на CH_2 . Вообще разница между составомъ двухъ членовъ одного ряда будетъ $m(CH_2)$, гдѣ m = числу промежутковъ, раздѣляющихъ члены, или, что все равно, числу промежуточныхъ членовъ $+ 1$. Члены такого ряда отличаются одинъ отъ другаго только тѣмъ, что въ нихъ заключается большее или меньшее число паевъ углерода, соединенныхъ между собою, между тѣмъ какъ весь водородъ соединенъ съ углеродомъ. По этому, весьма естественно, что вещества одного и того же ряда обладаютъ одинаковымъ химическимъ характеромъ и одинаково относятся

къ различнымъ реагентамъ,—что опѣ химически аналогичны между собою. Члены одного и того же ряда, при дѣйствіи извѣстнаго реагента, дѣйствительно претерпѣваютъ одинаковыя превращенія и вещества, произшедшія вслѣдствіе такихъ превращеній, бываютъ аналогичны по химическому характеру и химическому строенію, а по составу отличаются одинъ отъ другаго на CH_2 , также какъ и тѣла изъ которыхъ онѣ произошли. Такъ, на примѣръ:

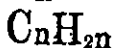
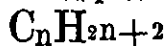
углеводороды	хлористыя производныя	алкоголи
C_1H_4	даетъ CH_3Cl	и CH_3, HO и пр.
C_2H_6	— $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	и $\text{C}_2\text{H}_5, \text{HO}$ и пр.
C_3H_8	— $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	и $\text{C}_3\text{H}_7, \text{HO}$ и пр.
C_nH_{n+2}	— $\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{Cl}$	и $\text{C}_n\text{H}_{n+1}, \text{HO}$ и пр.

Вещества, отличающіяся одно отъ другаго на $m(\text{CH}_2)$ и одинаковыя по химическому характеру, называются *гомологичными* веществами или *гомологами*, а ряды ими образуемые, состоящіе изъ членовъ съ возрастающимъ количествомъ C и H , несутъ названіе *гомологичныхъ* рядовъ. Тѣла одинаковой предѣльности, заключающія остатки одной и той же углеводородной частицы, составляютъ такъ называемые *гетерологичные*, или *генетические* ряды (ряды происхожденія). Въ приведенныхъ примѣрахъ, ряды вертикальные состоятъ изъ гомологовъ, а горизонтальные—изъ тѣлъ, принадлежащихъ къ одному и тому же генетическому ряду.

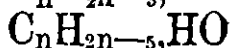
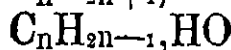
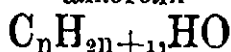
Непредѣльные углеводороды обыкновенно могутъ подвергаться тѣмъ же измѣненіямъ, какъ и предѣльные, производя новые гомологичные ряды тѣлъ, отличающихся меньшимъ содержаніемъ водорода, отъ соответствующихъ (содержащихъ одинаковое съ ними количество углерода) предѣльныхъ частицъ. Такимъ образомъ являются еще ряды *изоогичные*—ряды веществъ съ одинаковымъ химическимъ характеромъ и одинаковымъ количествомъ углерода, но съ постепенно уменьшающимся количествомъ водорода.

На примѣръ:

углеводороды



алкоголи



и т. д.

Ясно, что способность углеродныхъ паевъ соединяться между собою, условливающая происхожденіе гомологовъ, увеличиваетъ чрезвычайно количество углеродистыхъ соединений. Способность эта, въ высшей степени присущая углероду, не принадлежитъ однакоже исключительно ему одному. Не невѣроятно, на примѣръ, что разнообразіе кремнистыхъ соединений условливается между прочимъ способностью паевъ кремнія вступать, подобно углероду, въ соединеніе между собою.

41. Двѣ единицы сродства представляютъ minimum химической силы, необходимой для соединенія двухъ паевъ, но два многоатомные пая могутъ быть соединены между собою и бѣльшимъ количествомъ единицъ сродства. Къ такому заключенію ведетъ изученіе свойствъ нѣкоторыхъ непредѣльныхъ частицъ. Изъ трехъ углеводородовъ C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 первый представляетъ предѣльную частицу, а изъ двухъ остальныхъ, если способъ соединенія въ нихъ углеродныхъ паевъ тотъ же, какъ и въ первомъ, одинъ долженъ обладать двумя ($C_2^v H_4$), а другой—четырьмя ($C_2^{iv} H_2$) единицами свободного сродства.—Въ самомъ дѣлѣ, первое изъ этихъ двухъ веществъ можетъ легко вступать въ соединеніе съ двумя, а второе съ четырьмя одноатомными паями и переходить такимъ образомъ въ предѣльную частицу. Слѣдовательно, предположеніе—что во всѣхъ этихъ случаяхъ два пая углерода соединены между собою *только* двумя единицами сродства — становится вѣроятнымъ. Предѣльная, углеводородная частица, заключающая C_6 будетъ C_6H_{14} , и для нея также извѣстно изологическое (непредѣльное) тѣло C_6H_{12} , легко соединяющееся съ двумя съ одноатомными паями. Но, кромѣ того, извѣстенъ еще дальнѣйшій изологъ—углеводородъ C_6H_6 (бен-

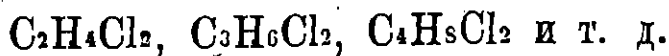
золь), частица котораго, если углеродъ соединенъ въ немъ также какъ и въ предѣльномъ веществѣ, должна обладать 8 единицами свободнаго сродства. Бензолъ дѣйствительно соединяется прямо съ одноатомными паями, на примѣръ—съ хлоромъ, по даетъ не тѣло $C_6H_6Cl_2$, какъ слѣдовало бы ожидать, а тѣло $C_6H_6Cl_6$. Это послѣднее должно бы обладать двумя единицами свободнаго сродства, а между тѣмъ оно далѣе прямо не соединяется, да и вообще производныя углеводорода C_6H_6 оказываются болѣе способными къ замѣщеніямъ, чѣмъ къ прямымъ соединеніямъ: онѣ не переходятъ въ производныя предѣльной частицы C_6H_{14} такъ легко, какъ на примѣръ, производныя непредѣльнаго углеводорода C_3H_6 переходятъ въ производныя предѣльнаго углеводорода C_3H_8 .

Все это заставляетъ предполагать, что въ непредѣльномъ веществѣ C_6H_6 и его производныхъ, по крайней мѣрѣ нѣкоторые изъ паявъ углерода соединены между собою бѣльшимъ количествомъ сродства, чѣмъ въ углеводородѣ C_6H_{14} , и что количество это будетъ не 10 единицъ, какъ въ этомъ послѣднемъ, а по крайней мѣрѣ 12 единицъ,—что свободными остаются такимъ образомъ только 6 единицъ $(C_6H_6)^n$, вмѣсто восьми.

Подобные случаи имѣютъ мѣсто и для многихъ другихъ веществъ. Впрочемъ недостатокъ фактическихъ данныхъ еще препятствуетъ рѣшительнѣе судить о вопросѣ здѣсь затронутомъ.

42. Способность многоатомныхъ паявъ (различныхъ Полимерія. или тождественныхъ) соединяться между собою, и производить такимъ образомъ усложненіе частицъ, дѣластъ возможнымъ образованіе веществъ существенно различныхъ, но имѣющихъ одинаковый процентный составъ. Такъ на примѣръ, во всѣхъ непредѣльныхъ углеводородахъ общей формулы $C_nH_{2n}=n(CH_2)$, паявое отношеніе между углеродомъ и водородомъ одинаково (2 пая водорода на каждый пай углерода; на 12 ч. по вѣсу углерода 2 ч. водорода), но величина частицъ этихъ углеводородовъ бываетъ весьма различна, и можетъ быть выражена формулами C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 и т. д. Объ этомъ уже можно судить по ихъ физическимъ свой-

ствамъ, въ особенности же по плотности пара и по соединеніямъ, которыя они образуютъ съ галоидами. Въ самомъ дѣлѣ, на примѣръ, хлористыя соединенія этихъ углеводородовъ будутъ имѣть формулы:



Въ то же время, удѣльный вѣсъ газа углеводорода C_3H_6 (пропилена) оказывается одною третью болѣе удѣльнаго вѣса этилена, удѣльный вѣсъ газа углеводорода C_4H_8 (бутилена) — вдвое болѣе этиленнаго и т. д. Словомъ, вещества эти представляютъ рядъ частицъ, все болѣе и болѣе сложныхъ, хотя отношеніе угля къ водороду во всѣхъ нихъ одно и то же. Такое отношеніе состава тѣмъ называется *полимерією*; C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , ... C_nH_{2n} будутъ *полимерныя тѣла* или *полимеры*.

Изомерія и 43. Тѣла, имѣющія одинаковый процентный составъ и одинаковую величину частицы, тѣмъ не менѣе могутъ быть различны по свойствамъ. Явленіе это извѣстно подъ именемъ *изомеріи* и *метамеріи*, а вещества, въ которыхъ онѣ встрѣчаются, несутъ названіе *изомерныхъ* и *метамерныхъ* (изомеровъ, метамеровъ). Подъ именемъ метамеріи понимаютъ обыкновенно различіе болѣе глубокое и притомъ такое, причины котораго до нѣкоторой степени уже извѣстны; часто однако же оба названія смѣшиваются.

Изомерія и метамерія обуславливаются болѣе или менѣе различіемъ химическаго строенія. Ту же самую мысль выражаютъ, говоря, что различіе свойствъ, въ тѣлахъ одинаковаго процентнаго состава, зависитъ отъ различія радикаловъ, или различія ближайшихъ составныхъ частей. Въ самомъ дѣлѣ, понятно, что двѣ частицы одинаковаго состава и величины, но различнаго химическаго строенія т. е. такія, въ которыхъ химическое взаимодѣйствіе паевъ распределено различно, должны, при извѣстныхъ реакціяхъ, давать радикалы или остатки различнаго состава, и что чѣмъ значительнѣе разница въ химическомъ строеніи, тѣмъ менѣе глубоко должно быть измѣненіе, которое частица пре-

терпѣваетъ для того, чтобы различіе состава радикаловъ обнаружилось.

Изъ сказаннаго выше (§ 31) видно, что одна и та же частица, смотря по реакціямъ, которымъ она подвергается, можетъ давать радикалы (остатки) весьма разнообразныя, и чѣмъ сложнѣе частица, тѣмъ значительнѣе это разнообразіе,—чѣмъ менѣе составныхъ частей выдѣлилось изъ тѣла, тѣмъ ближе къ нему по составу и тѣмъ сложнѣе будетъ радикалъ. Такимъ образомъ, изъ двухъ какихъ либо радикаловъ—остатковъ одной и той же частицы, становится возможнымъ отличать, по отношенію ихъ къ этой частицѣ, радикалъ *ближайшій* и радикалъ *отдаленный*. Такое обозначеніе, нерѣдко употребляемое, очевидно имѣетъ опредѣленный смыслъ только для каждой данной пары остатковъ одной и той же частицы. Очевидно также, что чѣмъ отдаленнѣе радикалъ, тѣмъ онъ проще. Радикалы, состоящіе изъ углеродныхъ паевъ, непосредственно между собою соединенныхъ и изъ паевъ другихъ элементовъ, присоединенныхъ къ углероду всѣмъ дѣйствующимъ сродствомъ своимъ, могутъ быть отличены отъ другихъ названіемъ *простыхъ* радикаловъ; *простѣйшими* изъ нихъ, а вмѣстѣ и отдаленнѣйшими, будутъ тѣ группы, которыя заключаютъ только одинъ углеродный пай съ прямо къ нему присоединенными, но не насыщающими всего его сродства паями другихъ элементовъ.

Ясно, что такимъ образомъ, при химическихъ превращеніяхъ двухъ изомерныхъ или метамерныхъ частицъ, смотря по степени ихъ различія, могутъ являться ближайшіе радикалы одинаковаго и отдаленные радикалы различнаго состава. Понятно также, что если, при извѣстныхъ, болѣе или менѣе глубокихъ превращеніяхъ двухъ изомерныхъ частицъ, эмпирическій составъ получаемыхъ изъ нихъ радикаловъ, какъ ближайшихъ, такъ и отдаленныхъ, одинаковъ въ обоихъ случаяхъ, то, тѣмъ не менѣе, радикалы, являющіеся при измѣненіяхъ еще болѣе значительныхъ—радикалы болѣе прежнихъ отдаленные (и менѣе сложные) или, наконецъ, отдаленнѣйшіе (простѣйшіе) будутъ различны по составу.

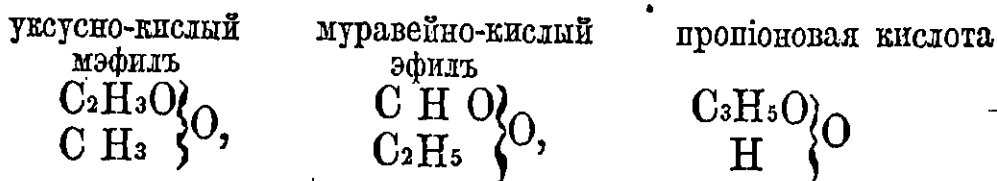
44. Изъ сказаннаго видно то отношеніе, въ кото-

Различіе

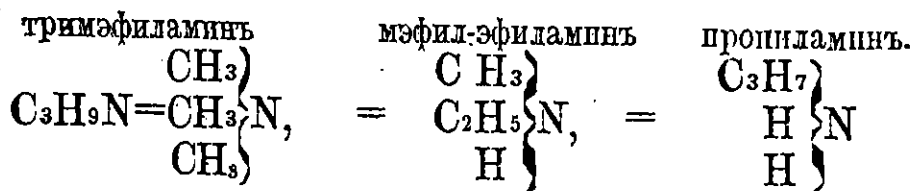
изомеріи и
метамеріи.

ромъ понятіе о различіи радикаловъ находится къ явленіямъ изомеріи или метамеріи,—видно также, что понятіе это, во всякомъ случаѣ, сводится на болѣе простое и опредѣленное понятіе о различіи химическаго строенія.

Руководясь этимъ послѣднимъ, не трудно видѣть, что степени различія между частицами одинаковой величины и одинаковаго процентнаго состава могутъ быть чрезвычайно разнообразны. Тѣмъ не менѣе, можно однако же, въ отношеніи углеродныхъ соединеній, придать терминамъ «изомерія» и «метамерія» опредѣленное значеніе и называть метамерными тѣ изъ углеродныхъ веществъ, которыя отличаются одно отъ другаго способомъ химической связи, удерживающей находящіяся въ нихъ углеродныя пай въ частицѣ, изомерными же—тѣла, въ которыхъ способъ связи между паями углерода одинаковъ, и которыя отличаются одно отъ другаго только распредѣленіемъ другихъ элементарныхъ паявъ или безуглеродныхъ группъ относительно паявъ углерода. Метамерны будутъ напримѣръ уксусно-кислый мѣфилъ, муравейно-кислый эфилъ и пропіоновая кислота. Эмпирическая формула всѣхъ этихъ тѣлъ одна и таже— $C_3H_6O_2$, но пай угля распредѣлены въ нихъ различнымъ образомъ, какъ видно изъ слѣдующихъ сокращенныхъ раціональных формулъ:



Подобный же примѣръ представляютъ слѣдующія тѣла, аналоги амміака:

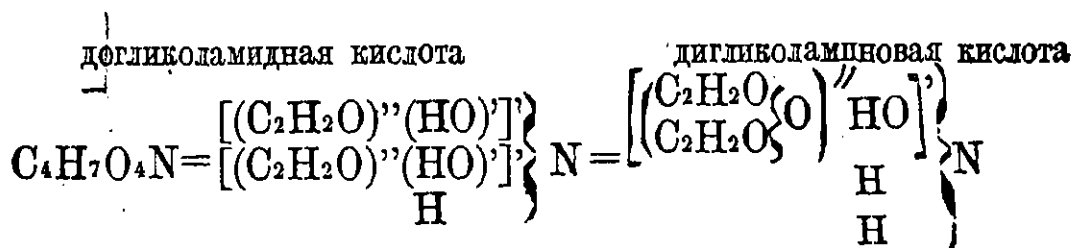


Всѣ вещества эти содержатъ различные простые радикалы. Уксуснокислый мѣфилъ и муравейнокислый эфилъ оба представляютъ нейтральныя летучія жидкости, но первый разлагается щелочами на эфилъный (винный)

В (сравн. смеску на стр. 371.)

алкоголь и муравейно-кислую соль, второй на уксусно-кислую соль и мѣфилъный алкоголь; пропіоновая кислота маслообразна, гораздо менѣе летуча чѣмъ два предыдущія тѣла, и одарена сильно кислыми свойствами. Тримѣфиламинъ, мѣфил-ѣфиламинъ и пропиламинъ всѣ три щелочны, жидки, но имѣютъ различную летучесть; первый не заключаетъ водорода соединеннаго съ азотомъ и способнаго подвергаться замѣщенію радикалами, второй содержитъ его одинъ пай, третій—два пая.

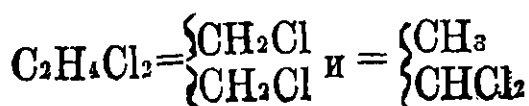
Случай метамеріи болѣе тонкой встрѣчается, на примѣръ, въ кислотахъ, состоящихъ изъ тождественныхъ двуатомныхъ простыхъ радикаловъ и водяныхъ и амміакальныхъ остатковъ:



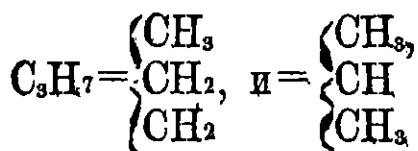
Первая формула содержитъ 2 водяныхъ остатка и одинъ только пай водорода непосредственно соединеннаго съ азотомъ; вторая — содержитъ одинъ водяной остатокъ (HO) и 2 пая водорода соединеннаго съ азотомъ.

Два простые радикала (C₂H₂O) тождественны въ обѣихъ формулахъ, но посредственное соединеніе углеродныхъ группъ C₂ и C₂, принадлежащихъ этимъ радикаламъ, въ первомъ случаѣ обуславливается трехатомнымъ азотомъ, во второмъ—двуатомнымъ кислородомъ.

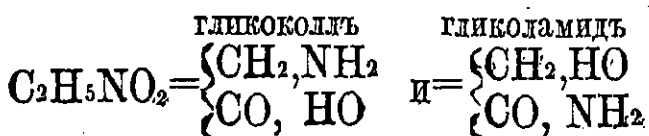
Примѣромъ изомеріи могутъ служить хлористый ѣфилень и хлористый ѣфилиденъ, имѣющіе формулу C₂H₄Cl₂. Въ обоихъ изъ нихъ, пай углерода одинаково непосредственно соединены одинъ съ другимъ, но есть основаніе думать, что пай водорода и хлора распредѣлены здѣсь различно относительно паявъ углерода, и что, по всей вѣроятности, это распредѣленіе въ первомъ случаѣ симметрично, во второмъ—нѣтъ.



Подобное же различіе химическаго строенія объясняетъ, быть можетъ, изомерию пропильныхъ алкогелей $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$; распределеніе водорода относительно углерода, въ радикалѣ пропилѣ C_3H_7 , который соединенъ въ нихъ съ воднымъ остаткомъ, можетъ представлять два случая:



Примѣръ изомеріи представляютъ также гликоколь и гликоламидъ:



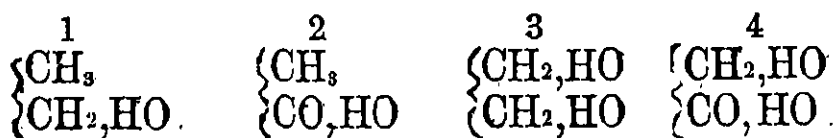
Связь углеродныхъ паевъ между собою, и распределеніе соединенныхъ съ углемъ 2 паевъ водорода и пая кислорода, въ обоихъ этихъ тѣлахъ, одни и тѣже; остатки NH_2 и HO здѣсь также одинаковы, но, при всемъ томъ, вещества различны, "вслѣдствіе неодинаковаго распределенія этихъ остатковъ относительно паевъ углерода: въ первомъ тѣлѣ съ окисленнымъ паемъ угля (CO)" соединенъ остатокъ HO , а во второмъ—остатокъ NH_2 .

45. Изомерія и метамерія—различіе веществъ, заключающихъ одинаковое количество тождественныхъ, но различно распределенныхъ, элементарныхъ паевъ, находится въ явной зависимости отъ взаимнаго вліянія (см. § 33) этихъ паевъ! Свойства веществъ ясно указываютъ, что каждый элементъ обнаруживаетъ определенное вліяніе на химическое содержаніе элементовъ, съ нимъ соединенныхъ и—на оборотъ—самъ подчиняется ихъ вліянію. Въ тѣлахъ, представляющихъ соединеніе элемента съ веществами аналогичными, содержаніе его аналогично. Такъ, водородъ воды и галогидоводородныхъ кислотъ относится къ реагентамъ различно, но во всѣхъ галогидоводородныхъ кислотахъ содержаніе его сходно, хотя не совершенно одинаково; вмѣстѣ съ тѣмъ, каждый изъ галогидовъ обнаруживаетъ не одинаковыя отношенія къ раз-

личнымъ веществамъ, въ своихъ соединеніяхъ водородныхъ, кислородныхъ и пр.

Такое взаимное вліяніе соединяющихся элементовъ Вліяніе на-
опредѣляетъ, въ извѣстной степени, химическій харак- еръ соединен-
теръ сложнаго вещества, и понятно, что если многоато- ныхъ посред-
мный элементарный пай непосредственно соединенъ съ ственно.

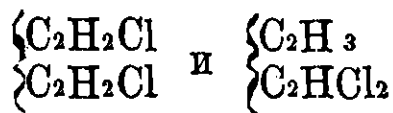
двумя или тремя различными другими элементами, то и
здѣсь вліяніе, о которомъ идетъ рѣчь, будетъ имѣть мѣ-
сто. Но, съ другой стороны, радикалы и остатки вхо-
дятъ въ соединеніе подобно элементамъ, и естественно
представляется вопросъ—будутъ ли они, подобно эле-
ментарнымъ паямъ, и въ какой степени, подчиняться
этому вліянію? Очевидно, что вопросъ сводится на то,
подчиняются ли элементарные пай вліянію другихъ эле-
ментарныхъ паявъ, непосредственно не соединенныхъ
съ ними, но находящихся въ составѣ той же частицы?
Въ самомъ дѣлѣ—сказать, что въ ѣдкомъ кали, харак-
теръ водянаго остатка условливается вліяніемъ пая
калія, значитъ сказать, что вліяніе калия распростра-
няется не только на кислородъ, непосредственно съ
нимъ соединенный, но и на водородъ, съ которымъ ка-
лій связанъ только помощію двуатомнаго кислород-
наго пая. Множество фактовъ рѣшаютъ утвердительно
этотъ вопросъ о взаимномъ вліяніи паявъ соединенныхъ
не непосредственно, и между углеродными соединеніями,
одинъ изъ наиболѣе поучительныхъ примѣровъ представ-
ляетъ вліяніе кислорода, соединеннаго съ углеродомъ, на
характеръ водорода въ водяномъ остаткѣ, соединенномъ
съ тѣмъ же углеродомъ. На примѣръ, два углеродные
пая $\begin{cases} \text{C} \\ \text{C} \end{cases}$ соединенные между собою, могутъ давать, меж-
ду прочимъ, слѣдующія соединенія съ водородомъ, кис-
лородомъ и водянымъ остаткомъ:



Содержаніе водорода водянаго остатка, въ 1-мъ тѣлѣ
(эфильномъ алкоголѣ) и 2-мъ (уксусной кислотѣ)—раз-
лично: въ первомъ онъ замѣщается щелочными метал-

лами, только при дѣйствіи самаго металла, во второмъ—и при дѣйствіи окисла. Въ 3-мъ тѣлѣ (эфилгликолѣ), водородъ водяныхъ остатковъ содержится также, какъ и въ эфилномъ алкоголѣ; точно также содержится водородъ одного водянаго остатка въ 4-мъ веществѣ (гликоловой кислотѣ), но водородъ другаго водянаго остатка относится, въ послѣднемъ случаѣ, къ реагентамъ подобно водороду водянаго остатка въ кислотѣ уксусной.

Дальнѣйшія 46. Изомерія и метамерія получаютъ такимъ образомъ естественное объясненіе, и становится возможнымъ, до нѣкоторой степени, руководясь изложенными соображеніями, судить а priori о числѣ изомеровъ и метамеровъ, отвѣчающихъ извѣстной эмпирической формулѣ, а также—и о большемъ или меньшемъ различіи свойствъ ихъ. Очевидно, что изомеровъ должно быть больше для формулъ болѣе сложныхъ. На примѣръ, $C_2H_4Cl_2$ представляетъ два случая изомеріи:

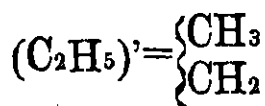


а для его гомолога $C_3H_6Cl_2$, можно ожидать существованія четырехъ изомеровъ:



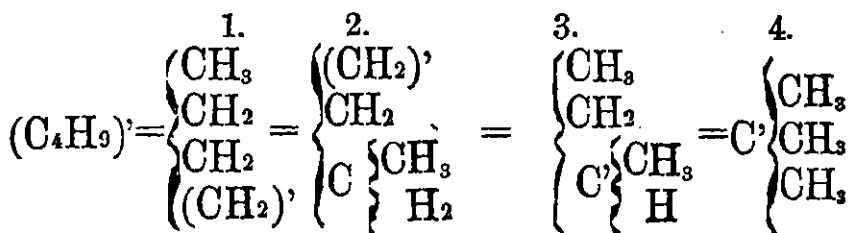
Вмѣстѣ съ тѣмъ ясно, что химическое строеніе перваго и третьяго изъ приведенныхъ четырехъ изомеровъ болѣе различается, чѣмъ, на примѣръ, химическое строеніе перваго и четвертаго.

Далѣе, на примѣръ, видно, что винный алкоголь $C_2H_5(НО)$ не долженъ имѣть изомеровъ: для его радикала—эфила $(C_2H_5)'$, возможенъ лишь одинъ случай химическаго строенія:

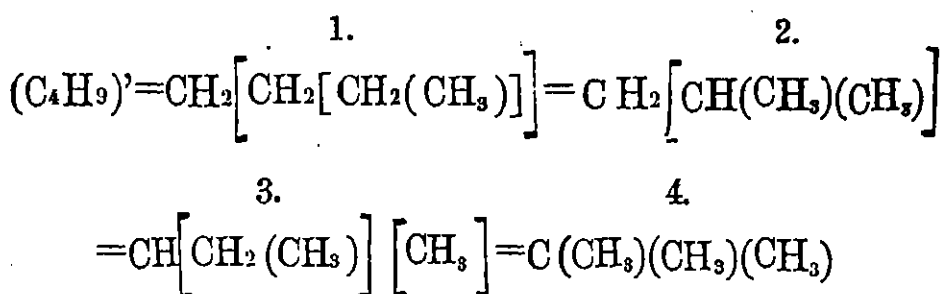


Между тѣмъ, для ближайшаго гомолога — радикала пропила (C_3H_7) , мыслимы, какъ было сказано выше

(см. § 44), два случая химическаго строенія, а для болѣе сложнаго гомолога $(C_4H_9)'$, вѣроятно возможны четыре случая, которые могутъ быть выражены формулами:



или формулами:



Во всѣхъ этихъ случаяхъ, всѣ атомы углерода непосредственно соединены между собою, а распределение атомовъ водорода, между атомами углерода, болѣе или менѣе различно (*).—А priori, слѣдовательно, можно ожидать существованія двухъ изомерныхъ пропиловыхъ и четырехъ бутиловыхъ алкогелей.

Опыту предстоитъ показать дѣйствительно ли возможны всѣ изомеры, предсказываемые теоріею, и какое именно измѣненіе свойствъ соотвѣтствуетъ извѣстному измѣненію химическаго строенія. — Легко быть можетъ, что нѣкоторые изъ изомеровъ на дѣлѣ не существуютъ, — что соотвѣтствующее имъ распределение атомовъ не пред-

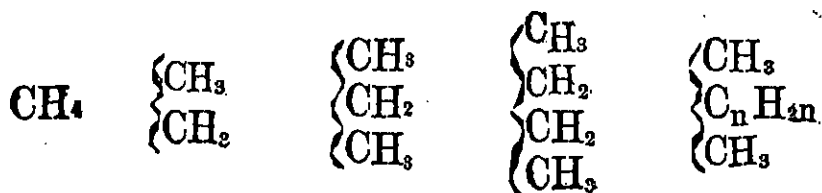
(*) Во многихъ случаяхъ, формулы химическаго строенія теоретически возможныхъ изомеровъ, всего легче найти, если предположить, что сложная группа происходитъ чрезъ различныя замѣщенія водорода простѣйшими радикалами въ соотвѣтствующей частицѣ, содержащей одинъ атомъ углерода. На примѣръ, второй рядъ формулъ представляетъ бутилы, именно, какъ продуктъ замѣщенія водорода въ метилъ (CH_3) метиломъ же, неизмѣненнымъ или такимъ, котораго водородъ въ свой чередъ подвергся замѣщенію тѣмъ же метиломъ.

Знакъ ' въ первомъ ряду приведенныхъ формулъ указываетъ которому изъ атомовъ C принадлежитъ свободная единица средства въ радикалѣ.

ставляетъ случая прочнаго равновѣсія, и потому, при условіяхъ, которыя должны были бы произвести ихъ, будутъ получаться, вслѣдствіе перемѣщенія паевъ, другія близкія къ нимъ тѣла.

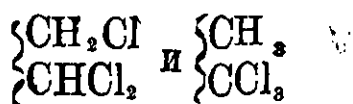
47. Съ другой стороны, еще нельзя утверждать, что высказанный выше принципъ вполне достаточенъ для объясненія всѣхъ случаевъ изомеріи. Существуютъ тѣла, составъ которыхъ дѣлаетъ различіе химическаго строенія невозможнымъ, а между тѣмъ нѣкоторыя наблюденія заставляютъ принимать и здѣсь существованіе изомеровъ. Наблюденія эти, впрочемъ, еще недостаточны, и факты сюда относящіеся не могутъ быть признаны совершенно достоверными.

Къ числу тѣлъ, для которыхъ различіе химическаго строенія немыслимо, принадлежатъ, на примѣръ, ~~вѣсь~~ предѣльные углеводороды $C_n H_{2n+2}$. Необходимо принять, что всѣ пая угля соединены въ нихъ между собою (каждая пара—наименьшимъ количествомъ сродства т. е. двумя единицами), что къ двумъ изъ числа ихъ, присоединены по 3 пая, а ~~(изъ остальнымъ—по 2 пая водорода къ каж-~~
~~дому;)~~ *къ третьему ($H_3C H_3$)—2 пая водорода*



Между тѣмъ, отсутствіе случаевъ изомеріи, для этихъ углеводородовъ, еще не доказано.

Далѣе, есть нѣкоторыя основанія подозрѣвать существованіе двухъ изомеровъ съ формулой CH_2Cl и трехъ изомеровъ состава $C_2H_3Cl_3$ —Для первой формулы возможенъ только одинъ случай химическаго строенія, для второй—только два случая:



Для объясненія подобныхъ случаевъ изомеріи, если достоверность ихъ подтвердится, придется принять, что

дѣйствіе четырехъ единицъ сродства, принадлежащаго углеродному паю, можетъ быть различно; тогда можно будетъ говорить вообще о различіи единицъ сродства многоатомныхъ паевъ. Изомерія вещества CH_3Cl зависѣла бы, такимъ образомъ, отъ различія способовъ присоединенія хлорнаго пая. Наконецъ, еще далеко не уясненъ вопросъ о той изомеріи, которая выражается главнымъ образомъ въ различіи оптическихъ свойствъ веществъ (въ круговой поляризаціи), и о томъ объясняется ли этотъ рядъ явленій изомеріею химическою—различіемъ химическаго строенія, или это будетъ особый родъ изомеріи, который могъ бы получить названіе физической изомеріи?

48. Здѣсь оканчиваются тѣ обобщенія, которыми Дѣйствительная химія, и которыя составляютъ теоретическую часть ея. Чтобы избѣгнуть ошибокъ и увлеченій, необходимо уяснить истинное значеніе этихъ теоретическихъ понятій. Теоріей въ томъ смыслѣ, какъ напр. теорія свѣта, химія не обладаетъ: она далека еще отъ того совершенства, которое изъ одного гипотетическаго положенія позволяетъ, путемъ математическаго анализа, выводить, какъ необходимыя слѣдствія, всѣ факты, при которомъ, далѣе, полное согласіе фактовъ съ заключеніями, сдѣланными а priori, возводитъ почти въ истину первоначальную основную гипотезу. Всѣ такъ называемыя теоріи въ химіи суть только обобщенія извѣстнаго круга фактическихъ знаній. Таково и понятіе объ атомности; но, развившись позднѣе другихъ возрѣній и основавшись на большей суммѣ знаній, оно обнимаетъ и область фактовъ болѣе обширную.

Относительная ограниченность теоретическихъ понятій въ химіи видна уже изъ того, что онѣ относятся только къ извѣстнымъ, такъ называемымъ химическимъ свойствамъ матеріи, почти не касаясь другихъ сторонъ ея проявленій, между тѣмъ какъ всѣ частныя свойства вещества несомнѣнно находятся во взаимной причинной связи—всѣ вытекаютъ изъ обуславливаемыхъ ея сущностью основныхъ свойствъ, познать которыя съ разныхъ сторонъ стремятся различныя отрасли естествознанія. Свойства каждаго сложнаго вещества, безъ сомнѣнія,

условливаются и способомъ его происхожденія, и всѣми свойствами каждой составной части, но эта общность зависимости пока еще недоступна, и наука, изслѣдующая лишь первыя ея случаи, принуждена принимать извѣстное понятіе, извѣстное обобщеніе, какъ руководительную нить. Придерживаясь за эту нить, она идетъ до тѣхъ поръ, пока развитіе фактическихъ знаній позволить новому понятію обхватить большій прѣжняго кругъ явленій, и создать новаго путевода. Въ этомъ смыслѣ беретъ химія понятіе объ атомности съ его слѣдствіями, и вмѣсто обширнаго, но еще недостижимаго закона, говорящаго, что натура сложнаго вещества, опредѣляется натурой, количествомъ и взаимнымъ отношеніемъ составныхъ частей, можетъ поставить слѣдующее правило: *химическая натура сложнаго вещества опредѣляется натурой и количествомъ составныхъ частей и химическимъ строеніемъ его частицы.*

Правило это недостаточно широко, но за то повѣрка его лежитъ въ предѣлахъ опыта, а дальнѣйшее развитіе фактическихъ знаній укажетъ, въ какихъ предѣлахъ, и на сколько, оно справедливо и полезно.

Фактическая связь между химизмомъ, теплотою, свѣтомъ и другими проявленіями дѣятельности матеріи — очевидна: что свѣтъ есть движеніе, это — гипотеза, выросшая нынѣ почти до степени непреложной истины, что теплота — движеніе, это сдѣлалось болѣе чѣмъ вѣроятно съ тѣхъ поръ, какъ возникла механическая теорія тепла, и можетъ быть не ошибется тотъ, кто назоветъ движеніемъ всѣ явленія химизма. Если наступитъ время, которое уяснитъ причинную связь между всѣми видами этого движенія, то явленія химизма получатъ свою механическую теорію, — теорію въ полномъ смыслѣ слова и, занявъ свое мѣсто въ наукѣ, какъ опредѣленная часть стройнаго цѣлаго, теорія эта, наравнѣ съ другими частями — теоріями другаго рода движеній, подчинится математическому анализу.

Недостаточность нынѣшнихъ теоретическихъ воззрѣній.

49. Есть не мало примѣровъ, что слишкомъ одностороннее приложеніе извѣстныхъ воззрѣній — упрямое желаніе сохранить ихъ — мѣшало развитію науки. Для этого развитія, безъ сомнѣнія, всего полезнѣе, когда

теоретическимъ понятіямъ не прилагають значенія болѣе обширнаго, чѣмъ то, которое на самомъ дѣлѣ принадлежитъ имъ. Полезно и даже необходимо по этому, отдавая должную справедливость извѣстнымъ обобщеніямъ и руководясь ими, въ то же время не упускать изъ вида ихъ недостаточности. — При настоящемъ развитіи фактической части химіи, не трудно указать на примѣры такой недостаточности теоретическихъ воззрѣній, изложенныхъ въ предыдущемъ.

Понятіе о химическомъ строеніи вытекаетъ прямо изъ понятія объ атомности, а это послѣднее основывается на понятіи о химической частицѣ, съ которымъ тѣсно связанъ законъ объемности. Между тѣмъ, въ каждомъ изъ этихъ обобщеній, есть свои слабыя стороны, — для каждаго найдутся случаи, составляющіе еще необъяснимыя исключенія. Такъ, на примѣръ, непредѣльнаго углеводорода CH_2 , соотвѣтствующаго окиси углерода (CO) неизвѣстно; неизвѣстны также тѣла CHOCl и CH_2O , отвѣчающія хлорокиси углерода COCl_2 и пр. По всѣмъ опытамъ, до сихъ поръ сдѣланнымъ, самая возможность ихъ существованія подлежитъ сильному сомнѣнію, а ихъ составъ, казалось бы, долженъ вполнѣ отвѣчать четырехатомности углероднаго пая. — Далѣе, на примѣръ, хлоръ, бромъ, іодъ, въ огромномъ большинствѣ своихъ соединеній, являются одноатомными, подобно водороду, но хлоръ съ іодомъ могутъ соединяться не только въ пропорціи JCl , но и въ пропорціи JCl_2 . Нечетноатомный азотъ можетъ образовать съ кислородомъ соединеніе NO (окись азота), которое, съ этой формулой, удовлетворяетъ закону объемности, но является прямымъ противорѣчіемъ понятію о нечетноатомности азота. Нѣкоторыя вещества (нашатырь, ціанистый аммоній и пр.) занимають, въ газообразномъ состояніи, не два, а четыре объема. Аномалію эту объясняютъ тѣмъ, что при возвышенной температурѣ, частица распадается на двѣ, а при охлажденіи, двѣ частицы снова соединяются, образуя первоначальное тѣло. — Въ самомъ дѣлѣ, такое распаденіе, для нѣкоторыхъ веществъ, фактически доказано, но для другихъ оно, по нѣкоторымъ опытамъ, является болѣе чѣмъ сомнительнымъ.

Число подобныхъ примѣровъ легко можетъ быть размножено, но и сказаннаго здѣсь, кажется, достаточно для того, что бы предостеречь отъ слѣпаго довѣрія къ нынѣшнимъ теоріямъ въ химіи, за предѣлами тѣхъ фактовъ, изъ которыхъ онѣ выведены. Довѣріе это было бы на столько же опасно, на сколько неблагоприятно полное отрицаніе теорій. Руководясь ими неосторожно, можно попасть на ложный путь, но безъ нихъ приходится ощупью отыскивать дорогу!

ОЧЕРКЪ РАЗВИТІЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХЪ ВОЗЗРѢНІЙ.

50. Уже было замѣчено (см. § 7), что развитіе органической химіи началось тогда, когда химія минеральныхъ веществъ сложилась въ научную форму, и успѣла выработать свои теоретическія воззрѣнія. Факты, принадлежавшіе минеральной химіи, естественно приводили къ бинарному или дуалистическому взгляду на составъ сложныхъ тѣлъ: неразлагаемые вещества — элементы соединяются между собою, происходящія двойныя сложные соединенія обладаютъ способностью, при взаимномъ дѣйствіи или при дѣйствіи на нихъ элементовъ, образовать болѣе сложные вещества, заключающія три, четыре элементарныя составныя части и т. д. Основываясь на этомъ, химическія соединенія, по степени ихъ сложности, дѣлили на соединенія 1-го, 2-го, 3-го порядка, и каждое минеральное тѣло рассматривали, какъ заключающее *два* простыхъ или сложныхъ составныя части. Въ послѣднемъ случаѣ, сложное тѣло, представляющее составную часть другого вещества, болѣе сложнаго, являлось содержащимся (предсуществующимъ, *préexistant*) въ послѣднемъ. Такимъ образомъ, купоросное масло считалось состоящимъ изъ безводной сѣрной кислоты и воды, селитра — изъ безводной азотной кислоты и окиси калия, что выражалось формулами $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{KO} + \text{NO}_3$ (*) и т. д.

Въ связи съ дуализмомъ, возникла электро-химическая гипотеза, предложенная впервые Berzelius'омъ и принятая почти всѣми. Опираясь преимущественно на фактъ разложенія нѣкоторыхъ веществъ, гальваническимъ токомъ, на двѣ составныя части, она объясняла и поддерживала дуализмъ. Ипотеза эта искала причину химическаго соединенія въ электрической полярности атомовъ, — въ электрическомъ притяженіи, и принимала,

(*) S=16, O=8.

что въ извѣстныхъ тѣлахъ преобладаетъ электричество положительное, въ другихъ — отрицательное, — что смотря по взаимному отношенію разнородныхъ электричествъ, принадлежащихъ двумъ соединяющимся тѣламъ, одно изъ этихъ тѣлъ является электро-положительной, другое — электро-отрицательной составной частью. Полагали, что одно и тоже тѣло можетъ быть электро-положительнымъ въ соединеніи съ нѣкоторыми электро-отрицательными тѣлами, и электро-отрицательнымъ въ другихъ соединеніяхъ, образуемыхъ имъ съ веществами болѣе электро-положительными, чѣмъ оно само; согласно этому, тѣло выдѣляющееся на анодѣ, при электролизѣ одного изъ его соединеній, можетъ выдѣляться на катодѣ, при электролизѣ какого либо другого его соединенія. Руководясь электро-химической гипотезой, распредѣляли элементы въ такъ называемый электрическій рядъ, гдѣ каждый членъ долженъ былъ являться электро-положительнымъ относительно одного — и электро-отрицательнымъ относительно другого, рядомъ съ нимъ стоящаго, вещества.

Не смотря на данныя, прямо противорѣчащія электро-химической теоріи, не смотря на остроумныя и весьма справедливыя замѣчанія Laurent'a (въ его *Méthode de Chimie*), ясно указавшаго на неточность толкованія нѣкоторыхъ фактовъ, эта теорія долго оспаривала мѣсто у новыхъ воззрѣній, и до сихъ поръ еще не вполне оставлена иными химиками. Что же касается дуализма, то лишь въ новѣйшее время, при развитіи понятія объ атомности, выяснился и опредѣлился тотъ кругъ фактовъ, въ которомъ онъ справедливъ и сдѣлался яснымъ смыслъ предшествованія одного сложнаго тѣла въ составѣ другого.

Сложные радикалы.

51. Еще во времена флогистической теоріи, въ 17-мъ и началѣ 18-го столѣтія, являлись воззрѣнія на отличіе состава веществъ органическихъ отъ состава тѣлъ минеральныхъ: Вешеръ выразилъ мысль, что въ первыхъ элементы соединены болѣе сложнымъ — а во вторыхъ болѣе простымъ способомъ; Stahl видѣлъ въ тѣлахъ органическихъ преобладаніе началъ водянистаго и горючаго, а въ минеральныхъ — начала землистаго. Химія временъ

Lavoisier была по преимуществу химіей кислородныхъ соединеній; эти соединенія разсматривались какъ состоящія изъ кислорода и радикала, подъ именемъ котораго разумѣлась вообще составная часть, соединенная съ кислородомъ. Называя, на примѣръ, углеродъ радикаломъ угольной кислоты, Lavoisier обозначалъ названіемъ радикаловъ яблочнаго, щавелеваго — ту часть, которая въ кислотахъ этого имени находится въ соединеніи съ кислородомъ. При этомъ Lavoisier замѣтилъ, что радикалы сложныхъ веществъ минеральнаго царства почти всѣ просты, а радикалы тѣхъ органическихъ обыкновенно состоятъ изъ угля и водорода, или — угля, водорода и азота. Berzelius принялъ и развилъ мысль Lavoisier о сложныхъ радикалахъ. Приписывая имъ тоже значеніе въ тѣлахъ органическихъ, какое элементы имѣютъ въ минеральныхъ соединеніяхъ, онъ руководился мыслью, что знанія, относящіяся къ составу минеральныхъ веществъ, могутъ привести къ уясненію состава тѣхъ органическихъ. Berzelius принималъ сначала, что органическія вещества, въ противоположность минеральнымъ, могутъ состоятъ изъ трехъ и болѣе элементарныхъ составныхъ частей прямо, не дуалистически, соединенныхъ между собою — что подобный составъ можетъ принадлежать и сложнымъ радикаламъ, но, позже, появленіе нѣкоторыхъ фактовъ, противорѣчащихъ электро-химическому воззрѣнію, заставило его отказаться отъ этого взгляда и принять, что радикаломъ не можетъ считаться тѣло содержащее кислородъ. Другіе химики старались, между тѣмъ, тоже подвести органическія вещества подъ взгляды дуалистическіе. Gay-Lussac и Dumas принимали нѣкоторыя группы органическихъ тѣхъ за соединенія болѣе простаго органическаго вещества съ сложными минеральными веществами. Изъ этихъ воззрѣній сложилась такъ называемая эфиринная теорія, относившаяся преимущественно къ винному алкоголю и его производнымъ. Алкоголь этотъ, его эфиръ, хлористый эфиръ разсматривались, какъ соединеніе эфирина (нынѣшняго эфиленна) съ водою, соляной кислотой и проч. Съ этой точки зрѣнія, эфиринъ уподоблялся амміаку, хлористый эфиръ — нашатырю и проч.

Liebig, опредѣлившій органическую химію, какъ химію сложныхъ радикаловъ, считалъ возможнымъ существованіе радикаловъ, содержащихъ кислородъ, и разсматривалъ группы веществъ, близкихъ по происхожденію, какъ двойныя соединенія одного и того же радикала съ различными, преимущественно — элементарными, тѣлами. Такъ, на примѣръ, бензойныя соединенія были для него соединеніями бензоила — радикала, содержащаго кислородъ — съ кислородомъ, хлоромъ, сѣрою. Для производныхъ виннаго алкоголя принимался, какъ и нынѣ, безкислородный радикалъ эфилъ. Къ этимъ послѣднимъ воззрѣніямъ примкнулъ вскорѣ Dumas, сдавшійся на личныя убѣжденія Liebig'a, и радикальная теорія сдѣлалась господствующею. Радикалы, въ смыслѣ этой теоріи, были веществами *дѣйствительно существующими*, чѣмъ-то въ родѣ сложныхъ элементовъ. Незвѣстность болыпей части изъ нихъ въ отдѣльномъ состояніи объясняли тѣмъ, что химія не сумѣла еще ихъ выдѣлить. Въ свободныхъ радикалахъ надѣялись найти способность соединяться, какъ въ элементахъ, и эту мысль дѣйствительно подтверждали существованіе и свойства нѣкоторыхъ тѣлъ, на примѣръ — ціана, открытаго Gay-Lussac'омъ еще въ началѣ развитія радикальной теоріи, и приближающагося, по нѣкоторымъ химическимъ отношеніямъ, къ галоидамъ. Готовыя понятія объ электро-химизмѣ, при этомъ, цѣликомъ были перенесены изъ минеральной химіи, приложены, вмѣстѣ съ теоріей сложныхъ радикаловъ, къ тѣламъ органическимъ, и долго мѣшали развитію новыхъ взглядовъ, возбуждая ожесточенныя пренія.

59. Между тѣмъ, какъ теорія сложныхъ радикаловъ, съ неразлучной въ то время спутницей ея — электро-химической гипотезой, считала въ числѣ своихъ приверженцевъ лучшихъ представителей науки, уже накопились факты, вскорѣ послужившіе основаніемъ новыхъ воззрѣній. Открытіемъ этихъ фактовъ химія обязана преимущественно французскимъ ученымъ: еще Gay-Lussac замѣтилъ, что хлоръ, дѣйствуя на воскъ, замѣняетъ въ немъ водородъ объемомъ за объемъ, а потомъ Dumas, Laurent, Regnault, Malagutti и другіе, указали существова-

ніе цѣлыхъ рядовъ такихъ продуктовъ замѣщенія (металепсіи). Обращая вниманіе исключительно на составъ тѣлъ, подвергающихся замѣщенію, и составъ ихъ замѣщенныхъ производныхъ, Dumas формулировалъ нѣсколько эмпирическихъ законовъ, относящихся къ металепсіи, а Laurent обратилъ вниманіе на самыя свойства замѣщенныхъ веществъ, и развилъ свою теорію замѣщенія, противорѣчившую электро-химическимъ попятіямъ, по которымъ водородъ и хлоръ считались веществами почти противоположными одно другому. По мнѣнію Laurent'a, хлоръ, замѣщая водородъ пай за пай, становится на его мѣсто, и принимаетъ на себя роль водорода, вслѣдствіе чего химическія свойства первоначальнаго вещества, и его замѣщенныхъ продуктовъ, остаются аналогичными. Когда Berzelius напалъ на эти новыя воззрѣнія, то Dumas, сначала, заявилъ предъ лицомъ парижской Академіи, что онъ далекъ отъ принятія мнѣній Laurent'a, и указалъ на различіе этихъ мнѣній отъ его собственныхъ; вскорѣ однакоже, открытіе трихлороуксусной кислоты, сдѣланное самимъ Dumas, и множество фактовъ, добытыхъ другими французскими химиками, привели его къ принятію многихъ взглядовъ Laurent'a, и къ болѣе обширному развитію понятій о замѣщеніи, — къ такъ называемой теоріи типовъ.

Dumas явился, при этомъ, рѣшительнымъ противникомъ электро-химическихъ понятій: онъ выразилъ мысль, что не столько натура сложнаго вещества, сколько расположение въ немъ атомовъ—одинаковость типа—условливаетъ химическія свойства. Dumas раздѣлилъ типы на *химическіе* и *механическіе*. Къ первымъ причислялъ онъ вещества, которые при одинаковомъ числѣ атомовъ, ихъ составляющихъ, обнаруживаютъ аналогію химическихъ свойствъ, къ механическимъ типамъ—вещества съ различными химическими свойствами, но одинаковымъ числомъ атомовъ въ составѣ. Такъ, уксусная и хлороуксусная кислоты причислялись къ одному химическому типу, между тѣмъ какъ уксусная кислота и винный (эфильный) алкоголь представляли тѣла одинаковаго механическаго типа.

Laurent, съ своей стороны, преслѣдуя мысль о замѣ- Теорія ядеръ.

щения, предложил такъ называемую *теорію ядеръ* (*théorie des noyaux*), близкую къ теоріи Dumas. Онъ принялъ, что вообще, во всѣхъ органическихъ веществахъ, нѣкоторыя составныя части ближе соединены между собою, чѣмъ остальные. Эти-то, тѣсно связанныя, части онъ называлъ ядромъ, и думалъ, что на ядра могутъ, такъ сказать, накладываться еще новыя вещества, что эти послѣднія могутъ быть удаляемы и присоединяемы, между тѣмъ какъ самое ядро способно измѣняться лишь чрезъ замѣщеніе. Удаленіе изъ ядра атомовъ ведетъ къ совершенному разрушенію его, измѣненію вещества. Теорія эта не приобрѣла большаго значенія въ наукѣ.

53. Эти новыя различныя воззрѣнія, совершенно несовмѣстныя со взглядами электро-химическими, вызвали ожесточенные споры, доходившіе иногда до оскорбительныхъ личностей: Berzelius говорилъ даже о плохомъ состояніи мозга Laurent'a. Самые результаты работъ послѣдняго встрѣчались съ сомнѣніемъ. Позже, напоминая объ этомъ времени (въ *Méthode de Chimie*), Laurent говоритъ, что готовъ простить дуализму оскорбленія, но никогда не проститъ ему невѣрія. Споры, насмѣшки не остановили развитія новыхъ взглядовъ, но отчасти помѣшали вдаваться въ крайности: такъ Dumas, принявшій было и возможность замѣщенія углерода, скоро отказался отъ такого мнѣнія. Число фактовъ замѣщенія, между тѣмъ, прибывало, и аналогія химической роли водорода и хлора, въ продуктахъ металепсїи, становилась все очевиднѣе. Послѣдователи радикальной теоріи по неволѣ должны были уступить, по крайней мѣрѣ — до извѣстной степени. Что бы сохранить дуализмъ и электро-химическую теорію, Berzelius предлагалъ, одну за другою, новыя раціональныя формулы, основанныя на чистыхъ гипотезахъ такъ, что наконецъ Liebig заявилъ о своемъ несогласіи съ нимъ. По справедливому замѣчанію Liebig'a, законы выработанные неорганической химіей должны быть прилагаемы въ органической, безъ натяжекъ и лишь тамъ, гдѣ они дѣйствительно ведутъ къ уясненію фактовъ; но гдѣ законы эти затемняютъ смыслъ явленія, тамъ полезно отдать предпочтеніе новымъ законамъ, выведеннымъ въ области самой органической химіи.

Во время этихъ споровъ, стремленіе къ сохраненію Парныхъ соединений породило новое понятіе: предположено было, что извѣстныя вещества, одаренныя характеристическими химическими свойствами, преимущественно — неорганическія, могутъ соединяться съ различными органическими тѣлами, не имѣющими рѣзкаго химическаго характера, что при этомъ, первыя сохраняютъ свои главные свойства. На примѣръ, было принято, что амміакъ, соединяясь съ органическими веществами образуетъ щелочи, что сѣрная, щавелевая кислота даютъ, подобнымъ же образомъ, кислоты. Органическія вещества, то дѣйствительно существующія, то гипотетическія, предполагавшіяся соединенными съ амміакомъ или кислотою и т. п. получили названіе *парныхъ* веществъ (Paarling), а соединенія, рассматриваемыя какъ состоящія изъ такихъ двухъ составныхъ частей, названы были *парными соединеніями* (Gepaarte Verbindungen). Страннѣе всего, что взглядъ этотъ, защищавшійся преимущественно Berzelius'омъ, помирилъ сторонниковъ дуализма съ замѣщеніями, и возможность замѣщенія въ парныхъ тѣлахъ (Paarling) вскорѣ всею была допущена.

54. Между тѣмъ, знакомство съ явленіями замѣщенія и понятія о нихъ разширялись все болѣе и болѣе. Теорія остатковъ. Dumas указалъ, что элементы, въ тѣлахъ органическихъ, могутъ быть замѣщаемы не только другими элементами, но и сложными группами, вторыя, въ этихъ случаяхъ, могутъ быть сравниваемы съ элементами и, по справедливости, названы сложными радикалами, а Gerhardt изложилъ свой особый взглядъ на подобные случаи замѣщенія. Онъ выразилъ мысль, что, при усложненіи тѣлъ замѣщеніемъ, простые пачи замѣщаются, не веществами сложными, способными существовать отдѣльно, а скорѣе — ихъ остатками, — что, при взаимодѣйствіи двухъ тѣлъ, обыкновенно выдѣляются изъ обоихъ, соединяясь между собою, извѣстныя простыя составныя части, а сложные остатки обоихъ дѣйствующихъ веществъ также соединяются взаимно. Такія реакціи Gerhardt назвалъ замѣщеніемъ остатками (substitution par résidus), а самое воззрѣніе получило названіе *теоріи* или *закона остатковъ* (théorie или loi des résidus). Эти взгляды послужили основаніемъ новыхъ понятій о радикалахъ.

Начало по- Вскорѣ потомъ, Gerhardt и Laurent явились пропо-
 нятія о хи- вѣдниками новыхъ понятій о тѣхъ количествахъ тѣлъ,
 мической час- которыя естественно могутъ быть сравниваемы между
 тицѣ. собою. Разсматривая соединенія органическія со сто-
 роны реакцій (Laurent) и объема въ газообразномъ со-
 стояніи (Gerhardt), эти химики пришли къ различію по-
 нятій о химической частицѣ, паѣ, эквивалентѣ, — къ за-
 конамъ объемности и четности. Основываясь на этихъ
 законахъ, Laurent и Gerhardt измѣнили формулы мно-
 жества веществъ, и позднѣйшія изслѣдованія, въ боль-
 шинствѣ случаевъ, подтвердили эти измѣненія. На томъ
 же основаніи, Gerhardt предложилъ измѣнить величину
 паевъ нѣкоторыхъ элементовъ ($C=12$, вмѣсто $C=6$; $O=16$,
 вмѣсто $O=8$ и проч.) и ввелъ двуобъемныя формулы,
 вмѣсто четырехъобъемныхъ. Эти новые паи, встрѣтив-
 шіе сначала, особенно со стороны Berzelius'a, упорныя
 противорѣчія, сдѣлались нынѣ господствующими.

Унитарная 55. Спустя нѣсколько времени, эти воззрѣнія поро-
 система или дили *унитарную систему* (systeme unitaire), развитую
 теорія. Gerhardt'омъ сначала, въ его извѣстномъ Introduction,
 и приложенную потомъ вполне въ его классическомъ
 Traité de chimie organique. Главнѣйшія и существен-
 ныя черты новой теоріи, по всей справедливости заслу-
 живающей названіе частичной, заключались въ полномъ,
 послѣдовательномъ приложеніи ученія о химической
 частицѣ и новаго понятія (см. § 54) о радикалахъ. То
 и другое, какъ видно изъ всего предыдущаго, почти впол-
 нѣ удержано и новѣйшими воззрѣніями. Менѣе суще-
 ственными для этихъ воззрѣній были стремленіе Ger-
 hardt'a понимать всѣ виды реакцій, какъ двойное раз-
ложеніе, названное имъ réaction type, и взглядъ Ger-
 hardt'a на значеніе раціональныхъ формулъ.

Унитарная теорія дѣлала приложеніе множества преж-
 нихъ дуалистическихъ взглядовъ прямо невозможнымъ.
 Выражая, на примѣръ, азотную кислоту, ѣдкое кали и
 воду частичными формулами HNO_3 , KHO и H_2O , она
 очевидно отрицала, принимавшееся дуалистами, содер-
 жаніе воды въ обоихъ первыхъ веществахъ.

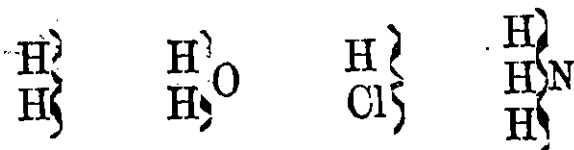
Новое понятіе о радикалахъ сдѣлало ненужнымъ су-
 ществованіе ихъ въ отдѣльномъ видѣ. Радикалы преж-

ней теоріи были вещества, дающія съ другими тѣлами ряды соединеній, подобные ряду соединеній какого нибудь элемента; по новому понятію, радикалы суть такія группы, которыя, встрѣчаясь въ составѣ различныхъ сложныхъ тѣлъ, имѣютъ способность переноситься, извѣстными реакціями, изъ одного тѣла въ другое, и могутъ быть рассматриваемы, при этомъ, какъ замѣщающія извѣстные элементарные атомы. Въ новѣйшее время, это понятіе о радикалахъ расширилось еще болѣе, и названіе радикала стало относиться къ каждому (преимущественно углеродистому) остатку какой бы то ни было частицы.

Что касается до воззрѣній Gerhardt'a на двойное разложеніе и на раціональныя формулы, то развитіе новѣйшихъ понятій о предѣльности и химическомъ строеніи показало, что онѣ справедливы лишь до извѣстной степени.

56. Въмѣстѣ съ развитіемъ понятій о замѣщеніи и съ Типическія измѣненіемъ понятія о радикалахъ, сдѣлалось возможнымъ разсматривать сложные вещества, какъ происходящія чрезъ замѣщеніе изъ болѣе простыхъ тѣлъ. Взглядъ этотъ привелъ къ сліянію химическихъ типовъ Dumas съ измѣненной теоріей радикаловъ. Gerhardt и Williamson начали относить почти всѣ тѣла къ простѣйшимъ неорганическимъ соединеніямъ, какъ типамъ, изъ которыхъ происходятъ болѣе сложные вещества, чрезъ замѣщеніе элементарныхъ атомовъ радикалами.

Воззрѣнія эти, при дальнѣйшей ихъ разработкѣ, привели послѣдователей унитарной теоріи, къ выраженію состава веществъ такъ называемыми типическими формулами, и унитарная теорія, принявъ эти формулы, сдѣлалась извѣстной подъ названіемъ *теоріи типовъ* Gerhardt'a. Для выраженія состава тѣлъ типическими формулами, Gerhardt принялъ за типы четыре тѣла, взятыхъ въ частичныхъ количествахъ: водородъ, воду, хлороводородъ и амміакъ—



Развитію новой типической теоріи особенно содѣйствовали открытія Würtz'a и Hofmann'a, относящіеся къ сложнымъ, или замѣщеннымъ амміакамъ. Вещества эти, сходныя съ амміакомъ по свойствамъ, по содержація углеродъ, могутъ быть рассматриваемы какъ амміакъ, въ которомъ углеродные радикалы стали на мѣсто водорода. Если радикалъ=R, то его сложные амміаки (аминны) будутъ:



Ислѣдованія Williamson'a падъ способами образованія эфировъ, поведшія къ принятію для нихъ частичныхъ (удвоенныхъ, въ сравненіи съ прежними) формулъ, и открытіе Gerhardt'омъ ангидридовъ одноосновныхъ кислотъ также много помогли распространенію и утвержденію новыхъ взглядовъ. Необходимо замѣтить однакоже, что понятіе о типахъ, какъ ни тѣсно слилось оно съ унитарной системой, не представляетъ ея неотъемлемой, существенной принадлежности, и не обладаетъ тѣмъ значеніемъ для нея, какое имѣетъ понятіе о химической частицѣ.

Понятія о химической конституціи. 57. Berzelius, его послѣдователи и, вообще, сторонники теоріи сложныхъ радикаловъ, употребляя рacionales формулы, говорили, что выражаютъ ими *химическую конституцію* веществъ. Формулами своими они желали обозначать присутствіе (предсуществованіе, Prae-existenz) извѣстныхъ сложныхъ веществъ, въ составѣ болѣе сложныхъ тѣлъ (см. § 50), такъ что первыя являлись составными частями вторыхъ. Прежняя формула азотной кислоты $NO_5 + HO$ (гдѣ $O=8$) выражала, что въ этой кислотѣ, водородъ съ частью кислорода находится соединеннымъ, въ видѣ воды—что здѣсь, по выраженію нѣмецкихъ химиковъ, находится Wasser als Solches. Ближайшаго опредѣленія понятія о конституціи не существовало, но дуалисты, принимая атомистическую теорію Higgins'a и Dalton'a, объясняли существованіе опредѣленныхъ пропорцій въ соединеніяхъ тѣмъ, что вѣсь неѣлимыхъ частицъ (ато-

мовъ) одного элемента, въ вѣсу атомовъ другого элемента, находится именно въ томъ отношеніи, въ которомъ эти элементы, въ простѣйшемъ случаѣ, соединяются между собою. Такъ какъ атомы естественно могутъ, при соединеніи, только прилагаться одинъ къ другому въ пропорціяхъ: 1:1, 1:2, 1:3, 2:3, 2:5 и проч., то необходимость опредѣленныхъ пропорцій соединенія и закона простыхъ множителей — очевидна. Слѣдуя этому взгляду, принимали, что, на примѣръ, въ водѣ существуетъ опредѣленное отношеніе между атомами водорода и кислорода, и что отношеніе это сохраняется тамъ, гдѣ вода является составною частью другаго тѣла.

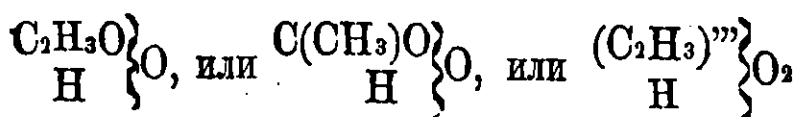
Такимъ образомъ, казалось, конституція обозначала расположеніе атомовъ. Въ этомъ смыслѣ понималъ конституцію Gerhardt, сказавшій въ своемъ *Traité*: «la constitution moléculaire c'est-à-dire le véritable arrangement des atomes.» Послѣдователи его заговорили, далѣе, о конституціи въ смыслѣ расположенія атомовъ *въ пространствѣ*.

58. Развивая унитарную теорію, Gerhardt выразилъ Взглядъ унитаристовъ на значеніе раціональных формулъ. новый взглядъ на значеніе раціональных формулъ. Взглядъ этотъ, принятый всѣми послѣдователями Gerhardt'a, принимаемый еще и нынѣ многими, не можетъ быть названъ вполнѣ состоятельнымъ, но, освободивъ въ то время, науку отъ старыхъ укоренившихся предубѣжденій, онъ помогъ обобщить многое теоретически и на дѣлѣ.

Понимая значеніе конституціи такъ, какъ сказано выше, Gerhardt отрицалъ возможность судить о ней по химическимъ свойствамъ веществъ. Онъ высказалъ мнѣніе, что химическія явленія начинаются лишь тогда, когда вещество измѣняется т. е. перестаетъ существовать, — что химическіе признаки даютъ, такимъ образомъ, возможность знать только, какъ онъ выразился, прошедшее и будущее вещества. Въ самомъ дѣлѣ, съ перваго взгляда, кажется естественнымъ, что знакомство съ внутреннимъ состояніемъ существующаго тѣла скорѣе можетъ быть достигнуто физическими изысканіями, берущими его *in statu quo*, а не изученіемъ химическихъ превращеній. Далѣе, Gerhardt указалъ на случаи образованія одного и того же вещества, различными реакціями, изъ различ-

ныхъ веществъ, какъ примѣръ того, какъ шатки должны быть заключенія о конституціи, основанныя на способѣ происхожденія тѣла.

Всѣ подобныя соображенія привели Gerhardt'a къ заключенію, что раціональныя формулы могутъ выражать, не расположеніе атомовъ, а только извѣстныя аналогіи веществъ, взаимныя отношенія ихъ, и нѣкоторыя превращенія, къ которымъ тѣла способны. Понимая именно такимъ образомъ смыслъ раціональныхъ формулъ, Gerhardt и послѣдователи его, въ правѣ были думать, что для одного и того же тѣла можно употреблять нѣсколько раціональныхъ формулъ потому, что одною формулою, понимаемою въ этомъ смыслѣ, нельзя выразить всѣ аналогіи извѣстнаго вещества—всѣ его отношенія и превращенія. По этимъ понятіямъ, на примѣръ, для уксусной кислоты, съ одинаковымъ правомъ можно употреблять формулы:



Первая изъ нихъ выражаетъ большинство реакцій уксусной кислоты—способность замѣщенія въ ней одного пая водорода, и всѣ тѣ реакціи, въ которыхъ участвуетъ радикалъ $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$; вторая формула, представляя уксусную кислоту, какъ муравейную $\begin{array}{c} \text{CNO} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \text{O}, \right.$ въ которой Н замѣщенъ радикаломъ CH_3 (мэфиломъ), напоминаетъ отношенія уксусной кислоты къ муравейной и тѣ ея разложенія, при которыхъ происходятъ мэфильныя соединенія; третья формула указываетъ на возможность полученія изъ уксусной кислоты производнаго $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, въ которомъ является радикалъ C_2H_3 соединеннымъ съ хлоромъ.

Значеніе «химической конституціи» по Kolbe. 59. Противникомъ унитарныхъ воззрѣній, жаркимъ защитникомъ и главнымъ представителемъ прежнихъ идей явился Kolbe; но и онъ принужденъ былъ сдѣлать немало уступокъ—принять многое изъ того, что было, въ унитарной теоріи, дѣйствительнымъ отраженіемъ фактовъ. Нельзя не сознаться, что наука обязана Kolbe со-

храненіемъ тѣхъ старыхъ воззрѣній, которыя, очистившись отъ ипотезъ, явились точками прикосновенія между старымъ, берцеліусовскимъ—и новымъ, только - что наступившимъ, періодомъ теоретической химіи.

Въ своемъ *Lehrbuch der Chemie*, Kolbe далъ, хотя не вполне ясно выраженное, опредѣленіе понятія «химическая конституція». Онъ разумѣетъ подъ нимъ взаимныя химическія отношенія отдѣльныхъ паевъ (*die eigentlichen Angriffspuncte der chemischen Verwandtschaftskräfte*), а не расположеніе атомовъ въ пространствѣ.—Считая опредѣленіе конституціи одною изъ главныхъ задачъ химіи, Kolbe, въ то же время, сомнѣвается, чтобы опредѣленіе расположенія атомовъ въ пространствѣ могло когда либо сдѣлаться доступнымъ. Становясь на эту точку зрѣнія, онъ естественно считаетъ невозможнымъ принимать нѣсколько раціональных (выражающихъ конституцію) формулъ для одного тѣла. Очевидно, что подъ именемъ конституціи, Kolbe разумѣетъ то, что названо выше химическимъ строеніемъ, и въ этомъ смыслѣ, нельзя не согласиться съ мнѣніемъ его о раціональных формулахъ: химическое отношеніе между элементарными паями не можетъ быть различно въ одномъ и томъ же тѣлѣ. Это отношеніе (химическое строеніе, конституція) опредѣляетъ химическія свойства тѣла, его превращенія и проч.—Возможность судить, по химическимъ свойствамъ тѣлъ, о конституціи въ этомъ смыслѣ, не отрицалъ и Laurent. Наконецъ, самъ Gerhardt, такъ сказать, невольно допускаетъ ее: на примѣръ, стараясь истолковать соединеніе эфилена C_2H_4 съ хлоромъ, какъ двойное разложеніе, онъ говоритъ, что при взаимодѣйствіи этихъ веществъ, образуются C_2H_3Cl и HCl , которые и остаются соединенными, а такой взглядъ очевидно предполагаетъ содержаніе (предсуществованіе) сложнаго тѣла—хлороводорода, въ болѣе сложной частицѣ—въ хлористомъ эфиленѣ $C_2H_4Cl_2$. Между тѣмъ, если понимать конституцію, какъ расположеніе атомовъ въ пространствѣ, то не состоятельность изученія химическихъ реакцій, для ея опредѣленія, понятна: на примѣръ, въ составъ того же хлористаго эфилена входитъ два объема хлора и 2 объема эфилена, и при соединеніи образуетъ

ся 2 объема пара хлористаго эфилена т. е. происходит уменьшеніе объема на половину, при чемъ атомы, если они и удержали свое относительное расположеніе, очевидно, должны сблизиться.

Всего страннѣе то, что и послѣ опредѣленія конституціи, которое далъ Kolbe, послѣдователи Gerhardt'a продолжали понимать по прежнему это слово, даже и тогда, когда его употреблялъ Kolbe. Недоразумѣніе это и до сихъ поръ мѣшаетъ сліянію теоретическихъ понятій, въ сущности весьма сходныхъ.

Kolbe старался удержать понятіе о радикалахъ въ его прежнемъ смыслѣ, и сохранить электрохимическіе и дуалистическіе взгляды.—Отрицая типическія воззрѣнія Gerhardt'a, онъ долго отрицалъ многія изъ частичныхъ формулъ, и даже нынѣ не принялъ ихъ вполне. Замѣщенія, какъ фактъ, не могли быть не приняты Kolbe; воззрѣнія на нихъ основывающіяся были даже развиваемы имъ подѣ часъ, быть можетъ, съ недостаточной осмотрительностью.

Многоосновность.

60. Между тѣмъ, какъ теоретическіе взгляды смѣнялись одинъ другимъ, совершенствуясь и расширяясь, развивалось болѣе и болѣе понятіе о многоосновности.

Еще во времена Berzelius'a извѣстны были кислоты, которыхъ формула, содержа нѣкоторыя составныя части въ нечетномъ числѣ паевъ, не могла дѣлиться; а между тѣмъ, эти кислоты, взятые въ количествѣ, выраженномъ формулою, требовали болѣе одного пая щелочи для полного насыщенія; Berzelius обозначилъ ихъ названіемъ *многоосновныхъ*. Позже, Liebig развилъ понятіе объ этихъ кислотахъ въ такъ называемую теорію многоосновныхъ кислотъ, и принялъ за многоосновныя, даже нѣкоторыя изъ такихъ кислотъ, формула которыхъ могла подвергнуться дѣленію. Соображенія, руководившія Liebig'a въ его заключенія, не были сформулированы имъ съ достаточной опредѣленностью, въ видѣ общаго правила, и это заставило Laurent'a сказать, (въ Méthode de chimie), что основность кислоты опредѣляется авторитетомъ того химика, которому принадлежитъ мнѣніе о ней. Gerhardt первый указалъ на признаки, всегда могущіе служить основаніемъ для сужденія объ основ-

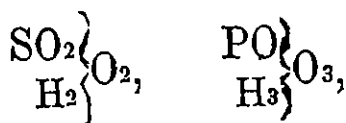
пости кислотъ, и Laurent припаялъ его взгляды. Само собою разумѣется, что воззрѣнія эти развивались въ связи съ постепеннымъ уясненіемъ понятія о частицѣ, и что, собственно говоря, опредѣленіе основности сводится на опредѣленіе величины частицы.

Выражая одноосновныя кислоты, какъ производныя отъ типа воды $\text{H}\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}\text{O}$, на примѣръ, азотную кислоту—фор-

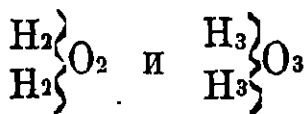
Удвоенные,
угроенные
типы.

мулой $\text{NO}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}\text{O}$, уксусную кислоту—формулой $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}\text{O}$,

Gerhardt и его послѣдователи принуждены были для дву-
основныхъ кислотъ принимать удвоенный типъ. вмѣстѣ
съ этимъ обозначеніемъ, естественно развилось и поня-
тіе о существованіи такихъ радикаловъ, которые замѣ-
щаютъ болѣе одного пая водорода (эквивалентны 2-мъ
или болѣе паямъ H), и которые Gerhardt назвалъ дву-
атомными, трехатомными. На примѣръ, сѣрная кислота,
обыкновенная фосфорная кислота, получили формулы:



отнесенныя къ типамъ:



61. Разсматривая металлическіе окислы, требующіе бо-
лѣе одного пая одноосновной кислоты, для образованія
соли, Laurent и Gerhardt предложили сначала прини-
мать разные эквиваленты для одного и того же метал-
ла,—брать постоянно количество его, эквивалентное од-
ному паю H. Они приняли, такимъ образомъ, къ обо-
значенію, на примѣръ, солей закиси желѣза формулой
 $\text{Fe}\left\{\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}\right\}\text{O}$, а солей окиси формулой $\text{Fe}\left\{\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}\right\}\text{O}$, гдѣ R представля-
етъ радикалъ одноосновной кислоты, а $\text{fe}=\frac{2}{3}\text{Fe}$. Въ са-
момъ дѣлѣ, въ соляхъ окиси, требующей для насыщенія
3-хъ паявъ одноосновной кислоты, Fe эквивалентенъ 3-мъ
паямъ H, а въ соляхъ закиси, Fe эквивалентенъ 1-му
паю H. Желѣзо въ соляхъ закиси обозначено было наз-

Эквиваленты
Laurent'a и
Gerhardt'a.

ваніемъ *ferrosus*, а желѣзо съ эквивалентомъ, одною третью меньшимъ, въ соляхъ окиси—названіемъ *ferrisus*. Точно также различили *manganosus* и *manganisus*, *cuprosus* и *cuprisus* и пр. Очевидно, что здѣсь разсматривались только эквивалентныя количества, а понятіе о частицѣ оставалось въ сторонѣ. Мы знаемъ нынѣ, что формула R_2O солей окиси желѣза выражаетъ не частичное, а меньшее количество вещества, но данныя, и теперь еще не вполне достаточныя для сужденія о величинѣ частицы въ подобныхъ случаяхъ, въ то время еще не существовали.

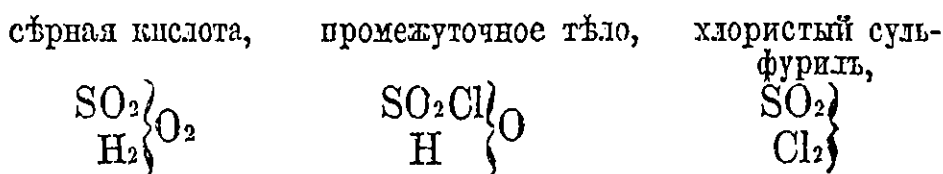
Многоатомность.

62. Вскорѣ однакоже, понятіе о значеніи многоосновныхъ кислотъ и многокислотныхъ основаній—такихъ, которыхъ частицы требуютъ болѣе одного пая одноосновной кислоты для насыщенія—выяснилось и разширилось. Замѣчено было, что есть много веществъ, которыхъ частицы требуютъ, для извѣстныхъ двойныхъ разложеній, болѣе одной частицы другихъ тѣлъ. Такъ, на примѣръ, частица глицерина, представляющаго, по химическому характеру, аналогъ виннаго алкоголя, можетъ подвергаться двойнымъ разложеніямъ, въ которыхъ участвуютъ три частицы одноосновныхъ кислотъ, между тѣмъ какъ винный алкоголь, въ соотвѣтствующихъ случаяхъ, реагируетъ только съ одной частицей одноосновной кислоты. Вмѣстѣ съ тѣмъ, начали вообще отличать частицы, требующія для реакціи болѣе одной частицы другихъ веществъ, и обозначая это свойство общимъ названіемъ *многоатомности*, оставили терминъ *многоосновность* для однѣхъ кислотъ,—для обозначенія наибольшаго количества паявъ металла, входящаго въ составъ соли. Факты, добытые классическими изслѣдованіями Würtz'a, Berthelot надъ многоатомными алкоголями, легли въ основаніе этихъ новыхъ воззрѣній.

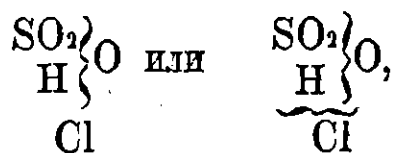
Смѣшанные типы.

63. Между тѣмъ, для выраженія состава массы новооткрытыхъ веществъ, продолжали употреблять типическія формулы, и такимъ образомъ пришли невольно къ такъ называемымъ смѣшаннымъ типамъ, въ которыхъ утратились ясность и простота, составлявшія одно изъ главныхъ достоинствъ типическихъ формулъ. Для сѣрной

кислоты $\text{SO}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}\right\}$ извѣстно, на примѣръ, производное — хлористый сульфуриль SO_2Cl_2 . Вещество это можетъ быть выражено формулой, произведенной отъ типа $\text{H}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}\right\}$, но существуетъ еще производное SHClO_3 , стоящее между сѣрной кислотой и хлористымъ сульфуриломъ, представляющее сѣрную кислоту, гдѣ не оба водяныхъ остатка, какъ въ хлористомъ сульфурилѣ, а одинъ только замѣщенъ паемъ хлора:



Чтобы удержать типическое возрѣніе пришлось, для промежуточнаго вещества, взять смѣшанный типъ, и принять, что двуатомный радикалъ сульфуриль $(\text{SO}_2)''$ замѣщаетъ, въ этомъ типѣ, два пая водорода. Нѣкоторые химики, для случаевъ, гдѣ Cl является замѣщающимъ водяной остатокъ (HO), предложили формулы такого вида:



По мѣрѣ того, какъ размножалось число многоатомныхъ производныхъ, приходилось, слѣдуя такому принципу, принимать новые разнообразные и многочисленные смѣшанные типы. Этотъ взглядъ, предложенный Williamson'омъ и Odling'омъ, и проводимый Kekulé въ его Lehrbuch, остался мало распространеннымъ.

64. Необходимость смѣшанныхъ типовъ, къ которымъ невольно пришли послѣдователи Gerhardt'a, уже служила доказательствомъ недостаточности типическихъ возрѣній. Недостаточность эта обозначалась все ярче и ярче, по мѣрѣ умноженія фактовъ, относящихся къ многоатомнымъ веществамъ. Скоро замѣчено было, что веще-

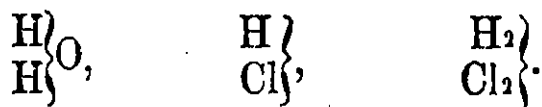
Механические или углеродистые типы.

ства, причислявшіяся по Gerhardt'у въ различнымъ типамъ, обладающія различнымъ химическимъ характеромъ, но содержащія одинаковое количество извѣстной составной части, (на примѣръ—члены одного и того же генетическаго ряда) весьма удобно группируются около каковаго либо простѣйшаго соединенія этой именно составной части, принятого за типъ. Это былъ возвратъ къ механическимъ типамъ Dumas, остававшимся до этого времени полузабытыми.

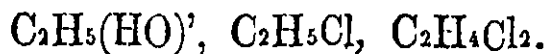
Для органическихъ соединеній, въ которыхъ уголь представляетъ наиболѣе существенную составную часть, типомъ послужили углеводороды, какъ простѣйшія изъ органическихъ соединеній, и потому типы эти назывались иногда углеродистыми. Слѣдую типамъ Gerhardt'a, на примѣръ, винный алкоголь, хлористый эфиръ и хлористый эфиренъ писали:



и производили ихъ отъ типовъ:



Съ точки зрѣнія углеродистыхъ типовъ, всѣ эти три тѣла рассматривались, какъ происшедшія отъ углеводорода C_2H_6 и получали формулы:



Угольная ки-

слота и окись Въ то же время, углеводородъ C_2H_6 можетъ быть самъ рассматриваемъ какъ $\text{CH}_3(\text{CH}_3)$ т. е. какъ углерода, происшедшій чрезъ замѣщеніе пая водорода въ бо-накъ типы, лотномъ газѣ CH_4 радикаломъ мѣфиломъ CH_3 . Далѣе, по Kolbe. болотный газъ можетъ быть сравненъ съ углекислотой, если дать ей формулу CO_4 , принимая $\text{O}=8$. Такимъ образомъ, большинство органическихъ веществъ можетъ быть рассматриваемо какъ соединенія, происшедшія чрезъ замѣщеніе кислорода въ угольной кислотѣ, или (если онѣ непредѣльны) въ окиси углерода CO_2 , принимая также $\text{O}=8$. Такой взглядъ вскорѣ развитъ былъ Kolbe, от-

личающимъ, въ угольной кислотѣ, половину кислорода подъ названіемъ экстра-радикальнаго, и дающимъ ей согласно тому формулу $(C_2O_2)O_2$ (гдѣ $C=6$ и $O=8$). Истинная величина кислороднаго пая, съ его двуатомностью, при этомъ была упущена изъ виду, что повело въ послѣдствіи къ ошибочнымъ выводамъ.

65. Далѣе, изслѣдованія показали, что между составомъ радикаловъ и ихъ атомностью—способностью замѣщать, при двойныхъ разложеніяхъ, опредѣленное число паевъ водорода—существуетъ извѣстная связь, что атомность радикала увеличивается, по мѣрѣ выдѣленія изъ него водорода или другихъ составныхъ частей; на примѣръ:

C_2H_5 и C_2H_3O —одноатомны
 C_2H_4 и C_2H_2O —двуатомны
 C_2H_2 —трехатомень и т. д.



Переходъ отсюда къ новѣйшимъ воззрѣніямъ былъ легокъ, и въ самомъ дѣлѣ, выводы объ атомности элементовъ, о зависимости отъ нея атомности остатковъ, о способности паевъ углерода соединяться между собою, съ потерей части ихъ атомности, не заставили долго ждать себя: Kekulé и Couper первые выразили ясно эти мысли.

Вмѣстѣ и рядомъ съ уясненіемъ атомности элемен- Ученіе о пре-
товъ, развивалось понятіе о предѣльности, выступавшее дѣлахъ.
все рельефнѣе, по мѣрѣ накопленія новыхъ фактовъ.
Увлекаясь идеей двойнаго разложенія, на которой типы
по преимуществу основывались, Gerhardt считалъ этотъ
видъ реакцій почти единственнымъ и общимъ способомъ
превращенія всѣхъ веществъ и во всѣхъ случаяхъ;
вмѣстѣ съ тѣмъ, существованіе частицъ, способныхъ къ
прямому соединенію—настоящихъ радикаловъ въ смыслѣ
дуалистическомъ, оставалось почти не замѣченнымъ. Но
теперь, факты прямого соединенія начали размножать-
ся, и обратили на себя общее вниманіе. Ближайшее раз-
сматриваніе состава частицъ способныхъ соединяться, и
сравненіе его съ составомъ частицъ не способныхъ къ
соединенію, повели къ общимъ выводамъ, выразившимся,

при помощи понятія объ атомности, въ ученіи о предѣлахъ, изложенномъ выше. Въ развитіи его принимали весьма многіе химики, между которыми можно указать, на примѣръ, на Менделѣева и Cahours'a.

Недостаточность угле- 66. Въ то же время, не трудно было замѣтить и то, родистыхъ какъ и типы Gerhardt'a. Въ самомъ дѣлѣ, въ извѣст- типовъ и ти- ныхъ случаяхъ, углеводистые типы также приходится пическихъ удвоить, утроить подобно прежнимъ, и ясность выраже- возвращеніи во- ния отъ этого терпѣть. Напримѣръ: $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O} \right.$ и $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \left\{ \text{O} \right.$, обще.

но Gerhardt'у, оба представляютъ типъ $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O} \right.$, а углеводистый типъ C_2H_6 приходится удвоить для выраженія

состава втораго вещества. Въ типѣ $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{N} \right.$ могутъ одинъ,

два и всѣ три атома водорода быть замѣщены группою C_2H_5 ; каждое изъ этихъ производныхъ естественно мо-

жетъ быть отнесено къ типу $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{N} \right.$, но первое произ-

водное можетъ быть причислено также къ типу углеводорода C_2H_6 , и написано $\text{C}_2\text{H}_5(\text{NH}_2)'$; если же къ типу того же углеводорода причислить соединенія, гдѣ въ амміакѣ, дважды или трижды вошелъ радикалъ C_2H_5 на мѣсто водорода, то пришлось бы типъ C_2H_6 удвоить и утроить. Но въ то же время, существуютъ, на примѣръ, производныя $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)'_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{HO})'_2$ и промежуточное производное $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)'(\text{HO})'$, которыя удобно производятся отъ углеводистаго типа C_2H_6 , а при соединеніи ихъ къ типамъ Gerhardt'a требуютъ удвоенныхъ типовъ

$\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \text{N}_2 \right.$, $\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right.$ и смѣшаннаго типа $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{N} \right.$ такъ, что опять $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O} \right.$

теряется простота и ясность выраженія. Далѣе существуетъ, на примѣръ, случай, гдѣ въ водѣ, одинъ атомъ водорода замѣщается радикаломъ C_2H_5 , а другой атомъ водорода — радикаломъ C_5H_{11} такъ, что получается тѣло

C_2H_3 $\frac{2}{3}O$. Спрашивается: къ типу какого углеводорода — C_2H_6 или C_2H_{12} причислить это тѣло? Между тѣмъ ясно, что оба углевода, съ одинаковымъ правомъ, могутъ быть приняты за типъ. Недостаточность всѣхъ типическихъ воззрѣній сдѣлалась такимъ образомъ очевидна, и, при помощи уже ясно выраженнаго понятія объ атомности элементовъ, оставалось сдѣлать одинъ шагъ, чтобы перевести понятіе о типахъ на болѣе широкое понятіе объ усложненіи частицъ, производимомъ многоатомными элементами вообще. Логическая необходимость повела отсюда, какъ показано было выше, къ понятію о способѣ химической связи между элементарными паями въ сложныхъ частицахъ, — къ химическому строенію. вмѣстѣ съ тѣмъ, стало ясно, что истинный смыслъ и главная заслуга типовъ Gerhardt'a, заключается въ выраженіи ими усложненія частицы, производимаго дву—и трехатомными паями, — что принятіе смѣшанныхъ типовъ, какъ отвлеченныхъ и сложныхъ формулъ, которыя сами по себѣ, безъ сравненія съ производными отъ нихъ тѣлами, ничего существеннаго не выражаютъ и не уясняютъ, — вызвано было скорѣе привычкою къ типическимъ формуламъ, чѣмъ дѣйствительною потребностью науки.

67. Обобщенія, изложенныя въ предыдущемъ отдѣлѣ, Современное проглядываютъ, болѣе или менѣе, почти во всѣхъ возрѣ- состояніе те- нійхъ, высказываемыхъ различными учеными въ новѣй- ретическихъ шее время. Однако, онѣ еще не приняты вполнѣ, возрѣній въ и, до сихъ поръ, не были проводимы съ достаточ- химіи. ной послѣдовательностію. Два различные рода новѣй- шихъ воззрѣній, или лучше сказать—возрѣнія, которыя считаются различными ихъ авторами, но въ сущности расходятся преимущественно по способу выраженія, изложены въ учебникахъ Kolbe и Kekulé.—

Первый, слѣдуя воззрѣніямъ Gerhardt'a, развивая ихъ и добавляя новыми понятіями объ атомности элементовъ и проч., дошелъ, вслѣдствіе желанія сохранить типическіе взгляды, до смѣшанныхъ типовъ, которыхъ недостаточность и бесполезность едвали требуютъ доказательствъ послѣ всего того, что сказано выше. Стараясь удержать понятіе о раціональныхъ формулахъ, какъ формулахъ

превращеній (а не конституціи или химическаго строенія), Kekulé считаетъ возможными различныя раціональныя формулы для одного и того же тѣла. Принимая конституцію въ смыслѣ расположенія атомовъ въ пространствѣ, онъ думаетъ даже, что выраженіе ея формулами, располагающимися на плоскости бумаги невозможно. Между тѣмъ, не трудно понять, что еслибъ было доказано, что расположеніе атомовъ въ пространствѣ обуславливаетъ ихъ взаимную химическую зависимость, и если бы опредѣленіе этого расположенія было доступно, то нашлись бы формулы для его выраженія, какъ находятся онѣ въ математикѣ, для опредѣленія положенія точки въ пространствѣ.

Въ то же время, введя разъ понятіе объ атомности элементарныхъ паевъ и зависимости отъ нея атомности сложныхъ группъ, Kekulé не могъ не допустить, что раціональныя формулы часто выражаютъ, не однѣ реакціи, къ которымъ тѣло способно, а нѣчто большее. Въ самомъ дѣлѣ, то тутъ, то тамъ, въ сочиненіи Kekulé, довольно ясно, хотя отрывочно, выражается понятіе о химической зависимости между отдѣльными паями въ частицѣ (о конституціи въ смыслѣ Kolbe, — о химическомъ строеніи) — понятіе прямо противорѣчащее употребленію нѣсколькихъ формулъ для одного и того же вещества. Вмѣстѣ съ тѣмъ, Kekulé остается не всегда послѣдовательнымъ понятію объ атомности элементарныхъ паевъ, и между раціональными формулами, которыя даетъ онъ различнымъ тѣламъ, встрѣчаются иногда изображающія ихъ въ видѣ соединенія двухъ предѣльныхъ частицъ.

68. Kolbe, съ своей стороны, употребляетъ формулы въ смыслѣ конституціи (химическаго строенія). Онъ былъ поборникомъ прежнихъ понятій — ожесточеннымъ противникомъ унитарной теоріи и типическихъ воззрѣній вообще, но факты дали и ему почувствовать свою власть: многія изъ частичныхъ формулъ (эфировъ, ангидридовъ одноосновныхъ кислотъ и проч.), которыя Kolbe долго отвергалъ, были имъ приняты, и онъ самъ выразилъ особый типическій взглядъ на органическія вещества (см. § 64), — взглядъ недалеко отстоящій отъ механиче-

скихъ типовъ Dumas, которые Kolbe считалъ прежде игрою въ формулы, едва ли заслуживающею мѣста въ учебникѣ. Атомность элементовъ, которая собственно и составляетъ дѣйствительный смыслъ механическихъ типовъ, зависимость отъ нея атомности радикаловъ и понятіе о предѣльности также вошли въ кругъ теоретическихъ воззрѣній Kolbe, и не смотря на то, онъ остался вѣренъ прежнимъ паямъ угля, кислорода ($C=6$, $O=8$) и проч. и прежней формулѣ воды ($HO=9$). Kolbe признаетъ, что углеродъ входитъ въ составъ органическихъ веществъ, по меньшей мѣрѣ, въ числѣ двухъ паевъ, — называетъ $C_2=12$ карбониломъ, но не уступаетъ требованіямъ послѣдовательности, когда дѣло касается кислорода и его аналоговъ. Онъ предполагаетъ присутствіе воды ($HO=9$) въ составѣ всѣхъ тѣлъ, содержащихъ (по принятому въ предыдущемъ взглядѣ) водяной остатокъ, и принимая $O=8$, въ тоже время, вопреки понятію объ атомности, лишаетъ себя возможности объяснить — какою химическою связью эта вода удерживается въ частицахъ, чѣмъ соединены два радикала въ эфирахъ и проч. Уксусная кислота будетъ, на примѣръ, по Kolbe $HO.C_2H_3(C_2O_2)O$. — Далѣе, это ведетъ Kolbe къ ложному взгляду на водяной остатокъ (по Kolbe — радикалъ *оксилъ*), какъ на перекись водорода или ея изомеръ. Правда, принявъ $O=16$, Kolbe лишился бы возможности производить тѣла отъ окиси углерода и угольной кислоты (см. § 64) какъ типовъ, но ясно, что въ формулахъ, которыя онъ даетъ этимъ веществамъ ($C_2O_2=28$, $C_2O_4=44$), павъ кислорода ($O=8$) являются только представителями единицъ сродства, и формулы CN_2 (ипотическій мѣфилень) и CN_4 (болотный газъ), или знаки C'' , C''' , были бы также вполне достаточны, для отнесенія къ нимъ, какъ типамъ, различныхъ сложныхъ веществъ.

Принявъ сначала замѣщеніе какъ фактъ — по необходимости, Kolbe нынѣ самъ развиваетъ этотъ взглядъ, и увлекаясь, такъ сказать, наружностью формулъ, оставляетъ иногда на второмъ планѣ конституцію (химическое строеніе), понятіе о которой служитъ исходной точкой его воззрѣній. Выводы, къ которымъ приводили Kolbe формулы замѣщенія, не всегда подтверждались опытами. — Для того, чтобы взгляды Kekulé и Kolbe сли-

лись въ одинъ, недостаетъ почти только того, чтобы первый съ большей рѣшительностью проводилъ принципъ химическаго строенія, и чтобы второй принялъ дѣйствительный пай кислорода $O=16$. Определеніе, послѣдовательнѣе другихъ и вполнѣ отчетливо, проводить принципъ химическаго строенія Erlemeyer, въ своихъ отдѣльныхъ статьяхъ, касающихся различныхъ вопросовъ интересныхъ въ теоретическомъ отношеніи.

69. Ко всему сказанному остается прибавить, что если нѣкоторые изъ остальныхъ химиковъ и выражали вкратцѣ свои воззрѣнія, то всѣ онѣ болѣе или менѣе приближались къ принятымъ въ этомъ сочиненіи. На примѣръ, изъ числа авторитетовъ науки, Würtz, по поводу своихъ изслѣдованій надъ углеводородами, указываетъ на возможность объяснить ихъ изомерию соображеніями, подобными изложеннымъ въ § 46-мъ. Другіе ученые, также по поводу изслѣдованій ими произведенныхъ, излагали воззрѣнія, въ которыхъ ясно отражались тѣ же понятія о химическомъ строеніи, но понятія эти формулировались ими какъ-то нерѣшительно и неопредѣленно. Такъ, на примѣръ, Heintz, встрѣчаясь съ радикалами, заключающими водяной остатокъ и т. п., изображаетъ ихъ формулами типическими, и называетъ *типическими* радикалами; Wislicenus, вмѣсто того, чтобы положительно говорить о нахожденіи въ частицѣ окисленнаго водорода (водянаго остатка) и о кислотномъ характерѣ, который водородъ принимаетъ, когда кислородъ, съ нимъ соединенный, соединяется другой единицей своего сродства съ группой CO (см. § 45), говорить объ *отрицательномъ* значеніи сродства группы CO (negative Aequivalenzwerth), объ удовлетвореніи этаго сродства въ *смыслъ воднаго типа* (im Sinne des Wassertypus) т. е. — водянымъ остаткомъ. Наконецъ, есть химики, какъ напр. Berthelot, которые почти во все отвергаютъ теоретическіе взгляды, и употребляютъ преимущественно эмпирическія формулы.

Изъ сказаннаго въ первомъ отдѣлѣ видно, что химическій характеръ каждаго пая, находящагося въ сложной частицѣ, и отношенія его къ реагентамъ, въ значительной степени, условливается натурой и распределеніемъ другихъ паявъ,

помѣщенныхъ въ той же частицѣ, или, что все равно, составомъ и химическомъ строеніемъ сложнаго вещества. Вмѣстѣ съ тѣмъ, очевидно, химическій характеръ самаго вещества, такъ сказать, слагается изъ химическихъ содержаній его элементарныхъ составныхъ частей.— Попытка—охарактеризовать, до нѣкоторой степени, эти отношенія въ ихъ взаимной зависимости—предлагается въ концѣ этого сочиненія.—

КЛАССИФИКАЦІЯ ОРГАНИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

Зависимость классификацій отъ теоретическихъ воззрѣній. 70. Размѣщеніе веществъ въ различные отдѣлы и группы, также какъ и выводъ общихъ понятій, теоретическихъ воззрѣній, предполагаетъ предварительное знакомство со свойствами, достаточное для того, чтобы судить о большемъ или меньшемъ сходствѣ тѣлъ между собою. Естественно по этому, что развитіе теорій въ химіи и постепенное усовершенствованіе химическихъ классификацій шли рука объ руку.

Покаместъ знакомство съ органическими веществами было поверхностно, и касалось преимущественно внѣшнихъ свойствъ, между тѣмъ какъ ихъ превращенія и взаимныя отношенія оставались почти не извѣстными, классификаціи органическихъ соединений не могли быть естественными, съ химической точки зрѣнія. Вещества группировали тогда по мѣстонахожденію ихъ въ природѣ, по цвѣту, консистенціи и т. п., дѣлили ихъ на летучія масла, смолы, красильныя вещества и проч.—Болѣе близкое, но все еще не полное знакомство съ химическими свойствами извѣстной части органическихъ соединений заставило отличать кислоты, алкалоиды, среднія (индифферентныя) тѣла, и дѣлить первыя на летучія и не летучія, вторыя—на безкислородныя и содержащія кислородъ, третьи—на азотистыя и безазотныя и т. д.

Появленіе теоретическихъ воззрѣній позволило—относительно тѣхъ веществъ, по крайней мѣрѣ, къ которымъ эти воззрѣнія прилагались—перейти къ системамъ болѣе научнымъ. Каждая теорія вносила въ классификацію свой отбѣнокъ: послѣдователи эфиринной теоріи (см. § 51) сближали винный алкоголь и его производныя, какъ соединенія одного и того же тѣла — эфирипа, съ разными веществами; послѣдователи теоріи сложныхъ радикаловъ ставили вмѣстѣ тѣла, въ которыхъ принимали одинъ и тотъ же сложный радикаль; теорія ядеръ (см. § 52) по-

служила Laurent'у основаніемъ довольно полной классификаціи, которая принята Gmelin'омъ въ его сочиненіи (*Handbuch der Chemie*), отличающемся полнотою. —

Развитіе понятія о химической частицѣ, — о тѣхъ количествахъ, въ которыхъ вещества соотвѣтствуютъ, въ химическомъ отношеніи, одно другому, и естественно могутъ быть сравниваемы, — доставило наукѣ болѣе твердыя основанія, для сужденія о сходствѣ веществъ, а гомологія, впервые указанная Schiel'емъ, привела къ такъ называемой рядовой классификаціи, которой начала положены были Gerhardt'омъ, и которая вполне разработана имъ въ знаменитомъ *Traité de chimie organique*.

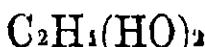
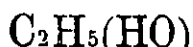
71. Считая физическія свойства и химическій характеръ (кислотность, щелочность, индифферентность) признаками второстепенными въ отношеніи классификаціи, Gerhardt принялъ за ея основаніе метаморфозы веществъ. Онъ сгруппировалъ вмѣстѣ тѣла близкія по способу образованія, происходящія одно отъ другаго, и составилъ изъ нихъ ряды гетерологичные или генетическіе (см. § 40). За генетическимъ рядомъ веществъ съ наименьшимъ количествомъ угля, онъ помѣщаетъ другіе генетическіе ряды, заключающіе тѣла, содержащія все болѣе и болѣе углерода и гомологичныя (см. § 40) съ тѣлами низшихъ рядовъ. Такимъ образомъ, генетическіе ряды располагаются, такъ сказать, въ общій гомологичный рядъ. За рядами предѣльныхъ веществъ, Gerhardt описываетъ, въ томъ же порядкѣ, тѣла непредѣльныя, изологичныя съ первыми. Каждый генетическій рядъ подраздѣляется, въ классификаціи Gerhardt'a, на группы, образуемыя веществами, въ которыхъ можетъ быть принятъ одинъ и тотъ же радикалъ, и ихъ ближайшими производными, на примѣръ — тѣлами, которыя представляютъ продукты замѣщенія водорода въ радикалъ хлоромъ и бромомъ. — Наконецъ, тѣла каждой группы рассматриваются по порядку, какъ производныя четырехъ типовъ, принятыхъ Gerhardt'омъ (см. § 56). —

Такое расположеніе веществъ, по рядамъ гомологичнымъ, генетическимъ и изологичнымъ, дѣйствительно опирается на факты, — на отношенія веществъ по составу, которому соотвѣтствуютъ опредѣленные отношенія хи-

мическихъ свойствъ, но оно можетъ строго прилагаться лишь къ тѣламъ, въ частицѣ которыхъ всѣ атомы углерода непосредственно соединены между собою; да и здѣсь даже, является произволъ относительно помѣщенія тѣла въ томъ или другомъ мѣстѣ генетическаго ряда. Въ самомъ дѣлѣ, располагая тѣла въ рядъ гомологичный или въ рядъ изологичный, естественно начинать—въ первомъ случаѣ, съ простѣйшихъ членовъ, во второмъ—съ предѣльныхъ тѣлъ, какъ представляющихъ наименѣе сложныя химическія явленія, а за тѣмъ далѣе, уже самая правильность измѣненія состава веществъ опредѣляетъ мѣсто каждаго члена въ такихъ рядахъ. Въ рядѣ генетическомъ, напротивъ, составъ членовъ можетъ быть разнообразенъ на столько же, какъ и ихъ химическія отношенія.—Такимъ образомъ, отъ личнаго взгляда классификатора зависитъ сближеніе однихъ—и раздѣленіе другихъ членовъ генетическаго ряда, и во всякомъ случаѣ приходится призвать на помощь, для этой послѣдней группировки, какой либо новый принципъ, не зависящій отъ понятія о гомологіи и гетерологіи.

На примѣръ,

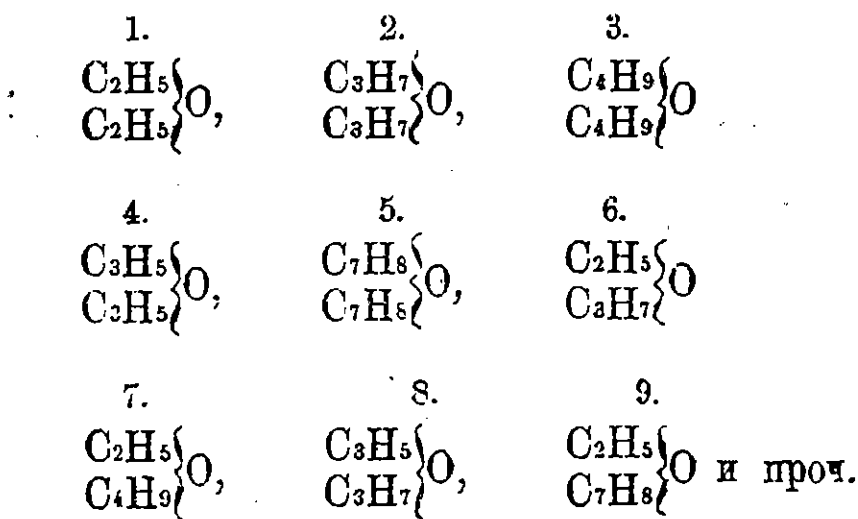
хлористый эфиръ, хлористый эфиренъ, винный алкоголь, эфиргликоль



всѣ принадлежатъ къ одному генетическому ряду, и легко могутъ быть превращаемы одинъ въ другой; изъ нихъ два первые сходны между собою, по содержанію хлора, два послѣдніе—по содержанію водянаго остатка HO, и, въ то же время, по содержанію углеводороднаго радикала C_2H_5 , хлористый эфиръ приближается къ винному алкоголю, а хлористый эфиренъ, по своему радикалу C_2H_4 , становится рядомъ съ эфиргликоломъ. За основаніе группировки здѣсь можно принять какъ ту, такъ и другую черту сходства: первая требуетъ сближенія обоихъ хлористыхъ производныхъ, съ одной стороны, и обоихъ гидратныхъ тѣлъ (содержащихъ HO) съ другой—, вторая, напротивъ, заставляетъ ставить хлористый эфиръ вмѣстѣ съ виннымъ алкоголемъ, а хлористый эфиренъ вмѣстѣ съ эфиргликоломъ. Если прибавить къ этому, что

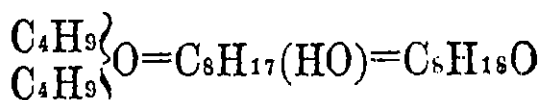
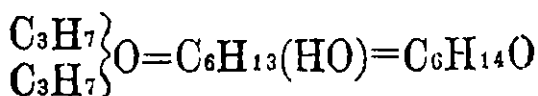
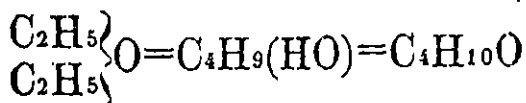
на примѣръ, въ хлористомъ эфилени $C_2H_4Cl_2$, при однѣхъ превращеніяхъ, радикаломъ является $(C_2H_4)'$, а при другихъ—группа $(C_2H_4Cl)'$ отвѣчающая эфилу $(C_2H_5)'$, и что вообще (см. § 31) понятіе о содержаніи въ веществѣ извѣстнаго радикала лишено опредѣленнаго, неизмѣннаго значенія, то становится ясно, что основанія, принятыя Gerhardt'омъ, не могутъ считаться вполне удовлетворительными для дѣленія генетическихъ рядовъ на группы. Недостаточность типовъ, служившихъ Gerhardt'у для подраздѣленія группъ, указана выше (§ 66).

72. Что касается до тѣхъ, въ которыхъ радикалы, заключающіе непосредственно соединенные между собою углеродные цепи, связаны многоатомными паями другихъ элементовъ, то подобныя вещества могутъ быть причисляемы, съ одинаковымъ правомъ, къ различнымъ гомологичнымъ, генетическимъ и изологичнымъ рядамъ. — На примѣръ, алкогольные радикалы $(C_2H_5)'$, $(C_3H_7)'$, $(C_4H_9)'$, представляющіе остатки предѣльныхъ частицъ, и радикалы $(C_3H_5)'$, $(C_7H_9)'$ —остатки частицъ непредѣльныхъ, могущіе дѣйствовать одной единицей сродства (являясь одноатомными), дадутъ съ паямъ кислорода O'' слѣдующія соединенія (эфиры):



Изъ нихъ, вещества 1, 2 и 3 хотя и заключаютъ гомологичныя радикалы, но по эмпирическимъ формуламъ $C_4H_{10}O$, $C_6H_{14}O$, $C_8H_{18}O$, будутъ отличаться на $C_2H_4 = 2(CH_2)$, и кажутся членами гомологичнаго ряда, не непосредственно стоящими одинъ за другимъ. По этимъ

формуламъ, ихъ можно счесть принадлежащими къ генетическимъ рядамъ тѣмъ, содержащихъ углеродныя группы C_4, C_6, C_8 , между тѣмъ какъ они только метамерны съ алкоголями этихъ рядовъ:



На самомъ же дѣлѣ, по происхожденію, эфиръ 1, 2 и 3 принадлежатъ къ генетическимъ рядамъ 2-му, 3-му и 4-му. Почти тоже можно сказать и о веществахъ 4 и 5.— Но если принять за основаніе причисленія къ тому или другому ряду и дѣйствительное происхожденіе веществъ— составъ радикаловъ, то и тогда эфиръ 6 можетъ быть поставленъ, какъ въ 2-й такъ и въ 3-й генетическій рядъ, эфиръ 7— во 2-й и 4-й, эфиръ 9— во 2-й и 7-й генетическіе ряды. Въ тоже время, эфиръ 8 имѣетъ одинаковое право на причисленіе къ ряду тѣмъ предѣльныхъ (по радикалу C_3H_7) или къ ряду, изологичному съ первымъ, тѣмъ непредѣльныхъ (по радикалу C_2H_5); эфиръ 9 можетъ быть одинаково отнесенъ къ производнымъ эфилнымъ, заключающимъ радикалъ $(C_2H_5)'$ (эфиль) или къ производнымъ бензойнымъ, содержащимъ $(C_7H_8)'$ (бензиль).—

Ясно, что для азота, способнаго связывать въ частицѣ три радикала и даже болѣе, сложность упомянутыхъ отношеній весьма значительно увеличится, и если принципы гомологій и изологій будутъ приняты за единственныя основанія классификаціи, то представится обширное поле личному взгляду классификатора.

Въ этомъ отношеніи дѣйствительно можетъ быть сдѣланъ упрекъ классификаціи, предложенной Gerhardt'омъ: тѣла заключающія нѣсколько радикаловъ, соединенныхъ посредственно, помѣщаясь въ ней близъ производныхъ одного ихъ этихъ радикаловъ, часто, по необходимости,

ставятся далеко отъ другихъ веществъ, по происхожденію на столько же къ нимъ близкихъ.

73. Послѣдователи Gerhardt'a (Limpricht, Kekulé), описывая органическія вещества, предпочли ставить вмѣстѣ члены каждаго гомологичнаго ряда. Такое сближеніе оправдывается химической аналогіей гомологовъ, но, принявъ его, пришлось располагать гомологичные ряды одинъ за другимъ и составить изъ нихъ, такъ сказать, общій генетическій рядъ. Размѣщеніе гомологичныхъ рядовъ въ такомъ генетическомъ ряду, основывается у Limpricht'a, а еще болѣе у Kekulé, на атомности радикаловъ, заключающихся въ составѣ тѣлъ. За гомологичными рядами веществъ предѣльныхъ, и нѣкоторыхъ, близко къ нимъ примыкающихъ, непредѣльныхъ соединений, эти химики ставятъ ряды непредѣльные, содержащіе значительно болѣе углерода нежели водорода.

Такая классификація представляетъ опять многія изъ неудобствъ, свойственныхъ рядовой системѣ Gerhardt'a. Понятіе объ атомности радикала, содержащагося въ тѣлѣ, представляетъ много неопредѣленнаго уже потому, что почти въ каждомъ соединеніи можно принимать радикалы различнаго состава и атомности: смотря по способу превращенія, часто одно и то же вещество даетъ то радикалъ одноатомный, то радикалъ многоатомный. Вслѣдствіе этого, одного принципа атомности радикаловъ не достаточно! даже для причисленія къ опредѣленнымъ отдѣламъ многихъ изъ тѣхъ веществъ, въ которыхъ всѣ пай угля находятся въ непосредственной связи. Личный взглядъ классификатора, по необходимости, опять выдвигается здѣсь на первый планъ.—Что же касается до тѣлъ, съ частицами составленными изъ различныхъ радикаловъ, соединенныхъ посредственно—многоатомными паями, то онѣ, какъ и въ классификаціи Gerhardt'a, являются имѣющими равное право на помѣщеніе въ различныхъ рядахъ и группахъ.

74. Нынѣ, когда понятія о типахъ, радикалахъ и проч., сводятся на болѣе широкія понятія о химическомъ строеніи, объ атомности элементовъ и зависящемъ отъ того усложненіи частицъ, распредѣленіе веществъ по отдѣламъ и группамъ, на основаніяхъ принятыхъ

Gerhardt'омъ или Kekulé, не можетъ вполне удовлетво- рить требованіямъ современной науки. Свободныя отъ произвола начала прежнихъ классификацій — гомологию и изологию — приходится подчинить понятію объ усложне- ній частицъ, въ его зависимости отъ атомности элемен- тарныхъ составныхъ частей и химическаго строенія. Уяснивъ черты сходства и различія веществъ по отно- шенію ко всѣмъ этимъ началамъ, химія приобретаетъ возможность составить систему болѣе опредѣленную — та- кую, въ которой мѣсто каждаго тѣла менѣе прежняго зависитъ отъ рода реакцій, со стороны которыхъ это тѣло было преимущественно изучаемо. Рядовое распо- ложеніе — гомологія и изологія, прилагаясь строго, какъ было сейчасъ показано, только къ тѣламъ, въ которыхъ всѣ атомы углерода непосредственно соединены между со- бою, послужить, въ такой новой классификаціи, лишь къ образованію тѣсныхъ отдѣловъ — къ сближенію веществъ наиболѣе сходныхъ. —

Ближайшее Для того, чтобы приложить ряды къ классификаціи, понятіе о ря- необходимо, прежде всего, уяснить подробнѣе ихъ зна- довой систе- ченіе. Не только при описаніи тѣлъ, когда онѣ по не- мѣ. обходимости вытягиваются въ одну линію, — не только при размѣщеніи ихъ на плоскости, но даже и при раз- становеѣ веществъ по тремъ направленіямъ, въ про- странствѣ, рядовая система не даетъ возможности рас- положить тѣла такъ, чтобы мѣсто каждаго изъ нихъ опредѣлялось всѣми его аналогіями. —

Примѣръ лучше всего объяснить эту послѣднюю мысль. Для предѣльнаго углеводорода C_2H_6 , извѣстны гомоло- ги C_3H_8 , C_4H_{10} и т. д., для каждаго изъ нихъ могутъ существовать хлористыя производныя C_2H_5Cl , C_3H_7Cl , C_4H_9Cl , — гидратныя производныя (содержащія водяной остатокъ) — $C_2H_5(OH)$, $C_3H_7(OH)$, $C_4H_9(OH)$ и раз- личные другіе дериваты. — Всѣ эти вещества могутъ быть расположены на плоскости, въ горизонтальные — генетическіе, и вертикальные — гомологичные ряды:

углеводороды,	хлористыя производныя,	алкоголи,
C_2H_6	C_2H_5Cl	$C_2H_5(OH) \dots\dots$
C_3H_8	C_3H_7Cl	$C_3H_7(OH) \dots\dots$
C_4H_{10}	C_4H_9Cl	$C_4H_9(OH) \dots\dots$
C_nH_{2n+2}	$C_nH_{2n+1}Cl$	$C_nH_{2n+1}(OH) \dots\dots$

Опредѣленному отношенію по составу, дѣйствительно отвѣчаетъ здѣсь извѣстное отношеніе по свойствамъ.

Далѣе, для этихъ веществъ существуютъ изоологи, отличающіеся только меньшимъ количествомъ водорода, и находящіеся, по свойствамъ, въ опредѣленномъ отношеніи, какъ къ первымъ веществамъ, такъ и между собою. Если предположить, что всѣ теоретически возможные изоологи дѣйствительно существуютъ, то, на примѣръ, для веществъ C_4H_{10} , C_4H_9Cl , и $C_4H_9(OH)$ получаются слѣдующіе (горизонтальные) изоологичные ряды:

C_4H_{10}	C_4H_8	C_4H_6	C_4H_4	C_4H_2
C_4H_9Cl	C_4H_7Cl	C_4H_5Cl	C_4H_3Cl	C_4HCl
$C_4H_9(OH)$	$C_4H_7(OH)$	$C_4H_5(OH)$	$C_4H_3(OH)$	$C_4H(OH)$

Генетическіе ряды будутъ теперь идти въ вертикальномъ направленіи, и ясно, что размѣщая тѣла на плоскости, приходится отказаться отъ обозначенія одного рода рядовъ: въ первомъ изъ приведенныхъ примѣровъ нѣтъ рядовъ изоологичныхъ, во второмъ—рядовъ гомологичныхъ. Едва ли нужно прибавлять, что, зная составъ какого либо тѣла, легко предвидѣть составъ его гомологовъ и опредѣлить, а priori, какимъ простѣйшимъ членомъ начнется гомологичный рядъ. На примѣръ, для тѣла $C_2H_2O_4$ низшій гомологъ не возможенъ, для тѣла C_6H_6 (бензолъ) и $C_7H_6O_2$ (бензойная кислота) низшіе, теоретически возможные, гомологи будутъ: C_4H_2 и $C_5H_2O_2$, такъ, что въ генетическихъ рядахъ, заключающихъ вещества съ 2-мя и 3-мя паями угля въ составѣ, будетъ не доставать тѣлъ, соотвѣствующихъ бензолу и кислотѣ бензойной.—Что касается до высшаго предѣла гомологичныхъ рядовъ, то теорія не указываетъ его: а priori, усложненіе возможно до бесконечности.—Количество членовъ въ гетерологичныхъ рядахъ опредѣляется разнообразіемъ состава, которое тѣмъ значительнѣе, чѣмъ сложнѣе вещества, составляющія рядъ, и чѣмъ разнообраз-

нѣе составныя части. — Длину рядовъ изоэогичныхъ обыкновенно легко предвидѣть: очевидно, на примѣръ, что для этилена C_2H_4 возможенъ только одинъ низшій изоэогъ C_2H_2 и одинъ высшій — C_2H_6 (предѣльное вещество); для бензола C_6H_6 , низшій теоретически возможный изоэогъ будетъ C_6H_2 а самый высшій (предѣльный) C_6H_{14} и т. п. (см. § 39.) Будущія изслѣдованія рѣшатъ какіе изъ членовъ разныхъ рядовъ, кажушіеся возможными теоретически, существуютъ на дѣлѣ (сравнить § 47). — Понятно, что сохраненіе рядовъ всѣхъ трехъ упомянутыхъ порядковъ, возможно только при расположеніи тѣлъ по тремъ направленіямъ т. е. въ пространствѣ, но и этихъ трехъ направленій достанетъ вполнѣ лишь въ томъ только случаѣ, если каждой формулѣ отвѣчаетъ одно тѣло. Между тѣмъ выше (см. § 47) было замѣчено, что, на примѣръ, для формулы $C_3H_7(PO)$ существуютъ изомеры, и что, безъ сомнѣнія, они возможны и для другихъ формулъ. Такимъ образомъ, формула является, во многихъ случаяхъ, представительницей не одного тѣла, а цѣлой группы изомерныхъ веществъ. Между степенью сложности, выражаемой формулой, и количествомъ изомеровъ, по всей вѣроятности, существуетъ извѣстное отношеніе такъ, что съ увеличеніемъ сложности, правильно и, кажется, весьма быстро возрастаетъ число изомеровъ. Можно представить себѣ, что изомеры, отвѣчающіе всѣмъ членамъ гомологичнаго ряда, взятые вмѣстѣ, составятъ расходящіеся ряды, которыхъ центромъ явится простѣйшее вещество, не имѣющее изомеровъ. Если принять, что въ гомологичномъ рядѣ тѣлъ $C_nH_{2n+1}Cl$, число изомеровъ увеличивается на одинъ съ усложненіемъ состава на CH_2 и обозначить изомеры буквами поставленными на верху, то получились бы слѣдующіе ряды:



Очевидно, что для подобныхъ изомеровъ, не достанетъ мѣста даже и въ системѣ рядовъ, расположенныхъ по тремъ направленіямъ; очевидно также, что если обращать вниманіе только на эмпирическія формулы веществъ, то извѣстная правильность отношеній по составу будетъ имѣть мѣсто въ этой системѣ и по направленіямъ діагональнымъ, по которымъ также явятся опредѣленные ряды тѣлъ.

Такая рядовая система вмѣститъ вещества, въ которыхъ всѣ пай угля соединены непосредственно между собою, но соединенія, заключающія непрямо (посредствомъ многоатомныхъ элементовъ,—кислорода, азота и проч.) соединенные радикалы, останутся внѣ ея.

75. Расположеніе тѣлъ въ рядовой классификаціи, Сравненіе рядовой системы веществъ, указанное Gerhardt'омъ. Gerhardt сравниваетъ съ игрою картъ разложенною такъ, что всѣ карты одинаковой масти и постепенно увеличивающагося значенія, находятся на одной вертикальной линіи, а рядомъ съ ними, также вертикальными рядами, помѣщены, въ томъ же порядкѣ, карты другихъ мастей. Карты одной масти но различнаго значенія Gerhardt сравниваетъ съ рядами тѣлъ, происходящихъ одно отъ другаго, но обладающихъ различнымъ химическимъ характеромъ (рядами генетическими), а карты различныхъ мастей, но одинаковаго значенія, составляющія горизонтальные ряды, онъ уподобляетъ рядамъ тѣлъ, различныхъ по происхожденію, но имѣющихъ сходный химическій характеръ—рядамъ гомологичнымъ или рядамъ изологичнымъ.—Если нѣкоторыхъ картъ и не доставало бы въ такой системѣ, то ихъ мѣсто тѣмъ не менѣе будетъ извѣстно, и не видя ихъ, всякій можетъ себѣ составить объ нихъ понятіе. Чтобы дополнить и развить это сравненіе, можно принять, что ряды картъ, расположенные горизонтально, представляютъ гомологичные ряды веществъ,—что на первую игру картъ наложены, съ сохраненіемъ прежняго порядка, еще нѣсколько игоръ, состоящихъ изъ картъ все меньшаго и меньшаго размѣра такъ, что въ верхней колодѣ, будутъ находиться самыя малыя карты. Тогда, лежащія одна на другой карты одинаковой масти и одинаковаго значенія, но размѣра постепенно уменьшающагося, изобразятъ ряды

изологичные, которыхъ направленіе будетъ перпендикулярно къ плоскости образуемой рядами первыхъ двухъ родовъ,—первою игрою картъ. Къ этому необходимо прибавить, что въ такихъ рядахъ, идущихъ по тремъ направленимъ, извѣстныя отдѣльныя карты должны быть выброшены, потому что въ рядахъ веществъ, особенно — въ изологичныхъ, существуютъ перерывы, пробѣлы, для которыхъ соотвѣтствующія тѣла не только еще не открыты, но вовсе не существуютъ и не могутъ существовать (см. § 74.); далѣе, весьма многія отдѣльныя карты отвѣчаютъ не одному веществу, а цѣлой группѣ изомерныхъ (но не метамерныхъ, см. § 44) веществъ. Нѣсколько карточныхъ игоръ, расположенныхъ такимъ образомъ, дѣйствительно представляютъ картину классификаціи тѣхъ углеродныхъ соединеній, гдѣ всѣ пай угля непосредственно соединены между собою; для того же, чтобы сравненіе вполне отвѣчало фактамъ, нужно принять еще, что отъ каждой карты можетъ быть отрѣзана болѣе или менѣе значительная часть, и что два, три и болѣе такихъ отрѣзка могутъ опять быть соединены тѣмъ или другимъ способомъ. Отрѣзки разной величины будутъ тогда отвѣчать радикаламъ и остаткамъ, и такъ какъ они могутъ быть взяты отъ картъ не только сходныхъ, но и отъ весьма различныхъ, то очевидно, что сложенные изъ нихъ составныя карты будутъ, весьма часто, имѣть смѣшанное значеніе, и что двѣ составныя карты, сложенные изъ одинаковыхъ отрѣзковъ, тѣмъ не менѣе, могутъ еще отличаться, способомъ ихъ соединенія (—натурою паевъ и остатковъ связывающихъ простые радикалы въ частицѣ).

Значеніе рядовой системы для современной классификации.

76. При описаніи, размѣщеніе тѣхъ веществъ, въ частицѣ которыхъ всѣ пай угля непосредственно соединены между собою и которыя, слѣдовательно, помѣщаются въ изложенной рядовой системѣ, не представитъ затрудненій. Понятно, что изъ этой системы, можно брать, въ извѣстномъ порядкѣ, одинъ за другимъ, ряды того или другаго рода, и какъ скоро извѣстенъ рядовъ, въ которомъ происходило это отдѣленіе рядовъ отъ всей системы, то цѣлость послѣдней всегда можетъ быть восстановлена.

Само собою разумѣется, что всего естественнѣе сближать тѣ соединенія, которыя представляютъ наибольшую аналогію химическихъ свойствъ, естественно также предпослать описаніе соединеній простѣйшихъ, описанію тѣлъ болѣе сложныхъ и представляющихъ болѣе запутанныя отношенія. Принявъ въ руководство эти соображенія, справедливо будетъ, основываясь на химическомъ сходствѣ гомологовъ и изологовъ, группировать ихъ вмѣстѣ. Такимъ образомъ всегда могутъ быть поставлены рядомъ: гомологичный рядъ предѣльныхъ веществъ, начинающійся простѣйшимъ членомъ; рядъ гомологичный непредѣльныхъ веществъ—ближайшихъ изологовъ тѣлъ перваго ряда; гомологичные ряды дальнѣйшихъ изологовъ все болѣе и болѣе непредѣльныхъ.

Если представить себѣ рядовую систему, размѣщенную въ пространствѣ такъ, что гомологичныя и изолагичныя ряды идутъ въ горизонтальной плоскости, по двумъ направленіямъ перпендикулярнымъ одно къ другому, а гетерологичныя ряды расположены вертикально и перпендикулярно къ плоскости, образуемой рядами первыхъ двухъ рядовъ, то понятно что такое собраніе гомологовъ и изологовъ будетъ, такъ сказать, представлять одинъ изъ горизонтальныхъ пластовъ системы.

Если бы дѣло шло о классификаціи только тѣхъ соединеній, которыя помѣщаются въ рядовой системѣ, то оставалось бы размѣстить эти пласты въ извѣстной послѣдовательности, одинъ за другимъ, въ общій гетерологичный рядъ. Но этого мало, кромѣ веществъ, принадлежащихъ къ рядовой системѣ, масса тѣлъ, стоящихъ внѣ ея, должна найти раціональныя мѣста въ классификаціи. Понятіе о химическомъ строеніи, объ атомности элементовъ и усложненіи частицъ отъ нихъ зависящемъ, приходятъ здѣсь на помощь.

77. Химическая классификація будетъ естественна, если главнымъ основаніемъ сближенія однѣхъ тѣлъ, и раздѣленія другихъ—служить аналогія или различіе химической природы ихъ; а натура эта опредѣляется (см. § 48.) натурою составныхъ частей, ихъ количествомъ и химическимъ строеніемъ частицы. Педантически строгое проведеніе этихъ основаній могло бы, правда, сдѣлаться

Общая основанія современной классификации.

неудобнымъ, и есть случаи, гдѣ необходимо пожертвовать ими, для достиженія большой простоты и ясности, но прилагаемыя къ классификаціи безъ натяжекъ, эти основанія представляютъ, кажется, при настоящемъ состояніи науки, наиболѣе надежную точку опоры. Что касается натуры элементовъ, то содержаніе одного изъ нихъ, — углерода, постоянно присутствующаго въ органическихъ соединеніяхъ, естественно не входитъ въ расчетъ при классифицированіи послѣднихъ. Другіе элементы, соединяясь съ углеродомъ, вносятъ въ происходящія вещества опредѣленный отпечатокъ. Тѣ изъ элементовъ, которые аналогичны между собою, даютъ и соединенія аналогичныя, а между тѣмъ извѣстно, что сходство элементовъ проявляется преимущественно въ одинаковой атомности, съ которою обыкновенно соединяется большее или меньшее сходство и другихъ химическихъ признаковъ. Если принять въ расчетъ, что атомностью элементовъ условливается и возможность опредѣленнаго, характеристическаго усложненія частицъ, то справедливымъ кажется раздѣлить углеродистыя соединенія, прежде всего, по атомности элементовъ, находящихся въ ихъ составѣ.

Углеводородныя соединенія одноатомныхъ элементовъ, могутъ быть раздѣлены далѣе, по натурѣ составныхъ частей, на два отдѣла, — на углеводороды и на галоидныя производныя углеводородовъ, содержащія, кромѣ водорода, еще галоидъ, или состоящія только изъ угля и галоида.

Количество непосредственно связанныхъ между собою паевъ углерода, имѣетъ, какъ показываютъ факты, мало вліянія на химическій характеръ вещества; почти то же самое можно сказать и о количествѣ водорода, прямо соединеннаго съ углеродомъ; а такъ какъ, въ углеродныхъ соединеніяхъ одноатомныхъ элементовъ, на примѣръ — въ углеводородахъ, всѣ пай угля необходимо должны быть соединены взаимно, и всѣ пай одноатомнаго элемента — водорода всегда прямо соединены съ углемъ, то углеводороды будутъ всѣ гомологичны или изоогичны между собою. Всѣ они находятъ, такимъ образомъ, мѣсто въ изложенной выше рядовой системѣ и, пред-

ставляя одинъ изъ пластовъ ея, естественно должны быть поставлены вмѣстѣ, подобно гомологамъ и изологамъ вообще.

Количество галоида и его натура обнаруживаетъ известное вліяніе на химическій характеръ веществъ. Согласно этому, галоидныя производныя углеводовъ могутъ быть различены, по количеству галоида, на хлористыя, двухлористыя и проч. а по натурѣ его, на хлористыя, бромистыя, іодистыя.

Къ галоиднымъ соединеніямъ углеводовъ удобно могутъ быть примкнуты тѣла имъ соотвѣтствующія, но содержащія, вмѣсто галоида, группу $(NO_2)'$. Въ самомъ дѣлѣ, эти, такъ называемыя, нитропроизводныя во многомъ отвѣчаютъ соединеніямъ галоиднымъ.

Что касается до химическаго строенія соединеній углерода съ одноатомными элементами, то изъ сказаннаго видно его значительное сходство во всѣхъ этихъ веществахъ. Возможнымъ является здѣсь только, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, различіе распредѣленія одноатомныхъ паевъ относительно паевъ углерода (см. §§ 44 и 46) т. е. случаи настоящей изомеріи. — Но изомеры вообще весьма сходны по химическимъ свойствамъ, и естественно должны быть поставлены рядомъ одинъ съ другимъ такъ, что для подраздѣленія класса углеродныхъ соединеній одноатомныхъ элементовъ, химическое строеніе является почти не имѣющимъ значенія.

78. Въ органическихъ соединеніяхъ двуатомныхъ элементовъ, углеродъ, частію сродства соединенный съ двуатомнымъ элементомъ, другой частію сродства обыкновенно бываетъ соединенъ съ элементами одноатомными, преимущественно — съ водородомъ, иногда же съ водородомъ и галоидомъ. Согласно этому, соотвѣтственно каждому порядку углеродныхъ соединеній, заключающихъ двуатомный элементъ и водородъ, могутъ существовать еще, также какъ для углеводовъ, галоидныя производныя, въ которыхъ примкнутъ производныя, нитрованныя, содержащія группу $(NO_2)'$. — За тѣмъ, углеродистыя соединенія двуатомныхъ элементовъ, по натурѣ этихъ послѣднихъ, распадаются на кислородныя и сѣрнистыя. Какъ тѣ, такъ и другія могутъ быть подвергну-

ты дальнѣйшему дѣленію по количеству атомовъ двуатомнаго элемента, по химическому строенію и проч. На примѣръ, въ кислородныхъ соединеніяхъ, кислородъ дѣйствуетъ на углеродъ, или половиною своего сродства, между тѣмъ какъ другая насыщена водородомъ; или—всѣмъ сродствомъ своимъ. Въ соединеніяхъ перваго рода (въ *гидратныхъ* тѣлахъ) будетъ, слѣдовательно, заключаться водяной остатокъ ($\text{H}'\text{O}''$). Въ тоже время, простой радикалъ т. е. группа, состоящая изъ соединенныхъ между собою атомовъ угля, съ прямо въ немъ присоединенными атомами другихъ элементовъ, можетъ состоять или только изъ угля и водорода, или изъ угля, водорода и кислорода, соединеннаго съ углемъ обѣими единицами своего сродства.—Такимъ образомъ, гидратныя соединенія распадутся на тѣла съ углеводородными простыми радикалами или—алкоголи, и—тѣла съ окси-углеводородными (содержащими кислородъ), простыми радикалами или—кислоты. Количество водяныхъ остатковъ или, что все равно, атомность простыхъ радикаловъ, съ которыми эти водяные остатки соединены, придаетъ тѣламъ, съ своей стороны, опредѣленные свойства, и ведетъ къ дѣленію алкоголей и кислотъ, на одноатомныя, двуатомныя, трехатомныя и т. д. Наконецъ, количество кислорода, присоединеннаго къ углю обѣими единицами сродства (находящагося въ простомъ радикалѣ), послужитъ основаніемъ дальнѣйшаго подраздѣленія группы кислотъ.

Другой отдѣлъ кислородныхъ соединеній, въ которыхъ кислородъ весь соединенъ съ углемъ, можетъ быть отличенъ отъ тѣлъ гидратныхъ, названіемъ *анидридныхъ* веществъ или анидридовъ. Кислородный пай можетъ здѣсь связывать въ частицу два одноатомныхъ радикала, а если одинъ изъ радикаловъ многоатоменъ, и соединенъ съ нѣсколькими атомами кислорода—съ каждымъ одной единицей сродства, то ясно, что могутъ произойти частицы, заключающія три и болѣе радикала, связанныхъ посредствомъ кислорода. — Такимъ образомъ и здѣсь, какъ въ гидратныхъ соединеніяхъ, явится основаніе для новыхъ подраздѣленій, опирающихся на количество кислорода (атомность радикаловъ, участвующ-

щихъ въ усложненіи частицы) и на составъ радикаловъ—которые съ нимъ соединены.

Наконецъ, если простые радикалы, находящіеся въ соединеніи съ кислородомъ, многоатомны, то возможны дѣлается случай образованія ангидридо-идратовъ—веществъ промежуточныхъ между обоими предъидущими отдѣлами, и заключающихъ съ одной стороны, водяные остатки, съ другой—кислородные пая, соединенные обѣими единицами сродства съ углеродомъ, какъ въ ангидридахъ.

Что касается до сѣрнистыхъ соединеній, то сѣра обладающая способностью присоединять къ себѣ кислородъ въ количествѣ большемъ одного пая, и удерживающая эту способность даже и тогда, когда она соединена съ углеродомъ, дѣлаетъ еще необходимымъ образованіе особой группы тѣлъ (сульфопроизводныхъ), содержащихъ окисленную сѣру.

79. Углеродистыя соединенія элементовъ трехатомныхъ, по натурѣ послѣднихъ, могутъ быть раздѣлены на азотистыя, фосфористыя, мышьяковистыя и пр. По содержанію въ простомъ радикалѣ угля и водорода, или угля, водорода и кислорода, азотистыя соединенія распадутся на амины и амиды; по содержанію въ радикалѣ галоида или водянаго остатка, становится возможнымъ отличать, съ одной стороны, галоидныя производныя аминовъ и галоидныя производныя амидовъ, съ другой—идратамины и идратамиды. По атомности радикаловъ, входящихъ въ составъ частицы и условливающихъ присоединеніе большаго или меньшаго количества паявъ азота, амины и амиды могутъ быть раздѣлены на одноатомные, двуатомные (діамины, діамиды), трехатомные (тріамины, тріамиды) и т. д. Наконецъ, въ каждомъ отдѣлѣ аминовъ и амидовъ, по количеству радикаловъ, связанныхъ съ азотомъ, а вмѣстѣ и по количеству водорода, съ нимъ соединеннаго, могутъ быть отличены амины или амиды первичные, гдѣ треть азотнаго сродства насыщена углемъ радикала, а двѣ трети водородомъ,—вторичные, гдѣ двѣ трети азотнаго сродства дѣйствуютъ на уголь, а одна треть на водородъ,—третичные, гдѣ водорода прямо соединеннаго съ азо-

томъ нѣтъ. Далѣе, такъ какъ азотъ и его аналоги могутъ, въ извѣстныхъ случаяхъ, дѣйствовать пятью единицами сродства, какъ это бываетъ въ нашатырѣ NH_4Cl , то для каждаго амина, являются еще соотвѣтствующія соединенія, въ которыхъ насыщены всѣ пять единицъ азотнаго сродства. Особыя группы азотистыхъ соединеній составляютъ далѣе, такъ называемыя, *азопроизводныя*, въ которыхъ вѣроятно содержится группа $(\text{NN})'$, и соединенія цианистыя, заключающія группу $(\text{CN})'$ — *цианъ*.

Фосфористыя, мышьяковистыя соединенія и ближайшіе аналоги ихъ, являясь во множествѣ случаевъ аналогичными съ азотистыми соединеніями, обладаютъ той особенностью, что остатки ихъ частицъ особенно склонны играть роль аналогичную роли металловъ. и давать, такимъ образомъ, цѣлые ряды производныхъ, такъ сказать, повторяющихъ металлическія соединенія минеральной химіи.

Производныя эти составляютъ отдѣльную группу, а къ нимъ, въ видѣ особой группы, естественно примѣнютъ собственно такъ называемыя металлоорганическія вещества, заключающіе различные, преимущественно — металлические, элементы въ соединеніи съ углеводородными радикалами. Въ самомъ дѣлѣ, остатки этихъ послѣднихъ, въ большинствѣ случаевъ, также способны образовывать ряды производныхъ близко походящихъ на неорганическія соединенія металловъ.

80. Согласно всему сказанному, классификація органическихъ соединеній, основанная на натурѣ составныхъ частей, на атомности ихъ и на химическомъ строеніи, будетъ имѣть, въ главныхъ чертахъ, слѣдующій видъ.

Классъ I-й. Соединенія углерода съ одноатомными элементами.

Группа 1-я. Углеводороды — C_nH_m . —

а) — предѣльные — $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

б), в) и т. д. — непредѣльные, болѣе и болѣе удаляющіеся отъ предѣла — C_nH_{2n} , $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ и т. д.

Группа 2-я. Галоидныя производныя углеводородовъ,

предѣльные и непредѣльные — $C_nH_mCl_x$, $C_nH_mBr_x$, C_nCl_m и проч.

Группа 3-я. Нитропроизводныя углеводородовъ — $C_nH_m(NO_2)_x$, $C_n(NO_2)_m$ и проч.

Классъ II-й. Углеводородистыя соединенія, содержащія двуатомные элементы (кислородъ, сѣру).
А.) Соединенія гидратныя, содержащія водяной остатокъ (НО)' или аналогичную съ нимъ группу (HS)'.

Группа 1-я. Алкоголи или гидраты углеводородныхъ радикаловъ $\left. \begin{matrix} C_nH_m \\ H_x \end{matrix} \right\} O_x$.

а) — одноатомные или моногидраты $\left(\begin{matrix} C_nH_m \\ H \end{matrix} \right)' O$ предѣльные и непредѣльные.

б), с) и т. д. — двуатомные или дигидраты $\left(\begin{matrix} C_nH_m \\ H_2 \end{matrix} \right)'' O_2$; трехатомные или тригидраты $\left(\begin{matrix} C_nH_m \\ H_3 \end{matrix} \right)''' O_3$, четырехатомные и высшей атомности.

Группа 2-я Меркаптаны или 'алкоголи, содержащіе сѣру вмѣсто кислорода — $\left. \begin{matrix} C_nH_m \\ H_x \end{matrix} \right\} S_x$.

а), б) и т. д. — одноатомные, двуатомные и пр. ✓

Группа 3-я. Галогидныя производныя алкоголей; напри-
мѣръ $\left. \begin{matrix} C_nH_mCl_y \\ H_x \end{matrix} \right\} O_x$.

Группа 4-я. Кислоты или гидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ $\left. \begin{matrix} C_nH_mO_y \\ H_x \end{matrix} \right\} O_x$.

а) — одноатомныя, предѣльныя и непредѣльныя $\left(\begin{matrix} C_nH_mO \\ H \end{matrix} \right)' O$.

б), с), d) и т. д. — двуатомныя одноосновныя (съ однимъ паемъ кислорода въ радикалѣ) — $\left(\begin{matrix} C_nH_mO \\ H_2 \end{matrix} \right)'' O_2$; двуатомныя двуосновныя (съ двумя паями кислорода въ ра-

дикалѣ) $\left(\begin{smallmatrix} C_n H_m O_2 \\ N_2 \end{smallmatrix} \right)' O_2$; трехатомныя—
 $\left(\begin{smallmatrix} C_n H_m O_3 \\ N_3 \end{smallmatrix} \right)' O_3$ и высшей атомности,—
 предѣльныя и непредѣльныя.

Группа 5-я. Галоидныя производныя и нитропроизводныя
 кислоты, различной атомности и предѣльно-
 сти; напр. $C_n H_m (Cl \text{ или } NO_2)_z O_y \left\{ \begin{smallmatrix} N_x \\ H_x \end{smallmatrix} \right\} O_x$.

Группа 6-я. Сульфопроизводныя—вещества кислыя, за-
 включающія сѣру окисленную и соединен-
 ную съ углеродомъ радикала.

В.) Ангидриды или окислы простыхъ ра-
 дикаловъ,—тѣла, гдѣ кислородъ (или сѣра)
 насыщаетъ углеродное сродство одного (на-
 примѣръ—двуатомнаго) простаго радикала
 или нѣсколькихъ радикаловъ, соединяя ихъ
 въ одну частицу.

Группа 7-я. Ангидриды алкоголей (углеводородныхъ
 радикаловъ) или эфиры простые и смѣшан-
 ные.

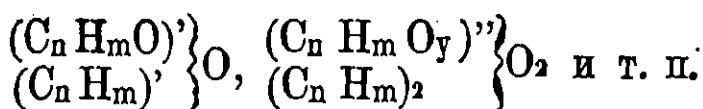
а).—одноатомные предѣльные и непредѣль-
 ные $\left(\begin{smallmatrix} C_n H_m \\ C_n H_m \end{smallmatrix} \right)' O$ —

б), в) и т. д.—двуатомные $\left(\begin{smallmatrix} C_n H_m \\ C_n H_m \end{smallmatrix} \right)' O$ и т.
 п., трехатомныя и высшей атомности.

Группа 8-я. Альдегиды и кетоны,—окислы углеводород-
 ныхъ двуатомныхъ радикаловъ $(C_n H_m)' O$,
 находящіяся въ особомъ отношеніи къ кис-
 лотамъ и алкоголямъ.

Группа 9-я. Ангидриды кислотъ, или окислы окиси-
 углеводородныхъ радикаловъ различной
 атомности и предѣльности; напримѣръ
 $(C_n H_m O)' O$, $(H_n H_m O)' O$, $(C_n H_m O)'' O$ и т. п.

Группа 10-я. Ангидриды смѣшанные, алкогольно-кис-
 лотные или сложные эфиры различной
 атомности и предѣльности; напримѣръ



Группа 11-я. Ангидридо-гидраты или неполные ангидриды многоатомных радикаловъ; напримѣръ $\left[\begin{matrix} (C_n H_m)' (HO)' \\ (C_n H_m)' (HO)' \end{matrix} \right] O$ и т. п.

Классъ III-й. Углеродистыя соединенія, содержащія элементы трехатомные и высшей атомности.

А.) Соединенія азотистыя.

Группа 1-я. Амины,—соединенія азота съ углеводородными радикалами.

а) амины одноатомныхъ радикаловъ предѣльныхъ и непредѣльныхъ;—первичныя $\left. \begin{matrix} (C_n H_m)' \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$, вторичныя $\left. \begin{matrix} (C_n H_m)'_2 \\ H \end{matrix} \right\} N$, третичныя $(C_n H_m)'_3 N$; ихъ пяти-атомныя производныя, напримѣръ $(C_n H_m)'_4 NCl$ и пр.

б), с) и т. д. амины двуатомныхъ радикаловъ (діамины), напримѣръ $\left. \begin{matrix} (C_n H_m)'' \\ H_4 \end{matrix} \right\} N_2$ и т. п.; амины трехатомныхъ радикаловъ (тріамины) и проч.; ихъ пяти-атомныя производныя.

Группа 2-я. Галоидныя производныя аминовъ.

Группа 3-я. Гидратамины,—амины многоатомныхъ углеводородныхъ радикаловъ, соединенныхъ съ водянымъ остаткомъ; напримѣръ $[(C_n H_m)' (HO)] H_2 N$ и т. п.

Группа 4-я. Амиды или соединенія окси-углеводородныхъ радикаловъ.

а) амиды одноатомныхъ радикаловъ первичные, вторичные, третичные — предѣльные и непредѣльные, напримѣръ $\left. \begin{matrix} (C_n H_m O)' \\ H_2 \end{matrix} \right\} N, \left. \begin{matrix} (C_n H_m O_x)'' \\ H_4 \end{matrix} \right\} N_2$ и проч.

б), с) и т. д. амиды многоатомныхъ радикаловъ,—діамиды, тріамиды и проч.

Группа 5-я. Гидратамиды,—амиды окси-углеводородныхъ радикаловъ, соединенныхъ съ водя-

ными остатками: амидокислоты и аминовыя кислоты различной предѣльности.

Группа 6-я. Имиды,—соединенія двуатомныхъ радикаловъ съ двуатомнымъ остаткомъ (NH)''; нитрилы—соединенія трехатомныхъ радикаловъ съ азотомъ N'''.

Группа 7-я. Цианистыя соединенія,—тѣла заключающія радикалъ (CN)'.

Группа 8-я. Азопроизводныя различныхъ соединеній,—тѣла содержащія группу (NN)'.

Прибавленіе къ соединеніямъ азотистымъ.
Мочевыя производныя и тѣла къ нимъ близкія.

В.) Углеродистыя соединенія фосфора, мышьяка, сурьмы.

Группа 9-я. Соотвѣтствующіе аминамъ фосфины, арсины, стибины и ихъ пяти-атомныя соединенія.

Группа 10-я. Соединенія, содержащія остатки фосфиновъ, арсиновъ и проч., играющіе роль аналогичную роли металловъ.

Группа 11-я. Металлоорганическія соединенія—тѣла заключающія углеводородные радикалы въ соединеніи съ металлами, и вещества къ нимъ близкія.

a) Соединенія одноатомныхъ металловъ (калія, натрія).

b) Соединенія двуатомныхъ металловъ (цинка, ртути).

c) Соединенія бора.

d) Соединенія кремнія и четырехатомныхъ металловъ (олова и свинца).

ОТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ФИЗИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ВЕЩЕСТВЪ.

81. Нельзя сомнѣваться въ томъ, что составъ ве- Общая связь
ществъ и всѣ свойства ихъ, какъ химическія, такъ и между хими-
физическія, находятся во взаимной причинной связи ческими и
(см. § 48).—Согласно этому, полное разъясненіе зако- физическими
новъ, управляющихъ дѣятельностью матеріи—ея прояв- свойствами.
леніями, можетъ быть достигнуто только всесосторон-
нимъ изученіемъ всѣхъ свойствъ въ ихъ взаимной за-
висимости. Къ сожалѣнію, не много еще шаговъ сдѣла-
ли на этомъ пути, который, въ будущемъ, обѣщаетъ
полное сліяніе химіи съ физикой, и подчиненіе всѣхъ
выводовъ обѣихъ наукъ основнымъ законамъ механики.
Въ настоящее время, въ большинствѣ случаевъ, прихо-
дится ограничиваться приближеніями или даже наме-
ками.

При нынѣшнемъ развитіи общихъ понятій въ химіи,
трудно согласиться съ мнѣніемъ, на сторонѣ котораго
еще не давно было большинство ученыхъ,—съ мнѣніемъ,
что только изысканія надъ физическими свойствами
сложныхъ веществъ могутъ вести къ уясненію взаим-
ныхъ отношеній, въ которыхъ находятся, въ этихъ ве-
ществахъ, ихъ составныя части. Но, въ то же время, не
льзя не признать, что изслѣдованіе физическихъ свойствъ
имѣетъ, для достиженія упомянутой цѣли, огромное
значеніе. Вотъ почему, знакомство съ тѣми, хотя и ма-
лочисленными, обобщеніями, къ которымъ успѣли приве-
сти эти изслѣдованія, не будетъ лишнимъ послѣ зна-
комства съ обобщеніями чисто химическими, и можетъ
предшествовать изложенію фактовъ, на которыхъ пос-
лѣднія обобщенія преимущественно опираются.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, опредѣленные отношенія
между извѣстными физическими и химическими свойст-
вами найдены только для элементовъ, а для сложныхъ,
въ томъ числѣ и для углеродистыхъ веществъ, остают-

ся почти не извѣстными. Хотя физическія свойства углеродистыхъ веществъ должны быть поставлены здѣсь на первомъ планѣ, но и отношенія, касающіяся элементовъ, не могутъ быть пройдены молчаніемъ: при изученіи тѣлъ сложныхъ, не будетъ лишнимъ все то, что касается свойствъ ихъ составныхъ частей.

Наружнія
свойства ор-
ганическихъ
тѣлъ; ихъ
состоянія.

82. Обобщеній, указывающихъ на отношенія наружныхъ свойствъ веществъ къ ихъ составу, почти неизвѣстно. Вообще, можно сказать однакоже, что свойства эти, въ органическихъ тѣлахъ, бываютъ болѣе или менѣе сходны, если вещества аналогичны химически и если вѣса ихъ частицъ близки.

Что касается состояній углеродистыхъ соединеній то, при обыкновенной температурѣ, одни изъ нихъ тверды, другія жидки, третьи газообразны, и это состояніе зависитъ менѣе отъ натуры составныхъ частей и химическаго строенія, чѣмъ отъ величины частицы: при аналогіи первыхъ двухъ моментовъ, вмѣстѣ съ увеличеніемъ вѣса частицы, обыкновенно является въ тѣлахъ стремленіе приближаться отъ газообразнаго состоянія къ жидкому, отъ жидкаго—къ твердому такъ, что газообразное состояніе представляется сравнительно рѣдко, и принадлежитъ только веществамъ весьма малой сложности.— При одинаковомъ вѣсѣ частицы, нѣкоторое вліяніе на состояніе веществъ оказываетъ, по видимому, также и натура извѣстныхъ составныхъ частей; такъ, напримѣръ, если сравнивать вещество съ его производными, въ которыхъ тотъ или другой галоидъ вошелъ на мѣсто водорода, то, по мѣрѣ того, какъ водородъ смѣняется хлоромъ, который, въ свободномъ состояніи, газообразенъ,—бромомъ, который жидокъ,—іодомъ, который твердъ,—въ происходящихъ веществахъ замѣчается наклонность приближаться отъ газообразнаго состоянія къ жидкому, отъ жидкаго къ твердому.—Подобное же явленіе имѣетъ мѣсто, когда натура галоида, замѣщающаго водородъ, остается постоянною, но увеличивается количество его паевъ, входящихъ въ составъ частицы: вещества, представляющія продукты большаго оклоренія или обромленія чаще бываютъ тверды, нежели производныя, содержащія меньшее количество галоида. Подобныя

же явленія замѣчаются при сравненіи кислородныхъ веществъ, съ ихъ сѣрнистыми аналогами, или производныхъ азотистыхъ, съ аналогичными фосфористыми, мышьяковистыми соединеніями.

Твердыя органическія вещества часто являются въ кристаллическомъ состояніи, нѣкоторыя же—преимущественно тѣ, которыя отличаются значительной сложностью частицы—существуютъ только въ аморфномъ видѣ. Кристаллическія формы углеродистыхъ соединеній бываютъ весьма разнообразны, но вообще можно замѣтить, что тѣла аналогичныя по составу и химическому строенію частицы, нерѣдко кристаллизуются въ одной и той же формѣ,—бываютъ изоморфны.

Для нѣкоторыхъ органическихъ веществъ весьма сходныхъ, почти тождественныхъ въ химическомъ отношеніи, встрѣчается характеристическое отличіе, заключающееся въ появленіи на кристаллахъ полугранныхъ (геміэдрическихъ) плоскостей правыхъ и лѣвыхъ. Присутствіе или отсутствіе этихъ плоскостей совпадаетъ съ особымъ родомъ оптической дѣятельности веществъ, — съ ихъ дѣйствіемъ на поляризованный лучъ свѣта (см. ниже).

83. Объ отношеніи запаха органическихъ веществъ Запахъ углеродистыхъ ихъ химическимъ свойствамъ можно сказать не много соединений. Такъ называемые крѣпкіе, ѣдкіе запахи болѣе или менѣе совпадаютъ съ способностью тѣлъ легко обнаруживать ихъ химическую дѣятельность; они принадлежатъ обыкновенно веществамъ, которыя, обладая летучестью, легко вступаютъ въ химическія реакціи. Въ самомъ дѣлѣ, ѣдкимъ запахомъ обладаютъ, напримѣръ, не рѣдко хлорангидриды кислотъ, отличающіеся легкостью, съ которою они вступаютъ въ двойные разложенія,—простѣйшія непредѣльныя тѣла, характеризующіяся стремленіемъ къ прямому соединенію и т. п.

Опредѣленная аналогія запаха, какъ кажется, условливается во многихъ случаяхъ сходствомъ составныхъ частей: множество тѣлъ, состоящихъ изъ угля, водорода и галоида пахнутъ сходно: хлороформъ, хлористый эфилень, бромистый эфилень и проч.; всѣ почти сѣрнистыя соединенія, въ которыхъ сѣра находится не въ окисленномъ состояніи, имѣютъ не пріятный, сильный, упорно

сохраняющійся запахъ (меркаптаны и т. п.). Особые характеристическіе запахи часто принадлежатъ тѣламъ, состоящимъ изъ угля, водорода и металла. Замѣчательно, что тѣ изъ производныхъ послѣднихъ веществъ, въ которыхъ металлъ, частию сродства, соединенъ съ кислородомъ, также какъ и углеродистыя вещества, содержащія окисленную сѣру, напротивъ, обыкновенно имѣютъ весьма слабый запахъ или не имѣютъ его во все.

Вкусъ угле- Что касается вкуса углеродистыхъ соединений, то
родистыхъ можно замѣтить, что вещества, обладающія ѣдкимъ за-
соединеній. пахомъ, часто имѣютъ также и ѣдкій вкусъ. Связь эта понятна, если думать, что какъ то, такъ и другое свойство, обуславливается химическою дѣятельностію вещества (см. выше).—На вкусъ веществъ имѣетъ, какъ кажется, вліяніе не столько величина ихъ частицы и натура составныхъ частей, сколько аналогія химическаго строенія: многоатомные спирты обладаютъ вообще сладкимъ вкусомъ, кислоты—вкусомъ болѣе или менѣе кислымъ, хотя послѣднія, различаясь часто весьма значительно по количеству составныхъ частей, а иногда и по ихъ натурѣ, имѣютъ только ту общую черту, что содержатъ часть кислорода въ простомъ радикалѣ и заключаютъ еще въ своемъ составѣ водяные остатки (см §. 80).

Цвѣтъ угле- 84. Огромное большинство органическихъ соединений,
родистыхъ въ чистомъ состояніи, бѣло или безцвѣтно. Для тѣхъ
веществъ. органическихъ тѣлъ, которыя окрашены, можно, въ немногихъ случаяхъ, указать на нѣкоторую связь между составомъ и цвѣтомъ; въ другихъ случаяхъ зависимость цвѣта отъ состава остается совершенно загадкою.

Если въ составъ органическихъ веществъ входятъ элементы, дающіе окрашенные соединенія, и если при томъ элементы эти соединены съ углемъ лишь посредственно, то происходящія вещества удерживаютъ характеристическій цвѣтъ, свойственный соединеніямъ элемента; такъ напримѣръ, мѣдь и никкель даютъ, съ органическими кислотами зеленыя соли, хлористая платина и золото образуютъ, съ хлористыми замѣщенными аммоніями, золотыя двойныя соединенія и т. п.—Въ нѣкоторыхъ, такъ сказать, сверх-предѣльныхъ соединеніяхъ, насыщен-
ная частица является соединенною, особымъ, менѣе

тѣснымъ образомъ, съ извѣстными паями; присоединеніе этихъ паявъ уже не отвѣчаетъ определенной атомности, и можетъ быть уподоблено присоединенію кристаллизационной воды. Въ такихъ случаяхъ иногда, паяи, присоединенные къ частицѣ, вносятъ въ нее свой характеристическій цвѣтъ; таковы, напримѣръ, соединенія іодистыхъ замѣщенныхъ аммоніевъ, (въ которыхъ уже пять единицъ азотнаго сродства насыщены) съ іодомъ, или соединеніе окиси эфилена съ бромомъ. Первые обладаютъ темнымъ цвѣтомъ и особымъ блескомъ, напоминающими іодъ, второе—краснооранжевымъ цвѣтомъ свойственнымъ брому.—Подобнымъ же образомъ, нѣкоторыя вещества или группы вносятъ въ тѣла, въ извѣстныхъ случаяхъ, свой опредѣленный оттѣнокъ и тогда, когда образующееся соединеніе не сверх-предѣльно. Напримѣръ, большинство нитропродуктовъ,—тѣла содержащихъ группу (NO_2), соединенную съ углеродомъ, отличаются цвѣтомъ болѣе или менѣе желтымъ, а между тѣмъ азотноватый ангидридъ, содержащій азотъ и кислородъ въ этой же пропорціи, имѣетъ оранжевокрасный цвѣтъ (Laurent). Нѣкоторыя изъ сложныхъ веществъ, богатыхъ углеродомъ (гуминовые вещества), обладаютъ цвѣтомъ темнобурымъ, намекающимъ на присутствіе здѣсь углерода въ состояніи угля. Наконецъ, окрашеніе нѣкоторыхъ органическихъ соединеній, иногда—весьма яркое, является, повидимому, совершенно неожиданно и, при настоящемъ состояніи знаній, кажется совершенно независимымъ отъ химическихъ свойствъ и состава. Такіе случаи весьма разнообразны, и можно сказать общаго, про нѣкоторые изъ нихъ, только то, что съ яркимъ окрашеніемъ нерѣдко совпадаетъ способность вещества прямо соединяться съ водородомъ, и превращаться въ новыя неокрашенные тѣла, которыя, при окисляющихъ вліяніяхъ, могутъ снова терять водородъ, и переходить въ прежнее окрашенное соединеніе.

85. Постоянное отношеніе между вѣсомъ частицы и плотностью веществъ, взятыхъ въ газообразномъ состояніи, представляетъ, между обобщеніями, касающимися физическихъ свойствъ, наиболѣе важное и наиболѣе изслѣдованное, возвысившееся на степень закона (закона

Плотность
газовъ.

объемности). Законъ этотъ составляетъ одно изъ важнѣйшихъ пособій для опредѣленія вѣса частицы соединений и былъ уже изложенъ выше (см. § 26). Исключенія, которыя здѣсь встрѣчаются (см. § 49), весьма малочисленны, и не мѣшая важному значенію закона объемности, могутъ только служить предостереженіемъ отъ излишней довѣрчивости при его приложеніи. Къ сказанному выше, остается здѣсь еще прибавить, что для элементовъ, исключенія изъ закона объемности встрѣчаются, по видимому, чаще, чѣмъ для сложныхъ тѣлъ. Изученіе ртутныхъ соединений заставляетъ принять, что металлъ этотъ двуатоменъ и обладаетъ паемъ $Hg'' = 200$, а плотность ртутнаго пара ведетъ къ заключенію, что частица металла вѣситъ также 200 т. е. равняется паю, между тѣмъ какъ, въ большинствѣ случаевъ, частица элементовъ заключаетъ 2 пая. Частица кислорода, съ точки зрѣнія химическихъ реакцій, можетъ считаться равною одному паю $O'' = 16$; въ самомъ дѣлѣ, эти именно 16 частей представляютъ наименьшее количество кислорода, входящее въ реакціи съ частичными количествами другихъ веществъ, а плотность кислорода ведетъ къ принятію для него частицы $O_2 = 32$, такъ, что показанія химическихъ реакцій и закона объемности, въ этомъ случаѣ, расходятся. Фосфоръ, котораго вѣсъ пая $P = 31$, въ газообразномъ состояніи, и даже при температурахъ весьма высокихъ, оказывается въ 62 раза плотнѣе водорода т. е. вдвое противъ того, какъ должно бы ожидать, судя по его аналогіи съ азотомъ; частица фосфора, удовлетворяющая закону объемности будетъ, такимъ образомъ, не P_2 (аналогично азоту, котораго частица $= N_2 = 28$) а $P_4 = 124$.—Плотность паровъ сѣры, которой пай ровно вдвое больше кислороднаго, также долгое время представляла исключеніе: вмѣсто того, чтобы быть вдвое тяжелѣе кислорода, паръ сѣры, при температурахъ около 500° , оказался въ 6 разъ плотнѣе его, и только въ новѣйшее время, опыты сдѣланные при температурѣ 860° и 1040° , дали цифру отвѣчающую теоріи.—То, что имѣетъ мѣсто для сѣры, повторяется и для нѣкоторыхъ органическихъ соединений: пары ихъ приобрѣтаютъ вполне газообразное состояніе, и удовлетворяютъ закону

объемности, только при температурахъ, лежащихъ значительно выше точки кипѣнія. Примѣромъ такого содержанія можетъ служить уксусная кислота.

Удѣльный
вѣсъ жид-
кихъ и твер-
дыхъ орга-
ническихъ
соединеній.

86. То, что извѣстно объ отношеніяхъ удѣльнаго вѣса твердыхъ и жидкихъ веществъ къ ихъ составу, позволяетъ угадывать, что отношенія эти подчиняются опредѣленнымъ законамъ, которые однако остаются еще неизвѣстными. Подмѣчены только, такъ сказать, отрывки ихъ проявленій, поведенія къ установленію нѣкоторыхъ правилъ, лишь приблизительно отвѣчающихъ фактамъ. Отношеніе вѣса химической частицы веществъ къ ихъ удѣльному вѣсу (частное изъ вѣса частицы на удѣльный вѣсъ) несетъ названіе *удѣльнаго объема* тѣла, и упомянутыя правила относятся именно къ этимъ удѣльнымъ объемамъ. Что касается твердыхъ веществъ, то малочисленные, относящіеся къ нимъ, наблюденія позволяютъ только сказать, что тѣла аналогичныя химически, и преимущественно такіа, которыя изоморфны, часто имѣютъ близкіе удѣльные объемы.—

Сравненіе удѣльныхъ объемовъ жидкихъ соединений повело къ болѣе опредѣленнымъ заключеніямъ.—Очевидно, что удѣльные объемы измѣняются съ температурой, и при выводѣ ихъ, это обстоятельство можетъ быть принимаемо въ расчетъ различнымъ образомъ. Обыкновенно, для вычисленія удѣльныхъ объемовъ жидкостей, берутъ ихъ плотность при температурѣ кипѣнія, считая эти температуры, при которыхъ упругость паровъ одинакова, соотвѣтствующими (Hermann Kopp).—Результаты сравненій удѣльныхъ объемовъ, найденныхъ такимъ образомъ, ведутъ однакоже, какъ замѣчено выше, только къ приблизительнымъ правиламъ, и подобныя же правила могутъ быть выведены изъ сравненія удѣльныхъ объемовъ, взятыхъ при обыкновенной температурѣ (Мендѣлѣевъ). Изъ сравненія удѣльныхъ объемовъ жидкихъ органическихъ веществъ, оказывается: 1) что тѣла изомерныя и метамерныя имѣютъ обыкновенно близкіе удѣльные объемы; 2) что во многихъ гомологичныхъ рядахъ, вмѣстѣ съ правильнымъ измѣненіемъ состава, правильно измѣняются удѣльные объемы, и вообще—тѣла аналогичныя химически обазываются, при одинаковой

разности состава, имѣющими одинаковую разность удѣльныхъ объемовъ; 3) что тѣла, которыя могутъ быть разсматриваемы, какъ происшедшія одно отъ другаго замѣщеніемъ 2-хъ атомовъ водорода атомомъ кислорода, или—наоборотъ, имѣютъ близкіе удѣльные объемы; также близкіе удѣльные объемы принадлежать тѣламъ, которыя по составу отличаются такъ, что формула одного=формула другаго $+nC-nH_2$. Надобно замѣтить впрочемъ, что всѣ правила эти прилагаются преимущественно лишь къ веществамъ, которыхъ химическія отношенія (вѣроятно и химическое строеніе) болѣе или менѣе сходны. Далѣе, замѣчено также (Менделѣевъ), что при двойномъ разложеніи, суммы удѣльныхъ объемовъ тѣлъ дѣйствующихъ и тѣлъ происходящихъ бываютъ близки между собою; что при соединеніи, удѣльный объемъ происходящаго тѣла менѣе суммы удѣльныхъ объемовъ реагирующихъ веществъ, а при разложеніи—наоборотъ (сравни. § 28). Ясно, что эти правильности, касающіяся удѣльныхъ объемовъ, могутъ вести, въ извѣстныхъ случаяхъ, къ приближительному опредѣленію, а priori, удѣльнаго вѣса жидкостей по ихъ составу,—къ заключеніямъ о величинѣ частицы по удѣльному вѣсу, и къ заключеніямъ о химическихъ аналогіяхъ вещества, когда вѣсъ его частицы и удѣльный вѣсъ извѣстны.—

Къ всему сказанному можно прибавить, что нѣкоторые химики, стараясь открыть правильности, относящіяся къ удѣльному вѣсу тѣлъ, принимали вѣсъ воды, для сравненія съ нимъ вѣса равнаго объема другихъ тѣлъ, не за единицу, а за $9=HO$ (гдѣ $O=8$). Этимъ способомъ полагали яснѣе и проще выразить нѣкоторыя отношенія. Наконецъ, довольно интересно замѣчаніе Playfair'a, касающееся отношенія удѣльнаго вѣса углерода въ различныхъ состояніяхъ, къ вѣсу его атома ($C=12$): удѣльный вѣсъ алмаза приблизительно представляетъ $\sqrt[2]{12}=3,46$; удѣльный вѣсъ графита недалекъ отъ $\sqrt[3]{12}=2,29$; а удѣльный вѣсъ древеснаго угля будетъ около $\sqrt[4]{12}=1,87$.

87. Изъ сказаннаго въ предыдущихъ параграфахъ Разширеніе видно, какъ важно знакомство съ величиною расширенія тѣлъ отъ теплоты. Только зная это расширеніе можно, на примѣръ, судить объ удѣльныхъ объемахъ при различныхъ температурахъ. (*)—Въ совершенно газообразномъ состояніи, всѣ вещества простыя или сложныя, и при всѣхъ температурахъ, расширяются одинаково, другими словами—разширеніе газовъ не зависитъ отъ ихъ патуры или состава, оно находится всегда въ прямомъ отношеніи къ возвышенію температуры. Само собою разумѣется, что давленіе подъ которымъ происходитъ разширеніе газовъ, должно быть, при этомъ, постоянно и одинаково. Опыты показали, что опредѣленное количество газа, если давленіе остается постояннымъ, при возвышеніи температуры на 1° , расширяется на $\frac{1}{273}=0,00366$ своего объема, т. е. коэффициентъ разширенія газовъ для одного градуса $=0,00366$. Такимъ образомъ, если объемъ опредѣленнаго количества газа, при температурѣ 0° и опредѣленномъ давленіи, принять за единицу, то при возвышеніи температуры на t градусовъ, увеличенный объемъ подъ тѣмъ же давленіемъ V_t будетъ:

$$V_t = 1 + 0,00366 \ t^{\circ}.$$

Необходимо замѣтить впрочемъ, что хотя, въ обыкновенныхъ случаяхъ, и принимается одинъ и тотъ же коэффициентъ для разширенія всѣхъ газовъ, но это не вполне точно: различіе коэффициентовъ разширенія, хотя весьма малое, существуетъ и для постоянныхъ газовъ, а газы способные быть превращенными въ жидкости, вообще имѣютъ коэффициентъ разширенія болѣе, чѣмъ газы постоянные.—Разширеніе твердыхъ и жидкихъ веществъ бываетъ неравномѣрно при различныхъ температурахъ, и неодинаково для различныхъ веществъ такъ, что между нимъ и составомъ веществъ, до сихъ поръ не от-

(*) Во всѣхъ случаяхъ, касающихся измѣренія температуры, за нормальный термометръ, принимается термометръ воздушный. Указаніе на градусы, въ этомъ сочиненіи, относятся къ стоградусной скалѣ.

крыто на какой зависимости. Вообще разширеніе идетъ тѣмъ быстрѣе, чѣмъ выше температура. Коэффициентъ разширенія жидкостей, при температурахъ, лежащихъ ниже ихъ точки кипѣнія, менѣе значительный, чѣмъ коэффициентъ разширенія газовъ,—при температурахъ, лежащихъ выше точки кипѣнія, при которыхъ вещество сохраняетъ жидкое состояніе только въ силу увеличеннаго давленія,—возрастаетъ до того, что становится значительно большимъ коэффициента разширенія газообразныхъ тѣлъ (Drion, Андрѣевъ).—Такимъ образомъ, разширеніе жидкостей, кипящихъ при низкой температурѣ, напримѣръ—сѣрнистаго ангидрида, сгущеннаго въ жидкость и т. п. превышаетъ величину разширенія газовъ, уже при температурахъ не достигающихъ 100° .—Такъ какъ разширеніе жидкостей не равномерно, то зависимость объемовъ одного и того же количества жидкости, взятой при различныхъ температурахъ, не можетъ быть выражена приблизительно такою простою формулою, какъ для газовъ. Если объемъ жидкости при 0° принять за единицу, то для выраженія этой зависимости, выводится изъ опытовъ слѣдующая формула:

$$V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3,$$

гдѣ V_t представляетъ искомый объемъ при температурѣ t , а a , b и c —величины постоянныя, различныя для разныхъ тѣлъ. Значеніе a , b и c должно быть опредѣлено для каждаго тѣла опытами.

Температура
плавленія и
застыванія.

88. Отношенія, о которыхъ говорено было выше, между молекулярнымъ состояніемъ органическихъ веществъ при обыкновенной температурѣ и ихъ составомъ, сохраняются, болѣе или менѣе, и при измѣненіи температуры. Нѣкоторые вещества, какъ напримѣръ алкоголи съ низкимъ вѣсомъ частицы, не переходятъ въ твердое состояніе даже и при температурахъ весьма низкихъ, для нихъ извѣстно только жидкое и газообразное состояніе; для другихъ тѣлъ, извѣстно состояніе жидкое и твердое, но онѣ лишены способности превращаться въ паръ—улетучиваться безъ разложенія; третьи соединенія существуютъ только въ твердомъ видѣ, и не могутъ ни плавиться, ни

испаряться; нѣкоторыя тѣла, наконецъ, способны являться во всѣхъ трехъ видахъ—твердомъ, жидкомъ и газообразномъ. Разстояніе температуры плавленія или застыванія отъ температуры кипѣнія, у этихъ послѣднихъ веществъ, бываетъ весьма различно, такъ что нѣтъ возможности указать на опредѣленное отношеніе между имъ и составомъ: нѣкоторыя тѣла и кипятъ, и застываютъ трудно, другія, на оборотъ, не смотря на низкую точку кипѣнія, переходятъ сравнительно легко въ твердое состояніе. Относительно температуры плавленія и застыванія органическихъ веществъ замѣчено вообще, что для тѣлъ гомологичныхъ, она возвышается съ увеличеніемъ вѣса частицы. У изологовъ, вмѣстѣ съ увеличеніемъ количества угля относительно водорода, точка плавленія, по видимому, также возвышается. При этомъ необходимо замѣтить, что иногда, и преимущественно для тѣлъ меньшей сложности, встрѣчаются рѣзкія исключенія изъ перваго правила: напримѣръ, муравейная кислота застываетъ около— 1° , уксусная—около $+16^{\circ}$, а бутириновая—ниже— 20° .—Довольно интересныя отношенія, касающіяся температуры застыванія, встрѣчаются, по видимому, между нѣкоторыми настоящими изомерами (§ 44); судя по аналогіи, настоящий бутильный алкоголь долженъ превращаться въ твердое состояніе лишь при температурѣ весьма низкой, но существуетъ изомеръ его, способный сохранять кристаллической видъ, даже при температурѣ лежащей около $+20^{\circ}$. Весьма малое количество примѣси иногда имѣетъ значительное вліяніе на способность веществъ сохранять твердое состояніе: только что названный изомеръ бутильнаго алкоголя, также какъ и феноль (фениловый алкоголь), имѣющій въ чистомъ состояніи, при температурѣ около $+30^{\circ}$, кристаллическій видъ, остаются жидкими при 0° , какъ скоро есть въ нихъ слѣды воды; подобнымъ же образомъ малая примѣсь воды къ уксусной кислотѣ дѣлаетъ ее весьма трудно застывающею.

Ко всему сказанному нужно прибавить, что температура плавленія и застыванія, въ большинствѣ случаевъ, не бываетъ одна и та же, и что есть не мало случаевъ, при которыхъ вещество можетъ быть охлаждено ниже

температуры застыванія и не застываетъ: вода можетъ быть, при извѣстныхъ условіяхъ, охлаждена ниже 0° не замерзая, растворы солей могутъ быть пересыщены и т. п. Далѣе, какъ температура плавленія, такъ и температура застыванія измѣняются съ измѣненіемъ давленія. увеличеніе давленія повышаетъ ихъ, какъ скоро при переходѣ тѣла, изъ твердаго состоянія въ жидкое, объемъ его увеличивается. Извѣстно, что исключеній изъ этого послѣдняго правила мало, и самое рѣзкое и важное изъ нихъ представляетъ вода.—Выше замѣчено было, что для тѣлъ твердыхъ и жидкихъ, съ повышеніемъ температуры вообще увеличивается, быстрота разширенія; но кромѣ того, въ моментъ перехода веществъ изъ твердаго состоянія въ жидкое, обыкновенно происходитъ весьма значительное увеличеніе объема.

Температура
кипѣнія.

89. Зависимость температуры кипѣнія веществъ отъ ихъ состава представляетъ правильности довольно опредѣленныя, но и здѣсь еще не открыто общаго закона. Обыкновенно берутъ температуры кипѣнія подъ давленіемъ въ 760 миллиметровъ, но нѣтъ причины думать, чтобы это, такъ называемое, нормальное давленіе было то, при которомъ законъ, управляющій отношеніями температуры и кипѣнія къ составу, выражался всего проще,—чтобы различныя вещества, во время кипѣнія подъ этимъ постояннымъ давленіемъ, находились въ аналогичныхъ, соотвѣствующихъ состояніяхъ. Кромѣ того, опыты показали, что температура кипѣнія, также какъ температура плавленія, зависитъ отъ побочныхъ причинъ,—отъ молекулярныхъ вліяній тѣлъ, находящихся въ прикосновеніи съ кипящимъ веществомъ. Нѣкоторыя жидкости могутъ, даже въ обыкновенныхъ сосудахъ, быть нагрѣты до температуры выше той, при которой ихъ паръ производитъ давленіе превышающее нормальное давленіе атмосферы; въ такихъ случаяхъ сотрясеніе, введеніе въ массу жидкости твердыхъ веществъ или пузырьковъ газа, обыкновенно вдругъ производитъ обильное отдѣленіе паровъ. Нѣкоторыя жидкія или расплавленные вещества, находясь окруженными со всѣхъ сторонъ другими жидкостями, могутъ быть, не застывая, охлаждены значительно ниже точки застыванія, или на-

грѣты гораздо выше температуры кипѣнія и не кипятъ (Dufour).

Сравнивая точки кипѣнія разныхъ органическихъ веществъ, приходятъ къ заключенію, что вещества болѣе простаго состава, кипятъ легче: въ гомологичныхъ рядахъ, усложненіе состава на CH_2 , сопровождается, въ большей части случаевъ, возвышеніемъ температуры кипѣнія на 12° , 15° , 19° или около того. Разность эта для каждаго гомологичнаго ряда обыкновенно бываетъ постоянна. Натура составныхъ частей и относительное количество ихъ, также оказываетъ опредѣленное вліяніе на температуру кипѣнія: вообще замѣчено, что увеличеніе количества углерода и кислорода, когда количество другихъ составныхъ частей не измѣняется, повышаетъ точку кипѣнія, уменьшеніе количества водорода, напротивъ, понижаетъ её. Аналогичные элементы, замѣняя одинъ другой, дѣйствуютъ на температуру кипѣнія опредѣленнымъ образомъ: напримѣръ, хлористыя соединенія кипятъ легче бромистыхъ, бромистыя—легче іодистыхъ. Химическое строеніе имѣетъ также извѣстное вліяніе на точку кипѣнія: метамеры и изомеры кипятъ обыкновенно при различныхъ температурахъ. Тѣла, содержащія одинаковое количество атомовъ углерода кипятъ труднѣе, если всѣ эти атомы соединены между собою непосредственно, и—легче, когда они связаны многоатомными атомами другихъ элементовъ.

Вообще, если сравнивать аналогичныя тѣла, то одинаковому различію состава или химическаго строенія, соотвѣтствуютъ одинаковыя разности точекъ кипѣнія. Понятно, что это послѣднее правило имѣетъ часто весьма важное практическое значеніе.—Надобно также замѣтить, что здѣсь приблизительно справедливо правило, подобное высказанному выше относительно удѣльных объемовъ: при двойныхъ разложеніяхъ, сумма температуръ кипѣнія дѣйствующихъ тѣлъ приближается къ суммѣ температуръ кипѣнія тѣлъ происходящихъ.

Правила эти, однакоже, приблизительно справедливы не для всѣхъ органическихъ веществъ; такъ, напримѣръ, въ гомологичномъ рядѣ двуатомныхъ алкоголей (глицеринъ) точка кипѣнія не возвышается съ усложненіемъ

частицы на CH_2 , а, напротивъ, понижается—для нѣкоторыхъ членовъ на 5° , для другихъ—на 7° и 8° . Если подобныя исключенія до сихъ поръ еще рѣдки, то легко быть можетъ, что это зависитъ только отъ недостатка наблюдений, относящихся къ тѣламъ высшей атомности. Во всякомъ случаѣ, оно достаточно указываетъ на то, какъ еще мало походятъ найденныя правильности на настоящій законъ.

Особеннаго вниманія, и преимущественно въ практическомъ отношеніи, заслуживаетъ также то обстоятельство, что нѣкоторыя смѣси не могутъ быть раздѣлены перегонкой: смѣсь частицы бромистаго эфилена ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$) съ частицей бромистаго пропиленна ($\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$) обладаетъ постоянною точкою кипѣнія, лежащею между точками кипѣнія обоихъ веществъ, взятыхъ въ чистомъ состояніи (Вауер); смѣсь виннаго алкоголя съ углесѣрою, содержащая 8% послѣдняго тѣла, перегоняется не раздѣляясь, а если большее количество углесѣры смѣшать съ небольшимъ количествомъ алкоголя, и перегонять, то не смотря на то, что температура кипѣнія углесѣры значительно ниже температуры кипѣнія алкоголя, этотъ послѣдній успѣваетъ перегнаться весь прежде чѣмъ перешло все количество жидкости; такимъ образомъ въ извѣстный моментъ перегонки, въ остаткѣ получается чистая углесѣра (Berthelot). По всей вѣроятности и раздѣленіе многихъ другихъ смѣсей не можетъ быть достигнуто перегонкой.

Теплоем-
кость.

90. За исключеніемъ постоянныхъ газовъ (см. слѣд. §.), одинаковыя по вѣсу количества веществъ требуютъ различнаго количества теплоты, для возвышенія температуры на одно и тоже число градусовъ. Принимая за единицу количество тепла, возвышающее на 1° температуру единицы, по вѣсу воды, сравниваютъ съ нимъ количества теплоты, возвышающія на 1° температуру вѣсовой единицы другихъ тѣлъ, и эти послѣднія количества тепла называютъ *удѣльною теплою* или *теплоемкостью* веществъ. Если сравнивать количества теплоты, вызывающія на 1° , не температуру равныхъ количествъ по вѣсу, а температуру частичныхъ количествъ сложныхъ тѣлъ,--частичную теплоемкость, то об-

наруживаются нѣкоторыя правильности. Такимъ образомъ замѣчено, для органическихъ тѣлъ аналогичнаго состава, что вообще, съ увеличеніемъ вѣса химической частицы, частичная теплоемкость возрастаетъ, что, при двойныхъ разложеніяхъ, сумма частичныхъ теплоемкостей дѣйствующихъ веществъ приближается къ суммѣ частичныхъ теплоемкостей тѣлъ происходящихъ.

Гораздо важнѣе заключенія, къ которымъ ведутъ наблюденія надъ теплоемкостью элементовъ, взятыхъ въ пайныхъ количествахъ. Зная теплоемкость вѣсовой единицы, и назвавъ её C , находятъ пайную теплоемкость изъ пропорціи:

$$1:C=P:X$$

гдѣ P вѣсъ пая. Отсюда $X=CP$, т. е. пайная теплоемкость будетъ произведеніе вѣса пая на теплоемкость единицы. Опыты показали, что пайная теплоемкость элементовъ взятыхъ въ твердомъ состояніи приблизительно одна и таже (около 6). Прежде полагали, что пай нѣкоторыхъ элементовъ обладаетъ теплоемкостью вдвое меньшею, но нынѣ уже, для многихъ изъ нихъ, есть и химическіе доводы, требующія удвоенія пая,—говорящіе въ пользу многоатомности этихъ элементовъ. Такимъ образомъ, пайная теплоемкость сдѣлалась важнымъ пособіемъ при сужденіи о настоящей величинѣ пая элементовъ, а удвоеніе многихъ паявъ, доставивъ возможность приложить къ тѣламъ минеральнымъ обобщенія, выработанныя въ органической химіи, помогло окрѣпнуть убѣжденію, что законы химическихъ явленій, какъ для органическихъ, такъ и минеральныхъ веществъ, одни и тѣже.

Неравенство теплоемкостей эквивалентныхъ количествъ аналогичныхъ сложныхъ тѣлъ, и равенство теплоемкостей такихъ же количествъ сходныхъ элементовъ, можетъ считаться указаніемъ на то, что между послѣдними существуютъ отношенія другаго рода, нежели между первыми, хотя вѣсъ пая въ группѣ аналогичныхъ элементовъ иногда измѣняется также правильно, какъ и

вѣсь эквивалентныхъ количествъ сложныхъ тѣлъ въ какомъ либо опредѣленномъ рядѣ.

Ко всему сказанному, можно прибавить, что теплостность веществъ вообще увеличивается съ возвышеніемъ температуры и что, быть можетъ, упомянутыя правильности выразились бы яснѣе, еслибы извѣстно было какия температуры, при опредѣленіи теплостностей, должны считаться соотвѣтствующими для различныхъ веществъ.

Скрытая
теплота.

91. Въ предъидущемъ параграфѣ не было упомянуто, что теплостность находится въ опредѣленномъ отношеніи къ измѣненію претерпѣваемому объему вещества, подлежащаго перемѣнѣ температуры. Тамъ, гдѣ это измѣненіе объема значительно, какъ на примѣръ, у тѣлъ газообразныхъ, теплостность значительно измѣняется, смотря потому расширяется ли газъ свободно при возвышеніи температуры, или онъ удерживается въ прежнемъ объемѣ; т. е. — какъ говорятъ — находится ли онъ подъ *постояннымъ давленіемъ* или при *постоянномъ объемѣ*. При послѣднемъ условіи, теплостность бываетъ меньше, и разность этихъ двухъ теплостностей представляетъ то количество теплоты, которая, при первомъ условіи, не производя возвышенія температуры, является причиною увеличенія объема, это будетъ *скрытая теплота расширенія* (*) Понятіе это вполне уясняется ме-

(*) Величина дѣйствія силы выражается количествомъ работы, которую сила производитъ, и такъ какъ работа можетъ быть всегда сравнена съ поднятіемъ извѣстной тяжести на опредѣленную высоту, то за единицу работы обыкновенно принимаютъ *килограмметръ* т. е. поднятіе одного килограмма на высоту одного метра. Если извѣстное количество работы напр. паденіе опредѣленной тяжести съ опредѣленной высоты, употребляется для того, чтобы поднять другую тяжесть, то, какъ извѣстно, количество получаемой работы почти всегда бываетъ, *по видимому*, менѣе количества работы употребленной; на самомъ же дѣлѣ, во всѣхъ подобныхъ случаяхъ, кромя той получаемой работы, которая прямо можетъ быть измѣрена, развиваются еще теплота или электричество т. е. часть работы переходитъ въ новую форму, которая проявляется не движеніемъ тѣла въ пространствѣ, но представляетъ, безъ сомнѣнія, особый родъ движенія матеріи внутри массы тѣла. Такимъ образомъ работа лишь видоизмѣняется, никогда не тратясь, что и составляетъ *законъ сохраненія силы*. Прямими опытами доказано, что вездѣ, гдѣ расходуется около

ханической теоріею тепла (см. споску): при нагрѣваніи подѣ постояннымъ объемомъ остается въ экономіи та работа, которая, при нагрѣваніи подѣ постояннымъ давленіемъ, выражается разширеніемъ и несетъ названіе *внѣшней работы*. При сообщеніи теплоты газамъ, находящимся подѣ постояннымъ давленіемъ, часть ея идетъ на то измѣненіе состоянія вещества, которое проявляется возвышеніемъ температуры, другая—выражается въ видѣ наружной работы. Скрытая теплота разширенія, очевидно, будетъ ничто иное, какъ переходъ извѣстной части работы изъ формы термической въ другую форму.— При сообщеніи теплоты тѣламъ, въ которыхъ частицы обнаруживаютъ извѣстное сдѣвленіе, часть тепла переходитъ еще въ такъ называемую *внутреннюю работу*, уменьшающую это сдѣвленіе и приближающую тѣло къ состоянію совершеннаго газа, при которомъ сдѣвленіе=0. — Если состояніе постоянныхъ газовъ и не вполне подходитъ къ такому идеально-совершенному газообразному состоянію, то тѣмъ не менѣе они близки къ нему, и внутренняя работа можетъ считаться для нихъ не существующею. Понятно, что въ такомъ предположеніи, при нагрѣваніи одного и того же количества газа до одной и той же температуры, одинъ разъ—подѣ постояннымъ давленіемъ, другой—подѣ постояннымъ объемомъ, останется, въ послѣднемъ случаѣ, сохраненнымъ все количество теплоты производящее, въ первомъ случаѣ, наружную работу. Но работа эта можетъ быть измѣрена, и при выраженіи ея въ единицахъ работы, а теплоты, оставшейся въ экономіи, въ единицахъ теплоты,—между обоими числами должно быть получено отношеніе, отвѣчающее механическому эквиваленту теплоты. Такія опредѣленія дѣй-

425 единицъ (килограмметровъ) работы, не производя никакого дѣйствія кромѣ термическаго, развивается единица (calorie) тепла т. е. количество способное возвысить на 1° температуру одного килограмма воды. Это постоянное отношеніе носитъ названіе *механическаго эквивалента теплоты*; возрѣніе же на теплоту какъ работу, съ его слѣдствіями, составляетъ механическую теорію теплоты (см. Verdet, Exposé de la théorie mécanique de la chaleur).

ствительно сдѣланы, и дали для этого эквивалента цифру тождественную съ найденною прямыми опытами.— Любопытно также заключеніе къ которому ведетъ механическая теорія тепла, если принять . въ расчетъ коэффициентъ расширенія газовъ равный для 1° , какъ было указано выше, $=1/273$. При опредѣленной температурѣ, газъ производитъ опредѣленное давленіе, и можетъ быть рассматриваемъ, какъ запасъ силы, измѣняющійся пропорціонально температурѣ: онъ увеличивается и давленіе возрастаетъ для каждаго градуса на $1/273$.—Ис-но, что при пониженіи температуры до -273° , запасъ силы сдѣлается $=0$, и газъ не будетъ болѣе производить давленія, не будетъ имѣть стремленія расширяться (Verdet).—Температура 273° , несетъ названіе *абсолютнаго нуля* температуры.

Нужно прибавить ко всему сказанному, что выводъ объ отсутствіи внутренней работы въ тѣлахъ газообразныхъ вообще справедливъ только приблизительно, но приближеніе это весьма значительно для газовъ постоянныхъ, между тѣмъ какъ, для газовъ способныхъ быть превращенными въ жидкости, являются, напротивъ, большія уклоненія.

92. Въ тѣлахъ не газообразныхъ, между частицами вещества, существуетъ сдѣленіе—зависимость, вслѣдствіе которой частицы, или удерживаются въ опредѣленномъ взаимномъ положеніи (въ твердыхъ тѣлахъ), или, двигаясь болѣе или менѣе свободно одна около другой, оказываютъ однакоже извѣстное сопротивленіе при удаленіи ихъ другъ отъ друга (въ жидкостяхъ капельныхъ). Чтобы побѣдить эту зависимость частицъ, нужна опредѣленная внутренняя работа, нужно употребленіе извѣстнаго количества теплоты. Такимъ образомъ, при нагрѣваніи, тѣла переходятъ изъ твердаго состоянія въ жидкое—плавятся, изъ жидкаго состоянія въ газообразное—испаряются, при чемъ опредѣленное количество работы, сообщенное частицамъ вещества, теряетъ свою термическую форму, дѣлается *скрытою теплотою плавленія или скрытою теплотою испаренія*. Отношенія первой къ составу веществъ пока еще не замѣчено, что же касается второй, то есть нѣкоторыя указанія на то,

что она возрастает вмѣстѣ съ возвышеніемъ точки кипѣнія. Очевидно, что для тѣлъ жидкихъ и твердыхъ, также какъ и для тѣлъ газообразныхъ, должна существовать еще скрытая теплота разширенія,—теплота, переходящая въ наружную работу, но наблюдений относящихся къ этому предмету не существуетъ.

Только при знакомствѣ съ механическимъ значеніемъ теплоты, уясняется вполне, какъ это видно изъ сказаннаго, понятіе о теплоемкости. Между тѣмъ, какъ теплота, сообщаемая свободно разширяющемуся, совершенному газу, частію производитъ наружную работу, частію возвышаетъ температуру, теплота, сообщаемая твердому или жидкому тѣлу (также свободно разширяющемуся, какъ это бываетъ обыкновенно), производитъ три дѣйствія:—наружную работу, возвышеніе температуры и работу внутреннюю. Понятно, что если и не обращать здѣсь вниманія на первую, то, тѣмъ не менѣе, въ понятіи о теплоемкости веществъ, заключается понятіе о количествѣ тепла, нужнаго для полученія двухъ различныхъ результатовъ—возвышенія температуры и внутренней работы. Отношеніе между количествомъ тепла, переходящаго въ послѣднюю и между натурою веществъ, вообще остается неизвѣстнымъ; но есть основанія полагать, что количество тепла собственно производящаго возвышеніе температуры одинаково для всѣхъ тѣлъ, взятыхъ въ равныхъ количествахъ по вѣсу. Принимая во вниманіе это послѣднее обстоятельство и равенство пайныхъ теплоемкостей твердыхъ элементовъ (см. § 90) приходится заключить, что чѣмъ больше вѣсъ пая элементовъ, тѣмъ менѣе внутренняя работа, происходящая въ нихъ, при нагрѣваніи до одной и той же температуры.

93. Кромѣ термическихъ отношеній, обнаруживаемыхъ веществами въ то время, когда онѣ остаются неизмѣненными химически, весьма важные факты представляютъ термическія явленія, имѣющія мѣсто при химическомъ превращеніи тѣлъ: въ то время, какъ, происходитъ химическое дѣйствіе всегда отдѣляется или поглощается теплота. Сдѣлано весьма много опредѣленій относящихся къ этому предмету, но добытые ими факты могутъ считаться только приблизительными, такъ

Калорическія явленія при химическихъ реакціяхъ.

какъ опыты сопряжены здѣсь съ различными затрудненіями, и прямые результаты ихъ требуютъ различныхъ поправокъ, для которыхъ не всегда есть данныя. Понятно, напримѣръ, что можетъ обнаруживаться менѣе или болѣе тепла, чѣмъ сколько производится его реакціею; случай этотъ будетъ имѣть мѣсто, если вещество, образовавшееся при реакціи, потребуеъ, для сохраненія свойственнаго ему состоянія при той температурѣ, какую имѣли реагирующія тѣла, болѣе или менѣе теплоты, нежели сколько нужно было для этихъ послѣднихъ: если два вещества находившіеся въ растворѣ соединились, и происшедшее соединеніе осадилось въ твердомъ видѣ, то къ количеству теплоты, произведенному реакціею, присоединится еще та теплота, которая въ растворѣ, поддерживая тѣла въ жидкомъ состояніи, была скрытою. Для измѣренія количества теплоты, отдѣляющагося или поглощающагося при реакціи между опредѣленными количествами веществъ, принимаютъ за единицу количество ея, способное нагрѣть на 1° опредѣленную единицу, по вѣсу, воды. Нѣкоторыя изъ числовыхъ данныхъ, полученныхъ такимъ образомъ, ведутъ съ нѣкоторою вѣроятностію, къ заключеніямъ, которыя стоятъ быть замѣченными; а именно: тепловыя явленія, сопровождающія образованіе сложнаго вещества бываютъ равны и противоположны тѣмъ, которыя имѣютъ мѣсто при его разложеніи; будетъ ли происходить образованіе сложнаго вещества съ разу, или предшествуетъ ему образованіе другихъ менѣе сложныхъ тѣлъ, которыя потомъ слагаются въ это сложное вещество,— количество тепла, отдѣляющагося или поглощающагося, остается одно и тоже; при сложныхъ химическихъ процессахъ, гдѣ участвуютъ и гдѣ получаются въ результатъ нѣсколько веществъ, окончательный термическій результатъ слагается изъ всѣхъ частныхъ термическихъ явленій, сопровождающихъ разложеніе и образованіе тѣхъ веществъ, которыя дѣйствительно разлагаются и образуются во время реакціи.—Что касается собственно углеродистыхъ соединеній, то наблюденія надъ ними относятся почти исключительно къ количеству теплоты развивающейсѣ при ихъ горѣніи. При этомъ, между прочимъ, найдено, что для углеводовъ, количество теп-

лоты, развивающейся при горѣніи равнаго ихъ количества, вообще уменьшается по мѣрѣ возрастанія вѣса частицы; для тѣлъ гомологичныхъ, содержащихъ кислородъ, это количество возрастаетъ вмѣстѣ съ увеличеніемъ вѣса частицы, и, вообще, вещества тѣмъ болѣе развиваютъ теплоты при горѣніи, чѣмъ менѣе онѣ содержатъ кислорода относительно другихъ составныхъ частей.

94. Термическія явленія, сопровождающія химическія превращенія, повели къ нѣкоторымъ интереснымъ сообщеніямъ, касающимся связи между ними и силою химическаго сродства. Вещество, способное входить въ соединеніе, можетъ быть разсматриваемо какъ содержащее опредѣленное и, при постоянной температурѣ, постоянное количество внутренней работы. Если вещество вступаетъ въ химическое дѣйствіе, то количество внутренней работы въ немъ измѣняется, и является въ термической формѣ. Если оно убываетъ, то происходитъ отдѣленіе теплоты, если же оно, на оборотъ, прибываетъ, то теплота поглощается. Такое предположеніе даетъ право, по количеству теплоты, отдѣляющейся или поглощающейся при химическихъ дѣйствіяхъ, судить объ измѣненіи количества внутренней работы. Во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, гдѣ количество внутренней работы, при соединеніи, убываетъ, вещества оказываютъ стремленіе соединяться, и выдѣленіе теплоты въ такихъ случаяхъ можетъ служить мѣриломъ сродства. При разложеніи такихъ соединеній происходитъ соотвѣтственное поглощеніе теплоты. Въ рѣдкихъ случаяхъ бываетъ однако и на оборотъ: вещества не соединяются прямо, а соединенныя косвенными способами, даютъ соединенія, которыя, разлагаясь, выдѣляютъ теплоту. Въ такихъ соединеніяхъ, составныя части обладаютъ количествомъ внутренней работы большимъ того, которое онѣ содержатъ въ свободномъ видѣ, и образованіе такихъ соединеній должно сопровождаться поглощеніемъ теплоты. Напримѣръ, при сжиганіи опредѣленнаго количества кабого либо вещества въ закиси азота, отдѣляется болѣе теплоты, чѣмъ при его сжиганіи въ кислородѣ такъ, что часть теплоты должна здѣсь считаться происходящею отъ разложенія азотистой закиси (сравн. § 93); въ самомъ

Термо-химическая теорія
Отношеніе
между теплотой и химизмомъ.

дѣлѣ, азотъ не образуется прямымъ соединеніемъ составныхъ частей своихъ, а образованіе ея не прямыми путями сопровождается поглощеніемъ теплоты.—

Воззрѣнія эти еще не обобщены достаточно, но въ будущемъ, и особенно тогда, когда примѣнено будетъ къ нимъ понятіе о химическомъ строеніи веществъ, онѣ обѣщаютъ приобрести значительный интересъ. Уже и нынѣ, основываясь на нихъ и руководясь термическими явленіями, удавалось дѣлать замѣчательныя, и подтверждавшіяся опытами, заключенія о тѣхъ химическихъ реакціяхъ, какія можно ожидать между различными веществами (см. Thomsen. Die Grundzüge eines thermochemischen System's).

Сдѣпленіе.
Волосность.

95. Между частичками твердыхъ или жидкихъ веществъ существуетъ, какъ извѣстно, и какъ уже замѣчено выше, опредѣленная связь, называемая сдѣпленіемъ,—та связь, которая побѣждается внутреннею работою при плавленіи и испареніи. Дѣйствіе сдѣпленія, какъ и вообще дѣйствіе молекулярныхъ силъ, замѣчается только на разстояніяхъ безконечно малыхъ, напри- мѣръ, для твердыхъ веществъ—лишь тогда, когда онѣ плотно прилегаютъ одно къ другому поверхностями чрезвычайно тщательно пришлифованными. Въ твердыхъ тѣлахъ, сдѣпленіе удерживаетъ частички въ опредѣленномъ и, при постоянныхъ условіяхъ, постоянномъ положеніи относительно другъ друга, въ жидкостяхъ капельныхъ сдѣпленіе противится раздѣленію частичекъ, но мало препятствуетъ движенію одной изъ нихъ около другой. Для разныхъ жидкостей, дѣйствіе силы сдѣпленія, какъ въ томъ такъ и въ другомъ отношеніи, бываетъ не одинаково. Въ то же время, между извѣстными жидкостями и твердыми тѣлами также можетъ обнаруживаться сдѣпленіе, условливающее явленіе увлаженія поверхности или прилипанія. Такимъ образомъ, если волосная трубка погружается въ жидкость, способную увлажить ея стѣнки, то вслѣдствіе прилипанія и сдѣпленія, жидкость поднимается до большей или меньшей высоты, которая, при одинаковой температурѣ, постоянна для одной и той же жидкости и трубки. При одинаковомъ радіусѣ трубки, высота поднятія жидкостей можетъ ве-

сти къ заключенію о величинѣ сцѣпленія между ихъ частичками. Такъ какъ высота поднятія для одной и той же жидкости, но разныхъ трубокъ, при одинаковой температурѣ, обратно пропорціональна радіусу трубокъ, то произведеніе радіуса трубки на высоту поднятія, для каждой жидкости, при одной и той же температурѣ, есть величина приблизительно постоянная—такъ называемый коэффициентъ сцѣпленія. Возвышеніе температуры уменьшаетъ коэффициентъ сцѣпленія. Между коэффициентомъ сцѣпленія и составомъ замѣчена нѣкоторая связь: если сравнивать произведеніе изъ коэффициента сцѣпленія на удѣльный вѣсъ и на вѣсъ химической частицы вещества названное *частичнымъ сцѣпленіемъ* (Мендѣлеевъ) то оказывается, что въ гомологичныхъ рядахъ, частичное сцѣпленіе увеличивается съ увеличеніемъ вѣса частицы.

Большая или меньшая склонность частицъ къ движенію другъ около друга, обуславливается большею или меньшею подвижностью капельныхъ жидкостей, часто составляющею важный наглядный признакъ.

Особый родъ явленія, примыкающій къ подвижности, будетъ транспирація жидкостей,—быстрота истеченія ихъ сквозь тонкія трубки подъ одинаковымъ, опредѣленномъ давленіемъ, и при одинаковой температурѣ. Опыты показали (Poiseuille, Hagen, Graham), что для смѣсей различныхъ капельныхъ жидкостей, напр. воды и алкоголя, воды и азотной кислоты и проч. наименьшей быстротѣ истеченія, обыкновенно отвѣчаетъ опредѣленное паевое отношеніе между количествами обѣихъ жидкостей.

Гораздо проще отношеніе касающееся скорости истеченія газовъ изъ тонкихъ отверстій. Составъ не имѣетъ здѣсь вліянія: подъ одинаковымъ давленіемъ, квадраты скоростей истеченія различныхъ газовъ обратно пропорціалны ихъ плотностямъ. Основываясь на этомъ, скоростью истеченія пользуются для опредѣленія плотности газовъ.

96. Вещества капельно-жидкія, не дѣйствуя другъ на друга химически, могутъ однакоже смѣшиваться, или во всѣхъ пропорціяхъ, или такъ, что для количества

одного изъ нихъ, по отношенію къ количеству другаго, существуетъ, для опредѣленной температуры, опредѣленный тахітм. Такимъ же образомъ относятся между собою газы или пары. Словомъ, какъ капельныя жидкости такъ и газы могутъ взаимно растворяться. Капельножидкія тѣла, дѣйствуя на газы или на твердыя вещества, способны, во многихъ случаяхъ, усвоивать первымъ и вторымъ капельно-жидкое состояніе: онѣ поглощаютъ газы и растворяютъ твердыя тѣла. Для твердыхъ тѣлъ, также какъ и при взаимномъ раствореніи жидкостей, существуетъ обыкновенно опредѣленный тахітм, измѣняющійся съ измѣненіемъ температуры; а количество поглощаемыхъ газовъ условливается температурой и тѣмъ давленіемъ, которое растворяющійся газъ произвелъ бы находясь одинъ въ томъ пространствѣ, гдѣ онъ заключенъ. — Явленія растворенія, по тѣмъ случаямъ въ особенности, гдѣ жидкости, не дѣйствуя другъ на друга химически, растворяются взаимно во всѣхъ пропорціяхъ, приближаются къ смѣшенію чисто механическому, при которомъ между частицами смѣшиваемыхъ веществъ нѣтъ никакого дѣйствія, но, съ другой стороны, опредѣленный тахітм растворяющагося вещества, и сопряженный съ раствореніемъ переходъ веществъ изъ твердаго или газообразнаго состоянія въ капельно-жидкое, или изъ жидкаго въ парообразное, напоминаетъ явленія химизма. Раствореніе, однакоже, отличается отъ послѣдняго измѣнчивостью пропорцій, ихъ зависимостью отъ физическихъ условій и постепенностью, съ которой пропорціи эти измѣняются, и которыя совершенно удаляются отъ опредѣленныхъ, постоянныхъ (пайныхъ) пропорцій, составляющихъ непремѣнное условіе всѣхъ химическихъ явленій. Оно удаляется отъ послѣднихъ также и тѣмъ, что растворенныя вещества сохраняютъ, въ значительной степени, многія изъ своихъ свойствъ. Вообще, впрочемъ, въ большинствѣ случаевъ, нѣтъ возможности рѣшить сопутствуетъ ли раствореніе химическимъ дѣйствіемъ или нѣтъ.

Если смѣшать двѣ жидкости, которыя, какъ напримѣръ эфиръ и вода, растворяются взаимно въ опредѣленной пропорціи, то получается два слоя, изъ кото-

рыхъ одинъ будетъ содержать растворъ эфира въ водѣ, а другой—растворъ воды въ эфирѣ.—Въ этомъ случаѣ, какъ и въ другихъ, справедливо отличить растворяемое вещество отъ растворяющаго; второе будетъ то, которое, безъ нарушенія однородности раствора, можетъ быть прибавлено къ нему во всякой пропорціи. Изъ двухъ слоевъ, которые могутъ быть получены при взаимномъ раствореніи жидкостей, каждый содержитъ, для опредѣленной температуры, опредѣленное количество обоихъ веществъ. Если же растворимость увеличивается, на примѣръ, вслѣдствіе возвышенія температуры, то она можетъ дойти до того, что составъ обоихъ слоевъ сдѣлается одинаковъ. вмѣстѣ съ тѣмъ уничтожается причина ихъ отдѣльнаго существованія: весь растворъ дѣлается однороднымъ, и жидкости способны будутъ смѣшиваться во всѣхъ пропорціяхъ.

Случай аналогичный послѣднему представляетъ взаимное отношеніе совершенныхъ газовъ: они смѣшиваются во всѣхъ пропорціяхъ; между тѣмъ какъ пары, напротивъ, могутъ примѣшиваться къ газамъ только въ опредѣленномъ количествѣ, возрастающемъ съ возвышеніемъ температуры.

97. Растворимость газовъ въ капельныхъ жидкостяхъ, условливаясь натурою жидкости и газа, зависитъ, какъ сказано выше, отъ температуры и давленія.—Обыкновенно, газы способные превращаться въ капельно-жидкое состояніе болѣе растворимы, чѣмъ газы постоянные; газы содержащіе въ составѣ углеродъ склоннѣе растворяться въ жидкостяхъ углеродистыхъ.—Зависимость между количествами растворяющагося газа и давленіемъ, выражается, въ большинствѣ случаевъ, весьма просто: это количество возрастаетъ пропорціонально давленію или, (что все равно, такъ какъ объемъ газа уменьшается пропорціонально давленію) объемъ растворяющагося газа для всѣхъ давленій одинъ и тотъ же. Вліяніе температуры на количество газовъ, растворяющихся въ капельныхъ жидкостяхъ не подлежитъ простому закону: съ возвышеніемъ температуры количество растворяющагося газа всегда уменьшается, но отношеніе между этимъ уменьшеніемъ и возвышеніемъ температуры различно для различныхъ газовъ и жидкостей. Для выраженія растворимости или поглощаемости газовъ жидко-

стями служить коэффициентъ поглощенія, обозначающій какое количество газа по объему, измѣренному подъ нормальнымъ давленіемъ и температурой (760 м. м. и 0^0), поглощается единицей, по вѣсу, жидкости. —

Поглощеніе газовъ жидкостями имѣетъ практическую важность, оно можетъ служить для заключенія о томъ, представлялъ ли изслѣдуемый газъ смѣсь различныхъ газовъ или нѣтъ. Такъ какъ газы растворимы въ различной степени, то составъ смѣси отъ обработыванія ея растворителемъ очевидно долженъ измѣниться.

Что касается растворенія твердыхъ тѣлъ въ капельныхъ жидкостяхъ, то относительно вліянія состава веществъ можно здѣсь замѣтить, что сходство натуры составныхъ частей вещества растворяющаго и растворяемаго, по видимому, вообще способствуетъ растворенію. Напримѣръ, тѣла богатые кислородомъ, обыкновенно легче растворимы въ водѣ, чѣмъ въ винномъ спиртѣ, въ эфирѣ или въ капельно-жидкихъ углеводородахъ; твердые углеводороды, на оборотъ, легче растворяются въ жидкихъ углеводородахъ, и труднѣе всего въ водѣ. Такимъ образомъ, члены гомологическихъ рядовъ, по мѣрѣ возрастанія вѣса частицы и увеличенія, вмѣстѣ съ тѣмъ, относительнаго содержанія угля и водорода, становятся менѣе растворимыми въ водѣ, и болѣе растворимыми въ жидкостяхъ богатыхъ углемъ и водородомъ. Возвышеніе температуры, въ значительномъ большинствѣ случаевъ, увеличиваетъ растворимость. Иногда оно почти не имѣетъ вліянія, а въ рѣдкихъ случаяхъ, растворимость, въ извѣстныхъ предѣлахъ, увеличивается съ пониженіемъ температуры. Это послѣднее явленіе, быть можетъ, объясняется переходомъ веществъ въ новыя соединенія напр. въ содержащія другое количество кристаллизаціонной воды и т. п. Нѣкоторыя вещества обнаруживаютъ способность образовывать, при извѣстныхъ условіяхъ (медленномъ охлажденіи насыщеннаго раствора, преимущественно — защищеннаго отъ дѣйствія воздуха), *пересыщенные* растворы, содержащіе болѣе раствореннаго тѣла, чѣмъ сколько соотвѣтствуетъ количеству растворяющей жидкости и температурѣ. Такіе растворы, при сотрясеніи, смѣшиваніи, особенно же

въ прикосновеніи съ кристалломъ того самого тѣла, которое находится въ растворѣ, быстро выдѣляютъ весь избытокъ его. Къ сказанному можно прибавить, что въ большинствѣ случаевъ, при раствореніи, происходитъ уменьшеніе объема: объемъ раствора бываетъ менѣе суммы объемовъ раствореннаго и растворившаго вещества. Замѣчено также, что при смѣшеніи насыщенныхъ растворовъ одного и того же вещества, въ двухъ различныхъ, но взаимно вполнѣ растворяющихся жидкостяхъ, большая или меньшая часть раствореннаго тѣла выдѣляется.

Весьма интересно вліяніе растворенныхъ веществъ на упругость пара, выдѣляющагося изъ водныхъ растворовъ и на температуру замерзанія послѣднихъ. Вообще упругость пара уменьшается, и температура замерзанія понижается, съ увеличеніемъ количества раствореннаго вещества, но уменьшеніе и пониженіе являются пропорціональными этому количеству, для однихъ веществъ, тогда, когда считать ихъ растворенными въ безводномъ состояніи, для другихъ—только въ такомъ случаѣ, если эти вещества рассматриваются содержащимися въ растворахъ въ видѣ соединеній съ кристаллизаціонной водою (Wüllner, Rüdorff).—Уменьшеніе упругости пара, выдѣляющагося изъ нѣкоторыхъ растворовъ содержащихъ два тѣла химически-недѣйствующія другъ на друга, не представляетъ суммы тѣхъ пониженій упругости, которыя производятся каждымъ изъ веществъ взятымъ отдѣльно,—обстоятельство указывающее на то, что тѣла химически другъ на друга не дѣйствующія, тѣмъ не менѣе, находясь въ растворѣ, взаимно вліяютъ одно на другое (Wüllner).

98. Если приводятся въ сообщеніе пространства, наполненные различными газами, или приходятъ въ прикосновеніе слои жидкостей или растворовъ, способныхъ растворяться взаимно, то газы или жидкости постепенно сами собою смѣшиваются. Явленіе это несетъ вообще названіе *диффузіи*. Смотря по натурѣ диффундирующихъ веществъ, диффузія происходитъ съ различной скоростью, которая обыкновенно возрастаетъ съ возвышеніемъ температуры. Различіемъ быстроты, съ которой диффундируютъ различные газы, пользуются для отличія

Диффузія.
Діализъ.
Осмозъ.

смѣсей газовъ отъ газовъ химически-однородныхъ; понятно, что если смѣсь оставить диффундировать, то составъ ея (также какъ и при обработкѣ смѣси газовъ растворителями, см. § 97) измѣнится.

Если слой раствора твердаго вещества приводится въ прикосновеніе съ слоемъ той самой жидкости, которая служила растворяющимъ средствомъ, то ясно, что здѣсь, собственно говоря, будетъ диффундировать твердое тѣло въ однородной жидкости. Смотри по натурѣ твердаго вещества, диффузія можетъ происходить съ различной быстротой, и если растворъ содержалъ, напримѣръ, два твердыхъ тѣла, одаренныхъ не одинаковою способностью диффузіи въ употребленной жидкости, то такимъ образомъ, одно вещество, до известной степени, можетъ быть отдѣлено отъ другаго. Напримѣръ, если налить въ высокой сосудъ водянаго раствора, заключающаго хлористый калий и хлористый натрій, а сверхъ него—слой чистой воды, то, чрезъ нѣсколько времени, обѣ соли проникнуть до верхнихъ слоевъ жидкости, но количество ихъ, въ этихъ слояхъ, будетъ различно: хлористаго калия, который диффундируетъ быстрѣе, будетъ въ нихъ больше, чѣмъ хлористаго натрія. Подобное же явленіе имѣетъ мѣсто, если растворъ вещества приводится въ прикосновеніе не съ жидкостью, а съ студенистою массой. Студень проникается веществомъ мало по малу, и смотря по натурѣ диффундирующаго вещества, быстрота, съ которою явленіе совершается, бываетъ чрезвычайно различна. Также различна бываетъ способность веществъ, находящихся въ растворѣ, проникать сквозь скважистыя твердыя перегородки—обоженную глину, бумагу, растительный пергаментъ: однѣ вещества проходятъ сквозь нихъ весьма легко, другія весьма мало или не проходятъ вовсе. На этой способности можетъ быть основано не только отдѣленіе тѣлъ, находящихся въ растворѣ, однѣхъ отъ другихъ, но даже и химическое разложеніе нѣкоторыхъ соединений. Такой способъ отдѣленія веществъ получилъ названіе *діализа* (Graham).—Замѣчательно, что большинство веществъ, легко диффундирующихъ при діализѣ, одарено способностью кристаллизоваться, а тѣла непроникающія сквозь перегородки, напротивъ, обыкновенно являются только въ аморфномъ

видѣ. Основываясь на этомъ Graham называетъ первый родъ вещества *кристаллоидами*, а второй *коллоидами*. Къ числу коллоидовъ принадлежатъ многія, преимущественно весьма сложные, органическія вещества. По замѣчанію Graham'a, коллоиды обыкновенно способны являться въ двухъ видахъ—растворимомъ въ водѣ и не растворимомъ, свернувшемся, *пектозномъ* состояніи.—Діализируя, напримѣръ, растворъ кремнекислаго натрія въ избыткѣ соляной кислоты, или растворъ, содержащій трехлористое желѣзо съ гидратомъ окиси желѣза, Graham отдѣлилъ, въ первомъ случаѣ, весь хлористый натрій и соляную кислоту, во второмъ хлористое желѣзо, и получилъ водяные растворы гидрата кремневой кислоты и гидрата окиси желѣза. Растворы эти, при извѣстныхъ условіяхъ, легко свертываются, образуя студенистыя массы: растворенное вещество переходитъ въ нерастворимое, *пектозное* состояніе.

Явленія зависящія отъ способности скважистыхъ перегородокъ, условливающей діализъ,—способности пропускать въ неравномъ количествѣ вещества, изъ которыхъ одно прикасается къ одной, а другое къ другой сторонѣ перегородки—несутъ вообще названіе *осмоса* или *эндосмоса*. Явленія этого рода имѣютъ мѣсто не только для твердыхъ тѣлъ, находящихся въ растворахъ, какъ это бываетъ при діализѣ, но также и для капельныхъ жидкостей. Неодинаковою проницаемостью животныхъ перепонокъ для воды и алкоголя объясняется, напримѣръ, то обстоятельство, что винной спиртъ, налитой въ пузырь, мало по малу теряетъ воду: эта послѣдняя легче алкоголя проникаетъ сквозь перепонку и постоянно испаряется на ея наружной поверхности.—Что касается газовъ, то быстрота проникновенія ихъ сквозь перегородки возрастаетъ съ уменьшеніемъ ихъ плотности.

99. Свѣтъ, проходящій сквозь вещества, можетъ подвергаться, какъ извѣстно, преломленію и разложенію на цвѣтные лучи. Обыкновенно, вмѣстѣ съ увеличеніемъ преломленія, возрастаетъ и свѣторазсѣяніе—разность между величинами преломленія различныхъ цвѣтныхъ лучей, но это увеличеніе, не идетъ пропорціонально преломленію. Извѣстно, что красные лучи преломляются менѣе,

Оптическія
свойства
веществъ.
Лучепрелом-
леніе и свѣ-
торазсѣяніе.

а фіолетовые болѣе другихъ видимыхъ лучей, но нельзя не упомянуть и о томъ, что существуетъ замѣчательное исключеніе изъ этого общаго правила: въ парахъ іода, фіолетовые лучи преломляются менѣе красныхъ (Roux). Относительно вліянія состава веществъ на лучепреломленіе можно замѣтить, что въ органическихъ веществахъ, оно обыкновенно тѣмъ значительнѣе, чѣмъ болѣе относительно количество угля, содержащагося въ составѣ этихъ веществъ. Такимъ образомъ, для членовъ одного и того же гомологичнаго ряда, преломленіе возрастаетъ правильно съ усложненіемъ частицы.—Замѣщеніе части водорода кислородомъ иногда не измѣняетъ его. Изомерныя вещества обладаютъ обыкновенно близкою способностью преломленія.—

Плеохро-
измъ. Флуо-
ресценція и
фосфорес-
ценція.

Нѣкоторыя кристаллическія вещества обнаруживаютъ способность пропускать, по различнымъ направленіямъ, не одинаковые цвѣтные лучи; для другихъ тѣлъ, бываетъ различенъ цвѣтъ лучей отраженныхъ и преломленныхъ. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, цвѣта лучей обоого рода обыкновенно бываютъ дополнительными другъ для друга. Явленіе это, совпадающее обыкновенно съ значительнымъ блескомъ, имѣетъ мѣсто для нѣкоторыхъ органическихъ соединений (мурексида, платиноціанистыхъ солей и проч.).—Нѣкоторыя тѣла обнаруживаютъ способность дѣлаться самосвѣтящимися подъ вліяніемъ лучей свѣта. Свѣтъ издаваемый ими бываетъ обыкновенно меньшей преломляемости нежели тотъ, который вызвалъ явленіе. Это явленіе можетъ быть произведено и лучами наибольшей преломляемости, невидимыми для глаза, лежащими за фіолетовымъ концомъ спектра; они дѣлаются, такимъ образомъ, возбуждателями видимыхъ лучей. Если возбужденный свѣтъ исчезаетъ немедленно, какъ скоро возбуждающій пересталъ дѣйствовать, то явленіе называется *флуоресценціею*, (ее обнаруживаютъ, напримѣръ, нѣкоторыя соединения урана, а изъ органическихъ веществъ,—нѣкоторыя соединения хинина, эскулина и проч.) если же тѣло продолжаетъ свѣтити нѣкоторое время и послѣ того, какъ на него дѣйствовалъ свѣтъ, то способность эта несетъ названіе *фосфоресценціи*.

Вращеніе
плоскости
поляризаціи,
его отноше-
ніе къ геміа-
дриц.

100. Наиболѣе замѣчательное изъ оптическихъ свойствъ, встрѣчающееся въ нѣкоторыхъ органическихъ соединеніяхъ, есть дѣйствіе ихъ на поляризованный лучъ свѣта, — способность вращать плоскость поляризаціи (*). Существуютъ и твердые минеральные тѣла, (кварцъ, хлорнокислый натрій, киноварь и проч.), которыхъ кристаллы одарены этимъ свойствомъ, но растворы этихъ веществъ не дѣйствуютъ на поляризованный лучъ, также не дѣйствуетъ на него напр. и сплавленный, аморфный кремнеземъ. Способность вращенія вѣроятно зависитъ здѣсь отъ кристаллическаго сложенія вещества. —

(*) Лучъ свѣта, отраженный подъ острымъ угломъ, или прошедшій сквозь кристаллъ, одаренный способностью двойнаго лучепреломленія, приобретаетъ особыя свойства, дѣлается поляризованнымъ. При отраженіи, эти свойства являются съ наибольшею полнотою тогда, когда паденіе и отраженіе луча происходило подъ опредѣленнымъ угломъ, различнымъ для различныхъ веществъ, и находящимся въ опредѣленномъ отношеніи къ показателю преломленія этихъ веществъ, а именно — когда отраженный лучъ перпендикуляренъ къ преломленному. Для обыкновеннаго стекла, упомянутый *уголъ поляризаціи* составляетъ съ перпендикуломъ 56° — 57° . Плоскость, въ которой находятся лучи падающій и отраженный, называется *плоскостью поляризаціи*. Если лучъ, поляризованный отраженіемъ отъ одного зеркала, падаетъ на другое подъ угломъ поляризаціи, и это второе зеркало поставлено такъ, что плоскость паденія луча отраженнаго совпадаетъ съ плоскостью поляризаціи луча отраженнаго первымъ зеркаломъ, то поляризованный лучъ отражается вторымъ зеркаломъ подобно обыкновенному лучу; если же второе зеркало вращать, не измѣняя угла паденія такъ, чтобы плоскость паденія на второе зеркало перекрещивалась болѣе и болѣе съ плоскостью поляризаціи луча, то лучъ отражаемый вторымъ зеркаломъ слабѣетъ, и наконецъ исчезаетъ вовсе, когда плоскость поляризаціи пересѣкается подъ прямымъ угломъ съ плоскостью паденія на второе зеркало. При поляризаціи луча прохожденіемъ сквозь кристаллы, одаренные способностью двойнаго лучепреломленія также существуетъ опредѣленная плоскость поляризаціи. Если два прозрачныхъ поляризующихъ прибора поставлены такъ, что плоскости ихъ поляризаціи параллельны, то свѣтъ проходитъ сквозь нихъ, если же одинъ изъ приборовъ вращать то свѣтъ слабѣетъ, и вовсе перестаетъ проходить, когда плоскости поляризаціи пересѣкутся подъ прямымъ угломъ.

Нѣкоторые вещества обладаютъ способностью вращать, на большій или меньшій уголъ, вправо или влево, плоскость поляризаціи луча, сквозь нихъ проходящаго. Если между двумя поляризующими приборами (напр. николевыми призмами), поставленными такъ, чтобы плоскости поляризаціи пересѣкались подъ прямымъ угломъ, и лучъ не проходилъ, поставить вещество, вращающее плоскость поляризаціи, то лучъ не будетъ исчезать совершенно потому, что уголъ пересѣче-

Органическія тѣла, обладающія способностью вращенія, напротивъ, обнаруживаютъ ее въ растворахъ; а иногда, какъ напримѣръ сѣрноокислый стрихнинъ—въ кристаллахъ и растворѣ; она принадлежитъ также и многимъ жидкимъ органическимъ соединеніямъ. Здѣсь нѣтъ, слѣдовательно, зависимости между кристаллизацией и оптической дѣятельностью: послѣдняя гнѣздится въ натурѣ частицъ, и называется поэтому *частичною способностью вращенія* (*pouvoir rotatoire moléculaire*). При одинаковыхъ условіяхъ, величина вращенія и его направленіе обуславливаются натурой веществъ, но опредѣленныхъ отношеній между ними и химическимъ составомъ незамѣчено. Оптическая дѣятельность проявляется преимущественно въ веществахъ вырабатываемыхъ организмами; вещества того же самаго состава и почти одинаковыхъ химичес-

нія плоскостей измѣнился, уклонился отъ прямого угла на тотъ уголъ, на который вращающее вещество отклонило плоскость поляризаціи. Теперь, для того чтобъ получить поглощеніе луча, приходится повернуть тотъ снарядъ, на который падаетъ лучъ поляризованный и прошедшій сквозь вращающее вещество, на уголъ, равный углу отклоненія плоскости поляризаціи, произведенному веществомъ. Поворотъ очевидно долженъ быть сдѣланъ вправо или лѣво, смотря потому взято было вправо—или лѣво—вращающее вещество. Такого явленіе для лучей простыхъ, а для бѣлаго, сложнаго луча, оно усложняется вслѣдствіе того, что уголъ вращенія плоскости поляризаціи однимъ и тѣмъ же веществомъ различенъ для различныхъ простыхъ (цвѣтныхъ) лучей, и тѣмъ больше, чѣмъ больше преломляемость луча.—Такимъ образомъ, при бѣломъ лучѣ, полного поглощенія свѣта не бываетъ ни при какомъ положеніи передняго поляризующаго снаряда (анализатора), а происходитъ только поглощеніе изъ него извѣстныхъ лучей, и слѣдовательно, тотъ свѣтъ, который не поглощается, является окрашеннымъ. Это окрашивание измѣняется при вращеніи анализатора, и оттѣнки здѣсь являющіеся тѣже какъ въ ньютоновыхъ кольцахъ. Если, при началѣ опыта, оба поляризующіе снаряда—поляризаторъ и анализаторъ были поставлены такъ, что ихъ плоскости поляризаціи были параллельны, то для веществъ вращающихъ вправо, цвѣта, измѣняясь, слѣдуютъ одинъ за другимъ, при вращеніи анализатора вправо, въ томъ порядкѣ какъ расположены они въ ньютоновыхъ кольцахъ, начиная отъ периферіи и идя къ центру, а для тѣхъ, вращающихъ лѣво—измѣненіе цвѣтовъ, при такомъ же вращеніи анализатора, идетъ на оборотъ. Надобно еще замѣтить, что для одного и того же вращающаго вещества, уголъ отклоненія плоскости поляризаціи, производимаго этимъ веществомъ, пропорционаленъ толщинѣ его слоя или, что все равно,—количеству вещества, встрѣчаемаго лучемъ на своемъ пути. Въ растворахъ, очевидно, вращеніе будетъ пропорціонально также концентраціи.

кихъ свойствъ, но полученныя искусственно, синтетическими путями, обыкновенно не дѣйствуютъ на поляризованный лучъ свѣта, между тѣмъ какъ производныя, получаемыя изъ веществъ оптически-дѣятельныхъ, часто и сами обладаютъ этою дѣятельностью, хотя величина ея, и даже направленіе, могутъ быть другія. Температура, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ и примѣсь извѣстныхъ оптически-недѣятельныхъ веществъ, и другія условія могутъ измѣнять величину вращенія и направленіе его, хотя составъ вращающаго вещества остается не измѣненнымъ. Прибавленіе борной кислоты къ раствору обыкновенной (вправо-вращающей) виннокаменной кислоты увеличиваетъ вращеніе; нагрѣваніе виннокаменной кислоты уменьшаетъ ея оптическую дѣятельность, и дѣлаетъ наконецъ направленіе вращенія обратнымъ. Известковая соль правой виннокаменной кислоты, вращающая, въ водяномъ растворѣ, вправо, вращаетъ лѣво, если растворить ее въ соляной кислотѣ. Вращеніе производимое растворами обыкновенной (правой) глюкозы (винограднаго сахара) уменьшается при нагрѣваніи; кромѣ того, свѣжій растворъ ея, приготовленный въ холодѣ, вращаетъ сильнѣе тотчасъ послѣ приготовленія и—слабѣе чрезъ нѣсколько времени.

101. Если вещество оптически-дѣятельное, способно кристаллизоваться, то почти всегда, на его кристаллахъ, присутствуютъ полугранные (геміэдрическія) плоскости. (*) Такія плоскости являются и на кристаллахъ кварца. Определенному правому или лѣвому положенію геміэдрическихъ плоскостей отвѣчаетъ и определенное направленіе вращенія: кристаллы кварца, вращающіе впра-

(*) Полугранными плоскостями называются тѣ, которыя притупляютъ не всѣ одноименныя части кристалла, а только половину ихъ. Увеличеніе притупленія этими плоскостями перевело бы кристаллъ въ полугранную форму: изъ куба произойдетъ, на примѣръ, такимъ образомъ правильный тетраэдръ. Если геміэдрія является въ формахъ, принадлежащихъ не къ правильной системѣ, то полугранные плоскости могутъ являться то на одной, то на другой, противоположной сторонѣ кристалла. Одинъ кристаллъ представляетъ тогда какъ бы отраженіе другаго въ зеркалѣ, ихъ формы будутъ не совмѣщаемы (non superposables) и становится возможнымъ, по положенію полугранныхъ плоскостей, отличать правую и лѣвую геміэдрию.

во, обладаютъ правыми—, а вращающіе влѣво— лѣвыми полугранными плоскостями. Если перекристаллизовать кристаллы вещества, обладающія одинаковой опредѣленной геміэдріей, и если это вещество обнаруживало оптическую дѣятельность только въ кристаллическомъ видѣ, то опять получаютъ кристаллы съ обѣими геміэдріями. Напротивъ, въ кристаллахъ веществъ, обладающихъ способностью молекулярнаго вращенія, опредѣленному и постоянному направленію послѣдняго, соответствуетъ опредѣленная постоянная геміэдрія: всѣ кристаллы обыкновенной виннокаменной кислоты постоянно обнаруживаютъ одну и ту же геміэдрію.—Здѣсь замѣчательны отношенія, впервые указанныя Pasteur'омъ: для нѣкоторыхъ органическихъ веществъ, напримѣръ, для виннокаменной кислоты существуютъ видоизмѣненія, неотличающіяся составомъ и химическими свойствами, но отличныя по оптической дѣятельности. Кромѣ обыкновенной, правой виннокаменной кислоты, извѣстна лѣвая виннокаменная кислота, вращающая плоскость поляризаціи влѣво, а также еще — и оптически-недѣйствующая виннокаменная кислота, вовсе неимѣющая вліянія на поляризованный лучъ свѣта. Правая и лѣвая виннокаменные кислоты обнаруживаютъ значительную склонность къ соединенію между собою, и даютъ при этомъ виноградную или паравиннокаменную кислоту, также не дѣйствующую на поляризованный лучъ, но отличную отъ собственно такъ называемой недѣйствующей кислоты и способную снова разлагаться на правую и лѣвую винокаменную кислоты. Кристаллы лѣвой виннокаменной кислоты постоянно обнаруживаютъ лѣвую геміэдрію, между тѣмъ какъ на кристаллахъ недѣйствующей виннокаменной и виноградной кислотъ, полугранные плоскости не появляются вовсе. Подобныя же отношенія замѣчены и для нѣкоторыхъ другихъ веществъ. И такъ, здѣсь причина различнаго вращенія, и соответствующей тому геміэдріи гнѣздится въ самыхъ частицахъ вещества: въ нихъ обнаруживается не совмѣстимость, и отсюда, для упомянутыхъ явленій,—названіе *частичной диссиметрии* (*dissymétrie moléculaire*), данное Pasteur'омъ.

Такимъ образомъ, молекулярная диссиметрія являється причиною изомеріи веществъ,—изомеріи весьма тонкой, обнаруживающейся почти только геміздріей и различіемъ отношеній къ поляризованному луку. Необходимо замѣтить однакоже, что съ различіемъ оптическимъ, соединяются еще иногда и нѣкоторыя отличія въ степени растворимости нѣкоторыхъ производныхъ, въ количествахъ ихъ кристаллизаціонной воды и т. п.; особенно же замѣчательно то обстоятельство, что химическое содержаніе диссимитричныхъ веществъ, почти одинаковое, когда онѣ соединены съ веществами оптически не дѣйательными, становится весьма различно въ соединеніяхъ съ оптически-дѣйательными тѣлами: правая и лѣвая виннокаменные кислоты даютъ, съ нѣкоторыми оптически-дѣйательными органическими щелочами, соединенія сильно различающіяся большинствомъ своихъ свойствъ. Не менѣе интересно также различіе отношеній правой и лѣвой кислоты къ нѣкоторымъ низшимъ организмамъ (Pasteur),—отношеніе, обнаруживающееся при броженіи: правая кислота, при этомъ, легко измѣняется, а лѣвая остается неизмѣненною.

102. Извѣстно, что простые (цвѣтные) лучи, лежащіе Химическія къ фіолетовой сторонѣ спектра, и преимущественно дѣйствія свѣта. лучи ультрафіолетовые, невидимые для глаза, способны та. производить различныя химическія дѣйствія; такъ напр. многія серебряныя соединенія, подъ вліяніемъ свѣта, претерпѣваютъ разложеніе; водородъ и хлоръ, подъ тѣмъ же вліяніемъ, вступаютъ въ соединеніе и проч. Вліяніе свѣта на химическія измѣненія углеродистыхъ веществъ уже видно изъ его значенія для жизненнаго процесса растений, но кромѣ того, и при менѣе сложныхъ химическихъ явленіяхъ, имѣющихъ мѣсто въ углеродистыхъ веществахъ, свѣтъ часто способенъ играть важную роль. Его вліяніе обнаруживается здѣсь преимущественно въ образованіи или разложеніи галоидныхъ производныхъ: однѣ изъ нихъ происходятъ при содѣйствіи свѣта (фосгенъ или хлорокись углерода, различные продукты оклоренія, являющіеся при дѣйствіи хлора на органическія тѣла, вслѣдствіе замѣщенія имъ водорода и т. п.). другія (нѣкоторыя іодистыя соединенія) разлагаются, вы-

дѣлая свободный галоидъ. — Особеннаго вниманія заслуживаетъ то обстоятельство, что опредѣленное количество свѣта способно произвести химическое дѣйствіе только въ опредѣленномъ количествѣ веществъ, или, другими словами, — для опредѣленнаго химическаго дѣйствія тратится (переходить въ новую форму работы) опредѣленное количество свѣта.

Химическія
дѣйствія эле-
ктричества.

Электролизъ, — разложеніе химическихъ соединеній электрическимъ токомъ — не имѣетъ для органическихъ веществъ того значенія, какъ для тѣлъ минеральныхъ; органическія тѣла почти никогда не бываютъ проводниками электричества, и дѣйствія тока, которыя имѣютъ мѣсто въ ихъ водяныхъ растворахъ, являются обыкновенно какъ слѣдствія химическаго вліянія кислорода или водорода, происходящихъ отъ разложенія воды. Съ другой стороны, тотъ законъ, что электрическій токъ, проходя послѣдовательно чрезъ различныя соединенія, и разлагая каждое изъ нихъ, выдѣляетъ вездѣ составныя части въ *эквивалентныхъ количествахъ*, — представляетъ много интереса въ теоретическомъ отношеніи. Фактъ, подобный, на примѣръ, тому, что желѣзо, обпаруживая въ соляхъ окиси атомность въ полтора раза болѣшую, чѣмъ въ соляхъ закиси, выдѣляется, однимъ и тѣмъ же токомъ, изъ вторыхъ, въ количествѣ въ полтора раза болѣшемъ нежели изъ первыхъ, — достаточно указываетъ на важность отношенія между химическимъ дѣйствіемъ электричества и понятіемъ объ атомности, играющемъ нынѣ столь важную роль въ химической теоріи.

Что касается до статическаго электричества, то нельзя не замѣтить, что оно можетъ являться факторомъ, производящимъ важныя измѣненія въ химическихъ свойствахъ; таковъ случай превращенія, дѣйствіемъ его, кислорода въ озонъ.

ЧАСТНОСТИ.

Классъ 1-й. СОЕДИНЕНІЯ УГЛЕРОДА СЪ ОДНО-АТОМНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ.

Группа 1-я. УГЛЕВОДОРОДЫ.

103. Углеродъ вступаетъ въ соединеніе съ водородомъ трудно и только при особыхъ условіяхъ. Прямое соединеніе угля и водорода, взятыхъ въ свободномъ состояніи, (образованіе *ацетилена* C_2H_2 , см. ниже § 110) происходитъ подъ вліяніемъ сильнаго электрическаго тока, когда онъ раскаливаетъ угольные полюсы, помѣщенные въ атмосферѣ водорода, и даетъ электрическій свѣтъ. (Berthelot). Уголь соединяется также съ водородомъ, если оба элемента, въ моментъ выдѣленія ихъ изъ соединенія, встрѣчаются одинъ съ другимъ при возвышенной температурѣ: при пропусканіи чрезъ раскаленную мѣдь смѣси паровъ углесѣры съ сѣроводородомъ, или съ сѣроводородомъ и окисью углерода, могутъ образоваться—болотный газъ, CH_4 , эфиленъ, C_2H_4 , и пропиленъ C_3H_6 . (Berthelot). Соединяя уголь съ нѣкоторыми элементами, и замѣщая послѣдніе водородомъ, можно получить углеводороды; такимъ образомъ хлоруглеродистыя соединенія даютъ углеводороды, при возстановляющемъ дѣйствіи водорода въ состояніи выдѣленія (*in statu nascenti, nascirender Wasserstoff*),—углеродистый кальцій, подвергаясь двойному разложенію съ водою, производитъ углеводородъ *ацетиленъ* и водную известь. (Wöhler). Углеводороды газообразные и жидкіе происходятъ также при раствореніи чугуна, преимущественно бѣлаго, заключающаго, сравнительно, значительное количество химически-соединеннаго угля. (Proust, Schrötter, Reynolds, Schafhäutl, Kastner, Hahn.) Обыкновеннѣйшій случай образованія углеводородовъ представляетъ сухая перегонка углеродистыхъ веществъ, пре-

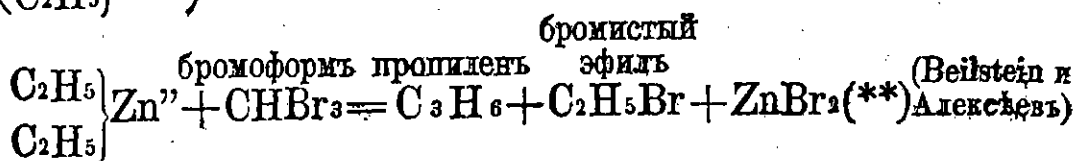
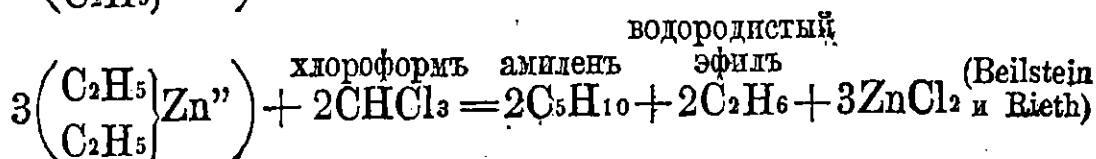
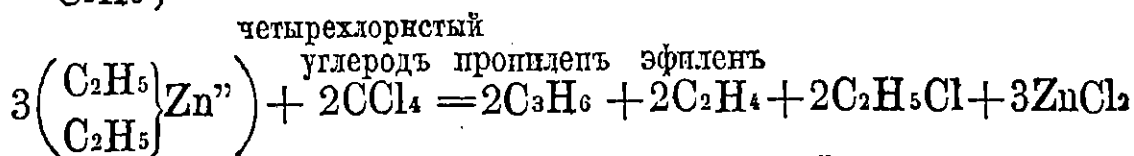
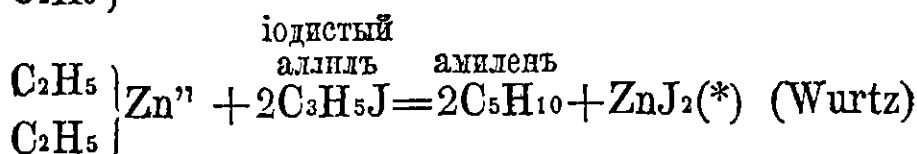
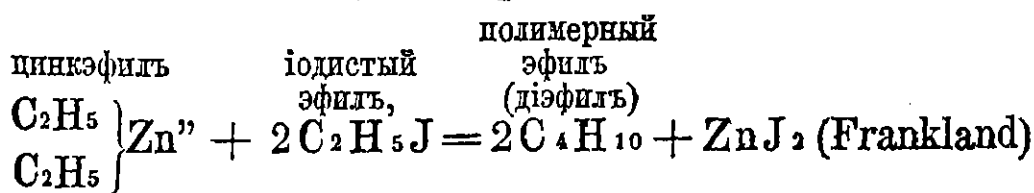
Способы образованія углеводородовъ вообще.

имущественно состоящихъ изъ угля, водорода и кислорода. Такъ какъ нѣкоторыя изъ тѣлъ, могущихъ производить этимъ способомъ углеводороды (напр. муравейная кислота), могутъ быть сами приготовлены синтетически изъ элементовъ, то такое полученіе углеводородовъ представляетъ одинъ изъ непрямыхъ способовъ ихъ синтеза. (Berthelot).

Углеводороды, происходящіе изъ разныхъ органическихъ веществъ, сухой перегонкой, содержатъ или тоже количество угля въ частицѣ, какое было въ этихъ органическихъ тѣлахъ, или меньшее, или большее число аевъ его. Послѣдній случай будетъ представлять синтезъ, такъ какъ углеродные аии здѣсь входятъ въ соединеніе другъ съ другомъ (см. § 39). Такое взаимное соединеніе углеродныхъ аевъ—возвышеніе вѣса частицы, или также—потеря части водорода и переходъ къ углеводородамъ большей непредѣльности—могутъ происходить и при дѣйствіи возвышенной температуры на углеводороды. Такъ простѣйшій изъ углеводородовъ болотный газъ, CH_4 , можетъ давать (при накаливаніи въ запаянной стеклянной трубкѣ) нафталинъ C_{10}H_8 и водородъ, или (при дѣйствіи искръ сильнаго индукціоннаго снаряда)—ацетиленъ, C_2H_2 , и водородъ. (Berthelot). На оборотъ, нѣкоторые углеводороды, также при дѣйствіи возвышенной температуры, могутъ выдѣлять часть угля или даже совершенно распадаться на свои составныя части: эфиленъ, C_2H_4 , при сильномъ краснокальномъ жарѣ, даетъ уголь и болотный газъ, а этотъ послѣдній можетъ частью разлагаться на уголь и водородъ. Эти факты, противорѣчащіе, повидимому, другъ другу, объясняются вѣроятно тѣмъ, что, съ одной стороны, углеводороды, богатые углемъ, наименѣе предѣльные и преимущественно обладающіе значительнымъ вѣсомъ частицы, съ другой—простѣйшій изъ предѣльныхъ углеводородовъ—болотный газъ—болѣе способны сопротивляться дѣйствію жара, чѣмъ углеводороды предѣльные или недалеко отстоящіе отъ предѣла и одаренные среднимъ вѣсомъ частицы.

104. Переходы отъ углеводородовъ низшей сложности, — обладающихъ меньшимъ вѣсомъ частицы, — къ высшимъ могутъ совершаться и посредствомъ чистыхъ реакцій,

въ которыхъ является возможность слѣдить за ходомъ превращенія. Такъ вообще, галоидныя производныя углеводородовъ, дѣйствуя на металлоорганическія соединенія (соединенія углеводородныхъ радикаловъ съ металлами), могутъ образовать галоидное соединеніе металла, между тѣмъ какъ углеродныя пай, связывавшіе, съ одной стороны, металлъ, съ другой—галоидъ, вступаютъ въ соединеніе другъ съ другомъ (сравн. § 39) и производятъ углеводороды съ болѣе или менѣе возвышеннымъ вѣсомъ частицы. Напр.

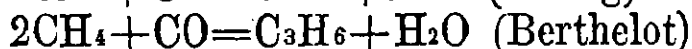
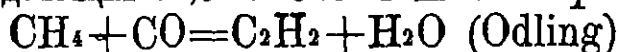


Непредѣльныя углеводородныя частицы или группы могутъ также вступать въ соединеніе между собою при выдѣленіи ихъ изъ соединений: дѣйствіемъ натрія изъ іоди-стаго аллила получается такимъ образомъ углеводородъ

(*) Въ этой реакціи происходятъ вмѣстѣ съ C_6H_{10} еще и другіе различныя углеводороды $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ и C_nH_{2n} , представляющіе, вѣроятно, продукты второстепенныхъ разложеній.

(**) Особеннаго вниманія заслуживаетъ то обстоятельство, что аналогичныя бромистыя и хлористыя соединенія даютъ иногда, подъ одинаковыми условіями, различныя реакціи. Приведенныя здѣсь уравненія, выражающія дѣйствіе хлороформа и бромформа на цинкэфилъ, указываютъ одинъ изъ замѣчательныхъ случаевъ такого различія.

диаллил C_6H_{10} (Berthelot и de Lucas), изъ бромистаго фенила (бромбензола) C_6H_5Br —углеводородъ *дифенил* $C_{12}H_{10}$; изъ смѣси двухъ галоидныхъ соединений могутъ, точно также, чрезъ потерю галоида и взаимное соединеніе углеводородныхъ группъ, происходить болѣе сложныя углеводороды; напр. іодистый эфилъ, C_2H_5J , и іодистый бутиль, C_4H_9J , съ натріемъ производятъ углеводородъ *эфилъ-бутилъ*, C_6H_{14} (Wurtz), а іодистый мэфиль CH_3J и C_6H_5Br такимъ же образомъ даютъ *толуолъ* C_7H_8 (Fittig и Tollens); изъ іодистаго мэфилена CH_2J_2 , при нагрѣваніи съ водою и мѣдью, образуется *эфиленъ* C_2H_4 (Бутлеровъ) и его высшіе гомологи. Интересны также реакціи усложненія, происходящія при возвышенной температурѣ между болотнымъ газомъ и окисью углерода, и дающія *ацетиленъ* C_2H_2 или *пропиленъ*, C_3H_6 .



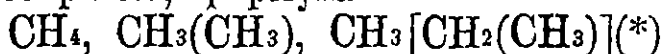
Частицы непрелѣльных углеводородовъ могутъ еще соединяться между собою—удвояться, утроиться и т. д. и производить полимеры, при дѣйствіи сѣрной кислоты, хлористаго цинка и пр.; напр. *амиленъ* C_5H_{10} переходитъ такимъ образомъ въ *диамиленъ* $C_{10}H_{20}$, въ *триамиленъ* $C_{15}H_{30}$ и пр. (Berthelot).

Предѣльные углеводороды.

105. Согласно теоретическимъ понятіямъ, изложеннымъ выше, въ гомологичномъ рядѣ предѣльныхъ углеводородовъ C_nH_{2n+2} можно ожидать случаевъ изомеріи для высшихъ членовъ, начиная съ 4-го, между тѣмъ какъ для низшихъ трехъ членовъ CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8 изомерія, съ точки зрѣнія химическаго строенія, представляется невозможною, если только единицы сродства принадлежащаго углеродному паю не различаются одна отъ другой по своему дѣйствію (см. § 47).—Въ самомъ дѣлѣ, для приведенныхъ трехъ простѣйшихъ членовъ не мыслимо другаго способа связи между углеродными паями и другаго распредѣленія паевъ водородныхъ относительно паевъ углерода, кромѣ выраженныхъ формулами:



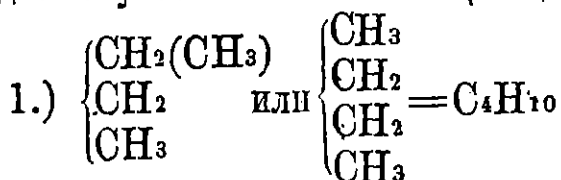
или, что все равно, формулами



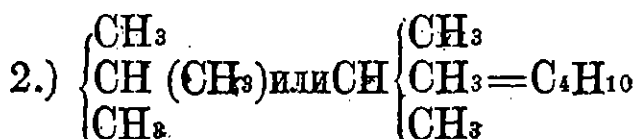
Между тѣмъ, для 4-го члена гомологичнаго ряда предѣльныхъ углеводородовъ, C_4H_{10} , является возможность двухъ различныхъ случаевъ, для 5-го, C_5H_{12} , — трехъ случаевъ, для 6-го уже 8 случаевъ химическаго строенія и т. д. —

Къ такому заключенію легко придти, если разсматривать каждый изъ предѣльныхъ углеводородовъ какъ происходящій изъ непосредственно низшаго гомолога его, чрезъ замѣщеніе одного пая водорода радикаломъ мѣфилломъ $(\text{CH}_3)'$ (срав. примѣчаніе къ § 46). При этомъ

становится очевиднымъ, что въ углеводородѣ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$ могутъ быть два случая такого замѣщенія:



и



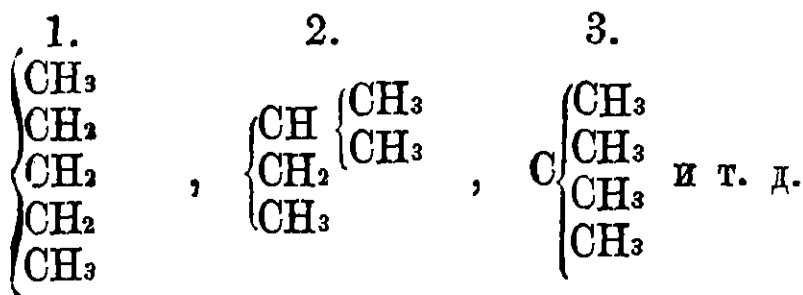
(*) Эти два рода формулъ, также какъ и приведенныя въ § 46 для выраженія случаевъ изомеріи радикала бутила (C_4H_9), и какъ вообще тѣ, которыя употреблены въ общей части этого сочиненія, могутъ служить образцомъ всѣхъ другихъ. — Тотъ или другой видъ формулъ, или формулы смѣшанныя напр. $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2(\text{CH}) \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$ и пр. всегда будутъ приводиться здѣсь въ смыслѣ полныхъ или сокращенныхъ формулъ химическаго строенія (раціональныхъ формулъ, — см. § 38): онѣ будутъ выражать способъ химической связи или между всѣми, или между нѣкоторыми элементарными паями, находящимися въ частницѣ. —

Необходимо еще замѣтить, что сказанное въ § 47 требуетъ исправленія: то, что говорится въ немъ о невозможности изомеріи въ предѣльныхъ углеводородахъ, относится только къ первымъ тремъ чле-

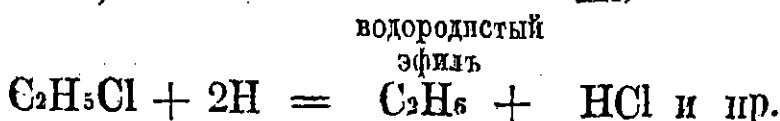
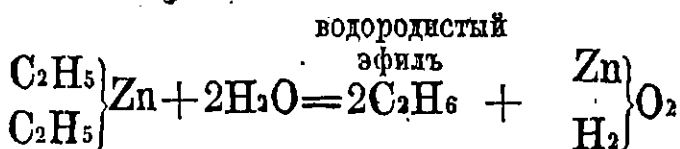
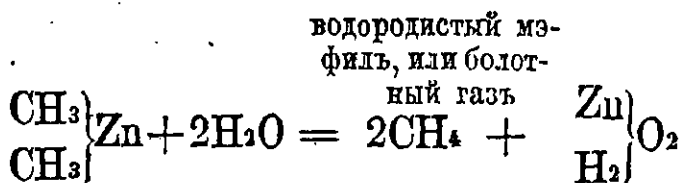
намъ этого гомологичнаго ряда, и формулы $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$ и $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$ выражаютъ

не единственно-возможный, а лишь простѣйшій случай химическаго строенія высшихъ предѣльныхъ углеводородовъ. —

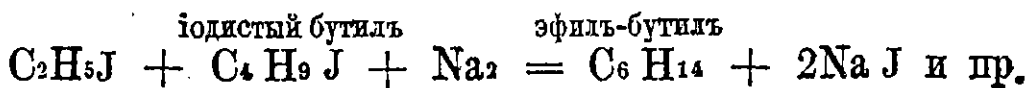
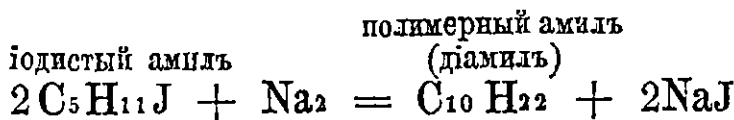
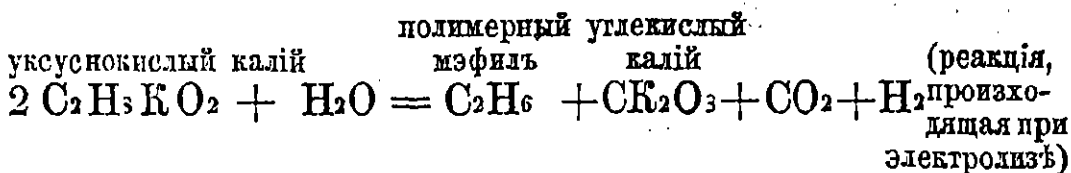
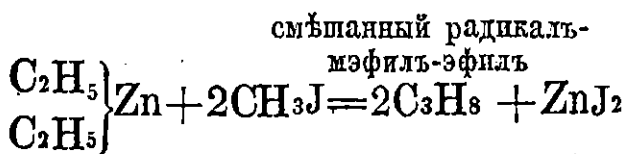
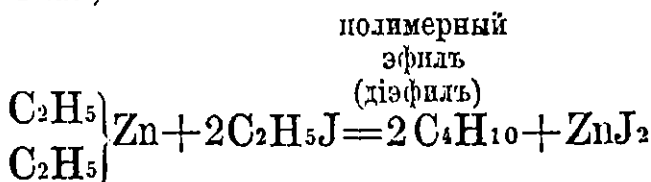
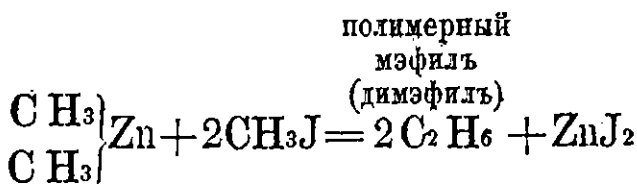
Далѣе, ясно, что для двухъ формулъ, выражающихъ два случая химическаго строенія возможные для углеводорода C_4H_{10} , можетъ быть всего три различныхъ случая замѣщенія водорода мѣфиломъ, и что, слѣдовательно, для углеводорода C_5H_{12} теоретически возможны три случая химическаго строенія



106. Фактовъ, относящихся къ изомеріи предѣльныхъ углеводородовъ, почти не существуетъ. Правда, привыкли различать по происхожденію, — называть различными именами и считать изомерными нѣкоторые предѣльные углеводороды, получаемые не аналогичными реакціями, но точныхъ наблюдений сдѣлано здѣсь еще весьма мало. — Производя названіе углеводородовъ предѣльныхъ отъ именъ одноатомныхъ радикаловъ (C_nH_{2n+1}), *мѣфила* (CH_3), *эффила* (C_2H_5), *пропила* (C_3H_7), *бутила* (C_4H_9) и т. д., называютъ обыкновенно *водородистыми радикалами* тѣ, которыя происходятъ напр. чрезъ замѣщеніе водородомъ металла металлорганическихъ соединений или галоида въ предѣльныхъ галоидныхъ производныхъ углеводородовъ (Frankland), напр. въ $C_n(H_nCl)_{2n+2}$. Такимъ образомъ происходятъ:



Тоже названіе водородистыхъ радикаловъ прилагается преимущественно и къ предѣльнымъ углеводородамъ, находящимся между продуктами сухой перегонки, между тѣмъ какъ предѣльные углеводороды, образующіеся при двойныхъ разложеніяхъ галоидныхъ производныхъ углеводородовъ съ металлоорганическими соединеніями (Frankland),—при электролизѣ солей одноосновныхъ кислотъ $C_nH_{2n}O_2$ (Kolbe),—при дѣйствіи натрія на галоидныя соединенія или смѣсь галоидныхъ соединеній (Wurtz, Fittig)—получаютъ названіе *полимерныхъ радикаловъ* и *смѣшанныхъ радикаловъ*. Напр.



Водородистые радикалы, полимерные радикалы и различные смѣшанные радикалы обыкновенно считались между собою изомерными, но тождественность *водородистаго эфила* и *димэфила* (см. § 105) нынѣ доказана (Schorlemmer), а вѣроятно, есть и другіе случаи тождества предѣльныхъ углеводородовъ, считающихся изомер-

ными. Понятіе о химическомъ строеніи можетъ здѣсь служить руководителемъ; можно, напр. ожидать, что діэфилъ, образующійся соединеніемъ между собою двухъ паевъ эфила $(C_2H_5)' = \left(\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} \right)$, обладаетъ химическимъ стро-

еніемъ, выражающимся формулою $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2(CH_3) \\ CH_2(CH_3) \end{matrix}$

и будетъ тождественъ съ тѣмъ водородистымъ бутиломъ, который получится чрезъ замѣщеніе хлора водородомъ въ изомерныхъ хлористыхъ бутилахъ C_4H_9Cl , имѣющихъ

химическое строеніе $\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$ и $\begin{matrix} CH_3 \\ CHCl \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$ Въ самомъ дѣлѣ,

тождественность эта подтверждается до нѣкоторой степени фактически тѣмъ обстоятельствомъ, что хлористое производное C_4H_9Cl , полученное дѣйствіемъ хлора на *полимерный эфиръ* можно превратить въ обыкновенную бутириновую кислоту (Schöyen), которая, судя по всѣмъ аналогіямъ, должна такимъ же путемъ образоваться и изъ упомянутого

водородистаго бутила $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$.

Съ другой стороны, принимая во вниманіе изомерию радикаловъ $(C_nH_{2n+1})'$, содержащихъ болѣе 2-хъ паевъ угля, уже доказанную опытомъ (см. ниже § 129), не трудно понять какъ часто, вообще, смѣшанные или полимерные радикалы, получаемые изъ изомерныхъ галоидныхъ производныхъ должны быть не тождественны, а только изомерны между собою. Въ самомъ дѣлѣ, напр. водородистые бутилы, приготовленные чрезъ замѣщеніе хлора водородомъ, въ одномъ

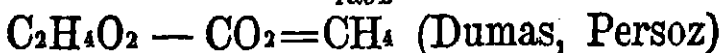
случаѣ, въ хлористомъ бутилѣ $\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$ въ другомъ—, въ

хлористомъ бутилѣ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ вѣроятно, будутъ различны.

Кромѣ тѣхъ реакцій, о которыхъ было сказано выше, предѣльные углеводороды могутъ получаться потерей угольной кислоты изъ одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ (см. § 168) состава $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ и двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ (см. § 183) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$, при сухой перегонкѣ со щелочами.—Кислоты отдѣляютъ при этомъ углекислоту

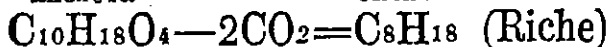
уксусная кислота

болотный газъ



себациновая кислота

водородистый октилъ

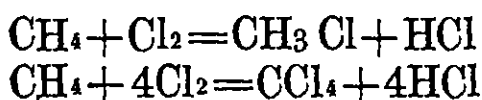


Цѣлый рядъ гомологичныхъ предѣльныхъ углеводородовъ можетъ образоваться чрезъ отнятіе воды у одноатомнаго алкоголя, при чемъ главными продуктами являются однакоже (см. ниже) непредѣльные углеводороды C_nH_{2n} .—Таково дѣйствіе хлористаго цинка на амилъный алкоголь $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. (Wurtz). Далѣе, цѣлые ряды предѣльныхъ и непредѣльныхъ гомологичныхъ водородовъ содержатся въ продуктахъ сухой перегонки, находящихся въ природѣ или приготовленныхъ искусственно, напр. въ американской нефти (верасинѣ), въ наиболѣе летучей части дегтя каменнаго угля и пр.

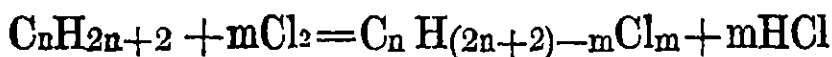
107. При обыкновенной температурѣ, простѣйшіе предѣльные углеводороды газообразны, одаренные среднимъ вѣсомъ частицы—жидки, а болѣе сложные, присутствующіе, вѣроятно, въ параффинѣ,—тверды. Летучесть ихъ вообще уменьшается съ возвышеніемъ вѣса частицы. Для предѣльныхъ углеводородовъ одинаковаго эмпирическаго состава, но различнаго происхожденія, найдены близкія, но не вполне одинаковыя точки кипѣнія, и еще не рѣшено условливается ли это различіе несовершенной чистотой веществъ, которыя подвергались изслѣдованію, или ихъ изомеріей. Послѣдняя, зависящая, какъ видно изъ сказаннаго выше, отъ незначительныхъ различій въ химическомъ строеніи, по всей вѣроятности, должна выражаться лишь незначительными различіями физичес-

кихъ и химическихъ свойствъ. Предѣльные углеводороды вообще не растворимы въ водѣ, и жидкіе изъ нихъ легче ея. Всѣ они горючи и даютъ при сгораніи, подобно другимъ органическимъ веществамъ, пламя тѣмъ болѣе яркое, чѣмъ больше въ нихъ угля относительно водорода, т. е. чѣмъ выше стоятъ они въ гомологичномъ рядѣ—чѣмъ значительнѣе вѣсъ ихъ частицы.—

Подобно предѣльнымъ тѣламъ вообще, эти углеводороды способны подвергаться только одному виду реакціи—замѣщенію. Галоиды, дѣйствуя на нихъ, производятъ выдѣленіе водорода въ видѣ галоидоводородной кислоты и образуютъ галоидныя производныя, содержащія болѣе или менѣе галоида, смотря по энергіи дѣйствія и по условіямъ, при которыхъ происходила реакція. Напр.



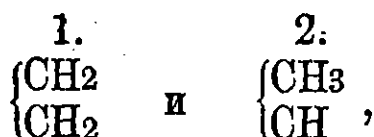
и вообще—



Замѣщая галоидъ, при помощи двойныхъ разложеній, удастся перейти отъ углеводородовъ къ другимъ веществамъ: вводя напр. водяной остатокъ (НО)' вмѣсто галоида получаютъ *алкоголи*, замѣняя галоидъ одноатомнымъ амміакальнымъ остаткомъ (NH₂), производятъ щелочи—такъ называемые *амины*.

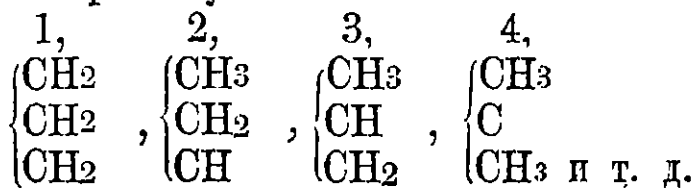
Непредѣльные углеводороды C_nH_{2n}.

108. А priori можно предвидѣть для непредѣльных углеводородовъ C_nH_{2n} случаи изомеріи болѣе многочисленныя, чѣмъ для углеводородовъ предѣльныхъ. Для формулы C₂H₄ мыслимы два случая химическаго, строенія:



между тѣмъ какъ предѣльный углеводородъ, содержащій тоже количество угля, можетъ представлять только одинъ

случай химическаго строенія (см. выше). Для C_3H_6 возможны уже четыре случая:



Фактовъ, сюда относящихся, нѣтъ еще почти вовсе. До сихъ поръ извѣстенъ только одинъ углеводородъ состава C_3H_4 —эфиленъ. Такъ какъ онъ можетъ образоваться чрезъ взаимное соединеніе двухъ группъ CH_2 (см. § 104), то для него вѣроятна раціональная формула $\left\{ \begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right.$. По аналогіи естественно предполагать суще-

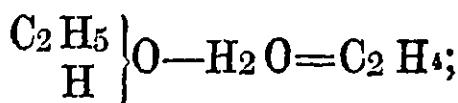
ствованіе углеводорода $\left\{ \begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right. = C_3H_6$, и въ то же время

извѣстно, что углеводородъ съ этой *эмпирической* формулой C_3H_6 (*пропиленъ*), получаемый извѣстнымъ путемъ изъ *йодистаго аллила* C_3H_5J даетъ, соединяясь съ водою, одноатомный алкоголь, котораго химическое строеніе выражается формулою $\left. \begin{array}{l} CH(CH_3)(CH_3) \\ H \end{array} \right\} O$.— Въ

пропиленѣ, производящемъ такой алкоголь, трудно допустить химическое строеніе, выражаемое формулой $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \end{array} \right.$ —первой изъ четырехъ приведенныхъ выше, а скорѣе надо предположить, что онъ отвѣчаетъ одной изъ трехъ послѣднихъ формулъ. Такимъ образомъ, съ одной стороны, аналогія, съ другой—факты заставляютъ вѣрить существованію изомерныхъ пропиленовъ.

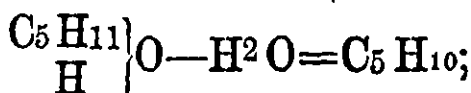
Кромѣ тѣхъ общихъ способовъ образованія углеводородовъ, которые прилагаются и къ углеводородамъ C_nH_{2n} , эти послѣдніе образуются чрезъ потерю воды изъ одноатомныхъ алкоголей,—чрезъ потерю галоидоводородной кислоты или галоида изъ нѣкоторыхъ предѣльныхъ галоидныхъ производныхъ, и также чрезъ замѣщеніе галоида въ непредѣльныхъ галоидныхъ производныхъ, напр. въ $C_n(H \text{ и } Cl)_{2n}$, водородомъ. При дѣйствіи сѣрной или борной кислоты на винный алкоголь, отнимается вода и

происходить эфилень:



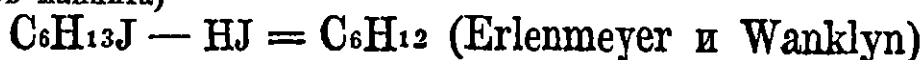
при дѣйствиі хлористаго цинка на обыкновенный амилъ-ный алкоголь главнымъ продуктомъ (ср. § 104) является амиленъ:

амилъный алкоголь



Нѣкоторыя изъ изомерныхъ видоизмѣненій $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{J}$, при дѣйствиі различныхъ реагентовъ, отнимающихъ HJ , могутъ давать углеводороды C_nH_{2n} . Напр.

іодистый псейдогексилъ (получаемый изъ маннита)

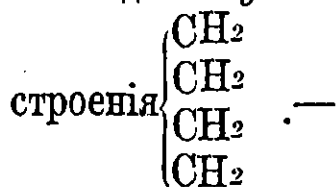


іодистый псей-добутилъ (изъ эритрита)



Бромистый эфилень $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, при нагреваніи съ металлической мѣдью и водою, производитъ эфилень, теряя бромъ (Berthelot). При тѣхъ же условіяхъ, образуется эфилень, вмѣстѣ съ малымъ количествомъ своихъ высшихъ гомологовъ, чрезъ усложненіе частицы, изъ іодистаго мѣфилену $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}_2$ (Бутлеровъ). Судя по образованію предѣльныхъ углеводородовъ—такъ называемыхъ смѣшанныхъ радикаловъ—изъ смѣси галоидныхъ соединений, дѣйствиємъ натрія, можно ожидать, что, обрабатывая смѣсь іодистаго мѣфилену съ іодистымъ эфиленомъ—веществомъ способнымъ выдѣлить іодъ, удастся образовать видоизмѣненіе пропилену, имѣющее химическое строеніе $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2. \\ \text{CH}_2. \\ \text{CH}_2 \end{Bmatrix}$. Іодистое соединеніе таковаго пропилену, вмѣстѣ съ іодистымъ мѣфиленомъ, вѣроятно, мо-

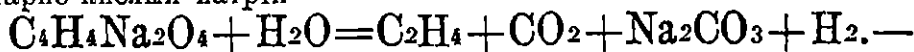
жетъ дать *бутиленъ* C_4H_8 подобнаго же химическаго



Идя такимъ же образомъ далѣе, можно надѣяться получить и высшіе углеводороды C_nH_{2n} имѣющіе химическое строеніе $n(CH_2)$.

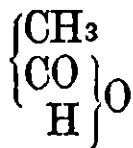
Далѣе, іодистый аллиль, C_3H_5J , при нагрѣваніи съ металлической ртутью и сѣрной кислотой, принимая водородъ вмѣсто іода, производитъ пропиленъ C_3H_6 (Berthelot) (см. выше).—Интересенъ также случай образованія эфилена при электролизѣ янтарнокислой соли (Kekulé), соотвѣтствующій происхожденію напр. полимернаго мѣфила при электролизѣ уксуснокислой соли (см. выше).

янтарно-кислый натрій

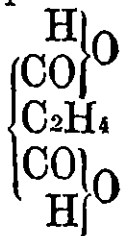


Въ самомъ дѣлѣ, сравнивая раціональныя формулы уксусной и янтарной кислотъ легко замѣтитъ, что роли радикала мѣфила (въ кислотѣ уксусной) и эфилена (въ кислотѣ янтарной)—аналогичны:

• уксусная кислота



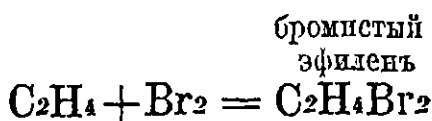
янтарная кислота



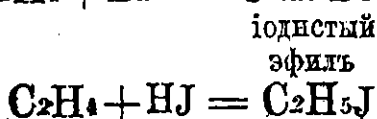
109. Число извѣстныхъ членовъ въ гомологичномъ рядѣ углеводородовъ C_nH_{2n} весьма значительно; но замѣчательно, что возможно низшій членъ мѣфиленъ CH_2 , по всѣмъ наблюденіямъ до сихъ поръ сдѣланнымъ, оказывается не способнымъ существовать самостоятельно въ видѣ отдѣльной частицы: во всѣхъ реакціяхъ гдѣ, судя по аналогіи, можно было-бы ожидать его образованія, происходятъ, какъ сейчасъ было указано, его высшіе гомологи.

По наружнымъ свойствамъ, по зависимости консистенціи и летучести отъ величины вѣса частицы, непредѣльные углеводороды C_nH_{2n} весьма близки къ предѣльнымъ. Эфилень, пропиленъ и бутиленъ (C_4H_8) газообразны при обыкновенной температурѣ, но послѣдній, охлаждаясь, легко превращается въ жидкость, дальнѣйшіе члены жидки. Высшіе гомологи, напр. цетенъ $C_{16}H_{32}$, церотенъ $C_{27}H_{54}$, меленъ $C_{30}H_{60}$ тверды, кристалличны. Самые высшіе члены, съ вѣсомъ частицы еще неопредѣленнымъ, составляютъ, какъ кажется, главную часть параффина. Точка кипѣнія углеводородовъ C_nH_{2n} лежитъ, повидимому, вообще нѣсколько ниже точки кипѣнія соотвѣтствующихъ, содержащихъ тоже количество углерода, предѣльныхъ углеводородовъ.

Со стороны химическихъ реакцій, для описываемыхъ углеводородовъ, какъ и для другихъ веществъ непредѣльныхъ, характеристична способность прямого соединенія съ насыщенными частицами, съ галоидами, галоидоводородными кислотами, съ хлорноватистой кислотой $\begin{matrix} Cl \\ | \\ H \end{matrix} O$ (Carius), съ крѣпкою сѣрной кислотой и проч. Такимъ образомъ, извѣстны напр. между прочимъ, слѣдующія реакціи:

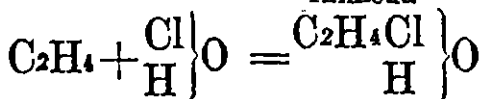


бромистый
эфилень

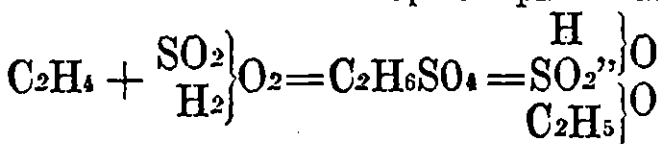


іодистый
эфиль

хлоргидринъ эфилъ-
гликола



эфило-сѣрная кислота



Такія же реакціи имѣютъ мѣсто для значительно-сложныхъ членовъ этого ряда, какъ напр. для цетена. Черезъ замѣщеніе, посредствомъ двойныхъ разложеній, брома, іода и пр. водяными остатками удастся переходить

отъ этихъ продуктовъ прямого соединенія къ алкого-
лямъ двуатомнымъ (гликоламъ, см. § 142) и другимъ
различнымъ веществамъ. Способностью углеводовъ
 C_nH_{2n} къ прямому соединенію съ галоидами пользуются
обыкновенно для выдѣленія ихъ изъ газообразныхъ смѣ-
сей.

Непредѣль-
ные углево-
дороды
 C_nH_{2n-2} .

110. Низшій членъ, содержащій одинъ пай угля, яв-
ляется здѣсь не возможнымъ, а для слѣдующаго за нимъ
члена *ацетиленъ* C_2H_2 и высшихъ гомологовъ прихо-
дится, руководясь понятіями, изложенными выше, пред-
положить существованіе случаевъ изомеріи, напри-

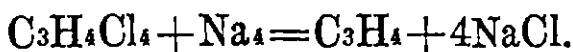
мѣръ— $C_2H_2 = \begin{cases} CH \\ CH \end{cases}$ или $= \begin{cases} CH_2 \\ C \end{cases}$ и т. д. Уже и для эфи-

лена а priori кажется возможнымъ существованіе изо-
меровъ, отличающихся отъ тѣхъ двухъ, которыхъ форму-
лы приведены выше (§ 108.), тѣмъ только, что угле-
родные пай соединены въ нихъ между собою не 2-мя,
а 4-мя единицами сродства, и что, слѣдовательно, срод-
ства свободного въ нихъ не осталось. Для эфиленъ од-
накоже нѣтъ фактовъ, подтверждающихъ такое предпо-
ложеніе, между тѣмъ какъ ацетиленъ является, смотря
по способу его приготовленія, то обладающимъ способ-
ностью соединяться легко только съ 2-мя паями, то—съ
4-мя паями брома. (Berthelot, Reboul).— По этому,
можно предположить съ нѣкоторою вѣроятностью, что
существуютъ и ацетилены, обладающіе не 4-мя, а только
2-мя единицами свободного сродства, такіе, слѣдователь-
но, гдѣ два пая угля соединены между собою 4-мя едини-
цами сродства.

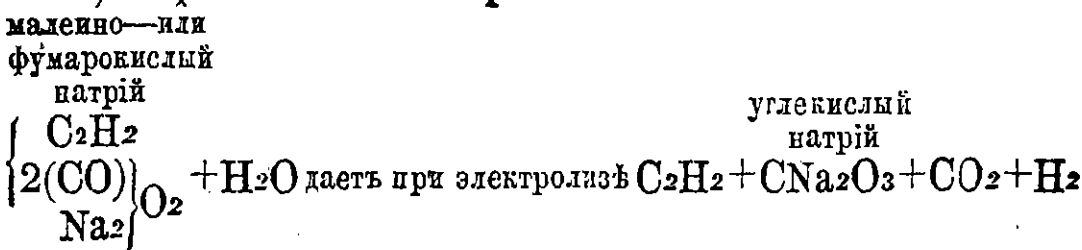
Кромѣ способовъ образованія ацетиленъ, о которыхъ
сказано было выше, онъ и его гомологи—*ацетиленъ* C_2H_2 ,
(Савичъ, Морковниковъ), *пропиленъ* C_3H_4 , (Caventou)
валериленъ C_5H_8 (Reboul), *гексоиленъ* C_6H_{10} (Caventou),
всѣ могутъ быть получаемы дѣйствіемъ алкогольнаго
раствора ѣдкаго кали, при нагрѣваніи, на бромистыя
соединенія соотвѣтствующихъ углеводовъ C_nH_{2n} ,
при чемъ эти послѣднія теряютъ весь бромъ и часть
водорода; напр.



Аллиленъ можетъ, такимъ образомъ, происходить даже и изъ различныхъ, изомерныхъ между собою галоидныхъ производныхъ; онъ получается напр. не только изъ $C_3H_6Br_2$, приготовленнаго соединеніемъ пропилена съ бромомъ, но также изъ галоиднаго соединенія того же состава (см. § 168), добываемаго изъ ацетона C_3H_6O (Friedel) — Еще не извѣстно будутъ ли аллилены такимъ образомъ приготовленные тождественны, или только изомерны между собою. Кромѣ того, аллиленъ можетъ происходить и потерей одного только галоида безъ водорода, при дѣйствіи натрія на галоидныя производныя состава $C_3H_4Cl_4$ (Fittig, Wicke):



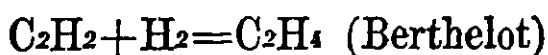
Случай образованія ацетиленъ при электролизѣ малеино-нокислыхъ и фумарокислыхъ солей (Kekulé), изомерныхъ между собою, соотвѣтствуетъ упомянутымъ выше случаямъ полученія полимернаго мѣфила изъ уксуснокислой соли, и эфилена изъ янтарнокислой соли:



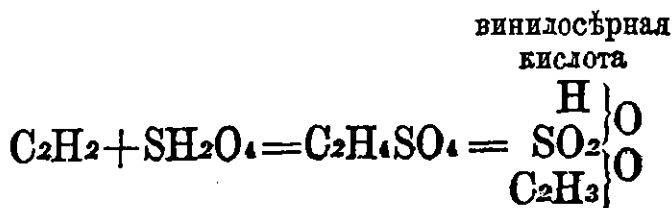
Особенно замѣчательно то обстоятельство, что ацетиленъ, получаемый такимъ образомъ изъ малеиновой кислоты, кажется, не тождественъ, а только изомеренъ съ ацетиленомъ, приготовленнымъ изъ фумаровой кислоты (Kekulé). — По своимъ физическимъ свойствамъ, углеводороды C_nH_{2n-2} приближаются къ предѣльнымъ и къ углеводородамъ C_nH_{2n} , но, на сколько извѣстно, они еще менѣ летучи, чѣмъ соотвѣтствующіе имъ, по количеству угля, члены этаго послѣдняго ряда. —

111. Со стороны химическихъ свойствъ, для большинства углеводородовъ C_nH_{2n-2} характеристична та энергія, съ которою они реагируютъ съ галоидами, соединяясь съ 2-мя или съ 4-мя атомами ихъ. Реакція хлора на ацетиленъ бываетъ обыкновенно до того сильна, что про-

исходить слабый взрывъ, сопровождающійся полнымъ разложеніемъ углеводорода и выдѣленіемъ угля.—Для высшихъ гомологовъ ацетилена тоже извѣстны реакціи прямого соединенія съ бромомъ, совершающіяся съ большою энергіей. Съ нѣкоторыми другими частицами, углеводороды C_nH_{2n-2} также могутъ вступать въ соединеніе; по крайней мѣрѣ, для ацетилена извѣстенъ случай соединенія съ водородомъ—переходъ въ этиленъ, имѣющій мѣсто если мѣдное соединеніе ацетилена обрабатывается цинкомъ и жидкимъ амміакомъ:



Далѣе, для ацетилена существуетъ случай соединенія съ $2HJ$ —переходъ въ $C_2H_4J_2$, и случай соединенія съ сѣрной кислотой, при чемъ происходитъ непредѣльная винилосѣрная кислота, аналогичная предѣльной этилосѣрной, образующейся соотвѣтствующимъ путемъ изъ этилена:



Особенно характеристична также для углеводородовъ C_nH_{2n-2} , по крайней мѣрѣ для простѣйшихъ изъ нихъ—ацетилена и аллилена,—способность давать особые соединенія, заключающія мѣдь или серебро. При пропусканіи ацетилена чрезъ амміакальные растворы хлористой мѣди или азотнокислаго серебра, получается, въ первомъ случаѣ, красный—, во второмъ—желтоватый порошокъ, представляющій, какъ думаютъ, ацетиленъ, въ которомъ часть водорода замѣщена металломъ и который соединенъ еще съ окисью металла. Такия ацетиленныя соединенія обладаютъ способностью производить сильный взрывъ отъ удара или нагрѣванія. Соотвѣтствующія аллиленныя производныя взрываются слабѣе. При обработкѣ металлическихъ соединеній кислотами, отдѣляются ацетиленъ или аллиленъ, и потому образованіемъ этихъ

соединеній пользуются для отдѣленій ацетилену и аллилена отъ другихъ газовъ и для полученія ихъ въ чистомъ состояніи.

Существуютъ и еще углеводороды, если не аналогичные по свойствамъ, то по крайней мѣрѣ гомологичные по эмпирической формулѣ съ упомянутыми (*), таковы напр. изопренъ C_5H_8 (изомеръ валерилена) одинъ изъ продуктовъ сухой перегонки каучука и гутта-перчи, ментенъ $C_{10}H_{18}$, получаемый чрезъ потерю воды изъ мятной камфоры, при обработкѣ ея безводной фосфорной или крѣпкой сѣрной кислотой, кониленъ C_8H_{14} (Wertheim), приготовленный особыми превращеніями изъ алкалоида цикуты—коніина, камфоленъ C_9H_{16} , образующійся отнятіемъ воды у кислоты камфарной, и другіе. Кромѣ того, сюда же долженъ быть причисленъ полимерный аллилъ или діаллилъ C_6H_{10} , получаемый дѣйствіемъ металлическаго натрія на іодистый аллилъ (см. § 104), относящійся къ нему также, какъ димѣфилъ C_2H_6 относится къ іодистому мѣфилу CH_3J и изомерный съ капроиленомъ, матеріаломъ для приготовленія котораго первоначально послужилъ предѣльный углеводородъ C_6H_{14} (водородистый гексилъ), добытый изъ американской нефти. Относительно полимернаго аллила стоитъ замѣтить, что онъ, какъ и слѣдуетъ ожидать для непредѣльнаго вещества, обладающаго 4-мя единицами свободнаго сродства, можетъ вступать въ соединеніе съ одной частицей разныхъ веществъ, напр. іодистоводородной кислоты, производя соединеніе ближе стоящее къ предѣлу $C_6H_{11}J$ или—съ двумя частицами той же кислоты, образуя тѣло предѣльное $C_6H_{12}J_2$ (Wurtz). Послѣднее, теряя іодъ дѣйствіемъ натрія, можетъ переходить въ углеводородъ C_6H_{12} , относящійся, по эмпирической формулѣ, къ діаллилу также, какъ эфилень относится къ ацетилену (Wurtz).—

(*) Неполнота аналогіи химическихъ свойствъ при гомогеніи эмпирическаго состава, замѣчаемая не только въ рядѣ этихъ углеводородовъ, но и въ другихъ различныхъ рядахъ, объясняется, вѣроятно, существованіемъ изомеровъ почти для каждой формулы. Обстоятельство это дѣлаетъ возможнымъ, что члены ряда въ настоящее время извѣстные, хотя и гомологичны по формуламъ эмпирическимъ, но не вполне аналогичны по своему химическому строенію.—

112. Углеводороды C_nH_{2n-4} , вмѣстѣ съ углеводородами еще далѣе ихъ стоящимъ отъ предѣла, о которыхъ будетъ сказано ниже, лишены способности соединяться прямо съ такимъ количествомъ паевъ, какое нужно для дополненія ихъ до предѣльнаго типа C_nH_{2n+2} .—Обстоятельство это заставляетъ предполагать, съ нѣкоторою вѣроятностью, что въ тѣлахъ этихъ, также какъ быть можетъ и въ одномъ изъ видоизмѣненій ацетилена (ср. § 110), углеродные паи соединены другъ съ другомъ количествомъ единицъ сродства большимъ, чѣмъ въ предѣльныхъ углеводородахъ. Рядъ углеводородовъ C_nH_{2n-4} обнаруживаетъ еще замѣчательную и, въ настоящее время, не объяснимую особенность: въ немъ исключительно извѣстенъ одинъ членъ $C_{10}H_{16}$, существующій въ весьма значительномъ числѣ изомерныхъ видоизмѣненій, между тѣмъ какъ высшіе и низшіе члены остаются до сихъ поръ неизвѣстными и, быть можетъ, вовсе несуществуютъ. Понятно, что для частицы такой значительной сложности, какова $C_{10}H_{16}$, возможно большое разнообразіе химическаго строенія, а слѣдовательно—и многочисленныя случаи изомеріи; но трудно сказать, можетъ ли быть такимъ образомъ дѣйствительно объяснено существованіе всѣхъ изомеровъ, которые здѣсь встрѣчаются, и которыхъ отличія, весьма тонкія, не рѣдко выражаются преимущественно только въ различномъ дѣйствіи на поляризованный лучъ свѣта.—Быть можетъ, въ углеводородахъ $C_{10}H_{16}$, при совершенной тождественности химическаго строенія, встрѣчается нѣкоторое различіе въ свойствахъ—явленіе, вполне заслуживающее, если существованіе его будетъ доказано, названіе *физической изомеріи* (см. § 47).

113. Многочисленныя изомерныя видоизмѣненія углеводородовъ $C_{10}H_{16}$, извѣстныя подъ общимъ названіемъ *терпеновъ* или *камфеновъ*, значительно распространены въ растеніяхъ и составляютъ, такъ называемыя, *безкислородныя (углеводородныя) летучія (эфирныя) масла*. Обыкновеннѣйшими представителями этихъ маселъ могутъ служить видоизмѣненія *терпентиннаго масла*, или скипидара, добываемыя изъ разныхъ хвойныхъ растеній. Существуютъ также случаи образованія углеводородовъ

$C_{10}H_{16}$ химическими превращеніями. Такъ напр. изъ особаго алкоголя борнеола $C_{10}H_{18}O$ (борнееновой камфоры), чрезъ потерю воды, при дѣйствіи фосфорнаго ангидрида, происходитъ борнеенъ $C_{10}H_{16}$ точно также, какъ изъ эфирнаго алкоголя образуется эфилень; при сухой перегонкѣ каучука и гутта-перчи получается, между прочимъ, каучинъ $C_{10}H_{16}$. Отличаясь значительно одинъ отъ другаго по запаху и по отношенію къ поляризованному лучу свѣта, терпены вообще довольно близки по удѣльному вѣсу (0,84—0,87) и по точкѣ кипѣнія (160° — 180°). Почти всѣ они жидки, но искусственно (изъ такъ называемой искусственной камфоры—твердаго хлористоводороднаго соединенія скипидара, нагрѣвая его съ мыломъ) можетъ быть получено и твердое видоизмѣненіе $C_{10}H_{16}$, наружностью похожее на камфору и называемое собственно камфеномъ (Berthelot). При различныхъ обработкахъ, изъ природныхъ терпеновъ легко получаютъ новыя изомерныя видоизмѣненія. Кромѣ того, терпены склонны переходить въ полимеры: дѣйствіемъ сѣрной кислоты на скипидаръ можетъ напр. быть приготовленъ колофенъ $C_{20}H_{32}$, нѣкоторые природныя углеводороды (эфирныя масла) представляютъ также полимеры терпеновъ. Обладая вѣсомъ частицы въ полтора раза или два раза бѣльшимъ, чѣмъ терпены, вещества эти являются принадлежащими по составу къ рядамъ бѣлье непредѣльнымъ (C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n-8}), по свойствамъ однакоже онѣ аналогичны терпенамъ. Способность соединяться прямо съ предѣльными частицами, свойственная всѣмъ непредѣльнымъ тѣламъ, въ углеводородахъ $C_{10}H_{16}$ выражается не рѣзко: особенно легко они вступаютъ въ соединеніе только съ галогеноводородными кислотами, при чемъ различныя изомерныя видоизмѣненія присоединяютъ различное количество частицъ кислоты, не доходящее, впрочемъ, до того, чтобы образующіяся соединенія были предѣльны. Углеводороды $C_{10}H_{16}$ также могутъ вступать въ соединеніе съ бѣльшимъ или мѣньшимъ количествомъ воды, но, вообще, образованіе этихъ соединеній происходитъ медленно, и только при особыхъ условіяхъ. Кристаллическій гидратъ скипидара—алкогольное вещество терпинъ, $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ —получается при про-

должительномъ прикосновеніи скипидара съ водою, особенно—въ присутствіи азотной кислоты и виннаго спирта. Теряя послѣдовательно болѣе и болѣе воды, терпинъ переходитъ сначала (при высушиваніи, чрезъ отдѣленіе кристаллизаціонной воды) въ безводный терпинъ, $C_{10}H_{20}O_2$, потомъ (дѣйствіемъ кислотъ при нагреваніи и другихъ различныхъ реагентовъ) можетъ быть превращенъ въ терпинолъ $C_{20}H_{34}O = 2C_{10}H_{16} + H_2O = 2C_{10}H_{20}O_2 - 3H_2O$. Частицы, какъ галоидоводородныхъ, такъ и водныхъ соединений терпеновъ оказываютъ однакоже мало способности къ сохраненію своей цѣлости: онѣ трудно подвергаются двойнымъ разложеніямъ, и оказываютъ стремленіе къ распаденію, при чемъ выдѣляется снова углеводородъ $C_{10}H_{16}$, обыкновенно уже не тождественный, а только изомерный съ первоначальнымъ.—

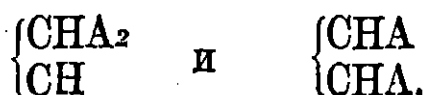
Терпены вообще довольно легко подвергаются окисленію: они поглощаютъ кислородъ воздуха, переходя въ смолы, вещества обыкновенно кислыя, обладающія возвышеннымъ вѣсомъ частицы; сильными же окисляющими реагентами, напр. кипяченіемъ съ азотной кислотой, нѣкоторые изъ терпеновъ могутъ быть превращаемы въ кислоты довольно простаго состава (скипидаръ можетъ, напр., давать терефталевую кислоту $C_8H_6O_4$).—Твердый углеводородъ $C_{10}H_{16}$ камфенъ способенъ прямо соединяться съ O и давать лавровую (обыкновенную) камфору $C_{10}H_{16}O$ (Berthelot).

114. Въ углеводородахъ ряда C_nH_{2n-6} , называемыхъ обыкновенно ароматическими углеводородами, также какъ и въ терпенахъ, непредѣльность выражается не рѣзко: количество одноатомныхъ цѣевъ, прямо присоединяющихся къ нимъ, не доходитъ до того, чтобы образовалась частица, представляющая предѣльный типъ C_nH_{2n+2} (ср. § 39), и вообще, самое присоединеніе происходитъ далеко не такъ энергично, какъ напр. у непредѣльныхъ веществъ C_nH_{2n} и C_nH_{2n-2} . Напротивъ, углеводороды C_nH_{2n-6} обнаруживаютъ, въ большинствѣ случаевъ, характеристическую склонность къ замѣщеніямъ т. е. содержатся подобно предѣльнымъ веществамъ. Въ самомъ дѣлѣ, извѣстны цѣлые ряды производныхъ, которыя относятся къ этимъ углеводородамъ также, какъ

Углеводороды
 C_nH_{2n-6} .

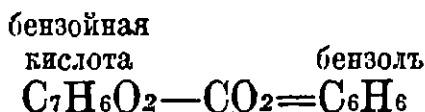
различныя предѣльныя вещества къ углеводородамъ C_nH_{2n+2} .

Основываясь на выше изложенномъ, можно сдѣлать здѣсь, относительно способа соединенія углеродныхъ паевъ между собою, ту же догадку, какая выражена по поводу углеводородовъ C_nH_{2n-4} .—Руководясь понятіемъ о химическомъ строеніи, не трудно придти къ заключенію, что случаи изомеріи для углеводородовъ C_nH_{2n-6} могутъ быть многочисленны, и въ самомъ дѣлѣ, для нихъ извѣстно не мало изомеровъ. Кромѣ того, къ этимъ углеводородамъ, какъ и вообще къ тѣламъ значительной непредѣльности, могутъ быть отнесены нѣкоторыя соображенія относительно возможности изомеріи въ производныхъ, происходящихъ чрезъ соединеніе однѣхъ и тѣхъ же частицъ. Въ самомъ дѣлѣ, если группа обладаетъ болѣе чѣмъ 2-мя единицами свободнаго сродства, то ясно, что въ тѣхъ случаяхъ прямого соединенія ея съ другими группами, гдѣ образовавшіяся частицы все еще не доходятъ до предѣла, эти частицы могутъ быть изомерны, не смотря на то, что тѣ группы, чрезъ соединеніе которыхъ онѣ произошли, были во всѣхъ случаяхъ тождественны: изомерія можетъ условливаться здѣсь тѣмъ, что соединеніе происходитъ, въ одномъ случаѣ, дѣйствіемъ единицъ сродства, принадлежащихъ однимъ—, въ другомъ случаѣ—принадлежащихъ другимъ паямъ углерода. Такъ напр. если химическое строеніе ацетилену выражается формулой $\begin{matrix} \text{CH} \\ | \\ \text{CH} \end{matrix}$ и если, слѣдовательно, каждый изъ двухъ паевъ угля сохраняетъ свободными двѣ единицы сродства, то, при соединеніи такого ацетилена съ одноатомной какой либо группой А', можетъ быть 2 случая:

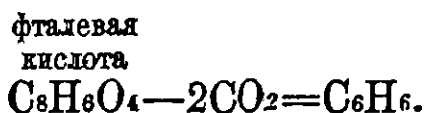


115. Углеводороды C_nH_{2n-6} могутъ происходить чистою реакціе изъ такъ называемыхъ *ароматическихъ* одноатомныхъ кислотъ $C_nH_{2n-3}O_2$. Превращеніе это происходитъ при сухой перегонкѣ названныхъ кислотъ со щелочами и вполне отвѣчаетъ полученію предѣльныхъ

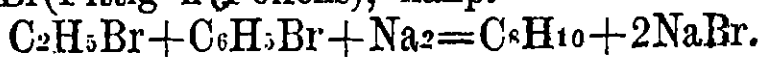
углеводородовъ изъ предѣльныхъ одноатомныхъ кислотъ (см. § 106):



Въ тоже время, для ароматическихъ углеводородовъ встрѣчается и случай образованія, соотвѣтствующій происхожденію предѣльныхъ углеводородовъ изъ двуосновныхъ предѣльныхъ кислотъ (см. тамъ же). Кислота двуатомная *фталевая* даетъ напр. бензолъ также, какъ себациновая производитъ углеводородъ C_8H_{18} :



Есть также случай происхожденія углеводорода $\text{C}_{2n}\text{H}_{n-6}$ чрезъ потерю воды: обыкновенная (лавровая) камфора $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, теряя воду при нагреваніи съ ангидридомъ фосфорной кислоты, производитъ *цимолъ* $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$. Далѣе, весь рядъ углеводородовъ $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ образуется при сухой перегонкѣ различныхъ веществъ, если температура была при этомъ довольно высока. Они въ особенности присутствуютъ въ дегтѣ, получаемомъ сухой перегонкой каменнаго угля (при приготовленіи свѣтильнаго газа) и находятся также въ нѣкоторыхъ сортахъ нефти. Наконецъ *цимолъ* встрѣчается въ царствѣ растительномъ: онъ представляетъ безкислородную составную часть масла римскаго тмина (*Сuminum suminum*). Ароматическіе углеводороды, добываемые изъ продуктовъ сухой перегонки (изъ дегтя каменнаго угля и проч.), и другими упомянутыми выше способами, получили слѣдующія названія: C_6H_6 —*бензолъ*, C_7H_8 —*толуолъ*, C_8H_{10} —*ксилолъ*, C_9H_{12} —*кумолъ* и $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ —*цимолъ*. Но углеводороды такого же состава могутъ быть приготовляемы, съ другой стороны, чистымъ синтетическимъ способомъ (ср. § 104),—дѣйствіемъ натрія на смѣсь галоидныхъ производныхъ предѣльныхъ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{J}$ или $\text{Br})$ съ непредѣльными $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{Br}$ (Fittig и Tollens), напр.



Такие углеводороды называются сообразно ихъ происхожденію: изъ іодистаго мѣфила $\text{C}_7\text{H}_7\text{I}$ и бромистаго фенила (однобромленнаго бензола) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ происходитъ этимъ способомъ *мѣфилъ-фенилъ* C_7H_8 , изъ бромистаго эфила $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и бромистаго фенила — *эфилъ-фенилъ* C_8H_{10} , изъ іодистаго мѣфила и бромистаго бензила (однобромленнаго толуола) — *мѣфилъ-бензилъ* C_8H_{10} — вещество того же эмпирическаго состава, какъ и эфилъ-фенилъ. Далѣе, изъ бромистыхъ эфила и бензила приготовленъ *эфилъ-бензилъ* C_9H_{12} , изъ бромистаго амила $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ и бромистаго фенила — *амилъ-фенилъ* $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$. При сравненіи этихъ синтетически приготовленныхъ углеводородовъ съ получаемыми изъ дегтя каменнаго угля, оказалось, что нѣкоторые изъ нихъ между собою изомерны, другіе тождественны: толуолъ есть ничто иное, какъ мѣфилъ-фенилъ, мѣфилъ-бензилъ также тождественъ съ ксилоломъ, но только изомеренъ съ эфилъ-фениломъ. Можно принять съ большою вѣроятностью, что въ получаемыхъ синтетически углеводородахъ, сохраняется химическое строеніе радикаловъ, изъ которыхъ они сложились, и, слѣдовательно, при знакомствѣ съ этимъ послѣднимъ, можно будетъ сдѣлать заключеніе о ихъ собственномъ строеніи. Число изомерныхъ углеводородовъ $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$, способныхъ быть полученными синтетически, безъ сомнѣнія, очень значительно, и ихъ полное изученіе общаетъ разяснить всѣ случаи изомеріи описываемаго ряда, а между тѣмъ и нынѣ уже, какъ видно изъ сказаннаго, сдѣлалось ясно, что углеводороды дегтя каменнаго угля не представляютъ гомологовъ, вполне соответствующихъ другъ другу по химическому строенію, — обстоятельство еще болѣе подтверждающееся нѣкоторыми изъ ихъ химическихъ отношеній. — По всей вѣроятности, и при сухой перегонкѣ, также какъ и въ различныхъ другихъ случаяхъ, могутъ получаться различные изомеры ароматическихъ углеводородовъ. Это, конечно, и было причиной, что показанія различныхъ лицъ о свойствахъ бензола, толуола и ихъ гомологовъ довольно разнорѣчивы.

Ароматическіе углеводороды всѣ вообще представляютъ безцвѣтныя, сильно-лучепреломляющія жидкости, способныя горѣть съ отдѣленіемъ сильной копоти. Они вообще

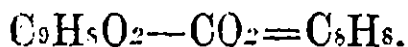
не растворимы въ водѣ и менѣе плотны, чѣмъ она. Точка ихъ кипѣнія довольно высока: бензолъ кипитъ, около 80° , болѣе сложные гомологи—около 100° и выше. Уже и въ физическихъ свойствахъ нѣкоторыхъ ароматическихъ углеводородовъ, гомологичныхъ по составу, замѣчается отсутствіе аналогіи; напр. бензолъ застываетъ въ кристаллы около $+5$, а толуолъ ниже -20° (ср. § 88). Еще яснѣе выражается это отсутствіе аналогіи въ химическихъ свойствахъ: толуолъ можно превратить въ особый алкоголь, способный окисляться въ кислоту (бензойную), а бензолъ не даетъ алкоголя, производящаго окисленіемъ кислоту. Химическія же отношенія, и преимущественно окисленіе разныхъ изомерныхъ видоизмѣненій ароматическихъ углеводородовъ (хромокислымъ калиемъ съ сѣрной кислотой), даютъ возможность судить и о томъ, какія изъ этихъ изомерныхъ видоизмѣненій наиболѣе—въ извѣстномъ отношеніи, по крайней мѣрѣ—соотвѣтствуютъ другъ другу. Такъ, толуолъ (мѣфилъ-фениль), эфилъ-фениль и амилъ-фениль всѣ даютъ при окисленіи кислоту бензойную $C_7H_6O_2$, а ксилолъ (мѣфилъ-бензилъ) и эфилъ-бензилъ производятъ терефталевую кислоту $C_8H_6O_4$. Легко быть можетъ, что и вообще всѣ тѣ ароматическіе углеводороды, въ которыхъ присутствуетъ остатокъ бензола—фениль (C_6H_5), будутъ превращаться въ бензойную, а всѣ заключающіе остатокъ толуола—бензилъ (C_7H_7)—въ терефталевую кислоту.—

Кромѣ изомеровъ, которыхъ отношеніе такимъ образомъ, до нѣкоторой степени, разъяснены, существуютъ, по видимому, и еще нѣкоторыя видоизмѣненія мало изслѣдованныя: въ дегтѣ каменнаго угля присутствуетъ, (если справедливо наблюденіе Church'a) *парабензолъ*, изомерный съ бензоломъ, кипящій около 97° ; съ ксилоломъ изомеренъ, быть можетъ, *петролъ* (изъ нѣкоторыхъ сортовъ нефти); для формулы C_9H_{12} извѣстны, по видимому, также нѣсколько изомеровъ: эта формула принадлежитъ не только кумолу изъ дегтя каменнаго угля и кумолу изъ кислоты куминовой ($C_{10}H_{12}O_2 - CO_2 = C_9H_{12}$), но также углеводородамъ, происходящимъ изъ ацетона C_3H_6O (см. § 168) усложненіями, при дѣйствіи веществъ отнимающихъ воду. Изъ этихъ послѣднихъ, углеводородъ, по-

лучаемый вліяніемъ сѣрной кислоты, называется *мезитиленомъ*, а для приготовленнаго превращеніемъ ацетона, сначала (дѣйствіемъ щелочей) въ *форонъ* $C_9H_{14}O$ ($=3C_3H_6O-2H_2O$), потомъ (дѣйствіемъ фосфорнаго ангидрида)—въ углеводородъ ($C_9H_{14}O-H_2O=C_9H_{12}$), сохранено названіе кумола. Для такого кумола доказана способность превращаться окисленіемъ въ кислоту бензойную, но неизвѣстно тождественъ ли только изомеренъ онъ съ мезитиленомъ. Далѣе, цимолъ $C_{10}H_{14}$, получаемый изъ камфоры, едва ли тождественъ съ цимоломъ, находящимся въ римскомъ тминѣ, такъ какъ продукты, получаемые дѣйствіемъ на нихъ брома, по видимому, не вполне одинаковы. Съ обоими цимолами изомеренъ, быть можетъ, *парацимолъ*, получаемый попеременнымъ дѣйствіемъ брома и натрія на нѣкоторые терпены (углеводороды $C_{10}H_{16}$). Наконецъ, если справедливо показаніе, что между природными терпенами есть такіе, которые (напр. летучее масло кубебы) имѣютъ частицу $C_{15}H_{24}$, то эти углеводороды являются, по эмпирическому составу, гомологами описываемыхъ углеводородовъ, но дѣйствительной аналогіи, аналогіи химическаго строенія и превращеній, здѣсь однако же нѣтъ. Непредѣльность углеводородовъ C_nH_{2n-6} выражается, когда реагируютъ на нихъ галоиды; хлора и брома можетъ присоединиться такимъ образомъ къ бензолу 6 атомовъ. Водородъ въ состояніи выдѣленія также, кажется, способенъ соединяться съ бензоломъ, но продукты этой реакціи еще не изслѣдованы. Съ особенною легкостью подвергаются углеводороды C_nH_{2n-6} замѣщенію въ нихъ водорода галоидами и группой $(NO_2)'$; остатки ихъ, напр. (C_6H_5) и т. п., входя въ составъ различныхъ производныхъ, вообще вносятъ въ нихъ и эту склонность къ замѣщенію.

Углеводороды
 C_nH_{2n-8} и
 C_nH_{2n-10} .

116. Изслѣдованъ лучше одинъ только представитель ряда C_nH_{2n-8} —*циннамолъ* или *стиролъ* (Blyth и Hofmann) C_8H_8 , относящійся къ коричной кислотѣ $C_9H_8O_2$ также, какъ бензолъ относится къ бензойной, и получающійся изъ нея соответственнымъ образомъ:



Кромѣ того, стироль получается при сухой перегонкѣ нѣкоторыхъ смолистыхъ веществъ—драконовой крови, перувіанскаго бальзама—и содержится готовымъ въ жидкой стираксѣ, изъ которой получается перегонкой съ водою. Тождественность получаемыхъ такимъ образомъ продуктовъ впрочемъ далеко не доказана, а, напротивъ, скорѣе можно полагать, что здѣсь получаютъ изомеры; въ самомъ дѣлѣ, стироль изъ жидкой стираксы обладаетъ характеристической способностью переходить, при нагреваніи до 200° , въ полимеръ—твердое, прозрачное не кристаллическое тѣло—*метастироль*, а стироль нѣкоторыхъ другихъ происхожденій не подвергается такому превращенію. Сильно окисляющими реагентами стироль переводится въ бензойныя производныя, содержащія C_7 въ частицѣ—обстоятельство, указывающее на аналогію его съ толуоломъ и эфилъ-фениломъ и на то, что онъ, вѣроятно, можетъ быть полученъ присоединеніемъ къ фенилу группы C_2H_3 подобно тому, какъ толуоль происходитъ присоединеніемъ мѣфила къ фенилу. По физическимъ свойствамъ стироль близокъ къ углеводородамъ C_nH_{2n-6} , относительно которыхъ онъ играетъ, очевидно, ту же роль, какъ эфилень и его гомологи относительно предѣльныхъ углеводородовъ. Въ самомъ дѣлѣ, онъ, подобно углеводородамъ C_nH_{2n} , вступаетъ въ прямое соединеніе съ галоидами, которые, однакоже, насколько это до сихъ поръ извѣстно, присоединяются къ нему легко только въ количествѣ 2-хъ паевъ, образуя тѣла, соотвѣтствующія по степени непредѣльности углеводородамъ C_nH_{2n-6} . Въ тоже время, стироль склоненъ и къ замѣщеніямъ, подобно углеводородамъ C_nH_{2n-6} .

Со стироломъ гомологичны по формулѣ, углеводородъ C_6H_4 —твердое тѣло, получающееся дѣйствіемъ сѣрной кислоты на фенильный эфиръ $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \right\} O$ и углеводородъ C_7H_6 , образующійся чрезъ потерю воды изъ бензильнаго алкоголя C_7H_8O .

Изъ числа углеводородовъ C_nH_{2n-10} извѣстны, такъ называемые *холестерилины*—вещества съ высокимъ вѣсомъ частицы, изомерныя между собою и получаемыя изъ алкогольнаго тѣла *холестерина*, чрезъ отнятіе воды дѣй-

ствием сѣрной или фосфорной кислоты:

холестеринъ

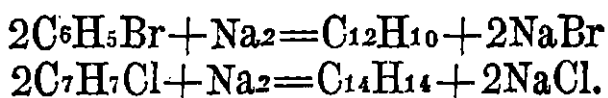


Холестерины представляют вообще твердые, большею частью, кристаллическія тѣла (Zwenger). Сюда же можетъ быть отнесенъ углеводородъ $C_{20}H_{30}$, происходящій дѣйствиемъ натрія изъ тѣла $C_{20}H_{30}O$, представляющаго, быть можетъ, особый алкоголь, и полученнаго изъ смолы гальбанумъ (Mössmer).

Углеводороды 117. Формулѣ C_nH_{2n-12} отвѣчаетъ *нафталинъ* $C_{10}H_8$
 C_nH_{2n-12} , и его изомеръ *метанафталинъ*, встрѣчающіеся между продуктами сухой перегонки. Метанафталинъ, полученный въ числѣ продуктовъ сухой перегонки смолъ, мало изслѣдованъ, а нафталинъ представляетъ одинъ изъ обыкновеннѣйшихъ продуктовъ разложенія углеродныхъ веществъ при калильной температурѣ; онъ присутствуетъ въ дегтѣ каменнаго угля и, вообще, образуется, если углеродистыя вещества, хотя бы и такія, которыя одарены незначительнымъ вѣсомъ частицы—какъ наприм. эфирный алкоголь, уксусная кислота и проч.—пропускаются въ видѣ паровъ чрезъ раскаленные сосуды или трубки. Онъ можетъ образоваться даже изъ болотнаго газа (см. § 103). Нафталинъ представляетъ твердое, бѣлое, летучее вещество, одаренное особымъ запахомъ, почти нерастворимое въ водѣ, но растворимое легко въ жидкихъ углеводородахъ и нѣсколько растворимое въ углеродистыхъ жидкостяхъ, содержащихъ кислородъ. Онъ кристаллизуется удобно, образуя ромбическія таблицы, плавится при 79° , кипитъ при 218° .—Соединяясь прямо съ хлоромъ, нафталинъ принимаетъ его 2 или 4 пая; соединеніе нафталина съ бромомъ заключаетъ 2 пая послѣдняго. Нафталинъ болѣе склоненъ, впрочемъ, подвергаться замѣщеніямъ, при чемъ количество замѣщаемаго въ немъ водорода условливается энергіей реакціи и можетъ послѣдовательно увеличиваться до того, что напр. съ хлоромъ происходитъ тѣло $C_{10}Cl_8$ (Laurent). Также легко подвергается нафталинъ и нитрованію—замѣщенію водорода группой (NO_2) .—Нитрованные продукты, под-

вергаясь новымъ различнымъ превращеніямъ, даютъ возможность переходить къ другимъ производнымъ, галоидныя же производныя нафталина, представляющія многочисленныя случаи изомеріи, а также и продукты его соединенія съ галоидами, почти не оказываютъ способности подвергаться двойнымъ разложеніямъ. Сильно окисляющіе реагенты, разрушая частію связь между углеродными паями нафталиновой частицы, даютъ начало кислотамъ фталевой $C_8H_6O_4$ и щавелевой $C_2H_2O_4$. Въ нафталинѣ — веществѣ, которое даетъ при реакціяхъ прямого соединенія продукты далеко не доходящіе до предѣла, и которое отличается прочностью частицы, способностью переносить весьма возвышенную температуру — пая угля, вѣроятно, связаны другъ съ другомъ значительнымъ числомъ единицъ сродства, и при томъ — такъ, что два пая отдѣляются отъ остальныхъ восьми легче, чѣмъ эти послѣдніе другъ отъ друга.

118. Къ углеводородамъ C_nH_{2n-14} принадлежатъ такъ называемые *дифенилы* $C_{12}H_{10}$ (Fittig), *добензилы* $C_{14}H_{14}$ и *дикуминилы* $C_{20}H_{26}$ (Cannizzaro и Rossi), получаемые синтетически, подобно предѣльнымъ полимернымъ радикаламъ (см. § 106), при дѣйствіи натрія на галоидныя соединенія фенила, бензила и куминила, напр.



Вещества эти тверды, кристалличны и способны къ реакціямъ замѣщенія.

Представителями ряда C_nH_{2n-16} будутъ, по эмпирическому составу, мало извѣстный *хризень* $C_{12}H_8$ (Willams), углеводородъ $C_{13}H_{10}$ и *стильбенъ* $C_{14}H_{12}$. Всѣ они также тверды и кристаллизуются. Хризень впервые полученъ при сухой перегонкѣ янтара, потомъ открытъ также въ дегтѣ каменнаго угля; углеводородъ $C_{13}H_{10}$ получается изъ особаго алкоголя, *бензидрола* (см. § 141) $C_{13}H_{12}O$, выдѣленіемъ воды (Linnemann), а стильбенъ образуется при сухой перегонкѣ тіобензойнаго альдегида C_7H_6S .

Наконецъ, углеводородъ изъ всѣхъ наиболѣе богатый

углемъ и наиболѣе непредѣльный, отвѣчающій формулѣ C_nH_{2n-18} , будетъ *ретенъ* или *антраценъ* $C_{14}H_{10}$ (Fritzsche, Anderson). Онъ кристалличень, бѣлъ, плавится при 213° и находится, подобно нафталину, между продуктами разложенія органическихъ веществъ при высокихъ температурахъ. Антраценъ способенъ и къ прямымъ соединеніямъ, и къ замѣщеніямъ; для него извѣстны соединенія съ 6-ю паями брома и 2-мя паями хлора.

Сравнивая ряды углеводородовъ различной непредѣльности, легко замѣтить, для нѣкоторыхъ изъ нихъ, случаи полимеріи, если такъ можно выразится, случайной—полимеріи между веществами, не имѣющими ничего общаго по происхожденію. Полимерень напр. ацетиленъ C_2H_2 съ бензоломъ C_6H_6 и стироломъ C_8H_8 , или также—валерилень C_5H_8 съ терпенами $C_{10}H_{16}$,—

Группа 2-я. ГАЛОИДНЫЯ ПРОИЗВОДНЫЯ УГЛЕВОДОРОДОВЪ.

119. Подъ именемъ галоидныхъ производныхъ угле- Отношеніе по водородовъ, разумѣются здѣсь всѣ вещества, состоящія составу къ изъ угля, водорода и галоидовъ, или изъ угля и галои- другимъ веще- довъ. По отношенію къ углеводородамъ одинаковой ствамъ. Но- ними предѣльности, эти производныя могутъ рассматри- менклатура. ваться какъ продукты замѣщенія, происшедшія чрезъ за- мѣну большаго или меньшаго количества паевъ водоро- да равнымъ числомъ паевъ галоида. Такой взглядъ вы- ражается въ номенклатурѣ галоидныхъ производныхъ прилагательными *охлоренный*, *обромленный* и т. д.; тѣ- ло CH_3Cl , по отношенію къ болотному газу CH_4 , яв- ляется *одно-охлореннымъ* болотнымъ газомъ; $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$, по отношенію къ эфилену, — *двубромленнымъ* эфиленомъ; C_{10}Cl_8 представитъ *восьми-охлоренный* нафталинъ и проч. Относительно углеводородныхъ частицъ, или радикаловъ, отстоящихъ отъ предѣла далѣе, чѣмъ сравниваемыя съ ними галоидныя производныя, эти послѣднія могутъ на- зываться галоидными соединеніями первыхъ; напр. CH_3Cl можно разумѣть какъ *хлористый мѣфилъ* — соединеніе Cl съ $(\text{CH}_3)'$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ будутъ, въ томъ же смыслѣ, *бромистый эфиленъ* и *двубромистый ацетиленъ* т. е. соединенія C_2H_4 или C_2H_2 съ Br_2 и т. д. Смѣ- шанный взглядъ ведетъ къ одновременному употребленію тѣхъ и другихъ прилагательныхъ; напр. $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, про- исшедшій чрезъ замѣщеніе хлоромъ одного пая водоро- да въ хлористомъ эфиленѣ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, можетъ назваться *одно-охлореннымъ хлористымъ эфиленомъ*, а производное того же состава, образовавшееся чрезъ замѣщеніе двухъ паевъ водорода въ хлористомъ эфилѣ $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, явится *дву-охлореннымъ хлористымъ эфилломъ*. Подобнымъ же образомъ тѣло $\text{C}_{10}\text{Cl}_{10}$ будутъ *двухлористый восьми-ох- лоренный нафталинъ* и т. п. Очевидно такимъ образомъ, что вещество одного и тогоже состава, при сравненіи его съ различными другими тѣлами, можетъ получать

различныя названія. Наконецъ, при сравненіи галоидныхъ производныхъ съ гидратными соединеніями (заключающими водяные остатки), галоидныя производныя представляются *галоидангидридами*, — *хлорангидридами*, *бромангидридами*, т. е. веществами, происшедшими чрезъ замѣщеніе водяныхъ остатковъ галоидами. Такимъ образомъ, хлористый мѣфилъ CH_3Cl является хлорангидридомъ мѣфильнаго алкоголя. $\left. \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$, бромистый эфилень $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ — бромангидридомъ соотвѣтствующаго двуатомнаго алкоголя — эфилъ-гликоля $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$ и проч.

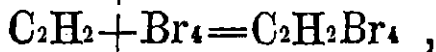
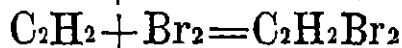
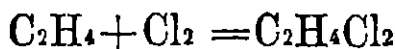
Общія способы образованія.

Галоидныя производныя углеводородовъ происходятъ или замѣщеніемъ (водорода, водныхъ остатковъ и проч.), или прямымъ соединеніемъ; непредѣльныя изъ нихъ могутъ образоваться еще распаденіемъ предѣльныхъ. Производныя, богатые галоидомъ, могутъ также вымѣнивать галоидъ на водородъ — дѣлаться менѣе охлоренными, менѣе обромленными и т. д.

Свободные галоиды, преимущественно хлоръ и бромъ (*), замѣщаютъ въ предѣльныхъ частицахъ водородъ, непосредственно соединенный съ углемъ, выделяя галоидоводородную кислоту:



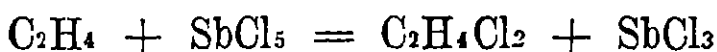
Если дѣйствию галоида подвергается непредѣльная частица, склонная къ прямымъ соединеніямъ, то галоидъ сначала присоединяется къ ней



но дѣйствуя далѣе, онъ можетъ замѣщать водородъ (ср. §§ 107 и 109). Такія реакціи прямаго соединенія

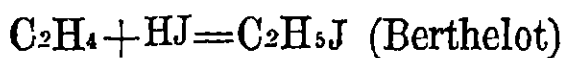
(*) Свободные хлоръ и бромъ реагируютъ вообще на органическія вещества съ особенною легкостью при содѣйствіи свѣта, или при нагреваніи и присутствіи свободного іода (Hugo Müller).

происходить не только при дѣйстви свободнаго галоида, но и при дѣйстви веществъ легко отдающихъ его, напр. пятихлористой сурьмы;

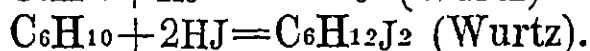
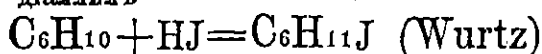


Легкость, съ которою охлореніе происходитъ въ присутствіи іода, зависитъ также, по всей вѣроятности, отъ дѣйстви образующагося тутъ трехлористаго іода.

Непредѣльныя частицы могутъ соединиться прямо и съ галоидоводородными кислотами, приближаясь или возвращаясь такимъ образомъ къ предѣлу:

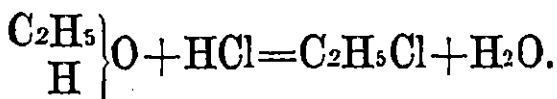
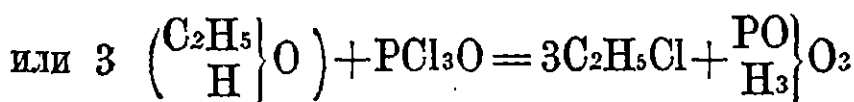
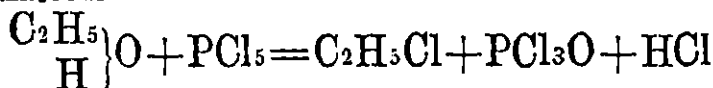


діаллилъ



Въ гидратныхъ соединеніяхъ, при дѣйстви на нихъ галоидныхъ соединеній фосфора (*) или галоидоводородныхъ (хлористо-водородной и бромисто-водородной) кислотъ, можетъ происходить замѣщеніе водяныхъ остатковъ галоидомъ, при чемъ образуются галоидныя производныя углеводородовъ. Напр.

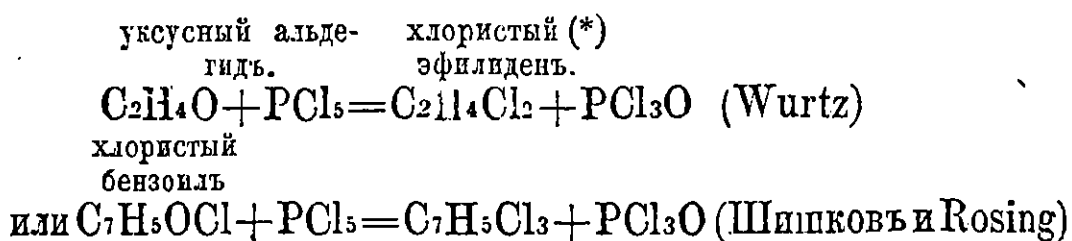
эфильный
алкоголь



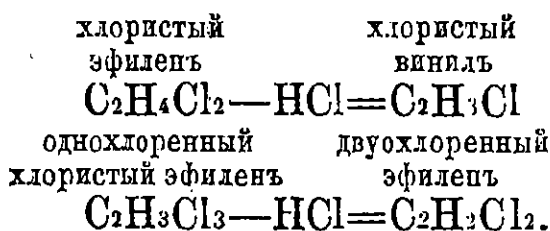
Кислородъ, прямо соединенный съ углемъ, также мо-

(*) Въ практикѣ, напр. при приготовленіи іодистаго мѣфила, іодистаго эфила и т. п., обыкновенно подвергаютъ алкоholesъ совмѣстному дѣйствию іода и фосфора.

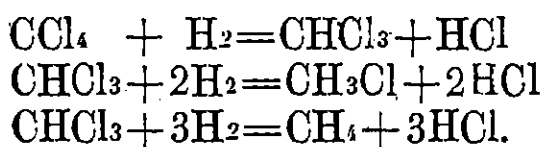
жестъ замѣщаться галоидами при дѣйстви галоидныхъ соединений фосфора; напр.



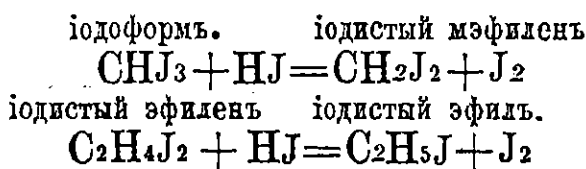
Галоидныя производныя могутъ терять, при дѣйстви щелочей, или при нагрѣваніи, галоидоводородную кислоту, производя такія же производныя непредѣльныя и содержащія менѣе галоида:



Реакція обратная замѣщенію водорода галоидами происходитъ при дѣйстви водорода въ состояніи выдѣленія; производныя болѣе охлоренныя могутъ, такимъ образомъ, переходить въ тѣла содержащія менѣе хлора и даже въ углеводороды:

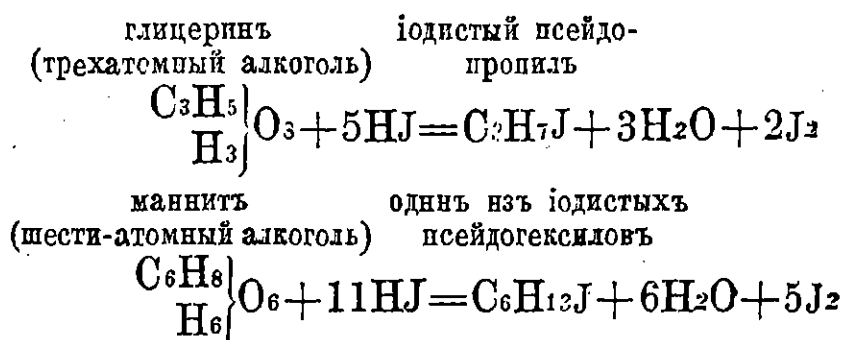


Интересный случай подобной же обратной реакціи представляетъ дѣвствіе іодоводородной кислоты на галоидныя производныя, при чемъ іодъ выдѣляется въ свободномъ состояніи (Wanklyn, Kekulé, A.W.Hofmann):



(*) Называющійся также, по другому способу своего происхожденія, одно-охлореннымъ хлористымъ эфиломъ.

Такое восстанавливающее дѣйствіе іодистоводородной кислоты смѣшивается съ замѣщающимъ, когда она реагируетъ на нѣкоторые многоатомные алкополи. Одна часть водныхъ остатковъ въ этихъ послѣднихъ замѣщается тогда водородомъ, а другая іодомъ (Erlenmeyer и Wanklyn).

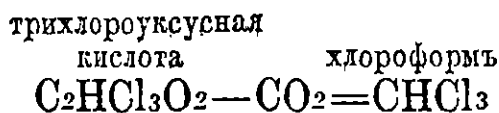


Реакціи эти, вѣроятно, происходятъ такъ, что сначала замѣщеніемъ образуются галоидныя производныя или непредѣльныя, или содержащія столько паевъ галоида, сколько въ алкогольѣ было водяныхъ остатковъ (см. выше образованіе галоидныхъ производныхъ углеводовъ дѣйствіемъ галоидоводородныхъ кислотъ на алкоголь), а потомъ эти производныя подвергаются восстанавливающему дѣйствію іодистоводородной кислоты. Непредѣльныя галоидныя производныя углеводовъ могутъ, въ самомъ дѣлѣ, при дѣйствіи іодоводородной кислоты, присоединять водородъ. Напр.

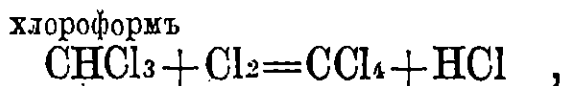


Галоидныя производныя углеводовъ простѣйшаго состава, содержащія мало водорода и много галоида, а также производныя, не содержащія водорода (хлороуглероды), получаютъ большею частію особыми реакціями: напр. хлороформъ CHCl_3 образуется при разрушеніи различныхъ болѣе сложныхъ частицъ, подвергнутыхъ одновременному дѣйствію оклоряющихъ и окисляющихъ реагентовъ; іодоформъ CHI_3 получается подобнымъ образомъ изъ виннаго спирта. Иногда галоидныя

производныя углеводородовъ происходятъ при разложениі другихъ галоидныхъ производныхъ болѣе сложнаго состава. Такъ, напр. хлороформъ образуется изъ трихлороуксусной кислоты реакціей, соотвѣтствующей образованію болотнаго газа изъ кислоты уксусной (см. § 106):



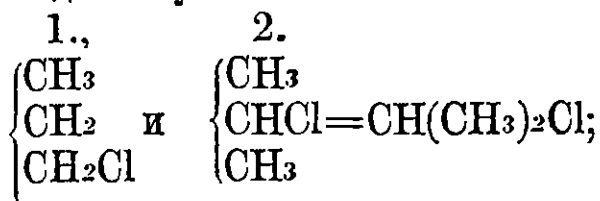
Далѣе, четырехлористый углеродъ CCl_4 образуется, напр., не только совершеннымъ замѣщеніемъ водорода въ болотномъ газѣ, или въ продуктахъ его охлоренія



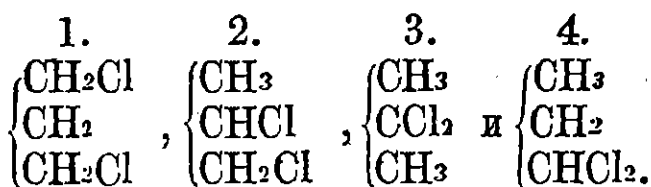
но также дѣйствіемъ хлора при высокой температурѣ на пары углесѣры CS_2 (Kolbe), или нагреваніемъ послѣдней съ пяти-хлористой сурьмой, (A.W.Hofmann), при чемъ выдѣляется свободная сѣра; пропусканіе паровъ четырехлористаго углерода, смѣшанныхъ съ хлоромъ, чрезъ раскаленные трубки даетъ начало Julin'ову хлороуглероду или двухлористому восьми-охлоренному нафталину $\text{C}_{10}\text{Cl}_8\text{Cl}_2$ (Regnault). Такъ какъ отъ хлороуглеродовъ можно перейти къ галоиднымъ производнымъ, содержащимъ водородъ или къ углеводородамъ (см. § 103), а тѣла эти сами способны къ новымъ превращеніямъ, то образованіе хлороуглеродовъ изъ углесѣры, получаемой прямымъ соединеніемъ угля и сѣры, представляетъ одинъ изъ случаевъ синтеза органическихъ веществъ изъ элементовъ.

Изомерія га- 120. Руководясь понятіями о химическомъ строеніи, лойдныхъ про- не трудно придти а priori къ заключенію, что случаи изо- изводныхъ уг- меріи должны быть здѣсь довольно многочисленны,—что леводородовъ. для галоидныхъ производныхъ извѣстной предѣльности, они многочисленнѣе, чѣмъ для углеводородовъ такой же предѣльности, и что число теоретически-возможныхъ изомеровъ возрастаетъ въ извѣстной степени вмѣстѣ съ увеличеніемъ числа паевъ галоида, находящихся въ со-

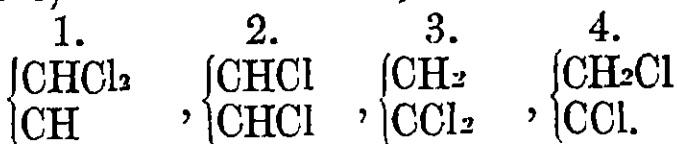
ставѣ. Такимъ образомъ, напр., для предѣльнаго углеводорода C_3H_8 возможенъ только одинъ случай химическаго строенія (ср. § 105), а для его одноохлореннаго производнаго—два случая:



для двуохлореннаго производнаго $C_3H_6Cl_2$ возможны, вѣроятно, 4 случая:



Число этихъ случаевъ, очевидно, опредѣляется, прежде всего, числомъ случаевъ изомеріи тѣхъ углеводородныхъ радикаловъ нечетноатомныхъ или четноатомныхъ (непредѣльныхъ частицъ), которые, въ галоидныхъ производныхъ, находятся въ соединеніи съ галоидами. Кроме того, въ непредѣльныхъ галоидныхъ производныхъ, число теоретически-возможныхъ случаевъ изомеріи, вѣроятно, увеличивается еще отъ различія паевъ, ородство которыхъ остается свободнымъ (см. § 114). Для галоидныхъ производныхъ углеводородовъ, заключающихъ 2 пая угля въ составѣ, будутъ, такимъ образомъ, возможны слѣдующіе изомеры: для C_2H_5Cl —одинъ случай, потому что возможенъ только одинъ случай химическаго строенія радикала C_2H_5 (см. § 46); для $C_2H_4Cl_2$ —два случая, условливаемые двумя случаями химическаго строенія радикала C_2H_4 , (см. § 108); для $C_2H_2Cl_2$ —четыре случая; изъ нихъ два опредѣляются различіемъ химическаго строенія группы C_2H_2 , а другіе два—различіемъ роли паевъ угля, которымъ принадлежитъ свободное сродство, а именно:

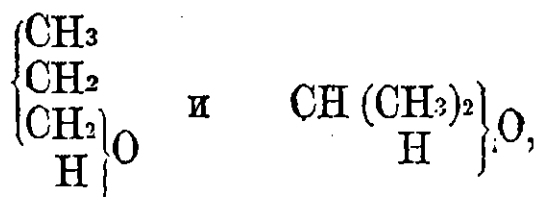


Изомерія пре-
дѣльныхъ га-
лоидныхъ про-
изводныхъ уг-
леводородовъ.

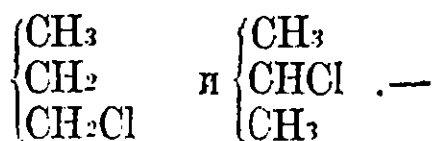
121. Предѣльные изъ описываемыхъ производныхъ наиболѣе изслѣдованы. Для нихъ, собственно, фактически извѣстно не мало случаевъ изомеріи, но, въ большинствѣ случаевъ, нѣтъ еще достаточно данныхъ, для того, чтобы судить о химическомъ строеніи этихъ изомерныхъ частицъ и объяснить, такимъ образомъ, причину ихъ различія. Только для немногихъ галоидныхъ производныхъ можетъ быть дано это объясненіе съ нѣкоторою вѣроятностью. Можно напр., принимая для этилена строеніе $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{Bmatrix}$ (см. § 108), полагать, что хло-

ристый этиленъ долженъ имѣть формулу $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{Bmatrix}$, и объяснять его изомерию съ хлористымъ этилиденъ тѣмъ, что послѣдній имѣетъ строеніе $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CHCl}_2 \end{Bmatrix}$. Въ самомъ дѣлѣ, хлористый этилиденъ происходитъ изъ уксуснаго альдегида (см. § 119), замѣщеніемъ кислорода хлоромъ, а для уксуснаго альдегида, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, есть причины принимать строеніе, выражаемое формулой $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CHO} \end{Bmatrix}$. —

И въ другихъ случаяхъ, гдѣ есть основаніе для сужденія о химическомъ строеніи веществъ, дающихъ, опредѣленными превращеніями, галоидныя производныя, является возможность дѣлать, подобнымъ же образомъ, заключеніе о строеніи этихъ послѣднихъ. Изомерныя хлорангидриды $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, происходящія изъ изомерныхъ алкоголей $\begin{Bmatrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H} \end{Bmatrix}\text{O}$, которыхъ строеніе будетъ:



безъ сомнѣнія, имѣютъ соотвѣтствующее строеніе—



Вообще, можно сказать, что изомерныя между собою галоидныя производныя происходят, обыкновенно, или изъ веществъ различныхъ не аналогичными превращеніями, какъ въ первомъ изъ приведенныхъ случаевъ, или бываютъ, какъ во второмъ случаѣ, продуктами аналогичныхъ превращеній тѣхъ изомерныхъ между собою. По мѣрѣ изученія хода превращенія и химическаго, строенія частицъ, производящихъ галоидныя производныя, уясняются, конечно, и понятія о химическомъ строеніи этихъ послѣднихъ. Надобно, однакоже, замѣтить, что заключенія выведенныя изъ аналогій требуютъ здѣсь нѣкоторой осторожности: какъ ни близки, вообще, между собою производныя хлористыя и бромистыя, но между ними встрѣчаются иногда замѣчательныя различія; напр. *хлористый* эфиръ C_2H_5Cl , при замѣщеніи двухъ атомовъ водорода хлоромъ, даетъ $C_2H_3Cl_3$ —такъ называемый *двухлоренный хлористый* эфиръ, и это послѣднее тѣло изомерно, а не тождественно съ *однохлореннымъ двухлористымъ* эфиромъ, получаемымъ чрезъ замѣщеніе хлоромъ одного атома водорода въ *хлористомъ* эфирѣ $C_2H_4Cl_2$, а между тѣмъ, изъ *бромистаго* эфира C_2H_5Br и *двубромистаго* эфира получаютъ обромленіемъ не два изомерныхъ вещества, съ формулой $C_2H_3Br_3$, а одно и то же тѣло этого состава—тѣло, которое съ одинаковымъ правомъ можетъ быть названо или *однобромленнымъ двубромистымъ* эфиромъ, или *двубромленнымъ бромистымъ* эфиромъ. Кромѣ того, къ галоиднымъ производнымъ углеводородовъ относятся, по преимуществу, нѣкоторыя наблюденія надъ случаями изомеріи необъяснимой однимъ различіемъ химическаго строенія. Если правильность такихъ наблюденій подтвердится, то придется принять различіе единицъ сродства у многоатомныхъ атомовъ. (*) Сюда относятся, напр. указанія на существованіе 2-хъ изомеровъ CH_3Cl (Kolbe, Baeyer), 3-хъ изомеровъ $C_2H_4Br_2$ (Wurtz, Caventou) и 3-хъ изомеровъ

(*) Такое различіе могло бы быть или, постояннымъ т. е. гнѣздящимся въ самой натурѣ атома, или преходящимъ—зависящимъ отъ условій, подъ которыми, въ данномъ случаѣ, происходило химическое дѣйствіе.

$C_2H_3Cl_3$ (Regnault, Hübner), а между тѣмъ, для первой формулы мыслимъ только одинъ случай химическаго строенія, для двухъ послѣднихъ—только по два случая химическаго строенія для каждой.

Свойства предѣльныхъ галоидныхъ производныхъ

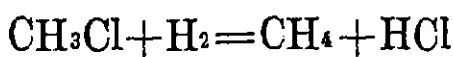
122. Большинство предѣльныхъ галоидныхъ производныхъ углеводородовъ представляетъ, при средней температурѣ, безцвѣтныя, сильно-лучепреломляющія, летучія жидкости, обыкновенно, болѣе плотныя, чѣмъ вода. Съ одной стороны, чѣмъ проще ихъ составъ, и чѣмъ менѣе въ нихъ галоида, тѣмъ онѣ летучѣе, съ другой—хлористыя бываютъ летучѣе соотвѣтствующихъ бромистыхъ, бромистыя летучѣе іодистыхъ (ср. § 82). Такимъ образомъ, хлористый мѣфилъ CH_3Cl —газообразенъ, бромистый мѣфилъ CH_3Br —жидокъ и кипитъ около $+13^\circ$, іодистый мѣфилъ CH_3I кипитъ при $+43$; далѣе, хлористый мѣфилень CH_2Cl_2 кипитъ около 40° , хлороформъ $CHCl_3$ при 61° , а четыреххлористый углеродъ CCl_4 при 77° .—Впрочемъ химическое строеніе самаго углеводороднаго радикала тоже имѣетъ значительное вліяніе на летучесть,

напр. $C_4H_9Cl = \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2Cl \end{cases}$ хлористый нормальный бутиль

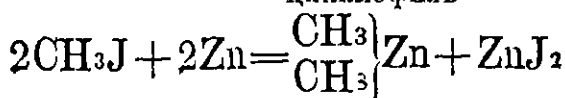
кипитъ около 70° , а $C_4H_9Cl = C(CH_3)_3Cl$ —хлористый *третичный* псевдобутиль (тримѣтилированный мѣфилъ) (см. § 46)—при $50^\circ—51^\circ$.—Изъ числа бромистыхъ производныхъ тѣ, которыя содержатъ довольно много угля и галоида въ частицѣ, нерѣдко бываютъ тверды, а изъ числа іодистыхъ имѣютъ твердый видъ даже и нѣкоторыя соединенія, обладающія довольно простымъ составомъ, но содержащія много іода относительно другихъ составныхъ частей; напр. *іодоформъ* CHI_3 , *четырёх-іодистый ацетиленъ* $C_2H_2I_4$ и *двуйодистый эфилень* $C_2H_4I_2$ —представляютъ кристаллическія тѣла. Въ особенности, интересно здѣсь то, что изомеръ іодистаго эфилена происходящій присоединеніемъ іодоводородной кислоты къ ацетилену ($C_2H_2 + 2HI = C_2H_4I_2$), жидокъ при обыкновенной температурѣ (Berthelot). Послѣднее обстоятельство указываетъ ясно, что обобщенія, касающіяся отношенія физическаго состоянія галоидныхъ производныхъ къ ихъ составу, толь-

ко приблизительны. — Хлористыя и бромистыя производныя углеводородовъ, обыкновенно болѣе или менѣе горючи; они даютъ пламя съ характеристичнымъ зеленымъ окрайкомъ и выдѣляютъ при горѣніи хлоръ и бромъ въ видѣ галоидоводородной кислоты. Іодистыя производныя горятъ вообще трудно и при быстромъ нагрѣваніи издаютъ фіолетовыя пары свободного іода.

Со стороны химическихъ свойствъ многія изъ веществъ описываемаго отдѣла замѣчательны по легкости, съ которою они вступаютъ въ двойныя разложенія, вымѣнивая свой галоидъ на эквивалентное количество другихъ элементовъ или группъ. При этомъ, галоидъ выдѣляется всего чаще, или въ видѣ галоидоводородной кислоты, или въ видѣ соединенія съ металломъ. Напр.

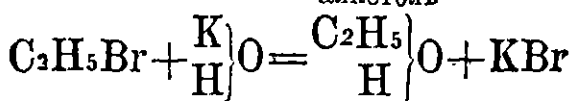


цинкмэфиль



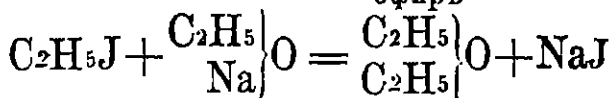
эфильный

алкоголь



эфильный

эфиръ

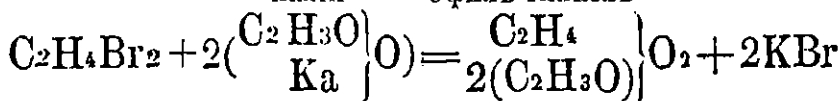


уксуснокислый

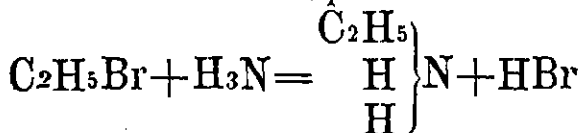
калій

двууксусный

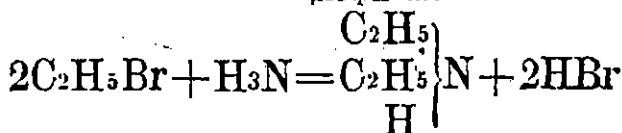
эфиль-гликоль



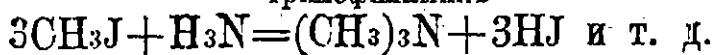
эфиламинъ



дизэфиламинъ



тримэфиламинъ



Такия разложенія даютъ возможность производить многочисленныя превращенія—образовать массу разнообразныхъ новыхъ соединеній, и дѣлаютъ галоидныя производныя важными съ научно-практической стороны. Всего легче вступаютъ въ двойное разложеніе іодистыя вещества, бромистыя—труднѣе, а хлористыя часто вовсе не способны подвергаться ему. Особенно замѣчательно то, что изъ различныхъ изомеровъ одни бываютъ способнѣе претерпѣвать реакціи въ одномъ, другіе—въ другомъ направленіи. Такъ, іодистый амилъ $C_5H_{11}J$, полученный изъ обыкновеннаго амильнаго алкоголя $\left. \begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \end{matrix} \right\} O$, болѣе

склоненъ къ двойнымъ разложеніямъ, а изомеръ его приготовленный прямымъ соединеніемъ амилена C_5H_{10} съ іодоводородной кислотой, хотя и можетъ вымѣнивать свой іодъ, но особенно легко теряетъ HJ и выдѣляетъ амилень, изъ котораго онъ произошелъ.—Въ производныхъ, содержащихъ нѣсколько атомовъ галоида, часто не всѣ атомы его выдѣляются съ одинаковою легкостью. Напр. бромистый эфилень $C_2H_4Br_2$, во многихъ случаяхъ, отдаетъ только одинъ атомъ брома, и одноатомный его остатокъ $(C_2H_4Br)'$ —*однобромленный эфилъ* входитъ тогда въ новыя соединенія. Тотъ же бромистый эфилень, при реакціяхъ болѣе энергичныхъ, выдѣляетъ два атома брома, и производитъ вещества содержащія двуатомный эфилень.

Кромѣ галоидныхъ предѣльныхъ производныхъ, содержащихъ одинъ только галоидъ, существуютъ и смѣшанныя, заключающія, напр. два различныхъ галоида; таковы: хлор-іодоформъ $CHCl_2J$, бром-іодоформъ $CHBr_2J$, хлор-іодэфилень C_2H_4ClJ и т. п.

Непредѣль- 123. Изъ наименѣ непредѣльныхъ производныхъ, обладающихъ двумя только единицами свободного средства, извѣстны, преимущественно, простѣйшіе члены, заключающіе C_2 и C_3 въ частицѣ, а болѣе другихъ исследовано соединеніе C_3H_5J —*іодистый аллилъ*, приготовляемый, обыкновенно, дѣйствіемъ іодистаго фосфора на соотвѣтствующій трех-атомный алкоголь глицеринъ $\left. \begin{matrix} C_3H_5 \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_3$ (ср. § 119). Непредѣльныя галоидныя производ-

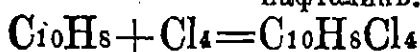
ныя углеводородовъ представляютъ летучія жидкости, иногда склонныя къ прямому соединенію (преимущественно съ галоидами) и переходу въ предѣльные вещества, но способныя также подвергаться двойнымъ разложеніямъ, съ образованіемъ новыхъ непредѣльных тѣлъ. Положительныхъ фактовъ, относящихся къ изомеріи этихъ веществъ, еще нѣтъ, но за то, для C_2H_3Br бромистаго винила или *однобромленнаго этилена* и его аналоговъ по непредѣльности— $C_2H_2Br_2$ и C_2H_2ClBr —извѣстны случаи перехода въ полимеры—твердые, не летучія вещества (A.W.Hofmann, Савичъ, Hugo Müller).—Кромѣ соединений винила и аллила, къ галоиднымъ производнымъ, отвѣчающимъ по непредѣльности углеводородомъ C_nH_{2n} , могутъ быть отнесены еще соединенія терпеновъ съ двумя частицами галоидоводородной кислоты ($C_{10}H_{16} + 2HCl = C_{10}H_{18}Cl_2$), соединеніе діаллила съ одной частицей іодоводорода ($C_6H_{10} + HI = C_6H_{11}I$), соединеніе бензола съ шестью атомами хлора ($C_6H_6 + Cl_6 = C_6H_6Cl_6$) и т. п.

Простѣйшія галоидныя производныя съ 4-мя единицами свободного сродства не извѣстны почти вовсе, а изъ болѣе сложныхъ, изслѣдованы по преимуществу производныя, происходящія изъ терпеновъ, соединеніемъ съ одной частицей галоидоводородной кислоты.—Отсутствіе способности вполне возвращаться къ предѣлу, характеризующее терпены, сохраняется и въ этихъ производныхъ. Тѣла эти имѣютъ мало склонности вступать въ двойныя разложенія, а скорѣе выдѣляютъ углеводородъ, изъ котораго они произошли, и приближаются, по этому свойству, къ предѣльнымъ галоиднымъ производнымъ, образующимся чрезъ соединеніе нѣкоторыхъ углеводородовъ C_nH_{2n} (амилена и проч.) съ галоидоводородной кислотой.—Для галоидоводородныхъ соединений терпеновъ, также какъ и для самихъ этихъ углеводородовъ, извѣстны многочисленныя изомерныя измѣненія, часто весьма близкія одно къ другому, и отличающіяся преимущественно содержаніемъ къ поляризованному лучу свѣта, иногда же значительно разнящіяся и по наружнымъ свойствамъ. Изъ французскаго скипидара (терпена изъ *Pinus maritima*), дѣйствіемъ хлористоводородной кислоты, получаютъ напр. вмѣстѣ жидкое соединеніе

$C_{10}H_{17}Cl$ и твердое камфароподобное тѣло того же состава—такъ называемая *искусственная камфора* (ср. § 113).

Галоидныя производныя типа $C_n(HCl)_{2n-6}$, представляющія довольно много случаевъ изомеріи, относятся къ ароматическимъ углеводородамъ также, какъ производныя $C_n(HCl)_{2n+2}$ къ углеводородамъ предѣльнымъ, и получаютъ реакціями аналогичными способамъ происхожденія предѣльныхъ галоидныхъ производныхъ углеводородовъ. Галоидныя производныя углеводородовъ высшей непредѣльности представляютъ большую частію твердыя кристаллическія вещества, мало способныя вымѣнивать свой галоидъ на новыя пай или группы. Тѣ изъ нихъ, которыя произошли прямымъ присоединеніемъ галоида къ углеводородамъ высшей непредѣльности (бензолу, нафталину и проч.), легко распадаются, теряя половину своего галоида въ соединеніи съ водородомъ, и образуя производное, представляющее продуктъ замѣщенія. Напр.

Четырехлористый
нафталинъ.



а

двуохлоренный
нафталинъ.



Такіе продукты замѣщенія, напр. охлоренные нафталины, суть вообще весьма прочныя соединенія, отдающія галоидъ почти только тогда, когда вся частица ихъ подвергается разрушенію. Продукты эти способны обыкновенно къ прямымъ соединеніямъ въ той же степени, какъ и углеводороды, изъ которыхъ они произошли. Случаевъ изомеріи встрѣчается здѣсь, именно—въ различныхъ производныхъ нафталина, весьма много, и эта изомерія выражается уже въ различіи кристаллической наружности веществъ (Laurent).

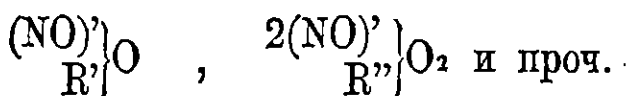
Группа 3-я. НИТРОПРОИЗВОДНЫЯ УГЛЕВОДОРОДОВЪ.

124. Группа (NO_2)—азотноватый окисель, (радикаль азотной кислоты NO_2
 H } O), соединяется съ непредѣльными веществами прямо, а въ предѣльныхъ замѣщаетъ водородъ пай за пай, подобно галоидамъ. Образующіяся такими реакціями тѣла—такъ называемыя *нитропроизводныя*—могутъ быть разсматриваемы параллельно галоиднымъ производнымъ. Будучи, по происхожденію, аналогами галоидныхъ производныхъ, нитропроизводныя обладаютъ однакоже своеобразнымъ характеромъ, условливаемымъ особенностями азотноватой группы и ея сложной натурой.—

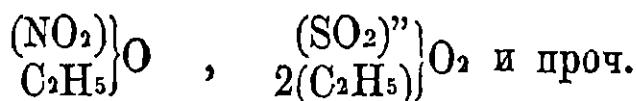
Настоящіе
нитропроизводныя и пр
изводныя
азотистой
кислоты.

Такъ какъ азотъ можетъ дѣйствовать тремя или пятью единицами сродства, то понятно, что для группы (NO_2) могутъ существовать два способа присоединенія къ другимъ паямъ и группамъ. Если въ ней дѣятельны только три единицы азотнаго сродства, то ея присоединеніе совершается сродствомъ кислороднымъ, если же дѣйствуютъ всѣ пять единицъ азотнаго сродства, то четыре изъ нихъ связываются сродствомъ двухъ паевъ кислорода, а пятая условливаетъ соединеніе группы (NO_2)' съ другими паями или группами. Такимъ образомъ, для веществъ, содержащихъ группу (NO_2)', мыслимы два рода особой изомеріи, условливаемой способомъ присоединенія этой группы, а различіе химическаго содержанія разныхъ тѣлъ, заключающихъ (NO_2)', въ одномъ и тѣмъ же реагентамъ, придаетъ вѣроятность высказанному предположенію. Настоящими нитропроизводными могутъ быть названы вещества, въ которыхъ группа (NO_2)' удерживается азотнымъ сродствомъ; тѣ же производныя, гдѣ присоединеніе этой группы происходитъ сродствомъ кислороднымъ, будутъ, собственно говоря, представлять производныя азотистой кислоты—такія вещества, гдѣ ради-

каль этой кислоты (NO), связанъ посредствомъ кислорода, съ какою либо группою R



Съ этой точки зрѣнія, они являются параллельными производнымъ другихъ кислотъ—такъ называемымъ сложнымъ эфирамъ (см. § 128), напр. азотнокислому эфиру, сѣрнокислому эфиру

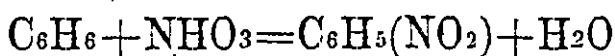


Для строгаго разграниченія настоящихъ нитропроизводныхъ отъ производныхъ азотистой кислоты, въ настоящее время, однако, во многихъ случаяхъ, еще не достаеь наблюдений.

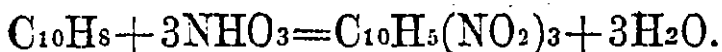
Номенклатура
и способы
происхожде-
нія.

125. Нитропроизводныя приравнивають обыкновенно къ тѣламъ, изъ которыхъ онѣ могутъ считаться происшедшими чрезъ замѣщеніе водорода, и обозначаютъ ихъ прибавленіемъ къ имени этихъ тѣлъ словъ *нитро*—, *динитро*—или *бинитро*—, *тринитро*—, или прилагательныхъ *нитрованный*, *двунитрованный* и т. д. Такимъ образомъ, производное $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ будетъ *четырех-нитрованный форменъ* (четырехнитрованный болотный газъ), $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)$ будетъ *нитробензолъ*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ —*динитробензолъ*, $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{NO}_2)_3$ —*тринитронафталинъ* и т. д. Такая номенклатура, служащая для настоящихъ нитропроизводныхъ, употребляется нерѣдко и для тѣхъ, которые хотя и представляютъ, по всей вѣроятности, производныя азотистой кислоты, но еще не достаточно изслѣдованы для того, чтобы положительно уяснилась ихъ натура; тѣ же вещества, въ которыхъ присутствіе радикала азотистой кислоты (NO)', соединеннаго съ остальной частью состава посредствомъ кислорода, не подлежитъ сомнѣнію, называются *азотистокислыми*, напр. *азотистокислый эфиръ*, *азотистокислый амилъ* и проч. Нитропроизводныя, и при томъ, какъ кажется, обоихъ родовъ, происходятъ или замѣщеніемъ или соединеніемъ. Замѣщеніе

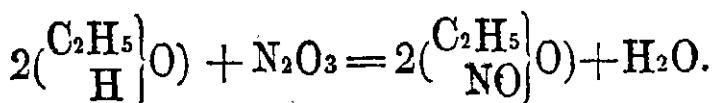
совершается обыкновенно, при дѣйстви крѣпкой азотной кислоты, при чемъ водородъ, подвергающійся замѣщенію, выдѣляется въ видѣ воды. Напр.



или

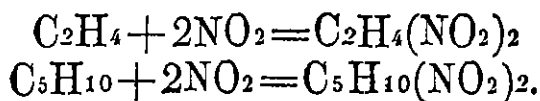


Большее или меньшее количество замѣщаемого водорода опредѣляется продолжительностью и энергіей реакціи. Присутствіе веществъ, жадно соединяющихся съ водою, вообще, способствуетъ нитрованию: смѣсь крѣпкихъ азотной и сѣрной кислотъ нитруетъ энергичнѣе, чѣмъ одна азотная кислота. Вмѣсто азотной кислоты нерѣдко употребляютъ смѣсь сѣрной кислоты съ азотнокислой солью, напр. съ селитрой.—Тѣ вещества, которыя окисляются азотною кислотою при нагрѣваніи, бывають иногда, тѣмъ не менѣе, способны нитроваться, если дѣйствіе происходитъ въ холодѣ, а для нѣкоторыхъ весьма легко окисляемыхъ веществъ, напр. для терпеновъ, нитропроизводныхъ неизвѣстно вовсе. Производныя азотистой кислоты (не настоящія нитропроизводныя) могутъ происходить и двойнымъ разложеніемъ гидратныхъ соединений съ ангидридомъ азотистымъ. Такимъ образомъ происходитъ, напр., изъ эфирнаго алкоголя, азотистокислый эфиръ (сложный эфирный эфиръ азотистой кислоты)



Образованіе это представляетъ, собственно говоря, замѣщеніе водорода водянаго остатка, радикаломъ кислоты азотистой.—Тѣ изъ непредѣльныхъ тѣлъ, которыя особенно склонны къ прямымъ соединеніямъ, могутъ образовать нитропроизводныя, при дѣйстви оранжевыхъ паровъ азотноватаго окисла, соединяясь съ нимъ при обыкновенной температурѣ или при содѣйствіи нагрѣ-

ванія. Такой реакціи подвергаются напр. эфилень (Семеновъ), амиленъ (Guthrie) и т. п.



Происходятъ ли при этой реакціи преимущественно производныя азотистокислыя, или настоящія нитропроизводныя—еще трудно сказать.

Изомерія, 126. Объ изомеріи нитропроизводныхъ углеводородовъ свойства и вообще можно сказать тоже, что объ изомеріи производныхъ галоидныхъ: она обуславливается, очевидно, одніми и тѣми же причинами въ обоихъ случаяхъ. Данныхъ нитропроизводныхъ. относящихся сюда вообще мало; существованіе изомеровъ замѣчено однакоже, напр. для нитропроизводныхъ дифенила, (*) нафталина и проч.

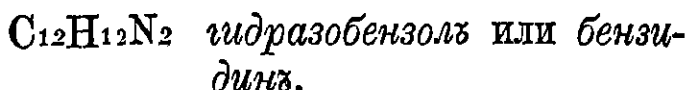
Физическія свойства нитропроизводныхъ углеводородовъ весьма разнообразны: между ними встрѣчаются и жидкости, и твердыя вѣщества, способныя кристаллизоваться; вообще же, вмѣстѣ съ увеличеніемъ количества группы NO_2 , замѣчается здѣсь склонность къ переходу въ твердое состояніе. Жидкія нитропроизводныя обладаютъ обыкновенно довольно значительнымъ удѣльнымъ вѣсомъ.—Цвѣтъ нитропроизводныхъ нерѣдко бываетъ болѣе или менѣе желтъ,—обстоятельство, по замѣчанію Laurent'a, какъ бы намекающее на присутствіе здѣсь оранжевой

(*) Замѣчательно то обстоятельство, что при обработкѣ дифенила дымящейся азотной кислотой получаютъ разомъ два изомера *динитродифенилъ* и *изодинитродифенилъ*.

Явленіе это становится понятнымъ, если принять во вниманіе, что роль водородныхъ паявъ, относительно углерода въ дифенилѣ $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$, не можетъ быть одинакова для каждаго водороднаго пая. Въ самомъ дѣлѣ, вообще, если, въ какомъ бы то ни было тѣлѣ, роль эта одинакова (если всѣ пай водорода относятся къ паямъ другихъ составныхъ частей симметрично), то изомерныя замѣщенные производныя не могутъ происходить при одной и той же реакціи; напр. все равно замѣстится въ эфилень $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{Bmatrix}$ тотъ или другой пай водорода. Но если бы существовалъ углеводородъ $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \end{Bmatrix}$, гдѣ пай водорода не симметричны, то для него, очевидно, могло бы быть два случая замѣщенія одного пая водорода. напр. $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH} \end{Bmatrix}$ и $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CBr} \end{Bmatrix}$.

(въ газообразномъ состояніи) группы NO_2 .—Нерѣдко нитропроизводныя, какъ настоящія, такъ и азотистокислыя, бываютъ мало постоянны—обладаютъ способностью легко разлагаться на различные продукты, при чемъ, вообще, кислородъ, бывшій въ соединеніи съ азотомъ, служитъ для окисленія другихъ элементовъ. Большинство нитропроизводныхъ способно разлагаться съ болѣе или менѣе сильнымъ взрывомъ при нагрѣваніи, или отъ удара, при чемъ разложеніе также условливается переходомъ кислорода отъ азота къ другимъ элементамъ. Въ этомъ отношеніи встрѣчается однакоже странная аномалія: четырехнитрованный белотный газъ $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ способенъ перегоняться безъ разложенія, и это тѣмъ замѣчательнѣе, что продуктъ менѣе богатый кислородомъ—трехнитрованный болотный газъ или *нитроформъ* $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ взрывается при нагрѣваніи. Съ химической стороны, нитропроизводныя замѣчательны по превращеніямъ, которыя они способны претерпѣвать подъ различными вліяніями. Эти превращенія различны для настоящихъ нитрованныхъ веществъ, и для производныхъ азотистокислыхъ. Свойственныя первымъ особенно интересны.—При дѣйствіи возстановляющихъ (отнимающихъ кислородъ или придающихъ водородъ) реагентовъ, группа NO_2 настоящихъ нитропроизводныхъ теряетъ весь кислородъ и принимаетъ вмѣсто его два пая водорода, превращаясь въ амміакальный остатокъ (NH_2) . Такое превращеніе происходитъ при дѣйствіи сѣроводорода и сѣрнистаго аммонія (Зининъ), олова съ соляной кислотой (Beilstein), цинка или желѣза съ кислотами и т. п., иногда также подъ вліяніемъ іодистоводородной кислоты (Lautemann). Такимъ образомъ, напр. изъ нитробензола $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)$ получается *фениламинъ* или *анилинъ* $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)$, изъ нитронафталина $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NO}_2)$ —*нафтиламинъ* $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NH}_2)$ и проч. Возстановленіе особаго рода имѣетъ мѣсто для нѣкоторыхъ настоящихъ нитропродуктовъ, при дѣйствіи на нихъ амальгамы натрія; изъ двухъ частицъ нитрованного соединенія образуется при этомъ одна частица новаго тѣла. Первымъ продуктомъ является здѣсь вещество, которое можно назвать *азоксипроизводнымъ*, при

дальнѣйшей реакціи образуется *азопроизводное*, (*) а это послѣднее, если возстановленіе продолжается, переходитъ въ *гидразопроизводное*. Такимъ образомъ изъ 2-хъ частицъ нитробензола $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)$ получаютъ послѣдовательно (Алексѣевъ):



Между тѣмъ какъ азотъ, соединенный (въ настоящихъ нитропроизводныхъ) съ углемъ, остается въ томъ же положеніи и послѣ превращенія ихъ возстановленіемъ, азотистокислыя производныя, при возстановляющихъ реакціяхъ, а также, при дѣйствіи щелочей, обыкновенно теряютъ группу NO, вмѣсто которой становится пай водорода. Такимъ образомъ азотистокислыя производныя переходятъ въ гидратныя соединенія, т. е. содержатся также, какъ и вообще тѣ вещества (соли, сложные эфиры), въ которыхъ радикалъ кислоты удерживается въ соединеніи посредствомъ кислорода.

Замѣчательно еще то обстоятельство, что присутствіе значительнаго количества группы NO_2 можетъ, по видимому, придавать кислотный характеръ—способность при дѣйствіи щелочей замѣщаться металломъ—тому водороду, который связанъ съ углероднымъ паемъ, соединеннымъ съ этими группами. По крайней мѣрѣ, нитроформъ $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ имѣетъ кислыя свойства (Шишковъ): его водородъ содержится подобно водному водороду кислотъ, т. е. водороду водяныхъ остатковъ, соединенныхъ съ окисленными элементами.—

На равнѣ со смѣшанными (содержащими различныя галоиды) галоидными производными, существуютъ и смѣ-

(*) Вещества эти не должны быть смѣшиваемы съ производными, содержащими группу (NN)', которыя могутъ нынѣ, въ отличіе отъ азопроизводныхъ, получить названіе *дiazопроизводныхъ*. Въ азопроизводныхъ, по всей вѣроятности, не содержится паевъ азота, соединенныхъ между собою.

шаннныя нитрогалогидныя производныя, Таковы, напр. *нитрохлороформъ* или *хлорникринъ* $C(NO_2)Cl_3$, образующійся почти во всѣхъ случаяхъ, гдѣ нитрованные тѣла подвергаются окисляющему и окисляющему дѣйствию бѣлильной извѣсти; сюда же относятся: тѣло $C(NO_2)_2Cl_2$, приготовленное *Marignas*’омъ изъ хлористаго производнаго нафталина, дѣйствиемъ азотной кислоты, — *тринитробромистый* углеродъ или обромленный *нитроформъ* $C(NO_2)_3Br$, получаемый замѣщеніемъ водорода въ нитроформѣ (*Шишковъ*) и т. п. Къ настоящимъ нитропроизводнымъ близко стоятъ такъ называемыя, *нитрозопроизводныя* — тѣла, гдѣ вмѣсто группы $(NO_2)'$ находится группа $(NO)'$, соединенная съ углеродомъ своимъ азотомъ, дѣйствующимъ трехатомно. Вещества эти отличаются иногда характеристическою окрашенностью, но ихъ вообще извѣстно еще весьма мало.

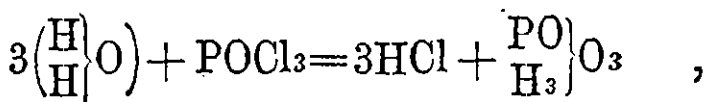
Классъ II. УГЛЕРОДИСТЫЯ СОЕДИНЕНІЯ, СОДЕР- ЖАЩІЯ ДВУАТОМНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ,

Группа 1-я. АЛКОГОЛИ ИЛИ ГИДРАТЫ УГЛЕВОДОРОД- НЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

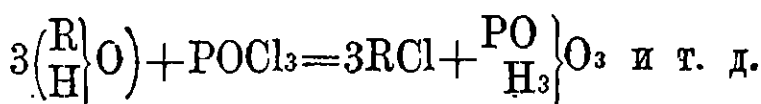
Общая ха- 127. Представляя соединенія углеводородныхъ ради-
рактеристика каловъ съ водянымъ остаткомъ или водяными остатками,
алкоголей. алкоголи естественно являются, до извѣстной степени,
аналогами воды: водородъ водяныхъ остатковъ (водородъ
соединенный съ кислородомъ) способенъ въ нихъ подвер-
гаться многимъ характеристическимъ реакціямъ, свой-
ственнымъ водороду воды. Аналогія алкоголей и воды
тѣмъ болѣе замѣтна, что углеродъ, соединенный съ во-
дородомъ (*гидрогенизированный* углеродъ), связывающій
здѣсь водяной остатокъ, самъ является аналогомъ водо-
рода: водяной остатокъ, соединяясь съ нимъ, сохраняетъ
свой водный химическій характеръ несравненно болѣе,
чѣмъ тогда, когда онъ входитъ въ соединеніе съ окис-
леннымъ (соединеннымъ съ кислородомъ) углемъ, какъ
это бываетъ въ органическихъ кислотахъ. Въ самомъ
дѣлѣ, и теорія сложныхъ радикаловъ, и типическая тео-
рія не упустили изъ виду аналогіи алкоголей съ водою:
первая разсматривала ихъ какъ водные окислы углево-
дородныхъ радикаловъ $RO+HO$ (гдѣ $O=8$), вторая про-
изводила алкоголи отъ типа воды, чрезъ замѣщеніе во-
дорода углеводороднымъ остаткомъ. Вода, какъ насы-
щенное, предѣльное соединеніе, способна только къ двой-
нымъ разложеніямъ, она входитъ въ настоящія химиче-
скія (*) реакціи обыкновенно не иначе, какъ разлагаясь
на водородъ и водяной остатокъ, которые переносятся
въ новыя соединенія. Такое участіе воды въ превраще-

(*) Присоединеніе кристаллизаціонной воды нельзя считать насто-
ящей химической реакціей. Присоединеніе это не отвѣчаетъ обыкно-
венной атомности веществъ.

нѣи позволяеть разсматривать одно изъ этихъ новыхъ соединеній—то въ которое перешелъ водородъ, какъ продуктъ замѣщенія водянаго остатка въ водѣ, а образованіе другаго—какъ продуктъ замѣщенія водорода въ водѣ.— Точно тѣ же двѣ характеристическія реакціи принадлежатъ и всѣмъ алкоголямъ вообще: они способны подвергаться двойнымъ разложеніямъ, которыя представляютъ или замѣщеніе водорода въ водяномъ остаткѣ, или замѣщеніе водянаго остатка, и притомъ реакціи эти происходятъ вообще при тѣхъ же условіяхъ, при которыхъ имъ подвергается вода. Вода, при дѣйствіи натрія, выдѣляетъ водородъ и даетъ $\left. \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Na} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$ —ѣдкій натръ, алкоголь $\left. \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$ (гдѣ R представляетъ углеводородный радикаль) выдѣляетъ водородъ и производитъ $\left. \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{Na} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$,—алкоголятъ натрія. Хлорокись фосфора даетъ съ водою реакцію выражаемую уравненіемъ—

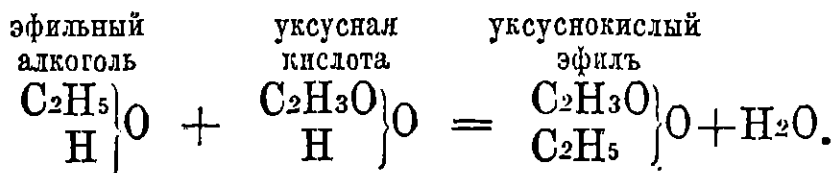


а съ алкоголемъ происходитъ соотвѣтствующее разложеніе:

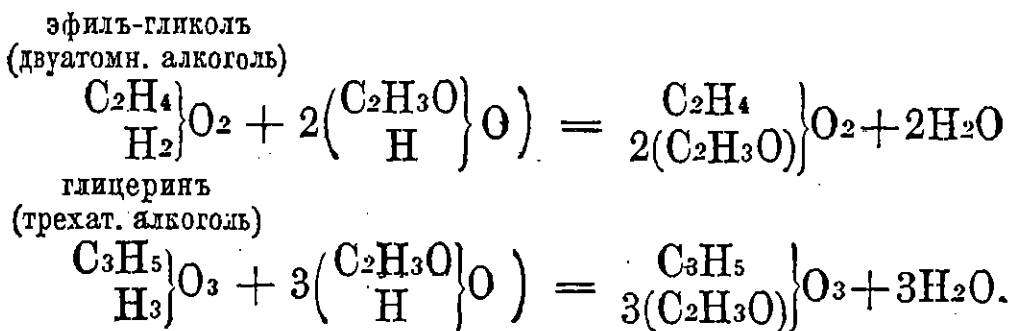


128. Особенно характеристическій, и свойственный собственно алкоголямъ, случай замѣщенія водорода водянаго остатка имѣеть мѣсто при дѣйствіи на нихъ кислотъ. Изъ двухъ водяныхъ остатковъ—одного, принадлежащаго алкоголю,—другаго, находящагося въ кислотѣ, образуется вода, которая и выдѣляется; а остающійся, такимъ образомъ, отъ этихъ водяныхъ остатковъ, кислородъ связываетъ въ частицу радикаль алкоголя и радикаль кислоты, образуя особый ангидридъ—такъ называемый сложный эфиръ—вещество способное, при извѣстныхъ условіяхъ, опять реагировать съ водою—

подвергаться обратному превращенію, и возрождать алкоголь и кислоту, изъ которыхъ оно произошло. Напр.



Если алкоголь двухатомный, т. е. содержитъ два водные остатка, или трехатомный, то онъ способенъ реагировать такимъ же образомъ съ двумя или тремя частями одноосновной кислоты, и выдѣлить двѣ, три частицы воды:



Такія реакціи происходятъ вообще постепенно, и тѣмъ скорѣе, чѣмъ возвышеннѣе (въ предѣлахъ, въ которыхъ вещества не подвергаются разложенію) температура. (*) Вліяніе времени является здѣсь существеннымъ моментомъ (Berthelot), и время съ теплотой, до извѣстной степени, могутъ замѣнять другъ друга. Относительное количество реагирующихъ веществъ также обнаруживаетъ важное вліяніе: чѣмъ больше взято алкоголя, тѣмъ болѣе кислоты входитъ въ реакцію, и наоборотъ, чѣмъ болѣе употреблено кислоты, тѣмъ болѣе алкоголя подвергается этерификаціи, но реакція, однакоже, никогда не доходитъ до конца—до полного превращенія того или другаго изъ взятыхъ тѣлъ; она останавливается въ извѣстныхъ границахъ, при которыхъ образовавшійся сложный эфиръ, оставшіяся кислота и алкоголь и выдѣлившаяся вода представляютъ систему тѣлъ,

(*) Обыкновенно нагреваютъ алкоголь съ кислотой въ запаянной трубкѣ.

находящихся въ химическомъ равновѣсіи. Для обыкновеннѣйшихъ одноатомныхъ алкоголей и кислотъ, если они реагируютъ въ количествѣ 1-й частицы на 1 частицу, тахітимъ образующагося сложнаго эфира представляетъ около 65—75 сотыхъ того количества эфира, которое образовалось бы, если бы вся кислота и весь алкоголь вошли въ реакцію. Соотвѣтствующій рядъ обратныхъ явленій имѣетъ мѣсто, если сложный эфиръ подвергается дѣйствию воды.

Способность алкоголей реагировать съ кислотами служитъ однимъ изъ лучшихъ средствъ для распознаванія алкогольной природы веществъ, т. е. для открытія содержанія въ нихъ водяныхъ остатковъ, соединенныхъ съ гидрогенизированнымъ углемъ. Если же въсь частицы алкоголя извѣстенъ, то количество частицъ кислоты (когда она взята въ избыткѣ), входящихъ въ реакцію и количество выделяющихся частицъ воды, приходящихся на одну частицу реагирующаго алкоголя, указываютъ на количество упомянутыхъ водяныхъ остатковъ (атомность алкогольнаго вещества). Напр., если каждая 62 части по вѣсу эфилъ-гликола ($C_2H_6O_2=62$ т. е. 1 частица) могутъ войти въ реакцію съ 120-ю частями уксусной кислоты ($2C_2H_4O_2=2 \times 60=120$, т. е. 2 частями), выделяя 36 частей воды (2 частицы), то эфилъ-гликоль двуатоменъ—содержитъ два алкогольных водяныхъ остатка. По количеству содержащихся въ нихъ водяныхъ остатковъ, алкоголи раздѣляются на одно—, дву—, трех—, четырех—и шести-атомные; пяти-атомныхъ алкоголей до сихъ поръ неизвѣстно. Далѣе, кромѣ алкоголей предѣльныхъ, которые преимущественно изслѣдованы, извѣстны еще алкоголи, болѣе или менѣе удаляющіеся отъ предѣла.

а) Одноатомные алкоголи или моногидраты углеводородныхъ радикаловъ.

129. Для одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей доказано существованіе нѣкоторыхъ случаевъ изомеріи, Изомерія одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей. вполне соотвѣтствующихъ понятію о химическомъ стро-

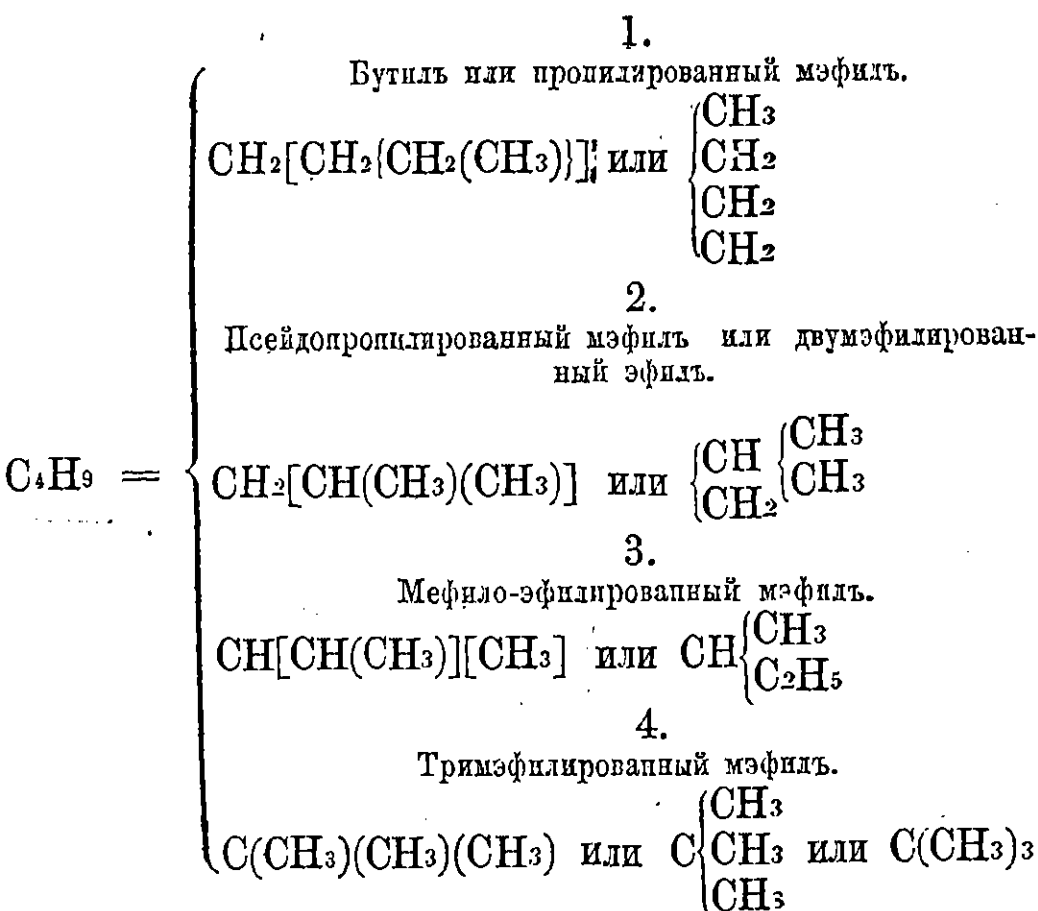
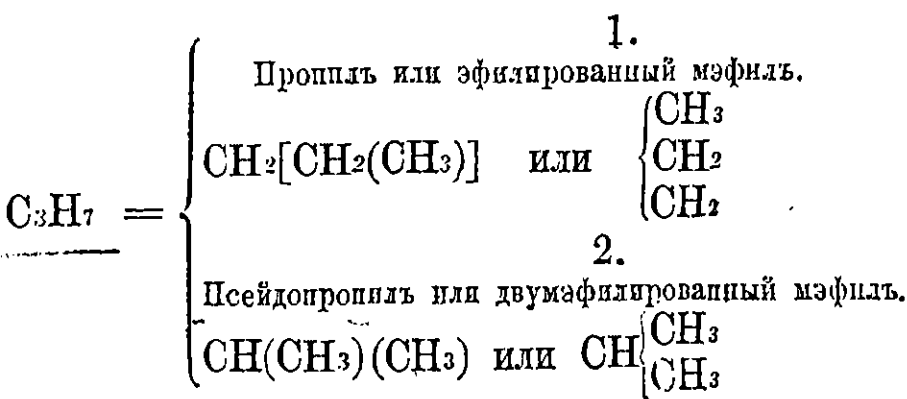
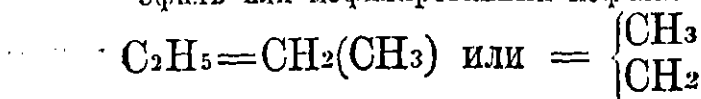
еніи, но еще далеко не рѣшенъ вопросъ о томъ, дѣйствительно ли способны существовать всѣ тѣ изомеры, которые, на основаніи этаго понятія, кажутся теоретически-возможными. Ясно, что изомерія предѣльныхъ алкоголей вообще можетъ условливаться только изомеріей ихъ радикаловъ, которые для одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей будутъ $(C_nH_{2n+1})'$. Случаи изомеріи теоретически-возможные для cadaго радикала $(C_nH_{2n+1})'$ можно найти, рассматривая его какъ происшедшій изъ простѣйшаго гомолога, мѣфила $(CH_3)'$, чрезъ замѣщеніе въ этомъ послѣднемъ одного, двухъ или всѣхъ трехъ паевъ водорода низшими (по количеству паевъ углерода) радикалами того же гомологичнаго ряда, или, что все равно, — чрезъ замѣщеніе водорода въ мѣфилъ мѣфиломъ же, котораго водородъ, въ свой чередъ, опять замѣщенъ, болѣе или менѣе, тѣмъ же мѣфиломъ, (ср. §§ 46 и 105). Такимъ образомъ оказывается, что для cadaго изъ первыхъ двухъ простѣйшихъ алкоголей съ радикалами мѣфиломъ $(CH_3)'$ и эфиломъ $(C_2H_5)'$, различные случаи химическаго строенія не возможны, — что для радикала пропила $(C_3H_7)'$ могутъ имѣть мѣсто два случая химическаго строенія (ср. § 44), для радикала бутила $(C_4H_9)'$ — четыре случая (ср. § 46), а для амила $(C_5H_{11})'$ — восемь случаевъ, и проч. Въ то же время, пользуясь именами, существующими для радикаловъ этаго ряда, можно составить и рациональную номенклатуру многихъ изомеровъ (*).

(*) Для того, чтобы сократить и сдѣлать болѣе удобными названія изомерныхъ алкоголей, Kolbe предлагаетъ называть мѣфильный алкоголь карбиномъ и производить отъ него другія названія. Такимъ образомъ, мѣфилированный мѣфильный алкоголь будетъ мѣфилъ-карбиномъ, тримѣфилированный мѣфильный алкоголь — тримѣфилъ-карбиномъ, мѣфилъ-эфилированный мѣфильный алкоголь — мѣфилъ-эфилъ-карбиномъ и т. д. Надобно, впрочемъ, замѣтить, что существующихъ названій алкогольныхъ радикаловъ, во всякомъ случаѣ, не достанетъ для всѣхъ теоретически-возможныхъ изомерныхъ алкоголей.

мэфиль.

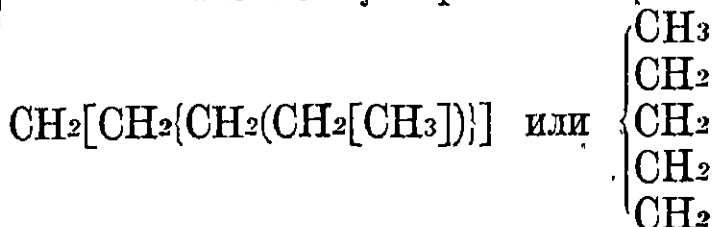


эфиль или мэфилированный мэфиль.



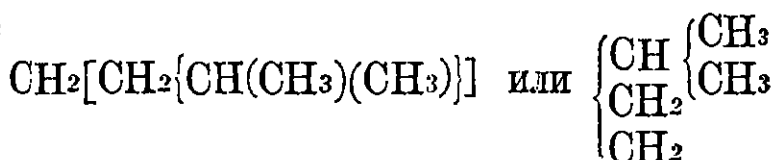
1.

Амилъ или бутилированный мѣфилъ.



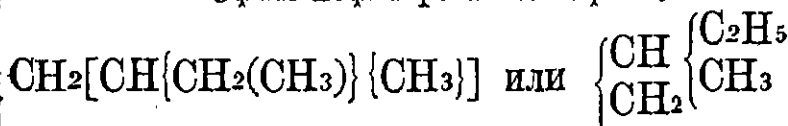
2.

Двуэфилированный проинъль.



3.

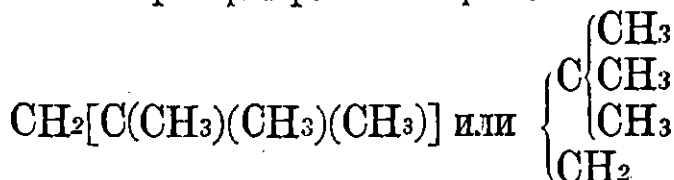
Эфилло-мѣфилированный эфилъ.



4.

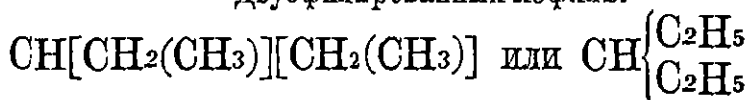
Тримѣфилированный эфилъ.

$\text{C}_5\text{H}_{11} =$



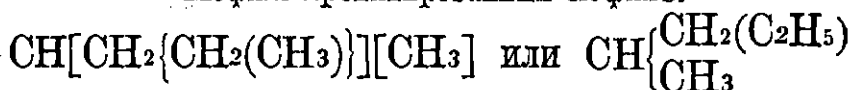
5.

Двуэфилированный мѣфилъ.



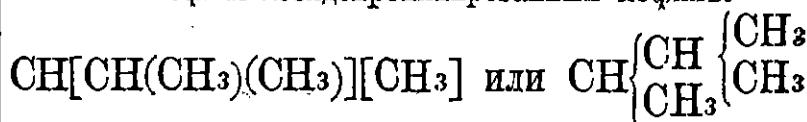
6.

Мѣфило-пропилированный мѣфилъ.



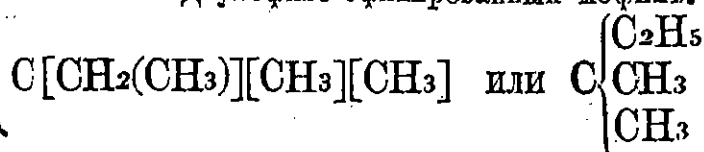
7.

Мѣфило-псейдопропилированный мѣфилъ.



8.

Двуэфило-эфилированный мѣфилъ.



и т. д.

Число теоретически-возможныхъ изомеровъ, вмѣстѣ съ возрастаніемъ вѣса частицы, должно, какъ видно, увеличиваться весьма быстро, и для высшихъ членовъ будетъ огромно.

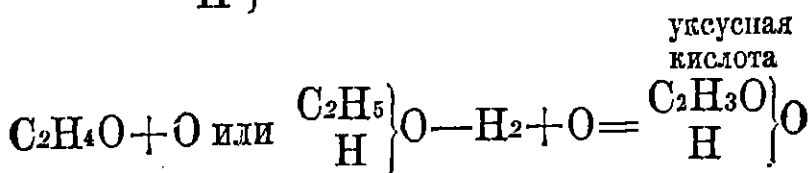
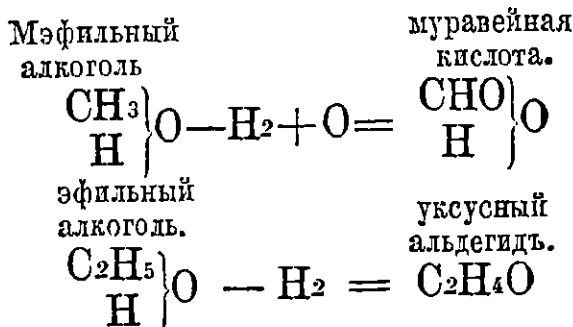
130. При взглядѣ на приведенныя формулы легко замѣтить, что въ одномъ изъ двухъ изомерныхъ пропиловъ, пай угля, связывающійся въ алкоголь съ водянымъ остаткомъ, (угля принадлежащаго тому мѣфилу, который рассматривается, какъ подвергающійся замѣщенію)—соединенъ съ двумя паями водорода, а въ другомъ пропилѣ, тотъ же пай угля соединенъ только съ однимъ паемъ водорода. Въ различныхъ бутилахъ этотъ пай угля является соединеннымъ: въ первыхъ двухъ случаяхъ—съ двумя паями водорода, въ третьемъ—съ однимъ паемъ водорода, а въ послѣднемъ—водорода соединеннаго съ нимъ нѣтъ вовсе, или, что все равно, всѣ пай водорода въ мѣфилѣ подверглись, въ этомъ послѣднемъ случаѣ, замѣщенію. Тѣ же три случая повторяются для изомерныхъ амиловъ, и должны встрѣчаться во всѣхъ высшихъ радикалахъ. Согласно тому, радикалы и алкоголи ихъ содержащіе могутъ быть раздѣлены на 1) первичные, гдѣ пай угля, соединенный съ водянымъ остаткомъ, связанъ непосредственно съ 2-мя паями водорода, или, другими словами, гдѣ въ мѣфилѣ замѣщенъ только одинъ пай водорода, 2) вторичные, гдѣ тотъ же пай угля соединенъ непосредственно съ однимъ паемъ водорода (гдѣ въ мѣфилѣ замѣщены 2 пая водорода) и 3) третичные, гдѣ водорода, непосредственно соединеннаго съ этимъ паемъ угля, нѣтъ вовсе (гдѣ замѣнены всѣ 3 пая водорода въ мѣфилѣ).—Ни одно изъ этихъ обозначеній, очевидно, не прилагается къ 1-му члену гомологичнаго ряда—мѣфилу, въ которомъ три пая водорода соединены непосредственно съ углемъ; для 2-го члена ряда—эфила—будетъ существовать только одинъ первичный случай; для 3-го члена уже есть первичный и вторичный случай—пропилъ и псейдопропилъ, но нѣтъ третичнаго, а начиная съ 4-го члена—бутила—являются возможными всѣ три случая.

Названіе алкоголя собственно дано было, сначала, тѣ-
лу $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{H} \end{Bmatrix} \text{O}$, т. е. веществу называемому нынѣ алко-
лемъ эфилнымъ. Согласно этому, тѣ изъ первичныхъ
алкоголей, которыхъ радикалъ имѣетъ вообще химиче-
ское строеніе $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ (\text{CH}_2)_n \end{Bmatrix}$, и гдѣ онъ, слѣдовательно, пред-
ставляетъ, подобно эфилу, мѣфилъ, въ которомъ одинъ
пай водорода замѣщенъ непосредственно-низшимъ ра-
дикаломъ—могутъ быть названы *нормальными* алкого-
лями, между тѣмъ какъ всѣ изомеры ихъ получаютъ имя
псеудо-алкоголей. Что въ радикалѣ нормальныхъ алкого-
лей дѣйствительно содержится непосредственно низшій
гомологичный радикалъ (въ эфилѣ—мѣфилъ, въ пропи-
лѣ—эфилъ и т. д.)—это доказывается фактами. Въ са-
момъ дѣлѣ, алкоголи нормальные легко превращаются
въ кислоты простымъ замѣщеніемъ, а въ этихъ послѣд-
нихъ присутствіе непосредственно низшихъ алкоголь-
ныхъ радикаловъ не подлежитъ сомнѣнію.

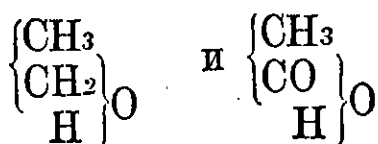
Превращеніе
одноатомныхъ
алкоголей
окисленіемъ.

131. Хотя главные характеристическія черты алко-
гольного характера, описанныя выше и условливаемыя,
въ особенностяхъ, присутствіемъ водяного остатка, при-
надлежать, по видимому, одинаково алкоголямъ первич-
нымъ, вторичнымъ и третичнымъ, но одно изъ превра-
щеній, считавшееся прежде неотъемлемымъ признакомъ
алкоголей, по крайней мѣрѣ—одноатомныхъ, характе-
ризуетъ, какъ оказалось нынѣ, одни первичные алкоголи.
Превращеніе это совершается при окисленіи, и заклю-
чается въ томъ, что алкоголи теряютъ сначала 2 пая
водорода, образуя такъ называемый альдегидъ, а по-
томъ, при дальнѣйшемъ окисленіи, принимаютъ пай кис-
лорода и переходятъ въ кислоту—вещество, подобно
алкоголю содержащее водяной остатокъ, но заключа-
ющее одинъ пай кислорода въ радикалѣ. Къ образова-
нію альдегида оказывается однакоже неспособнымъ про-
стѣйшій алкоголь—мѣфилный. Кислота, если ее срав-
нить съ соотвѣтствующимъ алкогolemъ, представляетъ

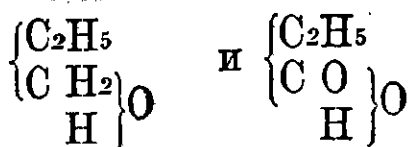
ся продуктомъ замѣщенія 2Н паемъ О въ радикалѣ ал-
когольномъ. Напр.



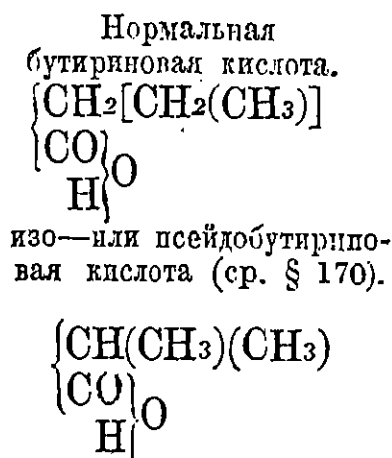
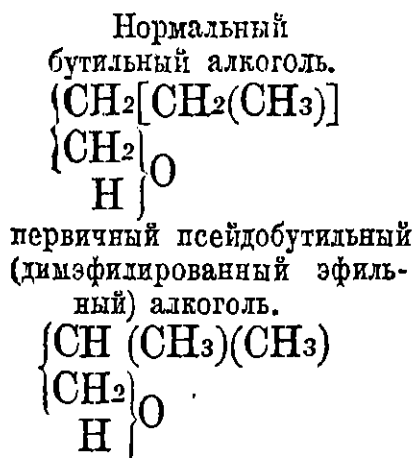
При сравненіи химическаго строенія эфилънаго алко-
голя и уксусной кислоты—



или пропильнаго алкоголя и пропионовой кислоты—



видно, что замѣщенію кислородомъ, при образованіи кис-
лоты, подвергаются 2 пая водорода, соединенные съ
тѣмъ углеродомъ, который связываетъ водяной остатокъ.
Къ такому переходу въ альдегиды и кислоты съ тѣмъ
же количествомъ угля, какое было въ алкогольѣ, способ-
ны, безъ сомнѣнія, не только нормальные алкоголи, но
также и первичные псеидоалкоголи. Къ сожалѣнію, это
еще не доказано фактически, но если высказанная до-
гадка справедлива, то каждому изъ изомерныхъ первич-
ныхъ алкоголей соотвѣтствуетъ особая кислота, и кис-
лоты, происходящія изъ такихъ изомерныхъ алкоголей,
должны быть изомерны между собою. Напр.

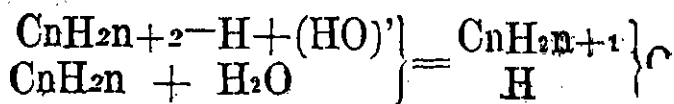


Что касается вторичныхъ алкоголей, то, судя по дан-
нымъ до сихъ поръ собраннымъ, они, будучи не спо-
собны къ замѣщенію водорода кислородомъ (переходу въ
кислоты), тѣмъ не менѣе могутъ терять окисленіемъ 2
пая водорода, и переходятъ при этомъ въ такъ назы-
ваемые кетоны—тѣла, близкія къ альдегидамъ, но не-
способныя присоединять кислородъ и переходить въ кис-
лоты съ тѣмъ же количествомъ угля въ частицѣ, а рас-
падающіеся, при окисленіи, на кислоты съ меньшимъ
количествомъ углерода. Псеидопропильный алкоголь да-
етъ, такимъ образомъ, кетонъ уксусный или *ацетонъ*
(Kolbe, Friedel, Berthelot).

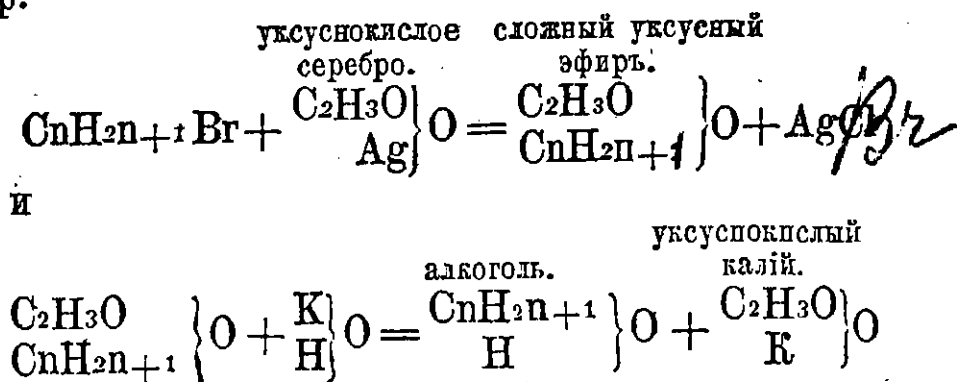
Продукты превращенія третичныхъ алкоголей окисле-
ніемъ пока еще мало изслѣдованы. Судя по одному извѣст-
ному примѣру, они, окисляясь, вовсе не переходятъ въ веще-
ства съ равнымъ количествомъ угля въ частицѣ, а рас-
падаются прямо на кислоты болѣе простаго состава,
завключающія въ своихъ частицахъ углерода менѣе, чѣмъ
было въ алкоголѣ.

Общія спо-
собы образо-
ванія одноа-
томныхъ пре-
дѣльныхъ ал-
коголей.

132. Простѣйшій, со стороны теоретической, способъ
образованія предѣльныхъ алкоголей—способъ, дающій
возможность приготовить многіе изъ нихъ синтетически,
изъ элементовъ—это полученіе алкоголей изъ углеводо-
родовъ предѣльныхъ, замѣщеніемъ водорода, водянымъ
остаткомъ, а изъ углеводородовъ непредѣльныхъ C_nH_{2n} —
присоединеніемъ воды:



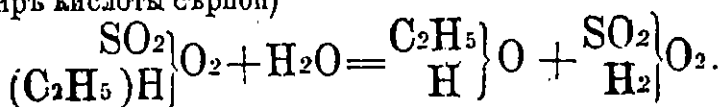
Ни то, ни другое превращеніе однакоже не происходитъ прямо: оба совершаются при помощи образованія, изъ углеводородовъ, такихъ соединенийъ, которыя, новыми превращеніями, переходятъ въ алкоголи. Такимъ образомъ, углеводороды предѣльные C_nH_{2n+2} , при дѣйствіи хлора и брома, могутъ давать одгалогидныя производныя $C_nH_{2n+1}Cl$, и $C_nH_{2n+1}Br$, которыя, подвергаясь двойному разложенію съ солями (преимущественно серебряными) разныхъ кислотъ, даютъ сложные эфиры, способные, дѣйствіемъ щелочей, выдѣлять алкоголь. Напр.



Такимъ образомъ полученъ, изъ болотнаго газа, простѣйшій предѣльный алкоголь—метильный $\left. \begin{array}{c} CH_3 \\ H \end{array} \right\} O$ (Berthelot), а изъ углеводородовъ предѣльныхъ, находящихся въ американской нефти,—многіе высшіе алкоголи или, быть можетъ, псейдоалкоголи (Pelouze и Cahours).

Непредѣльные углеводороды C_nH_{2n} соединяются, при нагреваніи, съ галогидоводородными кислотами; нѣкоторые изъ нихъ соединяются также съ сѣрною кислотой (пропиленъ, полученный изъ іодистаго аллила—легко, этиленъ—медленно, при помощи продолжительнаго сбалтыванія). Одноатомныя производныя, такимъ образомъ приготовленныя, превращаются въ алкоголи способомъ только что описаннымъ, а сѣрнокислыя соединенія этилена и пропилена—простою перегонкою съ водою; напр.

этилосѣрная кислота
(сложный кислый этиль-
ный эфиръ кислоты сѣрной)



Первымъ способомъ, изъ амилена, приготовленнаго дѣйствіемъ хлористаго цинка на обыкновенный амилъ-ный алкоголь (полученный броженіемъ), происходитъ одинъ изъ псевдоалкоголей $C_5H_{12}O$, названный *идра-томъ амилена* (Wurtz).

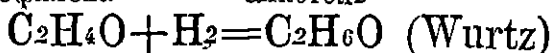
Подобнымъ же образомъ, при посредствѣ сѣрной ки-слоты, изъ эфилена образуется нормальный (вѣроятно—единственно возможный, см. выше) эфильный алкоголь, изъ пропиленна—псевдопропильный алкоголь.

Превращеніемъ, обратнымъ окисленію первичныхъ алкоголей въ альдегиды и вторичныхъ псевдоалкоголей въ кетоны, образуются алкоголи, изъ этихъ веществъ, присоединеніемъ водорода въ состояніи выдѣленія, при дѣйствіи амальгамы натрія и воды (Wurtz), или цинка съ амміакомъ (Login). Тою же реакціей могутъ они образо-ваться изъ изомерныхъ съ альдегидами окисей нѣкото-рыхъ углеводородовъ C_nH_{2n} , а также, судя по образо-ванію пропильныхъ алкоголей,—изъ непредѣльныхъ альдегидовъ и алкоголей:

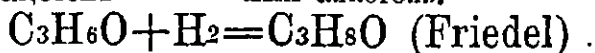
уксусный аль-
дегидъ или его
изомеръ—окись

эфилена

эфильный
алкоголь



ацетонъ псевдопропиль-
ный алкоголь.

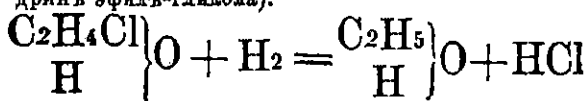


непредѣльный аль-
дегидъ акролеинъ.



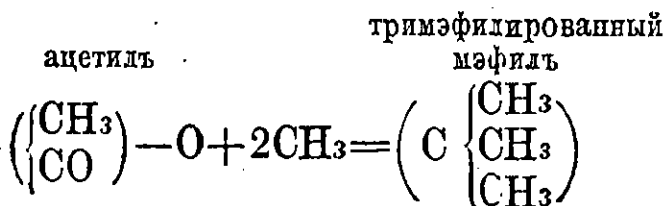
Возстановляющее дѣйствіе выдѣляющагося водорода даетъ также возможность, отъ галоидныхъ производныхъ алкоголей, переходить къ алкоголямъ; напр.

однохлоренный эфильный алкоголь
(1-й хлорангидридъ или хлорги-
дринъ эфиль-гликола).



Такъ какъ подобныя галоидныя производныя могутъ

церины $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \bigg| \text{O}$, можно перейти къ псеидопропильному алкогюлю, а отъ эфилгликола къ эфильному алкогюлю. Кромѣ того, замѣщая водородъ, сначала галоидомъ, потомъ, при дѣйствии напр. цинкмэфила $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ или цинкэфила $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ —алкогюльнымъ радикаломъ, можно, вѣроятно, синтетически образовать радикалы высшихъ алкогюлей и псеидоалкогюлей. Продуктъ, полученный такимъ образомъ изъ охлореннаго эфильнаго эфира $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \end{matrix} \bigg| \text{O}$, чрезъ замѣщеніе хлора эфилемъ (Lieben и Bauer), представляетъ, вѣроятно, эфиръ одного изъ бутильныхъ алкогюлей, а чрезъ такое же замѣщеніе въ такъ называемомъ двуохлоренномъ эфирѣ $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{matrix} \bigg| \text{O}$ получится, быть можетъ, эфиръ одного изъ псеидогексильныхъ алкогюлей. Между различными псеидоалкогюлями, еще не достаточно изслѣдованными, чтобы судить о ихъ химическомъ строеніи, быть можетъ, находятся и алкогюли третичные; но дѣйствительно-третичные алкогюли получаютъ особой синтетической реакціей, а именно: третичный псеидобутильный алкогюль (тримэфилированный мэфильный) происходитъ при продолжительномъ дѣйствии хлористаго ацетила (хлорангидрида уксусной кислоты) на цинкмэфиль (Бутлеровъ). Радикаль этаго алкогюля $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \bigg| \text{C}$ образуется здѣсь замѣщеніемъ пая кислорода въ ацетиль $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})'$ —радикаль уксусной кислоты—эквивалентнымъ количествомъ мэфила— 2CH_3 :



Реакція эта даетъ, сначала, особое сложное, кристаллическое соединеніе, изъ котораго, при дѣйствии воды, выдѣляется третичный бутильный псеидоалкогюль. Заставляя дѣйствовать хлорангидриды различныхъ ки-

слоть, гомологичныхъ съ уксусной, или употребляя цинк-мэфиль $(C_2H_5)_2Zn$, вмѣсто цинкмэфила, и т. п. можно получать такими же реакціями другіе болѣе сложные третичные алкоголи.

Самое образованіе вторичныхъ алкоголей изъ кетонѡвъ, и третичныхъ алкоголей способомъ только-что описаннымъ, даетъ возможность судить о химическомъ строеніи этихъ алкоголей. Извѣстно, что ацетонъ содержитъ дважды мэфиль, и что ему принадлежитъ раціональная формула $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{Bmatrix}$, — извѣстно также, что въ уксусной кислотѣ со-

держится мэфиль, и что ея строеніе выражается раціональной формулой $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CO \\ H \end{Bmatrix}O$. Переходъ ацетона въ псей-

допропильный алкоголь совершается замѣщеніемъ кислорода водянымъ остаткомъ и паемъ водорода, которые присоединяются къ углю, а такому присоединенію подвергается, безъ сомнѣнія, тотъ пай угля, отъ котораго отдѣлился кислородъ, такъ какъ сродство двухъ другихъ паевъ угля сполна насыщено, и потому ясно, что обра-

зующійся алкоголь долженъ имѣть формулу $\left[CH \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{Bmatrix} \right]O$.

Точно также понятно, что чрезъ замѣщеніе О посредствомъ $2(CH_3)$ въ уксусной кислотѣ, уже содержащей мэфиль (CH_3) , должно образоваться тѣло, содержащее трижды группу (CH_3) —имѣющее химическое строеніе $\begin{Bmatrix} [C(CH_3)_3] \\ H \end{Bmatrix}O$.

133. Въ описанныхъ случаяхъ образованія алкоголей одноатомныхъ предѣльныхъ, шагъ за шагомъ можно слѣдить за превращеніемъ, продуктомъ котораго является алкоголь. Но кромѣ этихъ раціональныхъ, если можно такъ выразится, случаевъ, существуютъ и другіе способы полученія алкоголей, менѣе интересные въ научномъ, но часто весьма важные въ практическомъ отношеніи. Такъ, мэфильный алкоголь является, подъ названіемъ *древеснаго спирта*, постояннымъ продуктомъ

сухой перегонки дерева, и въ практикѣ получается только этимъ способомъ; *энантильный* или *гептильный* алкоголь (или, быть можетъ, псе́йдоалкоголь) приготовленъ нагрѣваніемъ клещевиннаго (рициноваго) масла съ ѣдкимъ кали; обыкновенный и обильный источникъ полученія *эфильнаго* алкоголя представляетъ спиртовое броженіе—особое сложное превращеніе (см. ниже § 155), претерпѣваемое растворами нѣкоторыхъ высшихъ алкогольных (сахаристыхъ) веществъ, подѣ вліяніемъ органическаго процесса низшихъ растений (фермента или дрожжей). Вмѣстѣ съ эфилънымъ алкоголемъ, при спиртовомъ броженіи, образуются, хотя въ несравненно меньшемъ количествѣ, алкоголь нормальный пропиловый и алкоголь (нормальные же или первичные псе́йдоалкоголи) бутильный, амилъный, капроилъный или гексилъный, а, по нѣкоторымъ указаніямъ, также и гептильный.—

Въ разныхъ растительныхъ и животныхъ продуктахъ нерѣдко находятся, въ готовомъ состояніи, радикалы тѣхъ или другихъ алкоголей, удерживаемые въ частицѣ посредствомъ кислорода (въ сложно-эфилъныхъ веществахъ) или азота (въ аминахъ и амидахъ), и легко выдѣляющіеся, въ видѣ алкоголя, простыми превращеніями. Летучее масло гольтеріи (*Gaultheria procumbens*) представляетъ, напр., мѣфилъный эфиръ салициловой кислоты, спермацетъ заключаетъ цетиловый эфиръ (*цетилъ* = $(C_{16}H_{33})'$) пальмитиновой кислоты, въ такъ называемомъ китайскомъ воскѣ (растительнаго происхожденія) содержится цериловый эфиръ (*церилъ* = $(C_{27}H_{55})'$) церотиновой кислоты, а въ пчелиномъ воскѣ—мирициловый эфиръ (*мирицилъ*, самый сложный изъ радикаловъ предѣльныхъ алкоголей = $(C_{30}H_{61})'$) кислоты пальмитиновой; далѣе, напр., креатинъ и креатининъ, встрѣчающіеся въ мускулахъ, мочѣ и проч., кофеинъ или теинъ, находящіеся въ чаѣ и кофе, содержатъ радикалъ мѣфилъ, соединенный, посредствомъ азота, съ другими группами и т. п.

134. Наружный видъ и, вообще, физическія свойства алкоголей нормальныхъ (или, по крайней мѣрѣ, тѣхъ, которые считаются гомологами нормальнаго эфилънаго алкоголя, но изъ которыхъ иные представляютъ, быть

Физическія свойства однеатомныхъ предѣльныхъ алкоголей.

можетъ, первичные псейдоалкоголи) измѣняются правильно и постепенно съ возвышеніемъ вѣса частицы. Низшіе алкоголи представляютъ безцвѣтныя легко-подвижныя жидкости, средніе имѣютъ болѣе или менѣе маслообразную консистенцію, а высшіе (цетильный, церильный, мирицильный алкоголи) являются въ видѣ бѣлыхъ кристаллическихъ веществъ, жирныхъ на ощупь и довольно легко плавящихся въ маслообразныя жидкости. Температура кипѣнія одноатомныхъ предѣльныхъ нормальныхъ алкоголей возвышается приблизительно на 19° съ усложненіемъ состава на CH_2 , и такое возвышеніе дѣлаетъ наиболѣе сложные изъ нихъ не способными перегоняться сполна подѣ обыкновеннымъ атмосфернымъ давленіемъ: церильный и мирицильный алкоголи, при нагрѣваніи, улетучиваются только отчасти, частью же распадаются на воду и углеводороды (церотенъ $\text{C}_{27}\text{H}_{54}$, меленъ $\text{C}_{30}\text{H}_{60}$, см. § 109).—

Псейдоалкоголи еще не достаточно извѣстны, чтобы можно было говорить о ихъ физическихъ свойствахъ вообще, но, по даннымъ теперь извѣстнымъ, надобно думать, что точка кипѣнія вторичныхъ и третичныхъ алкоголей лежитъ обыкновенно, и иногда значительно, ниже точки кипѣнія нормальныхъ (или, по крайней мѣрѣ, первичныхъ) алкоголей съ тѣмъ же количествомъ угля въ частицѣ: третичный псеидобутильный алкоголь кипитъ, напр., ниже пропильнаго и псеидопропильнаго (вторичнаго) алкоголя.

Также правильно, по видимому, увеличивается, для большинства алкоголей, удѣльный объемъ (ср. § 86), а у твердыхъ алкоголей возвышается и температура плавленія. Низшіе алкоголи смѣшиваются съ водою во всѣхъ пропорціяхъ, ередніе растворимы въ ней до извѣстной только степени, и притомъ—тѣмъ менѣе, чѣмъ выше вѣсъ ихъ частицы, а высшіе алкоголи нерастворимы вовсе въ водѣ, но растворимы въ низшихъ алкоголяхъ. Растворимые въ водѣ алкоголи обладаютъ жгучимъ вкусомъ. Запахъ низшихъ алкоголей, сходный у стоящихъ рядомъ членовъ гомологичнаго ряда, измѣняется однакоже такъ, что при сравненіи достаточно отдаленныхъ другъ отъ друга гомологовъ, яв-

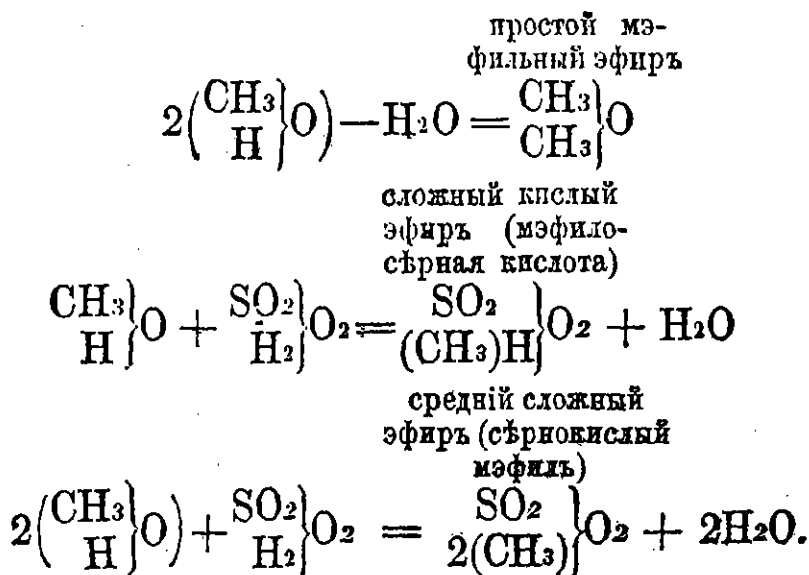
ляется мало сходнымъ. Какъ на представителя запаха низшихъ алкоголей можно указать на алкоголь винный или эфирный (*алкоголь*—собственно такъ называемый); этотъ спиртовой запахъ у низшаго мѣфилнаго является нѣсколько болѣе пронизательнымъ, а идя выше въ гомологичномъ рядѣ, запахъ измѣняется, приближаясь болѣе и болѣе къ своеобразному, хотя также спиртовому, вызывающему кашель запаху амилагого алкоголя. Наконецъ, высшіе алкоголи являются веществами не пахучими. Низшіе алкоголи горючи прямо, а высшіе—при помощи свѣтильни; голубое пламя первыхъ почти не свѣтитъ, но чѣмъ выше вѣсь частицы алкоголя, а, слѣдовательно, чѣмъ значительнѣе въ немъ относительное количество углерода, тѣмъ свѣтящѣе пламя, которое онъ даетъ при горѣніи. Жидкіе алкоголи служатъ хорошимъ растворяющимъ средствомъ для множества органическихъ веществъ, богатыхъ углемъ и нерастворимыхъ, или мало растворимыхъ въ водѣ; со многими веществами они могутъ вступать въ соединеніе того рода, какой представляетъ кристаллизационная вода и такимъ образомъ, подобно этой водѣ, являются иногда условливающими кристаллизацію. Не растворяются въ алкоголяхъ большая часть кислородныхъ солей.

Частности.

135. Одноатомные алкоголи представляютъ между углеродистыми веществами одну изъ наиболѣе изслѣдованныхъ и важныхъ группъ, а отъ названій ихъ произведены имена множества другихъ соединеній, съ которыми они связаны своими превращеніями (становятся въ одинъ генетическій рядъ, см. § 71). Болѣе подробное знакомство съ каждымъ изъ алкоголей въ отдѣльности становится, по этому, особенно интереснымъ.

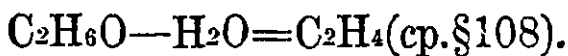
Мѣфилный алкоголь или *древесный спиртъ* $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ имѣетъ удѣльный вѣсь при $0^\circ = 0,8142$, кипитъ при $60^\circ - 66,5^\circ$, представляя ту особенность, что температура кипѣнія обнаруживаетъ здѣсь большую зависимость отъ разныхъ побочныхъ условій—натуры сосуда, его формы и т. п. Кипѣніе древеснаго спирта отличается не ровностью: оно порывисто и сопровождается толчками. При смѣшеніи мѣфилнаго алкоголя съ водою происходитъ уменьшеніе объема. Съ баритомъ, хлористымъ кальціемъ

этотъ алкоголь образуетъ кристаллическія соединенія, являясь *кристаллизационнымъ* алкоголемъ.—Калій, натрій дѣйствуютъ на мѣфильный алкоголь легко и производятъ кристаллическіе алкоголяты, замѣщая водный водородъ; вообще, мѣфильный алкоголь легко подвергается превращеніямъ, въ томъ числѣ и окисленію въ муравейную кислоту (безъ образованія альдегида), которое легко совершается подѣ влияніемъ всѣхъ окисляющихъ реагентовъ и, даже, свободного кислорода, въ присутствіи губчатой платины.—Сѣрная кислота, смотря по ея количеству и температурѣ, или отнимаетъ воду у мѣфильнаго алкоголя и образуетъ эфиръ (простой) мѣфильный, или вступаетъ въ двойныя разложенія:



Эфильный (винный) алкоголь $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ имѣетъ удѣльный вѣсъ при $0^\circ = 0,8095$, кипитъ при $78,4^\circ$ подѣ нормальнымъ давленіемъ въ 760_{м.м.}—При самомъ сильномъ охлажденіи (около -100°) густѣетъ, но не застываетъ. Смѣшеніе его съ водою развиваетъ теплоту и сопровождается сжатіемъ, максимумъ котораго приблизительно отвѣчаетъ пропорціи $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$. Подобно мѣфильному алкоголю, винный алкоголь можетъ нерѣдко являться кристаллизационнымъ алкоголемъ. Онъ также легко подвергается превращеніямъ вообще и, между прочимъ, окисленію въ уксусный альдегидъ (альдегидъ-собственно) и уксусную кислоту. Окисленіе его кислородомъ воздуха происходитъ особенно легко при содѣй-

ствіи низшихъ растительныхъ организмовъ, развивающихся на поверхности жидкости, если она содержитъ примѣсь азотистыхъ и фосфорнокислыхъ соединений, необходимыхъ для ихъ питанія (Pasteur). Такое превращеніе составляетъ, такъ называемое, уксусное броженіе. При дѣйствіи азотной кислоты, изъ эфирнаго алкоголя могутъ образоваться, медленнымъ окисленіемъ, *глюксаль* (вещество, могущее считаться альдегидомъ двуосновной щавелевой кислоты), *глицоловая*, *глюксиловая* и *щавелевая* кислоты.—Хлоръ, отнимая водородъ и окворяя, даетъ съ эфирнымъ алкоголемъ, кромѣ другихъ побочныхъ продуктовъ, *трех-охлоренный альдегидъ* или *хлораль* C_2HCl_3O .—Сѣрная кислота дѣйствуетъ также, какъ на мѣфирный алкоголь, и, кромѣ того, можетъ еще давать эфиренъ:



Нормальный пропиловый алкоголь C_3H_8O полученъ какъ продуктъ броженія; онъ же, судя по точкѣ кипѣнія, происходитъ, вмѣстѣ съ псевдопропиловымъ алкоголемъ, присоединеніемъ водорода къ непредѣльному *акриловому альдегиду* (*акролеину*) C_3H_4O (Linnemann). Кипитъ около 96° (Chancel), растворяется въ водѣ, но не во всѣхъ пропорціяхъ.—*Псевдопропиловый* (вторичный) алкоголь получается, какъ сказано выше, изъ пропилена, глицерина и ацетона. Псевдопропиловый алкоголь кипитъ около 85° (Friedel), смѣшивается съ водою во всѣхъ пропорціяхъ, и обладаетъ способностью растворяться въ водномъ растворѣ хлористаго кальція менѣе, при нагрѣваніи и—болѣе, при обыкновенной температурѣ.

Нормальный бутиловый алкоголь полученъ изъ продуктовъ броженія (Wurtz). Кипитъ при 109° . Удѣльный вѣсъ при $18^\circ, 5 = 0,8032$. Для растворенія требуетъ $10\frac{1}{2}$ частей воды при 18° . Окисленіемъ даетъ бутириновый альдегидъ, C_4H_8O , и бутириновую кислоту, $C_4H_8O_2$. По химическимъ отношеніямъ, вообще весьма сходенъ съ эфирнымъ алкоголемъ.—Особый *бутиловый псевдоалкоголь*, вѣроятно вторичный, кипящій около 97° , получа-

ется изъ іодистаго соединенія C_4H_9J , приготовляемаго дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты на *эритритъ* $C_4H_6\{O_4$ (De Luynes). Этотъ псејдобутильный алкоголь и его производныя отличаются способностью легко образовывать бутилень.—*Третичный бутильный псејдоалкоголь* (*тримѣфилъ-карбиноль*), о приготовленіи котораго говорено было выше, имѣетъ особый спиртовой и вмѣстѣ камфарный запахъ. Отличается замѣчательною способностью застывать, если онъ совершенно безводенъ, въ кристаллы, уже при температурѣ $+20^{\circ}—25^{\circ}$, а въ смѣси съ весьма малымъ количествомъ воды, остается жидкимъ даже при 0° . Кипитъ около 82° . Упорно удерживаетъ воду, такъ что чрезвычайно трудно отдѣлить ея послѣдніе слѣды. (Бутлеровъ).

136. Обыкновенный *амильный* алкоголь $C_5H_{12}O$ (нормальный алкоголь, или, быть можетъ, первичный псејдоалкоголь) представляетъ главную составную часть си-вушнаго (преимущественно картофельнаго) масла. Къ нему относится то интересное наблюденіе (Pasteur), что существуетъ амильный алкоголь, вращающій плоскость поляризаціи влѣво, и другой, не дѣйствующій на поляризованный лучъ; смѣсь этихъ обоихъ оптически-различныхъ видоизмѣненій и находится въ обыкновенномъ амильномъ спиртѣ. Отличаются ли эти видоизмѣненія одно отъ другаго своимъ химическимъ строеніемъ, или представляютъ случай чисто *физической изомеріи*—вопросъ еще не рѣшенный. Послѣднее, кажется, вѣроятнѣе. Между двумя оптически-различными амильными ал-коголями существуютъ, впрочемъ, и тонкія химическія раз-личія; такъ напр. амилосѣрноокислый барій $2SO_2\{2(C_5H_{11})Ba\}O_4$, полученный изъ оптически-недѣятельнаго алкоголя, го-раздо растворимѣе, нежели приготовленный изъ ал-кого-ля, вращающаго плоскость поляризаціи. Это оптическое различіе двухъ амильныхъ ал-коголей сохраняется и во многихъ изъ ихъ производныхъ.—Амильный алкоголь кипитъ около 132° , окисляющими реакціями превра-щается въ *валеральдегидъ* и въ кислоту *валеріановую*. Съ хлористымъ цинкомъ, теряя воду, образуетъ амиленъ

C_5H_{10} , его полимеры—*діамилеи* $C_{10}H_{20}$, *тріамилеи* $C_{15}H_{30}$ и различные другіе углеводороды непредѣльные C_nH_{2n} и предѣльные C_nH_{2n+2} (Wurtz).—Изъ числа амильныхъ псеідоалкоголей извѣстенъ пока еще только одинъ—такъ называемый *идратъ амилена*, получающійся изъ тѣла $C_5H_{11}J$ (іодгидрата амилена), приготовленнаго прямымъ соединеніемъ амилена съ іодистоводородной кислотой (Wurtz). Изъ іодистаго соединенія алкоголь этотъ получается дѣйствіемъ влажной окиси серебра. Быть можетъ, это одинъ изъ вторичныхъ алкоголей и даже, судя по продуктамъ, чуть ли не мѣфило-пропилированный—(Kolbe) или мѣфило-псеідопропилированный мѣфильный алкоголь (Морковниковъ). При окисленіи амилеи-гидрата, не получается валерала и валеріановой кислоты, но происходятъ уксусная кислота, ацетонъ (Wurtz) и, кажется, также особый кетонъ, $C_5H_{10}O$ (Kolbe). Гидратъ амилена обладаетъ особымъ запахомъ, отличнымъ отъ запаха амильнаго алкоголя, и кипитъ при температурѣ сравнительно низкой—около 108° . При большинствѣ реакцій, онъ, подобно псеідобутильному алкоголю, получающемуся изъ эритрита, обнаруживаетъ склонность выдѣлять амилеи, но, при дѣйствіи сѣрной кислоты, даетъ преимущественно, теряя воду, продукты усложненія амилена—діамилеи, тріамилеи.

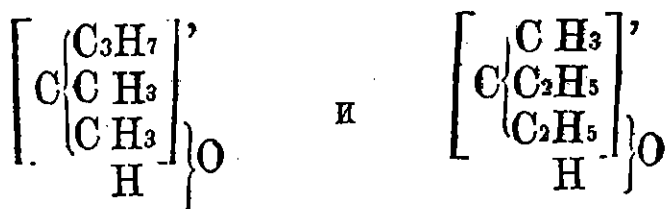
Гексильный или *капроильный* нормальный (или, по крайней мѣрѣ, первичный) алкоголь $C_6H_{14}O$, получаемый изъ продуктовъ броженія и превращающійся окисленіемъ въ капроновую кислоту, кипитъ около 150° . Та же температура кипѣнія принадлежитъ алкоголю, получаемому изъ водородистаго гексила C_6H_{14} , находящагося въ американской нефти, но продукты окисленія послѣдняго неизвѣстны, и, вообще, данныхъ для сужденія о его химическомъ строеніи еще нѣтъ. Одинъ изъ вторичныхъ *псеідогексильныхъ* алкоголей получается изъ іодистаго псеідогексила $C_6H_{13}J$, приготовленнаго (*) дѣйствіемъ

(*) По видимому, тотъ же самый продуктъ и тѣмъ же способомъ происходитъ изъ изомернаго съ маннитомъ *дулицита* или *мслампитрита* (см. § 153).

іодистоводородной кислоты на маннить (Erlenmeyer и Wanklyn, ср. § 119) также, какъ амиленгидратъ готовится изъ іодгидрата амилена. Кипитъ ниже нормальнаго алкоголя, а именно около 136° . Подобно многимъ другимъ псејдоалкоголямъ, онъ обнаруживаетъ склонность выдѣлять гексилень C_6H_{12} , или продукты его усложненія, а окисленіемъ превращается въ тѣло $C_6H_{12}O$, обладающее свойствами, заставляющими его причислять къ кетонамъ. Болѣе сильное окисленіе производитъ здѣсь бутириновую и уксусную кислоты такъ, что сравнивая это окисленіе съ окисленіемъ псејдопропильнаго алкоголя, дающаго ацетонъ $C_3H_6O = \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{Bmatrix}$, превращающійся

въ свой чередъ въ уксусную и угольную кислоты, можно догадываться, что описываемый псејдогексильный алкоголь есть или *мѣфилобутилированный* или *эфилопропилированный* мѣфильный алкоголь (Erlenmeyer и Wanklyn).

Два третичныхъ гексильныхъ псејдоалкоголя *димѣфилъпропилъ-карбинолъ* и *діэфилъ-мѣфилъ-карбинолъ*—

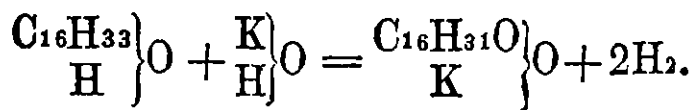


происходятъ: первый—дѣйствиємъ хлористаго бутирила (хлорангидрида бутириновой кислоты C_4H_7OCl) на цинк-мѣфилъ, второй—дѣйствиємъ хлористаго ацетила на цинкѣфилъ. Первый алкоголь кипитъ около 115° , второй—около 120° . Оба они наружностью и запахомъ весьма сходны съ третичнымъ бутильнымъ алкоголемъ (тримѣфилъ-карбиноломъ), но не переходятъ въ кристаллическое состояніе даже и при -20° (Бутлеровъ).—

Дальнѣйшіе, высшіе гомологи этаго рода, вообще, мало изслѣдованы. Между веществами, которыя, по эмпирическому составу, могли бы сюда принадлежать, встрѣчаются, вѣроятно, псејдоалкоголи. Такимъ образомъ, алкоголь $C_8H_{18}O$ (*каприльный* или *октильный*) получа-

емый нагрѣваніемъ *рицинолеиновой* кислоты (см. § 181) съ ѣдкимъ кали, представляетъ, вѣроятно, одинъ изъ вторичныхъ алкоголей этой сложности. Одинъ изъ третичныхъ октильныхъ алкоголей, вѣроятно — *діафилъ-пропилъ-карбинолъ*, получается, по видимому, реакціей хлористаго бутирила съ цинкѣфиломъ (Бутлеровъ). Алькогольное тѣло $C_{10}H_{22}O$, происходящее (Бородинъ), вмѣстѣ съ другими продуктами, дѣйствіемъ металлическаго натрія на валеріановый альдегидъ (валераль), будетъ, кажется, однимъ изъ псеудоалкоголей *каприновыхъ* или *децильныхъ*. —

Между наиболѣе сложными предѣльными алкоголями, изслѣдованы болѣе другихъ алкоголь *цетильный* $C_{16}H_{34}O$, называющійся также *эталомъ*, и два самые высшіе гомологи — алкоголь *церильный* $C_{21}H_{46}O$ и *мирицильный* $C_{30}H_{62}O$. Всѣ три тѣла эти представляютъ, если не нормальные, то, по крайней мѣрѣ, первичные алкоголи; всѣ они окисленіемъ переводятся въ соотвѣтствующія кислоты: цетиловый алкоголь — въ *пальмитиновую* кислоту, цериловый — въ *церотиновую*, а мирициловый — въ *мелиссиновую* кислоту. Окисленіе совершается здѣсь однако же не такъ легко, какъ окисленіе болѣе простыхъ алкоголей, оно достигается всего лучше нагрѣваніемъ съ ѣдкими щелочами (обыкновенно со смѣсью ѣдкихъ кали или натра и извести), при чемъ отдѣляется свободный водородъ:



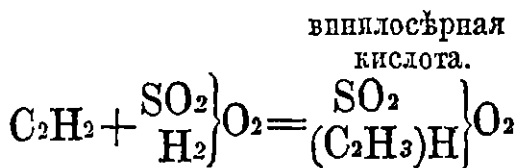
Непредѣльные
и тѣми, которые только что описаны, существуетъ то же отношеніе, какъ между непредѣльными и предѣльными углеводородами. Непредѣльность и здѣсь не исключаетъ возможности двойныхъ разложеній, характеристичныхъ для алкоголей, но она еще условливаетъ способность къ прямому соединенію. Эта послѣдняя проявляется однако, также какъ и въ углеводородахъ различной непредѣльности, не всегда одинаково рѣзко. Вообще, алкоголи непредѣльные, въ этомъ отношеніи, являются

137. Между непредѣльными одноатомными алкоголями и тѣми, которые только что описаны, существуетъ то же отношеніе, какъ между непредѣльными и предѣльными углеводородами. Непредѣльность и здѣсь не исключаетъ возможности двойныхъ разложеній, характеристичныхъ для алкоголей, но она еще условливаетъ способность къ прямому соединенію. Эта послѣдняя проявляется однако, также какъ и въ углеводородахъ различной непредѣльности, не всегда одинаково рѣзко. Вообще, алкоголи непредѣльные, въ этомъ отношеніи, являются

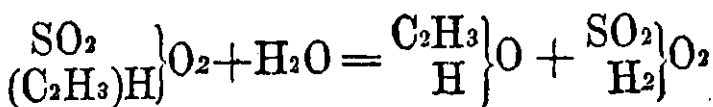
аналогичными съ тѣми углеводородами, изъ которыхъ они могутъ считаться происшедшими, чрезъ замѣщеніе Н посредствомъ (НО)'. Есть основаніе, слѣдовательно, въ алкоголяхъ значительной непредѣльности, также какъ и въ соотвѣствующихъ углеводородахъ, считать углеводные пай соединенными между собою тѣснѣе (большимъ числомъ единицъ сродства), чѣмъ въ предѣльныхъ алкоголяхъ и углеводородахъ.

Число изслѣдованныхъ непредѣльныхъ алкоголей довольно мало, и потому нельзя еще сказать—въ какой степени вообще простирается сходство ихъ съ предѣльными алкоголями, относительно способовъ образованія и превращенія; но, по крайней мѣрѣ, оно имѣетъ мѣсто для большинства случаевъ до сихъ поръ изслѣдованныхъ. Въ самомъ дѣлѣ, два простѣйшіе алкогولي непредѣльнаго типа $C_nH_{2n}O$ —алкоголь *ацетильный* или *винильный* $\left. \begin{smallmatrix} C_2H_3 \\ H \end{smallmatrix} \right\} O$ и алкоголь *аллильный* или *акрильный*

$\left. \begin{smallmatrix} C_3H_5 \\ H \end{smallmatrix} \right\} O$ образуются при реакціяхъ, подобныхъ нѣкоторымъ изъ тѣхъ, какими происходятъ предѣльные алкогولي.—Винильный алкоголь получается перегонкой съ водою винилосѣрной кислоты, которая, въ свой чередъ, подобно своему аналогу—кислотѣ эфилосѣрной, происходитъ дѣйствіемъ ацетилена на сѣрную кислоту (Berthelot):

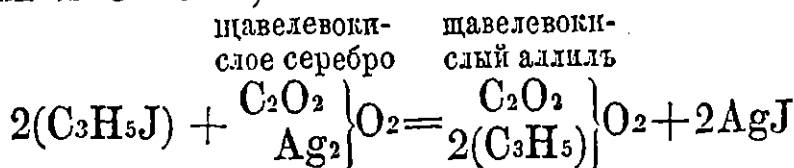


и

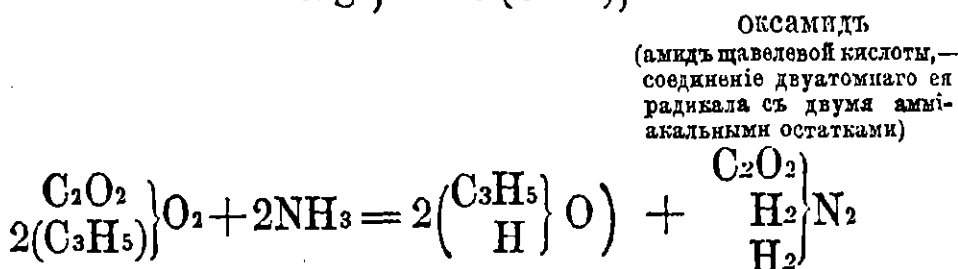


Также можетъ получаться винильный алкоголь, двойными разложеніями, изъ іодистаго винила C_2H_3J (Семеновъ).—Аллильный алкоголь получается изъ іодистаго аллила C_3H_5J (см. § 119), переходя отъ него, двойнымъ разложеніемъ, сначала въ щавелевокислomu аллилу, по-

томъ, дѣйствуя на этотъ послѣдній сухимъ амміакомъ (Hofmann и Cahours):



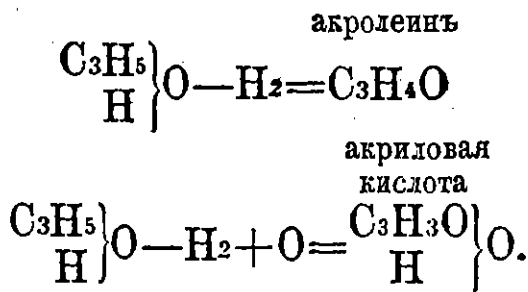
и



По Linemann'у онъ можетъ получаться также изъ своего альдегида, акролеина, дѣйствіемъ воды и амальгамы натрія:



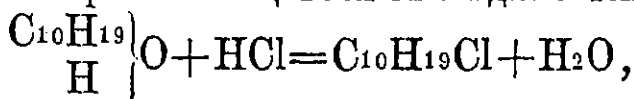
Винильный и аллильный алкогولى представляютъ безцвѣтныя, растворимыя въ водѣ жидкости, одаренныя острымъ запахомъ. О первомъ извѣстно только, что онъ кипитъ нѣсколько ниже 100°. Второй алкоголь кипитъ около 103°, и обладаетъ способностью жадно соединяться съ бромомъ, образуя тѣло $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$. Также, кажется, соединяется онъ съ выдѣляющимся водородомъ. Окисленіемъ, аллиловый алкоголь превращается въ соотвѣтствующіе непредѣльные альдегидъ (*акролеинъ*) и кислоту (*акриловую*):



Калій и натрій замѣщаютъ въ аллильномъ алкоголѣ водородъ также, какъ въ алкоголяхъ предѣльныхъ.

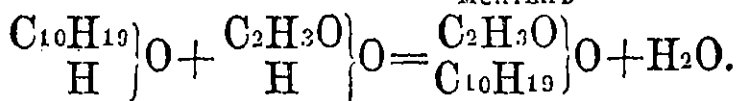
138. Къ псейдоалкоголямъ $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}$ (къ одному непредѣльному ряду съ аллильнымъ алкоголемъ) можетъ быть отнесенъ еще *ментолъ* или *ментеновая камфора* $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O} = \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_{19} \\ \text{H} \end{matrix} \left\} \text{O}$ — вещество, кристаллизующееся въ

прозрачныхъ призмахъ, находящееся въ летучемъ маслѣ перечной мяты и, по склонности своей выдѣлять легко, при большинствѣ реакцій, *ментенъ* $C_{10}H_{18}$,—являющееся аналогомъ нѣкоторыхъ предѣльныхъ псевдоалкоголей. Алкогольный характеръ ментола выражается въ образованіи, дѣйствіемъ соляной кислоты, хлористаго ментила—вещества мало способнаго къ двойнымъ разложеніямъ, но легко разлагающагося съ выдѣленіемъ ментена—



—въ образованіи, дѣйствіемъ іодистаго и бромистаго фосфора, галоидангидридовъ $C_{10}H_{19}Br$ и $C_{10}H_{19}I$, и также въ томъ, что при нагреваніи съ нѣкоторыми кислотами, ментолъ можетъ производить сложные эфиры (Oppenheim); напр.

уксуснокислый
ментилъ



Для непредѣльнаго типа $C_nH_{2n-2}O$ также встрѣчаются гидраты, аналогичные ментолу по химическому характеру, и также содержащіе C_{10} . Они относятся къ терпенамъ такъ, какъ предѣльные алкоголи къ углеводородамъ C_nH_{2n} . Сюда встанетъ *борнеолъ* или *борнейская камфора* $C_{10}H_{18}O = \begin{matrix} C_{10}H_{17} \\ H \end{matrix} \bigg\} O$ (изъ *Dryobalanops camphora*) съ его изомерными видоизмѣненіями, которыя отличаются одно отъ другаго своимъ отношеніемъ къ поляризованному лучу свѣта и добываются изъ марены, янтаря и превращеніемъ обыкновенной лавровой камфоры $C_{10}H_{16}O$. Последняя относится къ борнеолу, какъ альдегиды къ первичнымъ и кетоны къ вторичнымъ алкоголямъ, и можетъ образоваться изъ него окисленіемъ ($C_{10}H_{18}O - H_2 = C_{10}H_{16}O$), а сама даетъ борнеолъ, при дѣйствіи фдваго кали также, какъ валераль (валеріановый альдегидъ) образуетъ амильный алкоголь (см. § 132). Подобно ментолу, борнеолъ даетъ сложные эфиры съ кислотами, а теряя воду, производитъ терпенъ—*борнеенъ*. Наоборотъ, борнеенъ (изъ летучаго масла валеріаны) способенъ соединяться съ водою, при продолжительномъ дѣйствіи

Непредѣль-
ные алкоголи
 $C_nH_{2n-2}O$.

ѣдкаго кали, и переходитъ, такимъ образомъ, въ борнеолъ (Gerhardt). Съ соляной кислотой, борнеолъ подвергается двойному разложенію, аналогично ментолу, производя $C_{10}H_{17}Cl$; при нагреваніи съ кислотами даетъ сложные эфиры (Berthelot). Одинаковымъ съ борнеоломъ эмпирическимъ составомъ обладаютъ нѣкоторые эфирныя масла, напр. кайенупутовое, коріандровое и проч., но ихъ химическая натура еще не достаточно извѣстна.

Къ непредѣльнымъ алкоголямъ $C_nH_{2n-2}O$ относится, быть можетъ, также тѣло $C_{10}H_{18}O$, находящееся между продуктами дѣйствія натрія на валераль (Бородинъ).—

139. Алкоголей непредѣльнаго типа $C_nH_{2n-4}O$, но-
Непредѣль- ка еще неизвѣстно, а про алкоголи типа $C_nH_{2n-6}O$, ко-
ные, одноатом- торые, сравнительно, довольно хорошо изслѣдованы, мо-
ные, аромати- жно замѣтить вообще тоже, что и про соответствующіе
ческие алко- жно замѣтить вообще тоже, что и про соответствующіе
голи и фено- имъ ароматическіе углеводороды C_nH_{2n-6} (см. § 114):
лы.—Способы не смотря на значительную непредѣльность эмпирической
ихъ образо- формулы, алкоголи эти склонны къ замѣщеніямъ, и во-
ванія. обще, по содержанію своему, представляютъ близкіе ана-
логи предѣльныхъ алкоголей.—При описаніи углеводо-
родовъ C_nH_{2n-6} уже было замѣчено, что для нихъ из-
вѣстны случаи изомеріи—что, напр., бензолъ C_6H_6 и то-
луолъ C_7H_8 , гомологичные по эмпирическому составу, не
представляютъ полной аналогіи, и превращаются въ ал-
коголи не аналогичные между собою. Точно также из-
вѣстны изомерные алкоголи состава $C_nH_{2n-6}O$.—Одни
изъ нихъ (*ароматическіе* алкоголи), обладаютъ способ-
ностью, окисляясь, производить альдегиды и кислоты съ
тѣмъ же количествомъ угля, и будутъ аналоги нормаль-
ныхъ (или, по крайней мѣрѣ, первичныхъ) предѣльныхъ
алкоголей; другіе алкоголи, изомерные съ ароматически-
ми—такъ называемые *фенолы*—не даютъ, при окисленіи,
кислотъ, и заслуживаютъ названіе псейдоалкоголей.
Особая характеристичная черта послѣднихъ заклю-
чается еще въ томъ, что водородъ ихъ водянаго остат-
ка, подобно водороду водянаго остатка кислотнаго (со-
единеннаго непосредственно съ окисленнымъ элемен-
томъ, напр. съ группой CO), можетъ подвергаться за-
мѣщенію металломъ, не только при дѣйствіи свободного
щелочнаго металла, но и при дѣйствіи щелочей. И такъ,

для многихъ формулъ здѣсь извѣстны два изомера—алкоголь собственно и феноль, но руководясь принятыми въ этомъ сочиненіи теоретическими понятіями, надобно полагать, что число изомеровъ для каждаго члена можетъ быть и болѣе двухъ.

Какъ ароматическіе алкоголи, такъ и фенолы могутъ быть получаемы способами аналогичными нѣкоторымъ изъ тѣхъ, какіе служатъ для полученія предѣльныхъ алкоголей. Существуетъ, напр., случай образованія ихъ изъ опредѣленныхъ изомерныхъ видоизмѣненій ароматическихъ углеводовъ, при помощи превращенія этихъ послѣднихъ въ одноклоренныя производныя, дающія алкоголи или ихъ производныя, дѣйствіемъ алкогольнаго раствора ѣдкаго кали. Отъ толуола, такимъ путемъ, можно перейти къ ароматическому алкоголю *бензильному* или *толуено-*
 $\left. \begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$. Необходимо замѣтить впрочемъ, что га-

лоидныя производныя другихъ изомерныхъ видоизмѣненій ароматическихъ углеводовъ оказываются не способными къ такому превращенію: производное $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ бензола не даетъ этимъ путемъ фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$. Совершенно особый способъ образованія нѣкоторыхъ веществъ описываемаго ряда, изъ соотвѣствующихъ углеводовъ, основывается на возможности превращенія (см. § 126) углеводовъ въ амины (замѣщеніемъ одного атома водорода въ углеводородѣ остаткомъ NH_2), потомъ—въ переходѣ отъ аминовъ къ діазопроизводнымъ, заключающимъ группу (NN) —и на способности послѣднихъ, выдѣляя весь азотъ, принимать воду, и превращаться въ гидраты. Такимъ путемъ, начиная съ бензола C_6H_6 , переходя чрезъ *фениламинъ* $\text{C}_6\text{H}_5(\text{H}_2\text{N})$ и вещество, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NN})$, можно получить, чрезъ замѣщеніе (NN) водою (т. е. атомъ водорода Н и водянымъ остаткомъ HO)—феноль $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$.

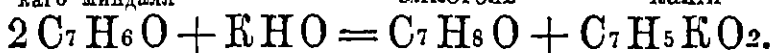
Для веществъ предѣльныхъ такая реакція не имѣетъ мѣста потому, что для нихъ не извѣстны діазо-производныя.

Общій способъ происхожденія ароматическихъ алкоголей—способъ, которымъ они были получены впервые (Cannizzaro)—основывается на превращеніи альдегидовъ,

при нагрѣваніи съ алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали, въ алкоголь и кислоту; напр.

бензойный альдегидъ
или летучее масло горь-
каго миндаля

бензильный бензойнокислый
алкоголь калий



Превращеніе это, замѣченное и для предѣльныхъ веществъ (валерала, см. § 132), и для борнеола, совершается здѣсь съ особенною легкостью.—Прямымъ присоединеніемъ выдѣляющагося водорода, ароматическіе алкоголи получаютъ изъ соотвѣтствующихъ альдегидовъ также, какъ и алкоголи предѣльные. По крайней мѣрѣ, бензойной альдегидъ, обработанный амальгамой натрія и водой, даетъ бензильный алкоголь (Friedel). Здѣсь замѣчательно то обстоятельство, что самый альдегидъ можетъ быть полученъ раскисленіемъ бензойной кислоты, подъ вліяніемъ того же реагента въ кисломъ растворѣ (Kolbe), и, слѣдовательно, является возможность полного перехода отъ кислоты къ алкоголю превращеніемъ обратнымъ тому, которому подвергаются алкоголи при окисленіи. Для феноловъ существуетъ еще способъ образованія, чрезъ потерю углекислоты, изъ кислотъ, содержащихъ два водяныхъ остатка и, однимъ паемъ, угля болѣе, чѣмъ происходящій феноль. Это образованіе аналогично образованію углеводовъ изъ кислотъ съ однимъ водянымъ остаткомъ (см. §§ 106 и 115), и также совершается при сухой перегонкѣ со щелочами, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ—и при быстромъ нагрѣваніи свободной кислоты:

кислота сали-
циловая и ея
изомеры

фенильный
феноль



Далѣе, нѣкоторые изъ феноловъ находятся между продуктами сухой перегонки разныхъ веществъ: фенильный феноль (Kunge, Reichenbach, Laurent) и ближайшій его высшій гомологъ феноль *крессильный* или *крессолъ* $\left. \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ (Duclos, Fairlie) встрѣчаются: первый—въ дегтѣ каменнаго угля, второй—въ дегтѣ буковаго дерева. *Флори-*

ловый фенолъ или флоролъ $\left. \begin{smallmatrix} C_8H_9 \\ H \end{smallmatrix} \right\} O$ (Hlasiwetz) получается потерей углекислоты изъ кислоты флоретиновой, составляющей продуктъ превращенія особаго сложнаго вещества (изъ группы глюкозидовъ—сложныхъ эфировъ шести-атомнаго алкоголя *глюкозы*, см. § 154) *флоридзина*, находящагося въ яблоняхъ, грушахъ и проч. Четвертый, послѣдній и самый высшій изъ извѣстныхъ феноловъ— фенолъ *тимильный* или *тимолъ* $\left. \begin{smallmatrix} C_{10}H_{13} \\ H \end{smallmatrix} \right\} O$ —встрѣчается готовымъ въ растеніяхъ (*Thymus vulgaris*, *Monarda punctata*, *Ptychotis ajowan*) (*Lallemand*, *Arppe*, *Dover*). Наконецъ, фенильный фенолъ встрѣчается и въ продуктахъ животныхъ организмовъ—въ бобровой струѣ, въ мочѣ коровъ, лошадей и человѣка.

140. Изъ всѣхъ, нынѣ извѣстныхъ, ароматическихъ алкоголей и феноловъ простѣйшимъ членомъ является *фенильный фенолъ*, или *фенолъ* собственно такъ пазываемый (*фенильный алкоголь*, *фениловая кислота*, *карболовая кислота*) $\left. \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ H \end{smallmatrix} \right\} O$ —вещество, для котораго еще не получено соотвѣтствующаго изомернаго ароматическаго алкоголя, и которое наиболѣе изслѣдовано.

Частности, относящіяся къ ароматическимъ одноатомнымъ алкоголямъ и феноламъ.

Въ чистомъ *сухомъ* состояніи фенолъ представляетъ безцвѣтные кристаллы, плавящіеся около 34° , а примѣсь самаго не значительнаго количества воды дѣлаетъ его жидкимъ даже и при 0° ,—обстоятельство, намекающее, быть можетъ, на то, что онъ принадлежитъ къ числу третичныхъ алкоголей (ср. § 135). Фенолъ кипитъ при 188° , обладаетъ ѣдкими, ядовитыми свойствами и сильнымъ запахомъ копченаго. Онъ легко поддается реакціямъ замѣщенія и даетъ, при дѣйствіи хлора и брома или азотной кислоты, продукты большаго или меньшаго охлоренія, обромленія или нитрованія. Количество замѣщеннаго водорода, въ этихъ продуктахъ, можетъ быть весьма значительно, и для хлора доходитъ до 5 паевъ (т. е. замѣщается весь водородъ, содержащійся въ радикалѣ), а для азотной кислоты, по опытамъ до сихъ поръ сдѣланнымъ, до 3 паевъ. Между этими продуктами встрѣчаются случаи изомеріи; такъ, при дѣйствіи

азотной кислоты, кромѣ нитрофенола $C_6H_5(NO_2)O$, можетъ получаться еще изомерный съ нимъ *изонитрофенолъ* (Fritzsche)—явленіе, напоминающее продукты нитрования дифенила (см. § 126). Въ охлажденных и нитрованныхъ производныхъ фенола, преимущественно въ высшихъ, водяной остатокъ обладаетъ явственно кислотнымъ характеромъ такъ, что эти производныя по справедливости могутъ считаться кислотами. Вліяніе здѣсь группы NO_2 на кислотность водорода напоминаетъ подобное же вліяніе, замѣчаемое въ нитроформѣ (см. § 126).—Къ хлористому и бромистому фосфору, фенолъ содержится подобно гидратнымъ веществамъ вообще, и производитъ соотвѣтствующие галоидангидриды, также аналогично другимъ алкоголямъ, относится онъ и къ кислотѣ сѣрной, производя съ нею *фенилосѣрную* кислоту $(C_6H_5)N\left\{ \begin{smallmatrix} SO_2 \\ O_2 \end{smallmatrix} \right\}$.—Окисляющими реагентами, фенолъ превращается въ неизслѣдованныя смолистыя вещества.—Наконецъ, замѣчательна его способность соединяться съ углекислотой, при содѣйствіи металлическаго натрія, и давать салициловую кислоту реакціей обратной полученію его изъ этой кислоты (Kolbe, Lautemann). Другіе три извѣстные фенолы, вообще раздѣляютъ главные свойства фенола фенильнаго, между прочимъ—и способность соединяться съ углекислотой, что доказано для кресола и тимола опытомъ (Kolbe, Lautemann).—

Изъ числа ароматическихъ настоящихъ алкоголей извѣстны—бензильный $C_7H_7\left\{ \begin{smallmatrix} \\ H \end{smallmatrix} \right\}O$, томильный $C_8H_9\left\{ \begin{smallmatrix} \\ H \end{smallmatrix} \right\}O$, кумильный $C_{10}H_{13}\left\{ \begin{smallmatrix} \\ H \end{smallmatrix} \right\}O$, добываемые изъ соотвѣтствующихъ альдегидовъ, и сикоцерильный $C_{18}H_{29}\left\{ \begin{smallmatrix} \\ H \end{smallmatrix} \right\}O$ —наиболѣе сложный, котораго уксусный эфиръ (уксуснокислый сикоцериль) находится въ смолѣ, получаемой изъ растенія *Ficus rubiginosa* (Hugo Müller).—Ароматическіе алкоголи представляютъ или прозрачныя, сильно-лучепреломляющія жидкости, не растворимыя въ водѣ и тонущія въ ней, или легкоплавкія, безцвѣтныя, кристаллическія вещества. Точка кипѣнія ихъ вообще высока, и лежитъ у бен-

зойнаго алкоголя при 207° , а у другихъ—еще выше. При окисленіи, ароматическіе алкоголи переходятъ въ соотвѣтствующіе альдегиды и кислоты: бензильный алкоголь—въ бензойный альдегидъ (летучее масло горькаго миндаля) C_7H_6O и въ бензойную кислоту $\left. \begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix} \right\} O$, толильный—въ тулуловый альдегидъ C_8H_8O и въ изомерное видоизмѣненіе кислоты $\left. \begin{matrix} C_8H_7O \\ H \end{matrix} \right\} O$, извѣстное подъ именемъ бетатолуловой (или, собственно такъ называемой, толуловой) кислоты, кумильный—въ куминовые альдегидъ $C_{10}H_{12}O$ и кислоту $\left. \begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ H \end{matrix} \right\} O$. Кислота, получаемая изъ сикодерильнаго алкоголя ближе не изслѣдована. Щелочные металлы, дѣйствуя на бензильный и кумильный алкоголи, замѣщаютъ въ нихъ водородъ, а дѣйствіемъ хлористоводородной кислоты получены, изъ бензильнаго и толильнаго алкоголей, чрезъ замѣщеніе водянаго остатка, хлористыя производныя C_7H_7Cl и C_8H_9Cl . Первое изъ этихъ производныхъ тождественно съ приготовленнымъ изъ толуола охлореніемъ (ср. § 115). Вообще, для ароматическихъ, одноатомныхъ настоящихъ алкоголей имѣютъ мѣсто превращенія, вполне аналогичныя встрѣчающимся у алкоголей одноатомныхъ предѣльныхъ.—

141. Тоже отношеніе, какое существуетъ между ал- Алкоголи
коголями винильнымъ, аллильнымъ и алкоголями пре- вышей не-
дѣльными, имѣетъ мѣсто между алкоголемъ *коричнымъ* предѣльности.
(*циннамильнымъ* алкоголемъ, *стирономъ*) и только-что
описанными, ароматическими алкоголями. Подобно по-
слѣднимъ, коричный алкоголь можетъ быть полученъ
изъ своего альдегида, а сложный эфиръ его и коричной
кислоты (коричнокислый циннамилъ) находится въ такъ
называемомъ жидкомъ стираксѣ (изъ растенія *Liquidambar styraciflua* и другихъ).—Коричный алкоголь
представляетъ твердое, кристаллическое, легкоплавкое
вещество, превращающееся, при осторожномъ окисленіи,
въ соотвѣтствующіе *коричные* альдегидъ и кислоту, а
при болѣе сильномъ окисленіи, дающее альдегидъ и ки-
слоту бензойные (ср. §116).

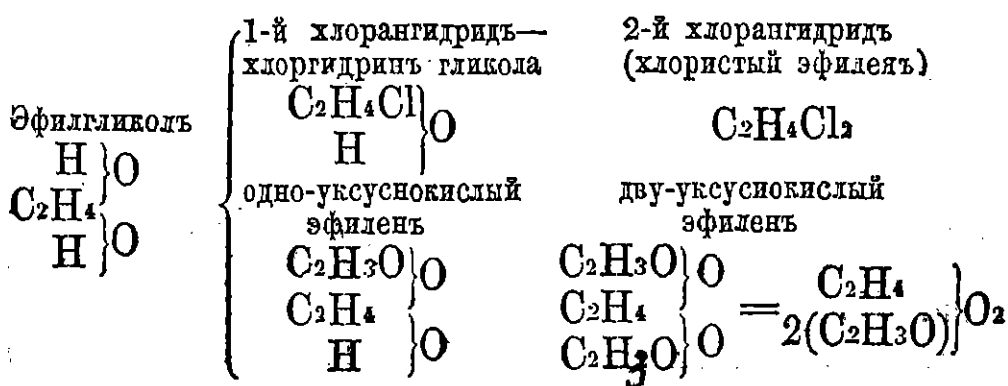
Съ коричневымъ алкоголемъ гомологиченъ по эмпирическому составу *холестеринъ* $\left. \begin{matrix} \text{C}_{26}\text{H}_{43} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ —алкоголь замѣчательный, какъ по сложности своей, такъ и по нахожденію въ высшихъ животныхъ организмахъ, въ особенности—въ желчи, мозгѣ, въ желткѣ яицъ—встрѣчающійся также въ царствѣ растительномъ—въ сѣменахъ бобовыхъ растений и проч. Не подвергаясь, при окисленіи, правильному переходу въ кислоту, холестеринъ, вѣроятно, принадлежитъ къ числу псевдоалкоголей; алкогольная же его натура выражается, преимущественно, въ способности давать сложные эфиры (Bethelot) и хлорангидридъ (Planer). Холестеринъ представляетъ твердое тѣло, легко кристаллизующееся въ блестящихъ листоватыхъ кристаллахъ, не растворимое въ водѣ, растворимое въ спиртѣ и эфирѣ, плавящееся при 137° и, при температурѣ выше 300° , улетучивающееся безъ разложенія. Къ одному гомологичному ряду съ холестериномъ принадлежитъ, быть можетъ, маслообразное вещество $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$, получаемое сухой перегонкой смолы гальбанумъ (см. § 116), и отличающееся яркимъ синимъ цвѣтомъ.

Простѣйшій изъ весьма-непредѣльныхъ, извѣстныхъ нынѣ, алкоголей будетъ алкоголь *нафтильный* $\left. \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$, приготовленный, до сихъ поръ, только однимъ способомъ изъ нафталина, а именно—перехода чрезъ соотвѣтствующій аминъ и діазопроизводное (Griess), т. е. —реакціей, соотвѣтствующей подобному случаю образованія фенола (см. § 139). Двойными разложеніями галогидныхъ производныхъ нафталина, нафтильный алкоголь не получается, по малой склонности этихъ производныхъ къ обмѣнѣ своего галоида. Нафтильный алкоголь кристалличенъ, легко плавится, улетучивается безъ разложенія, и обладаетъ запахомъ, похожимъ на запахъ фенола.—Еще болѣе непредѣльнымъ алкоголемъ является *бензидроль* (Lippeschann)—вещество, имѣющее составъ $\left. \begin{matrix} \text{C}_{13}\text{H}_{11} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$. Судя по полученію, присоединенію водорода, изъ кетоннаго вещества—*бензофенона*

$C_{13}H_{10}O$ и по переходу, окислениѣмъ, опять въ бензо-
фенонъ, бензгидроль можно считать вторичнымъ алко-
големъ.

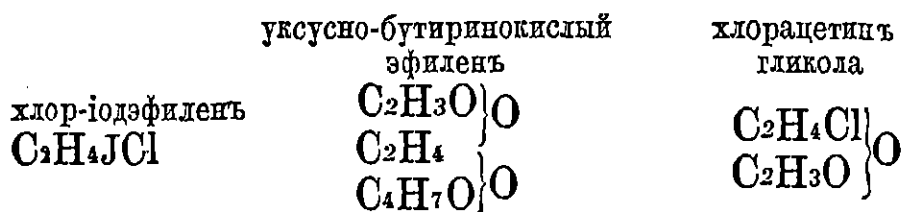
б) Двухатомные спирты или ди- гидраты углеводородныхъ ра- дикаловъ.

142. Тѣ реакціи замѣщенія, которыя свойственны Общая ха-
спиртамъ одноатомнымъ, и которыя обуславливаются ра-
присутствіемъ водянаго остатка, повторяются и для дву-
атомныхъ спиртовъ или *гликолей*, но въ самой натурѣ *гликолей*.
этихъ послѣднихъ, какъ и всѣхъ многоатомныхъ алко-
голей, лежитъ причина особенности, немислимой для
одноатомныхъ спиртовъ. Въ самомъ дѣлѣ, въ много-
атомномъ спиртѣ могутъ участвовать, въ реакціи за-
мѣщенія, или всѣ водяные остатки, или только нѣкото-
рые изъ нихъ. Такимъ образомъ, для *гликолей*, число
случаевъ замѣщенія водяныхъ остатковъ, или водорода
ихъ, какой либо группой, будетъ вдвое болѣе (2 слу-
чая), для трехатомныхъ спиртовъ втрое болѣе (3
случая), чѣмъ для спиртовъ одноатомныхъ и т. д.
Эфирный спиртъ даетъ, напр., одинъ хлорангидридъ
 C_2H_5Cl и одинъ уксусный сложный эфиръ $\left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5O \end{matrix} \right\} O$, а
для *эфир-гликоля* будутъ существовать два хлорангидри-
да и два уксусныхъ сложныхъ эфира:

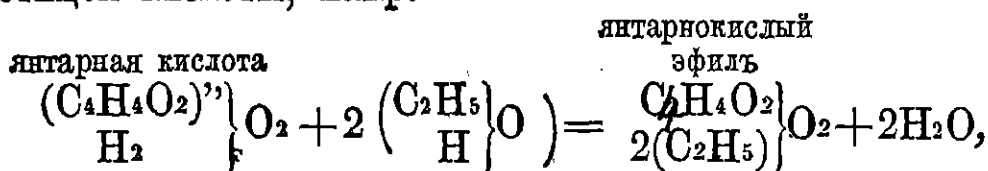


Притомъ, для многоатомныхъ спиртовъ, могутъ су-
ществовать смѣшанные галогидангидриды, и сложные
эфиры, гдѣ присутствуютъ два различныхъ галоида или

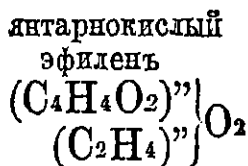
одноатомныхъ кислотныхъ радикала, или находится галлоидъ и кислотный радикаль; напр.



Если кислота двуосновная (заключающая двуатомный радикаль въ соединеніи съ двумя водяными остатками, обладающими кислотнымъ характеромъ) даетъ средній сложный эфиръ съ одноатомнымъ алкоголемъ, то двѣ частицы послѣдняго войдутъ въ реакцію съ одной частицей кислоты; напр.

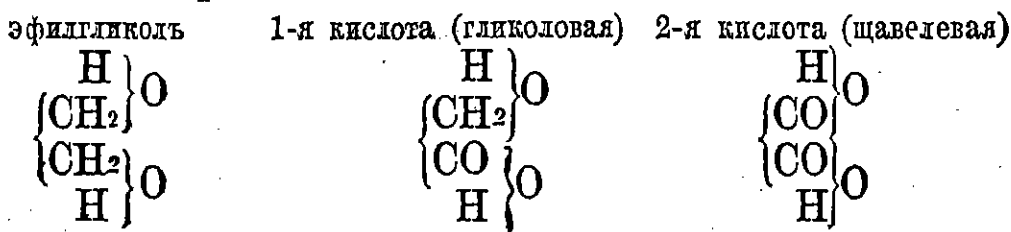


а для гликола становится возможнымъ соотвѣтствующій случай образованія эфира, въ которомъ содержится только *однажды* двуатомный радикаль эфиленъ:



Необходимо, впрочемъ, замѣтить, что такіе именно сложные эфиры, содержащіе многоатомные радикалы равной атомности—эфиры, образованіе которыхъ аргюи, кажется весьма удобнымъ—на дѣлѣ образуются трудно и, обыкновенно, лишь окольными путями.

Другая особенность нѣкоторыхъ двуатомныхъ алкоголей заключается въ томъ, что имъ соотвѣтствуютъ не одна, а двѣ кислоты, которыхъ образованіе представляетъ случай меньшаго—и случай большаго окисленія гликола. Напр.



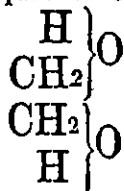
Если принять въ соображеніе взаимное вліяніе па-
евъ, соединенныхъ между собою посредственно (ср. § §
45 и 178), то приведенныя формулы тотчасъ пояснятъ,
почему, въ 1-й кислотѣ, одному изъ водяныхъ ос-
татковъ принадлежитъ алкогольный, а другому кислот-
ный характеръ, между тѣмъ, какъ во 2-й кислотѣ, оба
водяные остатки обнаруживаютъ кислотное содержаніе.—

143. Исходя отъ понятія о химическомъ строеніи, Изомерія
гликоловъ.
приходится заключить, что для гликоловъ, какъ и для
одноатомныхъ алкоголей, возможны случаи изомеріи,
зависящіе отъ различія ихъ радикаловъ, и тѣмъ болѣе
многочисленные, чѣмъ сложнѣе гликоль. Можно ожидать,
такимъ образомъ, для каждаго гликола, столько же изо-
меровъ, сколько изомерныхъ видоизмѣненій кажутся воз-
можными для углеводорода C_nH_{2n} , являющагося радиа-
ломъ гликола.—А priori, кажется вѣроятнымъ также
существованіе гликоловъ *первичныхъ*—такихъ, гдѣ каж-
дый изъ двухъ водяныхъ остатковъ прямо связанъ съ
углеродомъ группъ CH_2 , *первично-вторичныхъ*—гдѣ
одинъ водяной остатокъ непосредственно соединенъ съ
 CH_2 , а другой съ CH , *вторичныхъ*—въ которыхъ оба
остатка прямо примыкаютъ къ группѣ (или группамъ)
 CH , *вторично-третичныхъ*—гдѣ водяные остатки свя-
заны съ C (углемъ несоединеннымъ прямо съ водоро-
домъ) и съ CH , *третичныхъ*—гдѣ оба водяные остат-
ки соединены съ C. Мыслимо также существованіе гли-
коловъ *первично-третичныхъ*, въ которыхъ одинъ водя-
ной остатокъ придерживается непосредственно группой
 CH_2 , другой—углемъ, не соединеннымъ прямо съ водо-
родомъ. Руководясь, далѣе, данными, относящимися къ
одноатомнымъ алкоголямъ, приходилось бы ожидать,
что одни первичные гликолы могутъ подвергаться двумъ
степенямъ правильнаго окисленія въ кислоту (см. вы-
ше), между тѣмъ какъ первично-вторичнымъ гликоламъ
долженъ былъ бы соответствовать только одинъ случай
правильнаго замѣщенія водорода кислородомъ и т. д.

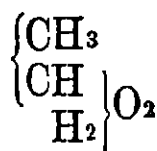
Не трудно развить до конца всѣ эти предположенія,
но, при недостаткѣ фактовъ и несовершенствѣ хими-
ческихъ теорій (см. § 49), такое развитіе становится
преждевременнымъ.

Въ самомъ дѣлѣ, хотя свойства двуатомнаго алкоголя, получаемаго изъ діаллила (Wurtz), и дѣлають вѣроятнымъ существованіе псейдогликоловъ (см. § 144), но до сихъ поръ еще извѣстенъ, напр., только нормальный эфилгликоль, между тѣмъ какъ теоретически возможнымъ представляется еще существованіе изомернаго съ нимъ псейдогликола:

эфилгликоль



псейдогликоль



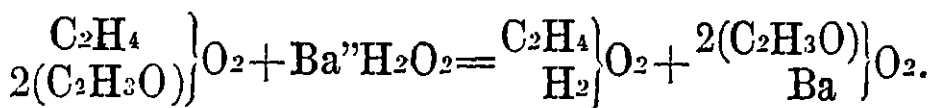
- Въ то же время, мѣфил-гликоль $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \left\{ \text{O}_2 \right.$ не только не извѣстенъ, но и самое существованіе его сомнительно: онъ не образуется въ реакціяхъ, гдѣ съ вѣроятностью можно было бы ожидать его полученія (Бутлеровъ). Теорія пока еще безсильна указать причины такихъ явленій, и обстоятельство это служитъ предостереженіемъ отъ излишней довѣрчивости къ ней.—

Общія способы образованія предѣльныхъ гликоловъ.

144. Изъ непредѣльныхъ углеводородовъ C_nH_{2n} , гликолы образуются присоединеніемъ двухъ водяныхъ остатковъ, которое можетъ быть достигнуто различными способами. Углеводороды C_nH_{2n} прямо соединяются съ бромомъ и іодомъ, а образовавшіяся галоидныя производныя, подвергаясь двойному разложенію съ солями кислотъ, даютъ сложные эфиры гликоловъ, которые, далѣе, при обработкѣ щелочью, выдѣляютъ гликоль (*). Такимъ образомъ, напр., изъ іодистаго эфилена $\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2$ и уксуснокислаго серебра (Wurtz), или изъ бромистаго

(*) Надобно, впрочемъ, замѣтить, что нѣкоторыя видоизмѣненія углеводородовъ C_nH_{2n} , по видимому, неспособны производить гликолы этой реакціей. Діамилень $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ соединяется съ бромомъ, и даетъ $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}_2$, изъ котораго можно получить двойнымъ разложеніемъ уксусный эфиръ $\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_{20} \\ 2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \end{array} \left\{ \text{O}_2 \right.$, но этотъ послѣдній, при дѣйствіи бѣлаго кали, производить не гликоль, а ангидридъ—окись діамилена $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ (Bauer).—

эфилену и уксуснокислаго калия (Atkinson) получают уксуснокислый эфиръ эфил-гликола, дающій, съ ѣдкимъ кали или воднымъ баритомъ, самый гликоль; напр.



Точно также, соединяя углеводородъ C_nH_{2n} съ хлорноватистой кислотой HClO , можно образовать первые хлорангидриды (хлоргидрины гликоловъ $\left[\left(\text{C}_n\text{H}_{2n}\right)''\text{Cl}\right]_{\text{H}}\text{O}$ (Carius), и дѣйствіемъ *воднаго раствора* щелочи превращать ихъ въ гликолы.

Далѣе, изъ числа углеводородовъ C_nH_{2n} , для амилену доказана опытомъ (Carius) возможность прямого соединенія съ перекисью водорода H_2O_2 (представляющею два водяныхъ остатка) и образованія амилгликола. —

Всѣ эти способы, вводящіе углеводородъ C_nH_{2n} , какъ онъ есть, чистыми реакціями, въ составъ гликола, даютъ возможность, по химическому строенію углеводорода, дѣлать вѣроятное заключеніе и о химическомъ строеніи гликола. При этомъ, однакоже, необходимо имѣть въ виду и то обстоятельство, что вещества изомерныя, при аналогичныхъ реакціяхъ, могутъ иногда давать тождественныя, а не изомерныя, продукты. Въ самомъ дѣлѣ, галоидное производное $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, извѣстное подъ названіемъ бромистаго обромленнаго эфила и получаемое дѣйствіемъ брома на бромистый эфилъ, не тождественно, а только изомерно съ бромистымъ эфиленомъ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, приготовляемымъ соединеніемъ брома съ эфиленомъ. Тѣмъ не менѣе бромистый обромленный эфилъ, если сдѣланныя наблюденія точны, даетъ совершенно тотъ же эфил-гликоль, какъ и бромистый эфилень (Caventou). Будутъ ли выпія, по количеству угля, двугалоидныя производныя, соотвѣтствующія бромистому обромленному эфилу, давать гликолы настоящіе или псейдогликолы, изомерныя съ получаемыми изъ углеводородовъ C_nH_{2n} — вопросъ еще не рѣшенный.

Отъ углеводородовъ C_nH_{n+2} — 2, вѣроятно, можно вообще переходить къ двуатомнымъ алкоголямъ, соединяя эти

углеводороды съ двумя частицами галоидовородной кислоты и подвергая галоидное производное двойнымъ разложениамъ. Такой опытъ, сдѣланный надъ діаллиломъ C_6H_{10} (Wurtz), при помощи образованія изъ него іодистаго производнаго $C_6H_{12}J_2$, привелъ къ полученію вещества $\left. \begin{matrix} C_6H_{12} \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$ —такъ называемаго *діаллил-диидрата*,

которое изомерно съ *гексил-гликоломъ*, и представляетъ, по видимому, псейдогликоль. Отъ алкоголей высшей атомности можно переходить къ гликоламъ чрезъ галоидангидриды, точно также, какъ изъ первыхъ галоидангидридовъ гликоловъ можно получать одноатомные алкоголи (см. § 132). Такимъ образомъ, напр. первый хло-

рангидридъ трехатомнаго алкоголя глицерина $\left. \begin{matrix} C_6H_5Cl \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$, являясь по составу однохлореннымъ пропилогликоломъ, можетъ быть превращенъ въ этотъ послѣдній, дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода, который замѣщаетъ хлоръ (Lougenço).

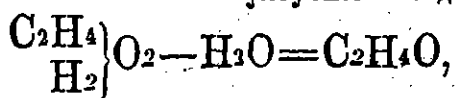
Свойства
предѣльныхъ
гликоловъ.

145. Занимая, по химическому составу, средину между одно—и трехатомными алкоголями, гликолы становятся и по свойствамъ между тѣми и другими. Тѣ гликолы, которые до сихъ поръ наиболѣе изслѣдованы, стоящіе повѣсу частицы довольно низко въ гомологичномъ рядѣ, представляютъ безцвѣтныя, прозрачныя, густоватыя жидкости, не имѣющія запаха и одаренныя ароматическимъ и сладковатымъ вкусомъ. Они напоминаютъ такимъ образомъ, съ одной стороны, одноатомные алкоголи, съ другой—трехатомный алкоголь глицеринъ, имѣющій сиропообразную консистенцію и сладкій вкусъ. Низшіе гликолы удобно смѣшиваются съ водою и виннымъ алкоголемъ, имѣютъ удѣльный вѣсъ тяжеле воды, и обладаютъ довольно высокой точкой кипѣнія, лежащей недалеко отъ 200° . Гликолы съ нѣскольکو болѣе возвышеннымъ вѣсомъ частицы тоже жидки, но неразстворимы или довольно трудно растворимы въ водѣ. Точка кипѣнія гликоловъ представляетъ интересную особенность: она, для низшихъ, по крайней мѣрѣ, членовъ, не возвышается и даже понижается немного съ увеличеніемъ вѣса частицы: *эфил-гликоль* кипитъ при

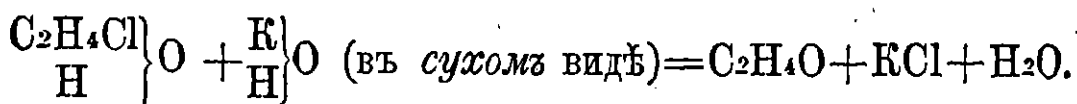
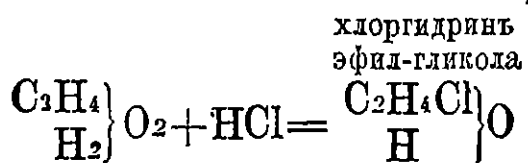
197,5°, *пропил-гликоль*—около 188°, *бутил-гликоль*—около 183°, *амил-гликоль*—при 177°. Высшіе гликолы (*гексил-гликоль*, *октил-гликоль*), на сколько это извѣстно, имѣютъ однакоже точку кипѣнія выше 200°. Нельзя, впрочемъ, ручаться, чтобы четыре извѣстные двуатомные предѣльные алкоголы всѣ были дѣйствительно настоящіе гликолы, а не псейдогликолы. Судя потому, что только первые три изъ нихъ подвергаются правильному замѣщенію 2 атомовъ водорода атомомъ кислорода (*эфил-гликоль* даетъ *гликоловую*, *пропил-гликоль*—*молочную*, *бутил-гликоль*—*бутилактинтовую* кислоту, а *амил-гликоль*, *коль*, теряя, при окисленіи, пай угля и водородъ, даетъ ту же кислоту, какъ и *бутил-гликоль*)—скорѣе можно полагать, что *амил-гликоль* долженъ быть причисленъ къ псейдогликоламъ. На отсутствіе полной аналогіи, между извѣстными нынѣ гликолами, указываетъ также содержаніе ихъ къ іодоводородной кислотѣ: *эфил-гликоль* даетъ съ нею іодистый *эфил* $C_2H_4J_2$, и подобнымъ же образомъ содержится дигидратъ діаллила, производящій съ іодоводородомъ соединеніе $C_6H_{12}J_2$, между тѣмъ, какъ *пропил-гликоль*, *бутил-гликоль* и *гексильный гликоль*, изомерный съ дигидратомъ діаллила, переходятъ, дѣйствіемъ іодоводорода, въ одно-іодистыя предѣльныя производныя C_3H_7J , C_4H_9J и $C_6H_{13}J$.—Легко быть можетъ, что при изученіи такихъ превращеній гликоловъ, гдѣ измѣненію будетъ подвергаться ихъ радикалъ, эта не полнота аналогіи—несходство химическаго строенія гликольных радикаловъ C_nH_{2n} —обнаружится еще болѣе.

Съ пятихлористымъ фосфоромъ, гликолы даютъ галоидныя, двухлористыя производныя, тождественныя съ галоидными производными, получаемыми изъ углеводовъ C_nH_{2n} , изъ которыхъ гликолы образовались. Теряя воду прямо, дѣйствіемъ хлористаго цинка, гликолы (*эфил*—и *пропил-гликоль*) даютъ альдегиды, тождественныя съ получаемыми изъ соотвѣствующихъ одноатомныхъ алкоголей, окисленіемъ:

уксусный альдегидъ



а если потеря воды происходит не непосредственно, то изъ гликоловъ образуются ангидриды—такъ называемыя *окись эфилена*, *окись пропилена* и проч. Эти послѣднія вещества изомерны съ альдегидами, и соединяясь съ водою, опять могутъ производить гликолы, между тѣмъ какъ альдегиды лишены такой способности. Такое отношеніе заставляетъ полагать, что группа C_nH_{2n} , напр. въ эфил-гликолѣ и въ окиси эфилена, имѣетъ одинаковое химическое строеніе, между тѣмъ, какъ въ альдегидахъ оно измѣнилось. Реакція (не прямая потеря воды), дающая начало окисямъ $C_nH_{2n}O$ слѣдующая (Wurtz):



Непредѣль- 146. Къ числу веществъ непредѣльнаго типа C_nH_{2n} ,
ные гликолы. аналогичныхъ настоящимъ гликоламъ, принадлежитъ *ди-идратъ конилена* или *кониленный гликоль* $\begin{array}{c} C_8H_{14} \\ H_2 \end{array} \Bigg\} O_2$, полученный изъ соединенія конилена (см. § 111) съ бромомъ $C_8H_{14}Br_2$, двойными разложеніями: превращеніемъ, сначала, въ уксусный сложный эфиръ, потомъ, обработкой этаго послѣдняго сухимъ ѣдкимъ кали (Wertheim). Кониленный гликоль представляетъ жидкость почти не растворимую въ водѣ, одаренную ароматическимъ запахомъ и кипящую около 135° .—

Гомологомъ кониленнаго гликола по составу будетъ *терпинъ* (см. § 113) $C_{10}H_{18}O_2 = \begin{array}{c} C_{10}H_{18} \\ H_2 \end{array} \Bigg\} O_2$. Алкогольная натура его выражается въ способности производить галоидангидриды (напр. $C_{10}H_{18}Br_2$), при дѣйствіи галоидныхъ соединений фосфора, и въ образованіи особаго уксуснаго сложнаго эфира, при взаимодѣйствіи терпина и ангидрида уксусной кислоты (Oppenheim). По способности легко выдѣлять углеводородъ $C_{10}H_{16}$, терпинъ не можетъ однакоже считаться полнымъ аналогомъ настоящихъ гликоловъ, и, скорѣе, представляетъ псевдогликоль.

Изъ болѣе непредѣльныхъ дигидратовъ углеводородовъ, одни представляютъ, по видимому, псеудогликолы, для другихъ извѣстны только замѣщенные производныя, между тѣмъ какъ самыя дигидраты остается еще приготовить. Сюда отнесется, быть можетъ, *пирослизевой* алкоголь, образующійся, по видимому, дѣйствіемъ амальгамы натрія съ водою или щелочей (см. § 181) на *фурфуролъ* (пирослизевой альдегидъ). Составъ его вѣроятно будетъ $C_5H_6O_2$ (Beilstein).—Двуатомнымъ алкоголемъ, соотвѣтствующимъ по составу одноатомному бензильному алкоголю, является *салигенинъ* $\left. \begin{matrix} C_7H_6 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$ —тѣло, получаемое разложениемъ салицина—особаго глюкозида (производнаго сахаристаго вещества—глюкозы), находящагося въ корѣ вербъ (Piria). Салигенинъ представляетъ бѣлое кристаллическое тѣло, легко растворимое въ горячей водѣ и алкогольѣ, труднѣе—въ холодной водѣ, возгоняющееся при нагрѣваніи. Подобно настоящимъ алкоголямъ, салигенинъ, окисляясь правильно, превращается сначала, что особенно интересно, въ альдегидъ *салициловый* $C_7H_6O_2$ (изомерный съ бензойной кислотой) или такъ называемую *спироимистую* кислоту, а потомъ—въ кислоту, салициловую $C_7H_6O_3$, относящуюся къ салигенину также, какъ напр. гликоловая кислота относится къ эфилгликолу. Въ свой чередъ, присоединяя къ салициловому альдегиду водородъ, дѣйствіемъ амальгамы натрія и воды, можно получить салигенинъ (Beilstein и Reineske). Съ кислотами, салигенинъ можетъ, хотя съ трудомъ, давать сложные эфиры (Berthelot), но не даетъ хлорангидрида, при дѣйствіи пятихлористаго фосфора. Подъ вліяніемъ этаго послѣдняго реагента, какъ и вообще при дѣйствіи веществъ отнимающихъ воду, салигенинъ легко теряетъ H_2O и даетъ *салиретинъ* C_7H_6O , изомерный съ бензойнымъ альдегидомъ—вещество, относящееся къ салигенину, какъ окись эфилена относится къ эфилгликолу, но не аналогичное по содержанію съ этою послѣдней окисью. Между салигениномъ и бензильнымъ алкоголемъ не повторяется однакоже вполне отношеніе, существующее между эфилнымъ алкоголемъ и эфилгликоломъ. Въ самомъ дѣ-

лѣ, уксусная кислота, получаемая окисленіемъ виннаго алкоголя, можетъ быть превращена въ гликоловую, происходящую при окисленіи эфилгликола, а бензойная кислота, получаемая окисленіемъ бензильнаго алкоголя, превращается при подобныхъ же условіяхъ, не въ *салициловую* кислоту (см. выше), а въ изомерную ей кислоту *оксибензойную*. Изомерный *салигенину орсинъ*, получаемый изъ кислотъ, содержащихся въ разныхъ красильныхъ поростахъ (*Variolaria dealbata* и проч.), быть можетъ, также будетъ двуатомный псеидоалкоголь, но во всякомъ случаѣ, менѣе близкій къ нормѣ, чѣмъ салигенинъ. Съ орсиномъ гомологичны по составу и аналогичны по свойствамъ *бетаорсинъ* $C_8H_{10}O_2$, получаемый также изъ поростовъ, и *резорсинъ* $C_6H_6O_2$, происходящій плавленіемъ нѣкоторыхъ смолистыхъ тѣлъ (гальбанумъ и аммоніакальной смолы) съ ѣдкимъ кали.

Такъ называемый анисовый алкоголь (см. ниже—ангидридо-гидраты) $C_8H_{10}O_2$, заключающій одинъ не замѣщенный водяной остатокъ и обладающій поэтому свойствами алкоголя одноатомнаго, содержитъ мѣфилъ на мѣсто водорода другаго водянаго остатка такъ, что его

раціональная (неполная) формула будетъ
$$C_7H_6 \left\{ \begin{array}{l} C H_3 \\ O \\ H \end{array} \right\} O$$
. Если

въ немъ мѣфилъ будетъ замѣщенъ водородомъ, то, безъ сомнѣнія, получится гликоль изомерный съ салигениномъ и, судя по свойствамъ анисоваго алкоголя, вѣроятно, болѣе нормальный, нежели салигенинъ.—

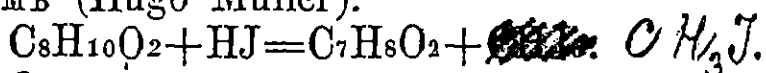
147. Дигидратъ углеводорода, представляющій также непредѣльный гликоль еще менѣе нормальный, чѣмъ салигенинъ, будетъ *пирокатехинъ* (*Brenzcatechin*) или *оксифенолъ* $C_6H_6O_2$ (*), изомерный съ резорсиномъ и находящійся къ фенолу въ томъ же отношеніи, въ какомъ эфилгликоль находится къ эфильному алкоголю. Къ нормальнымъ, еще не полученнымъ

(*) Оксифенолъ можетъ рассматриваться какъ продуктъ замѣщенія пая водорода въ фенолъ водянымъ остаткомъ. Для обозначенія такого отношенія употребляется слогъ *окси*—. Въ этомъ смыслѣ эфилгликоль можетъ быть названъ *окси-эфильнымъ* алкоголемъ.—

ароматическимъ гликоламъ, оксифеноль будетъ, очевидно, относиться также, какъ фенолы, вообще, относятся къ одноатомнымъ нормальнымъ ароматическимъ алкоголямъ. — Пирокатехинъ представляетъ бѣлое кристаллическое тѣло, удобно перегоняющееся безъ разложенія, легко растворимое въ водѣ и алкогольѣ. Образуется онъ изъ оксисалициловой кислоты $\left. \begin{matrix} C_7H_3O \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_3$ и нѣкоторыхъ ея изомеровъ, потерю углекислоты также, какъ феноль — изъ салициловой (Lautemann). Кромѣ того, пирокатехинъ получается изъ нѣкоторыхъ, такъ называемыхъ, дубильныхъ веществъ — преимущественно, изъ катехино-дубильной кислоты — сухою перегонкою. Сильнымъ нитрованіемъ онъ, вѣроятно, будетъ превращаться, соотвѣтственно фенолу, въ тринитрованное производное — *окситринитрофеноль* или кислоту *стифниновую*. При окисленіи, оксифеноль, какъ и феноль, не даетъ кислоты. — Какъ альдегиды къ алкоголямъ нормальнымъ, или кетоны къ вторичнымъ одноатомнымъ алкоголямъ, относятся къ оксифенолу, по эмпирическому составу *умбеллиферонъ* $C_6H_4O_2$ (Zwenger) — тѣло, получаемое перегонкой смоль, содержащихся въ нѣкоторыхъ зонтичныхъ растеніяхъ (Umbelliferae). Далѣе, къ оксифенолу примыкаетъ изомерный съ нимъ *гидрохинонъ* (Wöhler) — вещество также кристаллическое, получаемое потерю углекислоты изъ кислоты *карбогидрохиноновой*, изомерной съ оксисалициловою. Кромѣ того, онъ происходитъ также изъ *хинона* (ср. § 196), изомернаго съ умбеллиферономъ, присоединеніемъ водорода, а изъ нѣкоторыхъ дубильныхъ веществъ, напр. кислоты хинной — сухой перегонкой. Наконецъ, гидрохинонъ можетъ еще получаться изъ глюкозида *арбутина*, находящагося въ листьяхъ и стебляхъ брусники, и относящагося къ нему подобно тому, какъ салицинъ относится къ салигенину. Образование гидрохинона изъ хинона, очевидно, соотвѣтствуетъ полученію одноатомныхъ нормальныхъ и вторичныхъ алкоголей изъ альдегидовъ и кетоновъ, но здѣсь замѣчательно существованіе промежуточнаго члена, представляющаго, по эмпирическому составу, какъ бы соединеніе хинона и гидрохинона. Это такъ называемый

зеленый гидрохинон—тѣло, имѣющее въ растворахъ красный цвѣтъ, а въ твердомъ видѣ образующее зеленые кристаллы съ сильнымъ металлическимъ блескомъ.—

Гидрохиноны, какъ безцвѣтный, такъ и зеленый, даютъ окисленіемъ хинонъ, но далѣе, въ кислоту, не переходятъ. Гомологомъ оксифенола можетъ считаться тѣло $C_7H_8O_2$, получаемое изъ собственно такъ называемаго креозота, дѣйствіемъ іодоводорода. Креозотъ представляетъ производное этаго тѣла, гдѣ 1 пай воднаго водорода замѣщенъ мѣфилломъ, и превращается слѣдующимъ образомъ (Hugo Müller):



Тѣло $C_7H_8O_2$, изомерное съ орсиномъ, можетъ получить названіе *оксикресола*.

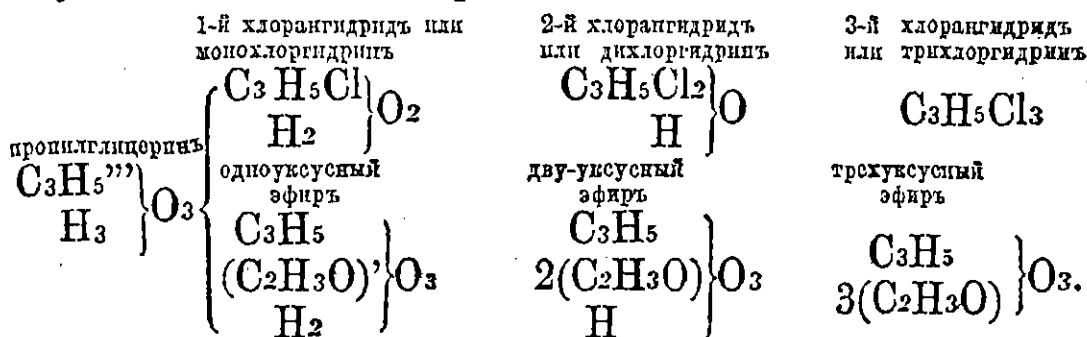
Производное дигидрата углеводороднаго еще болѣе непредѣльнаго, чѣмъ сейчасъ описанные, представляетъ, какъ кажется, *орозелоновый* алкоголь $C_7H_8O_2$. Вещество это, по реакціямъ своимъ, въ которыхъ оно содержится, какъ алкоголь одноатомный, заставляетъ догадываться, что въ немъ, какъ и въ анисовомъ alcoholѣ, водородъ одного водянаго остатка уже замѣщенъ. Орозелоновый алкоголь, въ видѣ сложныхъ эфировъ валеріаннаго и ангеликоваго, составляетъ *атамантинъ* (изъ корня растенія *Athamantia oreoselinum*) и *пейцеданинъ* или *императоринъ* (изъ корней растеній *Peucedanum officinale* и *Imperatoria ostruthium*).—Къ одному непредѣльному ряду съ орозелоновымъ alcoholомъ принадлежитъ, быть можетъ, алкоголь *ейгеновый* (*ейгенолъ*) $C_{10}H_{12}O_2$, обыкновенно называемый ейгеновой кислотой, и находящійся въ летучемъ маслѣ гвоздики. Вещество это, по способности вымѣнивать водородъ на металлъ, и соединяться съ углекислотой, при содѣйствіи натрія (образуя *ейгетиновую* кислоту), приближается къ феноламъ вообще, и, въ особенности (по количеству углерода)—къ тимолу. Эйгенолъ можетъ давать сложные эфиры.—

с) Трехатомные алкоголи или тригидраты углеводородныхъ радикаловъ.

Общая характеристика

148. Само собою разумѣется, что, при содержаніи

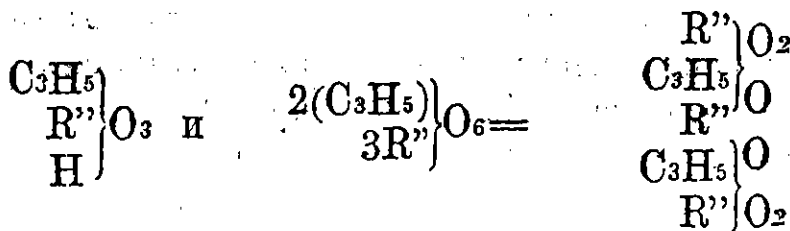
трехъ водяныхъ остатковъ и трехатомности углеводородныхъ радикаловъ, здѣсь становятся возможными три случая замѣщенія. Напр. трех-атом-
ныхъ алкого-
лей.



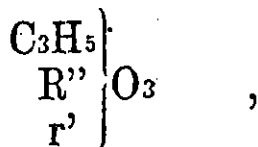
Очевидно, возможенъ также случай образованія сложныхъ эфировъ, содержащихъ радикалы двухъ или трехъ различныхъ кислотъ, или также—случай образованія веществъ, промежуточныхъ между сложными эфирами и галоидангидридами; напр.



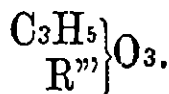
Для кислоты двуосновной съ радикаломъ R'' здѣсь становятся возможными случаи образованія сложныхъ эфировъ:



Для кислоты двуосновной съ радикаломъ R' и кислоты одноосновной съ радикаломъ R'' возможенъ случай:

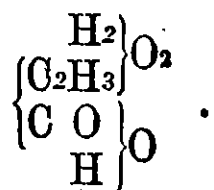


а для кислоты трехосновной съ радикаломъ R'' долженъ получиться сложный эфиръ:



При окисленіи, изъ трехатомныхъ алкоголей, еще по

удавалось получить альдегидовъ, но вымѣнивая водородъ на кислородъ, они, подобно другимъ алкоголямъ, даютъ кислоты. Могутъ ли существовать нѣсколько степеней такого окисленія для трехатомнаго алкоголя—это вопросъ еще не рѣшенный опытомъ, но извѣстно, что кислота, представляющая продуктъ замѣщенія 2 паевъ водорода однимъ паемъ кислорода, въ трехатомномъ спиртѣ, является одноосновною. Въ ней содержатся три водяныхъ остатка, но два изъ нихъ удерживаютъ алкогольный характеръ и только третій—тотъ, который соединенъ непосредственно съ группой СО—обладаетъ характеромъ кислотнымъ. Таково отношеніе между пропилиглицериномъ и получаемой изъ него трехатомной одноосновной кислотой глицериновой, которая, безъ сомнѣнія, имѣетъ химическое строеніе, выражаемое формулой:



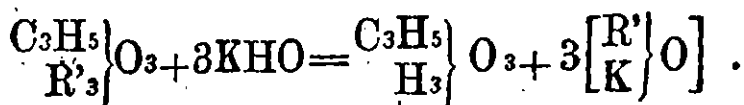
Что касается изомеріи трехатомныхъ алкоголей, то едва ли есть причина сомнѣваться въ ея возможности. Теоретически являются здѣсь вѣроятными многочисленныя изомерныя видоизмѣненія, но недостатокъ фактовъ дѣлаетъ всякое развитіе этихъ предположеній преждевременнымъ.—

Предѣльные 149. Изъ предѣльныхъ трехатомныхъ алкоголей или глицериновъ извѣстно только два — *пропилиглицеринъ* $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ или глицеринъ, собственно такъ называемый, и *амилиглицеринъ* $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3$.—Хорошо изслѣдованъ только первый изъ нихъ. Существованіе болѣе простыхъ членовъ ряда—*эфилиглицерина* $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3$ и *мѣфилиглицерина* CH_4O_3 подлежитъ сильному сомнѣнію.—

Какъ пропилиглицеринъ, такъ и амилиглицеринъ получаютъ изъ опредѣленныхъ видоизмѣненій соотвѣтствующихъ предѣльныхъ трехатомныхъ производныхъ $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$ и $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}_3$, двойными разложеніями, аналогичными тѣмъ, какими могутъ быть получены гликолы и одноатомные спирты.—Видоизмѣненій галоидо-производнаго съ формулой $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$, способныхъ давать пропилигли-

церинъ и изомерныхъ между собою—два: одно изъ нихъ, такъ называемый *трехбромистый аллилъ*, получается дѣйствиемъ брома на іодистый аллилъ (см. § 123), другое—*трибромидринъ*—происходитъ замѣщеніемъ водяныхъ остатковъ бромомъ въ глицеринъ. Въ тоже время, галоидное производное, приготовленное обромленіемъ бромистаго пропиленна, и изомерное съ обоими предыдущими, не даетъ глицерина (Berthelot, Wurtz).—Напротивъ, амилглицеринъ именно можетъ быть полученъ изъ производнаго $C_5H_9Br_3$, приготовленнаго обромленіемъ бромистаго амиленна $C_5H_{10}Br_2$ (Bauer), которое, въ свой чередъ, происходитъ отъ прямаго соединенія брома съ амиленомъ, получаемымъ дѣйствиемъ хлористаго цинка на обыкновенный амилный алкоголь.—

Пропилглицеринъ, полученный еще Scheele и названный имъ жировымъ сахаромъ (Oelsüss)—приготавливается изъ различныхъ растительныхъ и животныхъ жировъ, представляющихъ сложные *трехкислотные* эфиры пропилглицерина и различныхъ одноатомныхъ кислотъ (съ радикаломъ одноатомнымъ R'). Разлагая или, какъ говорятъ, омыляя жиры щелочью, получаютъ глицеринъ и мыло (соль) кислоты:



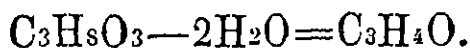
Жиры могутъ разлагаться также и одной водою при возвышенной температурѣ:



Наконецъ, замѣчательно постоянное образованіе не-большаго количества пропилглицерина, при броженіи алкоголей высшей атомности (сахаристыхъ алкоголей, Pasteur).

Пропилглицеринъ представляетъ безцвѣтный, сладкій сиропъ, удобно растворимый въ водѣ и винномъ спиртѣ. Удѣльный вѣсъ=1,28. Кипитъ, подъ обыкновеннымъ атмосфернымъ давленіемъ, при 275° — 280° , но при этомъ частію разлагается, выдѣляя изъ своего состава нѣсколько воды.

Дѣйствиємъ веществъ, сильно отнимающихъ воду, онъ переходитъ въ непредѣльный альдегидъ—акролеинъ:



Осторожнымъ окисленіемъ, глицеринъ превращается въ глицериновую кислоту (см. выше).—При продолжительномъ дѣйствии дрождей и воды, въ температурѣ 20° — 30° , изъ глицерина можетъ образоваться пропионовая кислота $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.—

При нагреваніи съ кислотами въ запаянныхъ трубкахъ, глицеринъ удобно даетъ сложные эфиры—искусственные жиры большаго или меньшаго насыщенія (смотря по температурѣ и продолжительности дѣйствиа) т. е. вещества, представляющія глицеринъ гдѣ 1 или 2 или всѣ 3 пая водорода въ водяныхъ остаткахъ, замѣщены радикалами кислотными.—

Хлористо—и бромистоводородная кислоты, также какъ и соединенія фосфора съ этими галоидами, дѣйствуя на глицеринъ, производятъ различные галоидангидриды. Іодистоводородная кислота даетъ съ нимъ или іодистый аллилъ $\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$ или іодистый пропилъ $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$. Послѣдній оказался содержащимъ радикалъ не нормальнаго, а вторичнаго пропильнаго (димѣтилированнаго мѣфильнаго) алкоголя (Erlenmeyer, Морковниковъ)—обстоятельство, могущее служить, въ будущемъ, указаніемъ при сужденіи о химическомъ строеніи радикала глицерила (C_3H_5)” и изомерныхъ галоидныхъ производныхъ $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$, способныхъ давать глицеринъ. Про *амиллицеринъ* пока извѣстно только, что онъ по наружнымъ свойствамъ весьма похожъ на обыкновенный глицеринъ (Bauer).—

Непредѣльные тригидраты углеродныхъ радикаловъ. Непредѣльныхъ трехатомныхъ алкоголей, близко аналогичныхъ глицеринамъ, не извѣстно, но есть вещества, которые могутъ считаться непредѣльными *псеидоглицеринами*. Сюда относится *пирогаллинъ* $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{O}_3$ (неправильно называемый также *пирогалловой* или *пирочернильно-орышковой* кислотой), относящійся къ оксифенолу также, какъ послѣдній относится къ фенолу, и заслуживающій по этому, названіе *діоксифенола*. Пирогаллинъ происходитъ изъ *діоксисалициловой* или *галловой* (чер-

пильно-орѣшковой) кислоты (см. § 193), потерю углекислоты, аналогично образованію фенола изъ салициловой кислоты. Пирогаллинъ бѣлъ, кристалличенъ, летучъ, и отличается способностью, въ присутствіи щелочей, жадно поглощать кислородъ, выдѣляя нѣсколько углекислоты и окиси углерода, и окрашиваясь въ темнобурый цвѣтъ. При нагрѣваніи съ кислотой стеариновой (Rösing),—съ хлористымъ ацетиломъ (Nachbauer), пирогаллинъ способенъ, подвергаясь двойнымъ разложенимъ, давать соединенія, представляющія продукты замѣщенія водорода въ пирогаллинъ радикаломъ кислоты. Соединенія эти будутъ его сложными эфирами.

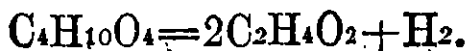
Съ пирогаллиномъ изомеренъ *флороглюцинъ*, одаренный, по видимому, также алкогольнымъ характеромъ и образующійся (Hlasiwetz) изъ *флоретина*, *морина*, *макморина* и *кверцетина*. Флоретинъ и кверцетинъ представляютъ, въ свой чередъ, продукты превращенія особыхъ, встрѣчающихся въ нѣкоторыхъ растеніяхъ, глюкозидовъ—*флоридзина* (ср. § 139) и *кверцитрина*, а моринъ и маклюринъ получаютъ изъ растенія красильной шелковицы (*Morus tinctoria*). Всѣ они заключаютъ остатокъ или остатки флороглюцина (флороглюцинъ, потерявшій болѣе или менѣе водяныхъ остатковъ), связанные кислородомъ, или между собою, или съ остатками другихъ веществъ. Они даютъ флороглюцинъ—одпи, при содѣйствіи выдѣляющагося водорода, другіе—при содѣйствіи воды. Водородъ и элементы воды служатъ здѣсь, безъ сомнѣнія, какъ и во множествѣ другихъ случаевъ, для дополненія разъединяющихся остатковъ и превращенія ихъ въ частицы.—

д) **Четырехатомные алкоголи или тетрагидраты углеводородныхъ радикаловъ.**

150. Извѣстно лишь одно такое вещество, котораго химическій характеръ достаточно опредѣленъ для того, чтобы положительно считать его четырехатомнымъ алкогolemъ; это—*эритритъ* $\left. \begin{matrix} C_4H_6 \\ H_4 \end{matrix} \right\} O_4$ (эритроманнитъ, Предѣльный тетрагидратъ углеводороднаго радикала.

фицитъ, псейдорсинъ, эритроглюцинъ)—тѣло, добываемое изъ нѣкоторыхъ низшихъ растений: изъ лишая *Rocella Montagnei* и изъ *Protococcus vulgaris*. Въ первомъ находится сложный эфиръ эритрита и кислоты орселлевой (такъ называемый эритринъ, который разлагается со щелочами, производя эритритъ.)—

Эритритъ представляетъ бѣлое, кристаллическое тѣло, легко растворимое въ водѣ, и обладающее сладкимъ вкусомъ. При нагреваніи плавится при 120° , а при 300° , можетъ частью улетучиваться.—Его алкогольная натура выражается въ способности производить, при нагреваніи съ кислотами, сложные эфиры, при чемъ на одну частицу эритрита, можетъ входить въ реакцію до 4 частицъ одноатомной кислоты. Аналогія эритрита съ глицериномъ и т. п. ясна также изъ того, что съ концентрированной іодоводородной кислотой, онъ производитъ (см. §§ 108, 119, 135) іодистый псейдобутилъ C_4H_9I (de Luynes). При плавленіи съ жѣдкимъ кали, эритритъ даетъ водородъ и уксусную кислоту (Lamy):



е) Гидраты углеводородныхъ радикаловъ высшей атомности или сахаристые алкоголи,

Общія замѣчанія о составѣ и свойствахъ алкоголей высшей атомности.

151. Пяти-атомные алкоголи остаются пока еще не извѣстными, но при нынѣшнемъ состояніи теоретическихъ воззрѣній, нѣтъ никакого повода предполагать, чтобы они не существовали. Число извѣстныхъ шести-атомныхъ алкоголей, напротивъ, довольно значительно. Сюда относятся многія изъ тѣлъ, извѣстныхъ подъ общимъ названіемъ *сахаристыхъ веществъ*.—Нѣкоторое сходство этихъ послѣднихъ, по наружнымъ свойствамъ, съ глицериномъ наводило уже на мысль объ ихъ алкогольной натурѣ, и на счетъ справедливости этой догадки не осталось сомнѣнія послѣ того, какъ оказалось возможнымъ получить, дѣйствіемъ кислотъ на многія сахаристыя вещества, производныя, вполне аналогичныя сложнымъ эфирамъ (Berthelot). Maximum количества одно-

атомныхъ кислотъ (6 частицъ), вступающихъ при этомъ въ реакцію съ частицей сахаристыхъ веществъ, показалъ ихъ атомность. Позже открыты были и нѣкоторыя другія отношенія (см. ниже), дополняющія алкогольную характеристику этихъ высшихъ гидратовъ, и указывающія на непредѣльность нѣкоторыхъ изъ нихъ. Въстѣ съ тѣмъ, при болѣе точномъ проведеніи аналогіи между сахаристыми веществами и низшими многоатомными алкоголями, пришлось считать не всѣ сахаристыя вещества за дѣйствительные алкоголи: между ними нашлись способныя, принимая воду, распадаться на болѣе простыя тѣла, а превращеніе это составляетъ признакъ такихъ ангидридовъ, въ которыхъ углеродистые радикалы соединены посредственно, кислородомъ. Сахаристымъ веществомъ называютъ иногда уже и четырехатомный эритритъ, а извѣстные нынѣ представители шести-атомныхъ предѣльныхъ алкоголей будутъ *маннитъ* и его изомеръ *дульцитъ* или *мелампиритъ*. Непредѣльными алкоголями той же атомности являются такъ называемыя *люкозы*. —

Всѣ, достататочно извѣстные до нынѣ, шести-атомные алкоголи заключаютъ 6 паевъ угля въ частицѣ—обстоятельство, заслуживающее быть замѣченнымъ, и наводящее на мысль, что, быть можетъ, вообще у алкоголей, въ простѣйшихъ гомологичныхъ членахъ, число паевъ угля и число водяныхъ остатковъ (атомность) одинаковы. Въ самомъ дѣлѣ, если оставить въ сторонѣ сомнительныя показанія о существованіи эфилглицерина, то оказывается, что простѣйшій одноатомный алкоголь (мѣфильный) содержитъ 1 пай угля, простѣйшій двуатомный алкоголь (эфилгликоль)—2 пая угля, простѣйшій трехатомный алкоголь (пропилглицеринъ)—3 пая угля, простѣйшій четырехатомный алкоголь (эритритъ)—4 пая угля и простѣйшіе шести-атомные алкоголи (маннитъ и проч.)—6 паевъ угля. Нынѣ, нѣтъ причины думать, чтобы высшіе гомологи шести-атомныхъ алкоголей не существовали, но они, до сихъ поръ по крайней мѣрѣ, остаются еще не извѣстными.

152. Высшіе алкоголи распространены, преимуще- Нахождение и
ственно, въ растительныхъ организмахъ, но встрѣчают- способы обра-

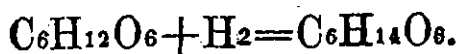
зовапія выс-
шихъ алкого-
лей.

ся также и въ животныхъ. Весьма распространены въ царствѣ растительномъ производныя этихъ алкоголей, въ которыхъ водородъ водяныхъ остатковъ замѣщенъ тѣми или другими группами. Вещества эти, принадлежащія, большею частію, къ классу ангидридо-гидратовъ, и дающія легко, двойными разложеніями, сахаристые (высшіе) алкоголи, извѣстны подѣ общимъ названіемъ *глюкозидовъ*. Въ близкомъ отношеніи находятся, далѣе, къ высшимъ алкоголямъ, тѣ изъ такъ называемыхъ *индифферентныхъ растительныхъ безазотныхъ* веществъ, которыя, какъ напр. древесина, крахмалъ и проч., могутъ, соединяясь, подѣ извѣстными вліяніями, съ водою, переходить въ глюкозы. Подобнымъ же образомъ и нѣкоторыя сахаристыя вещества, представляющія неполные ангидриды высшихъ алкоголей, даютъ эти послѣдніе, при дѣйствіи воды: обыкновенный (тростниковый) сахаръ или *сахарозъ* превращается этимъ путемъ въ глюкозы.—

Случаевъ искусственнаго полученія высшихъ алкоголей чистыми реакціями до сихъ поръ еще нѣтъ, но есть однакоже случаи синтетическаго образованія: при дѣйствіи амальгамы натрія на щавелевый эфирный сложный эфиръ происходитъ сахаристое вещество, способное бродить, и вѣроятно принадлежащее къ числу глюкозъ (Löwig); дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей на *диоксимэфиле* $\left. \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ (вещество, представляющее сложный ангидридъ мэфилена (CH_2) ”, неизвѣстнаго въ видѣ самостоятельной частицы)—происходитъ сахаристое вещество *метеленитанъ* (Бутлеровъ), быть можетъ, представляющее аналогъ одного изъ ангидридовъ маннита—такъ называемаго *маннитана*; при дѣйствіи уксуснокислаго серебра на шестихлористый бензолъ, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$, происходятъ вещества, еще содержащія хлоръ, но напоминающія, по нѣкоторымъ свойствамъ, сложные эфиры сахаристыхъ алкоголей (Rosenstiel). Въ самомъ дѣлѣ, шести-атомный бензолъ можетъ быть рассматриваемъ, какъ полный хлорангидридъ непредѣльнаго шести-атомнаго алкоголя, и если бы удалось замѣстить въ немъ шесть паевъ хлора водяными остатками, то должна бы полу-

чится одна изъ глюкозъ $C_6H_{12}O_6 = \left. \begin{smallmatrix} C_6H_6 \\ H_6 \end{smallmatrix} \right\} O_6$. — Если върно наблюдение Berthelot, что изъ глицерина можетъ, при нѣкоторыхъ условіяхъ, происходить глюкозоподобное вещество, то этотъ случай, быть можетъ, также представляетъ синтетическій способъ образованія сахаристаго алкоголя.

153. Представителями предѣльныхъ шести-атомныхъ Предѣльные
алкоголей будутъ *маннитъ* и изомерный съ нимъ *дуль-* шести-атом-
цитъ (*мелампиритъ*) $\left. \begin{smallmatrix} C_6H_8 \\ H_6 \end{smallmatrix} \right\} O_6$. Оба они находятся го- ные алкого-
ловыми въ растеніяхъ; первый въ разныхъ породахъ лн.
ясеня (*Fraxinus*), въ ихъ сокѣ, который, сгущаясь, даетъ такъ называемую *манну*, второй—въ маннѣ, получаемой изъ неизвѣстнаго мадагарскаго растенія, въ сокѣ растенія *Melampyrum nemorosum* и, также, въ нѣкоторыхъ другихъ растеніяхъ. Кромѣ того, маннитъ, вмѣстѣ съ особымъ камедистымъ веществомъ, можетъ происходить изъ тростниковаго сахара и нѣкоторыхъ другихъ сахаристыхъ веществъ, при такъ называемомъ слизевомъ броженіи. Изъ лѣвой глюкозы (левюлоза), маннитъ получается присоединеніемъ водорода при дѣйствіи амальгамы натрія и воды (*Linnemann*):



Маннитъ и дульцитъ оба кристаллизуются въ прозрачныхъ призматическихъ кристаллахъ, легко растворимыхъ въ водѣ, труднѣе—въ спиртѣ, и обладаютъ сладкимъ вкусомъ. Оба они не летучи и не дѣйствуютъ на поляризованный лучъ свѣта. Слабыми окисляющими вліяніями, они, теряя водородъ, превращаются въ особія глюкозы $C_6H_{12}O_6$, которыя, такимъ образомъ, могутъ быть разсматриваемы, какъ альдегиды этихъ предѣльныхъ алкоголей (*Gorup-Besanez, Carlet*). Болѣе сильнымъ окисленіемъ, маннитъ, чрезъ замѣщеніе двухъ паевъ водорода кислородомъ, переходитъ въ особую *маннитовую* кислоту (*Gorup-Besanez*). Еще болѣе сильное окисленіе разрушаетъ частицу маннита и дульцита. Дѣйствіемъ азотной кислоты могутъ получаться изъ нихъ

кислота слизевая (§ 198), виноградная (или ея изомеръ) (§ 193), а также—кислоты щавелевая и муравейная.—

Продолжительное нагрѣваніе, и особенно—при содѣйствіи кислотъ, заставляетъ эти алкоголи терять воду; изъ маннита, потерю 1 частицы воды, происходитъ *маннитанъ*, а изъ дульцита—*дульцитанъ*.—Теряя 2 частицы воды, маннитъ производить такъ называемый *маннидъ* (Berthelot).—

Съ многими кислотами, при нагрѣваніи или прямо, маннитъ и дульцитъ производятъ свои сложные эфиры, а иногда въ то же время теряютъ воду такъ, что получаемыя вещества являются сложными эфирами маннитана и дульцитана.—Подобно алкоголямъ высшей атомности вообще, маннитъ и дульцитъ склонны, при дѣйствіи металлическихъ окисловъ, вымѣнивать водородъ своихъ водяныхъ остатковъ на металлы; такимъ образомъ, существуютъ напр. известковыя и свинцовыя производныя маннита.

Дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты, какъ маннитъ, такъ и дульцитъ даютъ (см. § 119) іодистый (псейдо-) гексилъ $C_6H_{13}J$ (Erlenmeyer и Wanklyn). Образующееся, въ томъ и другомъ случаѣ, іодистое соединеніе, кажется, тождественно, но изъ дульцита, по видимому, происходитъ оно менѣе легко и въ меньшемъ количествѣ.—

Непредѣльные
шести-
атомные ал-
коголи.

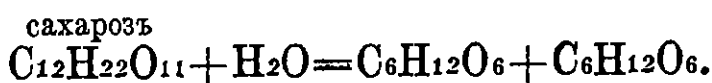
154. Изъ непредѣльныхъ шести-атомныхъ алкоголей наиболѣе извѣстны три изомерныхъ видоизмѣненія *глюкозъ*— $\left. \begin{matrix} C_6H_6 \\ H_6 \end{matrix} \right\} O_6 = C_6H_{12}O_6$, отличающіяся между собою или дѣйствіемъ на поляризованный лучъ свѣта, или наружнымъ видомъ. *Декстрозъ* (виноградный сахаръ, крахмальный сахаръ, обыкновенная или правая глюкоза) способенъ кристаллизоваться (изъ водянаго раствора съ одной частицей кристаллизаціонной воды, а изъ алкогольнаго безъ нея) въ мелкихъ не явственныхъ кристаллахъ и вращаетъ плоскость поляризаціи вправо; *левулозъ* (плодовой или некристаллическій сахаръ, лѣвая глюкоза, патока) представляетъ сиропообразное вещество и вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво; *галактозъ* (молочная глюкоза) кристаллизуется легче декстроза, и вращаетъ плоскости поляризаціи также вправо. Къ этимъ веществ-

вамъ примыкають многія другія, еще мало изслѣдованныя, происходящія при различныхъ условіяхъ, какъ напр. при окисленіи маннита (*маннитозъ*—не дѣйствующій на поляризованный лучъ), при разложеніи разныхъ глюкозидовъ и проч. Нѣкоторыя изъ нихъ представляютъ, быть можетъ, альдегиды (ср. § 153) и повторяють, такимъ образомъ, то явленіе метамеріи между альдегидами и непредѣльными алкоголями, которое имѣетъ мѣсто въ одноатомныхъ веществахъ. Напр.

винильный алкоголь
и уксусный альдегидъ
 C_2H_4O

аллильный алкоголь
и пропионовый альдегидъ
 C_3H_6O

Декстрозъ и левюлозъ оба распространены въ растеніяхъ, во всѣхъ сладкихъ плодахъ, и являются здѣсь, безъ сомнѣнія, какъ продукты превращенія обыкновеннаго тростниковаго сахара, представляющаго смѣшанный ангидридъ обѣихъ глюкозъ, и дающаго, при соединеніи съ водою, смѣсь ихъ въ равныхъ количествахъ (такъ называемый *превращенный сахаръ*, *sucre interverti*):



Такое превращеніе тростниковаго сахара происходитъ при нагрѣваніи съ кислотами и при другихъ различныхъ условіяхъ. Правая глюкоза образуется также при соединеніемъ воды изъ крахмала и *гликогена* (животнаго крахмала), при дѣйствіи разведенныхъ кислотъ; лѣвая глюкоза, такимъ же образомъ, происходитъ изъ крахмалоподобнаго вещества *инулина*, свойственнаго нѣкоторымъ растеніямъ, а *галактозъ*—изъ молочнаго сахара. Тѣ или другія изъ этихъ глюкозъ получаютъ также изъ нѣкоторыхъ другихъ сахаристыхъ ангидридо-гидратовъ: *мелезитозъ* (изъ лиственницы) даетъ одну правую глюкозу, а *мелитозъ* (изъ манны растеній рода *Eucalyptus*)—смѣсь правой глюкозы и особаго сахаристаго вещества—*эйкалина*.

Декстрозъ, хотя въ меньшихъ количествахъ, чѣмъ въ растеніяхъ, встрѣчается во многихъ частяхъ животнаго организма. Онъ найденъ, какъ нормальная составная часть въ крови, хилосѣ, лимфѣ, въ печени и проч.

Нормальная моча также содержитъ малое количество декстроза, а большее количество его находится въ мочѣ диабетовой (въ болѣзни *Diabetes mellitus*—сахарное мочеизнуреніе).

Декстрозъ, левюлозъ и галактозъ не летучи, обладаютъ чисто сладкимъ вкусомъ, легко растворяются въ водѣ, и труднѣе—въ алкоголь. Всѣ они легко подвергаются окисленію и могутъ, по этому, въ извѣстныхъ случаяхъ, возстановлять другія вещества. Возстановленіе ими, окиси мѣди въ закись, изъ растворовъ окисныхъ солей, въ присутствіи щелочи, особенно характеристично, и на этомъ основываются способы открытія присутствія глюкозъ и даже ихъ количественное опредѣленіе (пробы Trommer'a, Fehling'a, Barreswil'я).—Случая правильного замѣщенія водорода кислородомъ, въ глюкозахъ, не извѣстно, но частица ихъ, при окисленіи, обыкновенно подвергается болѣе глубокому измѣненію, или даже распаденію. Продуктами окисленія, смотря по большей или меньшей его энергіи, являются, изъ декстроза и левюлоза, кислоты сахарная, щавелевая или муравейная, а изъ галактоза, также, и кислота слизевая (муциновая), изомерная съ сахарной кислотой.—

Правая и лѣвая глюкозы, подобно манниту и дульциту, способны терять воду при нагрѣваніи, производя при этомъ такъ называемые *глюкозанъ* и *левюлозанъ*. При болѣе сильномъ нагрѣваніи, теряется изъ этихъ веществъ новое количество воды, и происходятъ бурые, не кристаллическіе, растворимые въ водѣ продукты, горькаго вкуса, извѣстные подъ общимъ названіемъ *карамеля*.—

Дѣйствіемъ кислотъ получены изъ декстроза (такъ какъ эта реакція сопровождается потерей воды изъ его частицы) сложные эфиры глюкозана.

При дѣйствіи щелочей, водородъ водяныхъ остатковъ въ глюкозахъ можетъ замѣщаться металлами, а при продолжительномъ дѣйствіи значительнаго количества щелочи происходятъ измѣненія болѣе глубокія; изъ декстроза получается, такимъ образомъ, особая сложная мало извѣстная кислота *глюциновая*. Съ нѣкоторыми солями, глюкозы могутъ соединяться; извѣстно, напр., соединеніе декстроза съ хлористымъ натріемъ. Эти соединенія мо-

гутъ быть уподоблены соединеніямъ разныхъ веществъ съ кристаллизаціонною водою.—

Редуцировать глюкозы іодистоводородною кислотою, до сихъ поръ, не удавалось.—

155. Особенно характеристична для глюкозъ способность ихъ растворовъ переходить въ броженіе т. е. претерпѣвать, подъ вліяніемъ жизненнаго процесса низшихъ организмовъ (фермента), болѣе или менѣе сложныя разложенія—различныя, смотря по натурѣ фермента, зависящей, въ свою очередь, отъ тѣхъ условій, подъ которыми броженіе происходитъ. Бродятъ, правда, и нѣкоторыя другія сахаристыя (ангидридо-гидратныя) вещества, напр. тростниковый сахаръ, но тамъ броженіе развивается менѣе легко, и распаденію на продукты броженія, предшествуетъ, по видимому, превращеніе въ глюкозы.— Понятно, что для броженія нужны условія, при которыхъ возможна жизнь организмовъ т. е. средняя температура и присутствіе веществъ, необходимыхъ для питанія—фосфорнокислыхъ и азотистыхъ соединений. Доступъ кислорода, напротивъ, не только здѣсь не необходимъ, но можетъ быть даже вреденъ: нѣкоторые изъ ферментовъ погибаютъ отъ его дѣйствія, другіе же, правда, развиваются въ прикосновеніи съ кислородомъ сильнѣе, но въ то же время ихъ/измѣняющее дѣйствіе на сахаристое вещество ослабѣваетъ (Pasteur). Въ отсутствіи свободнаго кислорода, ферменты отнимаютъ, быть можетъ, кислородъ сахаристаго вещества и условливаютъ, такимъ образомъ, распаденіе; въ самомъ дѣлѣ, броженія нерѣдко сопровождаются превращеніями восстановительными—такими, при которыхъ являются тѣла менѣе богатыя кислородомъ, или содержащія водорода болѣе, чѣмъ тѣ вещества, которыя подверглись броженію. Если условія для развитія фермента вполне благопріятны, то броженіе совершается быстро, и когда все сахаристое вещество разложилось, то процессъ останавливается, но въ жидкости находится свѣже-образовавшійся ферментъ. Таково явленіе въ сахаристыхъ растительныхъ сокахъ, или въ растворѣ сахаристаго вещества, къ которому нарочно прибавлены фосфорнокислыя и азотистыя соединенія. Если, напротивъ, питательныхъ веществъ не хватаетъ, а къ жидкости

Броженіе.

былъ прибавленъ ферментъ, то свѣжаго фермента не развивается, и броженіе происходитъ только до тѣхъ поръ, покамѣстъ еще не потухъ органическій процессъ въ прибавленномъ ферментѣ. Въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ условія для броженія благопріятны, но фермента искусственно не было внесено въ жидкость, онъ тѣмъ не менѣе происходитъ изъ зародышей, поступающихъ изъ воздуха (Pasteur), и въ этомъ только смыслъ нужно прикосновение воздуха, чтобы броженіе здѣсь началось. Поэтому же броженія не бываетъ, если жидкость, способная бродить, была подвергнута температурѣ 100° , обыкновенно достаточной для умерщвленія зародышей, и тотчасъ потомъ защищена отъ доступа воздуха.—

Главнѣйшіе виды броженія, различные по ферменту и продуктамъ суть: *спиртовое, молочное, бутириновое и слизистое* броженія. Къ нимъ примыкаетъ *уксусное* броженіе.

Ферментъ *спиртового* броженія обыкновенно называется *дрожжами* и представляетъ низшія растенія (пивныя дрожжи несутъ названіе *Cryptococcus cerevisiae* или *Torula cerevisiae*). Нѣкоторые считаютъ ихъ, какъ и другіе растительные ферменты, не самостоятельнымъ растеніемъ, а спорами болѣе сложныхъ формъ, представляющихъ, въ полномъ развитіи—въ періодѣ фруктификаціи—разныя породы низшихъ грибовъ или плесени, напр. тѣ, которыя извѣстны подъ именемъ *Oidium*, *Penicillium glaucum* и проч. (Joly и Musset, Н. Hoffmann). Это полное развитіе, если вѣрны сдѣланныя наблюденія, происходитъ, когда клѣткамъ фермента удастся остаться на поверхности жидкости.—Развитіе спиртового фермента удобно происходитъ въ слабо-кислыхъ средахъ. Главными продуктами являются здѣсь эфирный алкоголь и угольная кислота, но вмѣстѣ съ ними всегда происходитъ еще немного глицерина и кислоты янтарной (Pasteur). При броженіи нѣкоторыхъ сахаристыхъ жидкостей, не представляющихъ раствора чистой глюкозы, образуются еще высшіе одноатомные (нормальные или, по крайней мѣрѣ, первичные) алкоголи, пропиловый, бутиловый (при броженіи свекловичнаго сока),

амильный (при приготовленіи вина изъ картофеля) и гексильный.

Молочное броженіе зависитъ отъ особаго, также растительнаго фермента, развивающагося хорошо только въ нейтральныхъ жидкостяхъ. Въ самомъ дѣлѣ, какъ скоро жидкость сдѣлалась кисла, то это броженіе останавливается и начинается снова, если кислоту насытить; отсюда — необходимость прибавки мѣла или углекислаго цинка къ сахаристымъ жидкостямъ, назначеннымъ для молочнаго броженія. Главнымъ продуктомъ молочнаго броженія является молочная кислота.

Бутириновое броженіе можетъ составлять вторую фазу превращенія глюкозы, вслѣдъ за молочнымъ броженіемъ. Оно обыкновенно начинается въ жидкости, въ которой окончилось молочное броженіе. Ферментомъ являются здѣсь, такъ называемые, *вибрионы* (*Vibrio*) — низшіе организмы, одаренные способностью двигаться, и считаемые одними за животныхъ, другими за растенія. Продуктами бутириноваго броженія, кромѣ бутириновой кислоты, бываютъ углекислота и водородъ. Отдѣленіе послѣдняго здѣсь особенно характеристично.

Слизевое броженіе происходитъ дѣйствіемъ особаго растительнаго фермента и, преимущественно, въ сахаристыхъ жидкостяхъ, содержащихъ бѣлковыя вещества. Главные продукты этаго броженія — углекислота, маннитъ (см. § 153) и камедистое вещество, дѣлающее жидкость слизистой, способной тянуться въ нити. —

Уксусное броженіе представляетъ собственно процессъ окисленія эфирнаго алкоголя въ уксусную кислоту, но — окисленія, совершающагося при помощи низшихъ растительныхъ организмовъ (*Mucoderma aceti*), которые играютъ эту роль, находясь не въ жидкости, а на ея поверхности. Они переносятъ, такимъ образомъ, на алкоголь кислородъ воздуха. Эта роль низшихъ растеній въ ацетификаціи объясняетъ почему окисленіе алкогольной жидкости совершается лучше, если она содержитъ азотистыя вещества и фосфорнокислыя соединенія: тѣ и другія необходимы для питанія растенія, а окисленіе условливается именно этимъ послѣднимъ. Надобно замѣтить, что полное тожество даже и такихъ ферментовъ,

которые даютъ одинаковые продукты, но развиваются въ сахаристыхъ жидкостяхъ различнаго происхожденія, подлежатъ сомнѣнію. Въ самомъ дѣлѣ, ферментъ спиртоваго броженія, происходящаго въ виноградномъ сокѣ, и пивныя дрожжи едва ли тождественны. (Pasteur). Не всѣ глюкозы подвергаются броженію съ одинаковой легкостью: напр. декстрозъ бродитъ легче левюлоза, и если броженію подвергается смѣсь обоихъ (превращенный сахаръ), то въ извѣстный моментъ въ жидкости находится одинъ левюлозъ потому, что декстрозъ уничтоженъ броженіемъ. Возможность броженія въ жидкостяхъ, не заключавшихъ сначала сахаристыхъ веществъ, а содержавшихъ крахмалистыя вещества, основывается на переходѣ ихъ въ глюкозы. Такъ, напр. въ мучномъ заторѣ, при винокуреніи, крахмаль, дѣйствіемъ особаго вещества—такъ называемаго *діастаза*, заключающагося въ прибавляемомъ солодѣ—даетъ глюкозу, которая потомъ, дрожжами, переводится въ броженіе.—

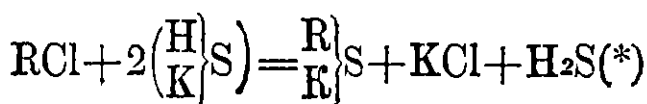
Группа 2-я. МЕРКАПТАНЫ ИЛИ СУЛЬФИДРАТЫ (*) УГЛЕВОРОДНЫХ РАДИКАЛОВЪ.

156. *Меркаптаны* или *тио-алкоголи* представляют общую харак- аналоги алкоголей, въ которыхъ кислородъ болѣе или теристика менѣе замѣщенъ сѣрой. Точно также какъ содержаніе меркаптановъ, водянago остатка дѣлаетъ алкоголи, по химическому со- способы ихъ держанію, до извѣстной степени, аналогами воды—оста- полученія и токъ (HS)', находящійся въ меркаптанахъ, придаетъ имъ наружныя нѣкоторое сходство съ сѣроводородомъ. Въ алгоголяхъ, свойства. за исключеніемъ алкоголей высшей атомности, замѣ- щеніе водорода металлами (образованіе металлическихъ алгоголятовъ) происходитъ, какъ и въ водѣ, только при дѣйствіи нѣкоторыхъ (щелочныхъ) металловъ, взятыхъ въ свободномъ состояніи, между тѣмъ какъ сѣроводо- родъ обладаетъ до нѣкоторой степени кислотнымъ ха- рактеромъ: водородъ его замѣщается металлами легко, при дѣйствіи металлическихъ окисловъ или солей. Точно также, и при тѣхъ же условіяхъ, замѣщается металлами и водородъ остатка (HS)' въ меркаптанахъ. Происходя- щія, такимъ образомъ, соединенія, соотвѣтствующія сульф- гидратамъ металловъ $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{M} \end{matrix} \text{S}$ и металлическимъ производ- нымъ алкоголей, часто отличаются характеристичною кристаллическою наружностью. По аналогіи съ алгого- лями, для меркаптановъ можно ожидать и другихъ ха- рактеристичныхъ для алкоголей двойныхъ разложеній— образованія эфировъ т. е. замѣщенія водорода остатка (HS)' углеводородными, или углеводородокислородными радикалами и замѣщеніе самаго остатка (HS)' галои- дами, но эти отношенія меркаптановъ еще не изслѣдо- ваны.—Сѣра, присутствующая въ меркаптанахъ, вво-

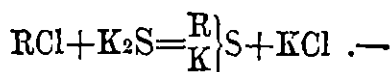
(*) Сульфидраты—вещества, содержащія сѣроводородный остатокъ (HS)', соотвѣтствующій водяному остатку. Тѣла, аналогичныя кисло- роднымъ соединеніямъ, но заключающія вмѣсто кислорода сѣру, па- зываются также *тио-соединеніями*.

дять въ нихъ и свою другую характеристическую особенность; содержась въ большинствѣ случаевъ, какъ дву-атомный элементъ, она обнаруживаетъ, въ нѣкоторыхъ соединеніяхъ, атомность высшую: въ сѣрнистомъ ангидридѣ, сѣра является четырех-атомною, а въ сѣрномъ ангидридѣ—шести-атомною.—Эту высшую атомность удерживаетъ сѣра и въ меркаптанахъ; они обладаютъ способностью, при дѣйствіи окисляющихъ реагентовъ, соединяться съ кислородомъ, при чемъ, на каждый пай сѣры, присоединяется три пая кислорода, и происходятъ кислыя вещества, принадлежащія къ числу такъ называемыхъ *сульфо-производныхъ* (ср. § 78).—

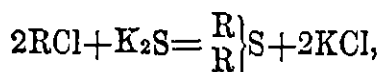
Всѣ вообще предѣльные меркаптаны легко получаютъ двойными разложеніями, при дѣйствіи галоидныхъ производныхъ на сульфгидратъ калия $\begin{smallmatrix} K \\ H \end{smallmatrix} S$. При этомъ, вмѣсто каждаго пая галоида, становится остатокъ (HS)', но такъ какъ образовавшійся меркаптанъ обыкновенно дѣйствуетъ далѣе на металлическій сульфгидратъ, образуя свое металлическое производное, то сульфгидратъ калия долженъ быть употребленъ въ избыткѣ. Обозначая, вообще чрезъ R группу какого бы-то ни было состава, соединенную съ галоидомъ, напр. съ хлоромъ, реакція можетъ быть выражена уравненіемъ:



(*) При употребленіи, вмѣсто сульфгидрата, сѣрнистаго калия K_2S , въ количествѣ не менѣе одной частицы на каждый пай галоида, содержащагося въ частицѣ галоиднаго производнаго, вѣроятно, можно получить реакцію:

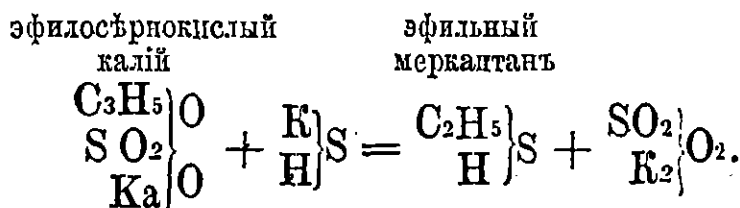


При избыткѣ галоиднаго производнаго, происходитъ образованіе тио-ангидрида (тио-эфиръ):



и это заставляетъ предполагать, что, дѣйствуя на металлическое производное меркаптана галоиднымъ производнымъ, можно получать

Одноатомные меркаптаны были получаемы также дѣйствіемъ сульфидрата калия на кислые эфиры *сѣрной кислоты*. Напр.



Меркаптаны, вмѣстѣ съ другими углеродистыми соединеніями, содержащими сѣру, дѣйствующую двумя единицами сродства, отличаются характеристичнымъ, непріятнымъ, волюющимъ запахомъ, имѣющимъ нѣсколько-луковый оттѣнокъ и способность легко сообщаться и сохраняться упорно. Они, обыкновенно, жидки и почти не растворимы въ водѣ.—

157. Изъ числа одноатомныхъ предѣльныхъ меркаптановъ изслѣдованы, болѣе или менѣе, меркаптаны мѣ- Одноатомные меркаптаны.

фильный $\text{CH}_3\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$, *эфильный* $\text{C}_2\text{H}_5\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$, *амильный* $\text{C}_5\text{H}_{11}\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$, *капроильный* $\text{C}_6\text{H}_{13}\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$ и *цетильный* $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$. Первые

четыре жидки, а цетильный представляетъ, при обыкновенной температурѣ, твердое кристаллическое вещество. Меркаптаны, вообще, летучѣе соответствующихъ алко-голей, хотя далеко не настолько, насколько сѣроводородъ летучѣе воды: мѣфильный меркаптанъ кипитъ при 21°, эфильный—при 36°, амильный—при 120°.—Цетильный меркаптанъ плавится при 50,5°.—Изъ металлическихъ производныхъ меркаптановъ—*меркаптидовъ*, наиболѣе изслѣдованы эфильные, а изъ нихъ, преимущественно, ха-

рактеристиченъ ртутный (окисный) меркаптидъ, $\text{Hg}\left\{ \begin{array}{l} 2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{S}_2 \end{array} \right\}$, бѣлое кристаллическое вещество, не растворимое въ водѣ, растворимое въ алко-голѣ, плавящееся около 87°. Образованіе его происходитъ легко, и съ значительнымъ

тіо-эфиры также, какъ эфиры алко-голей получаютъ двойнымъ раз-ложеніемъ металлическихъ производныхъ алко-голей съ галогенными производными.

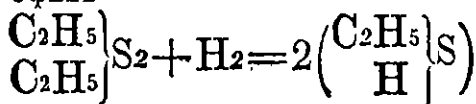
отдѣленіемъ теплоты, при дѣйствіи окиси ртути $\text{Hg}^{\text{''}}\text{O}$ на меркаптанъ.—При окисленіи, одноатомные меркаптаны присоединяють 3O ; такимъ образомъ, кислота, получаемая изъ эфилнаго меркаптана, имѣетъ эмпирическую формулу $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_3$. Замѣчательно, что дѣйствіемъ на хлорангидридъ этой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ выдѣляющагося водорода, можетъ быть полученъ опять эфил-меркаптанъ:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl} + 6\text{H} = \text{C}_2\text{H}_6\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}.$$

Вліяніемъ того же реагента, можетъ онъ еще происходить, подобно нѣкоторымъ непредѣльнымъ меркаптанамъ, изъ двусѣрнистаго эфила:

двусѣрнистый

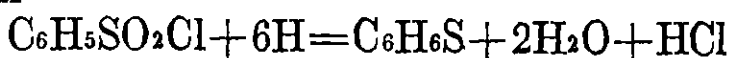
эфиль



Меркаптаны вторичныхъ и третичныхъ предѣльныхъ алкогелей до сихъ поръ не были получаемы, а изъ числа непредѣльныхъ меркаптановъ извѣстны: меркаптанъ *аллильный* $\left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$ и меркаптаны *фенильный* $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$, *бензильный* $\left. \begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$ (Яворскій), *ксиллильный* $\left. \begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_8 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$

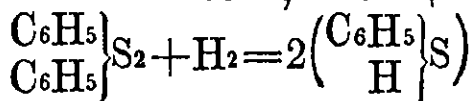
(Yssel de Schepper) и *нафтильный* $\left. \begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$. Аллильный меркаптанъ, по виду, запаху и другимъ свойствамъ, сходенъ съ предѣльными; онъ получается, подобно имъ, дѣйствіемъ іодистаго аллила на сульфгидратъ калия,—также какъ они, легко даетъ ртутный меркаптидъ, легко окисляется азотною кислотою въ особую кислоту, кипитъ при 90° . Что касается фенил-меркаптана, то, по всей вѣроятности, и онъ можетъ образоваться двойнымъ разложениемъ, но до сихъ поръ его приготовляли только возстановленіемъ изъ сульфохлористаго производнаго (хлорангидрида) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ (Vogt). Превращеніе это соответствуетъ тому, которымъ, какъ сейчасъ было упомянуто, можетъ получаться и меркаптанъ эфилный.

Реакція



происходитъ удобно при дѣйствіи цинка и слабой сѣр-

ной кислоты.—Подобнымъ же образомъ, можетъ получаться фенилмеркаптанъ и изъ двусѣрнистаго фенила $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2$, въ который онъ обратно переходитъ при слабомъ окисленіи, даже—при дѣйствіи кислорода воздуха на растворъ его въ алкогольъ, насыщенномъ амміакомъ:

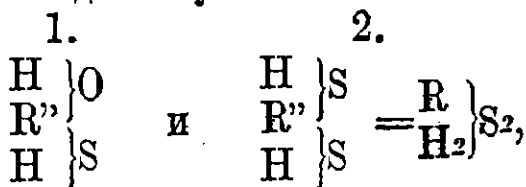


и

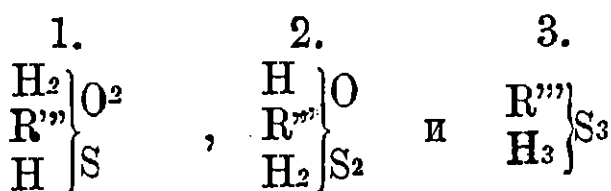


Фенилмеркаптанъ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую около 165° , обладающую весьма сильнымъ непріятнымъ запахомъ и нѣсколько ѣдкими свойствами. Металлическіе производные фенилмеркаптана получаютъ легко, а въ особенности энергично, почти со взрывомъ, дѣйствуетъ онъ на сухую окись ртути. Совершенно соотвѣтственно фенильному меркаптану, могутъ быть получены и другіе упомянутые ароматическіе меркаптаны, изъ которыхъ *бензильный* отличается способностью легко кристаллизоваться. Также и *нафтильный* меркаптанъ получается изъ производнаго $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$. Онъ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 285° ; съ металлическими окислами даетъ меркаптиды, а окисленіемъ превращается въ кристаллическій двусѣрнистый нафтилъ $\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array} \text{S}_2$ (Schertel).

158. Про описанные меркаптаны—сульфгидраты од- Многоатом-
ноатомныхъ углеродисто-водородныхъ радикаловъ, мож- ные меркап-
но по справедливости сказать, что они относятся къ ал- таны.
коголямъ также, какъ сѣроводородъ къ водѣ, но если
углеродистоводородный радикалъ многоатоменъ, то, кромѣ
случая соединенія его, до полного насыщенія, съ сѣрово-
дородными остатками, является еще возможность соеди-
ненія, частію съ остатками водяными, частію съ остатка-
ми сѣроводородными. Такъ, для двуатомнаго радикала
R" могутъ быть два случая:

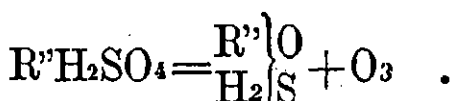


а для трехатомнаго радикала R''' —3 случая:



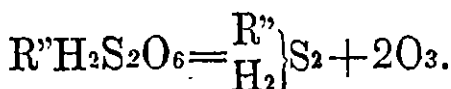
Тиосоединенія, заключающія, кромѣ сѣроводородныхъ, еще водяные остатки, встанутъ между алкоголями, и тѣми тио-алкоголями, въ которыхъ кислорода болѣе нѣтъ: онѣ будутъ, съ одной стороны, аналогами воды, съ другой—аналогами сѣроводорода.—Очевидно, что постепенность перехода отъ алкоголя къ полному меркаптану, будетъ явленіе, условливаемое самой многоатомной натурой радикала и подобное постепенному переходу многоатомныхъ, алкоголей, чрезъ хлорангидриды еще заключающіе водяной остатокъ, къ хлорангидридамъ полнымъ, представляющимъ галоидное соединеніе углеводородныхъ радикаловъ и т. п. (см. § § 142 и 148).—

Такъ какъ легкая замѣщаемость металлами принадлежитъ въ меркаптанахъ водороду, соединенному съ сѣрою (водороду остатка HS), то понятно, что въ многоатомныхъ меркаптанахъ болѣе или менѣе полныхъ, число легко замѣщаемыхъ металломъ паевъ водорода, соотвѣтствуетъ числу паевъ сѣры. Съ другой стороны ясно, что числомъ паевъ сѣры необходимо должно условливаться и количество паевъ кислорода (3 пая кислорода на 1 пай сѣры), которые могутъ присоединяться въ меркаптану при окисленіи. Въ самомъ дѣлѣ, въ меркаптанѣ $\left. \begin{array}{c} R'' \\ H_2 \end{array} \right\} O$, одинъ пай водорода будетъ легко замѣщаться металломъ, а при окисленіи, такой меркаптанъ даетъ тѣло:



Въ меркаптанѣ $\left. \begin{array}{c} R''' \\ H_2 \end{array} \right\} S_2$, оба пая водорода окажутъ

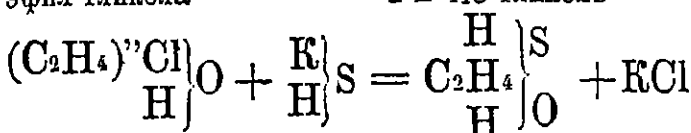
склонность къ металлическому замѣщенію, при окисленіи же, получится изъ него тѣло:



Изъ числа многоатомныхъ меркаптановъ изслѣдованы только меркаптаны эфиренные, соотвѣтствующіе эфир-гликолу, и меркаптаны глицерильные, соотвѣтствующіе пропилглицерину. Всѣ они получаютъ двойными разложеніями соотвѣтствующихъ хлорангидридовъ съ избыткомъ сульфидрата калия въ алкогольномъ растворѣ:

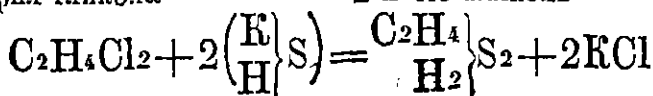
1-й хлорангидридъ
эфир-гликола

1-й тио-гликоль



хлористый эфиренъ
2-й ангидридъ
эфир-гликола

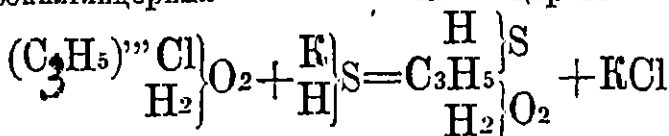
2-й тио-гликоль



Точно также:

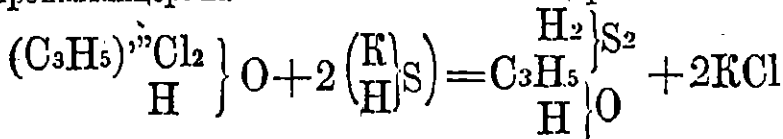
1-й хлорангидридъ
пропилглицерина

1-й тио-глицеринъ



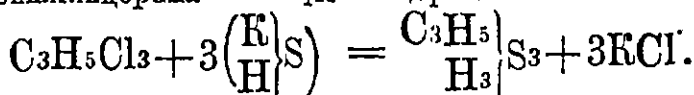
2-й хлорангидридъ
пропилглицерина

2-й тио-глицеринъ



3-й хлорангидридъ
пропилглицерина

3-й (полный)
тио-глицеринъ



Всѣ эти многоатомные, полные и неполные, тио-алкоголи представляютъ жидкости, одаренныя непріятнымъ запахомъ. Они даютъ металлическіе производные, со-

гласно общему правилу, выраженному выше. Что касается до окисленія ихъ, то 1-й и 2-й тио-гликолы присоединяютъ, какъ сказано, первый—3, а второй 6 паявъ кислорода; 1-й тиоглицеринъ также соединяется съ 3 паями кислорода, а 2-й и 3-й тиоглицерины, вмѣстѣ съ окисленіемъ, претерпѣваютъ потерю воды или сѣроводорода такъ, что получаютъ не самыя сульфо-кислоты, которыя предсказываетъ теорія, а ихъ не полныя, болѣе или менѣе сложныя, ангидриды, въ частицѣ которыхъ находятся связанными, посредствомъ кислорода, болѣе одного пая группы C_2H_6 .—

Группа 3-я. ГАЛОИДНЫЯ ПРОИЗВОДНЫЯ И НИТРО-ПРОИЗВОДНЫЯ АЛКОГОЛЕЙ.

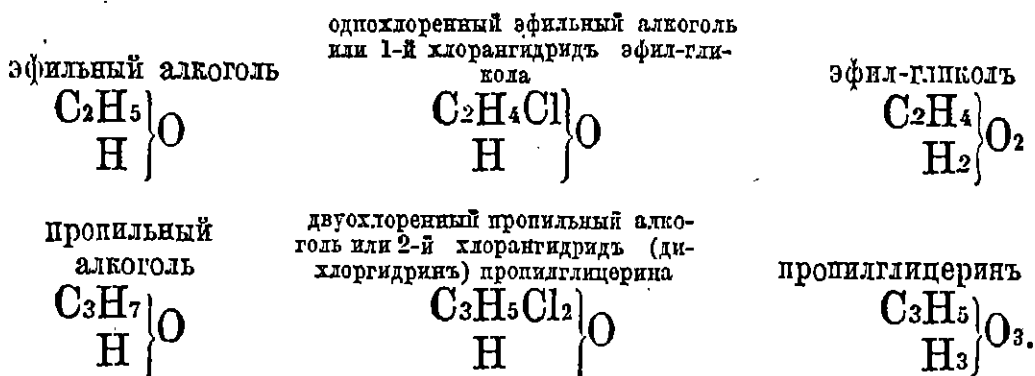
159. Дѣйствіе хлора и брома (*) на алкоголи изслѣ- Галоидныя
довано довольно мало и—только на алкоголи одноатом- производныя
ные. Вообще замѣчено, что первичные алкоголи не да- алкоголей во-
ютъ при этомъ прямыхъ продуктовъ замѣщенія. Обла- обще.
дая способностью легко терять водородъ и превращать-
ся въ альдегиды, они прежде всего претерпѣваютъ это
превращеніе такъ, что при дальнѣйшемъ дѣйствіи, напр.
хлора, получается охлоренный альдегидъ. Въ то же вре-
мя, реакція усложняется здѣсь, съ одной стороны, тѣмъ,
что хлороводородная кислота, вліяя на алкоголь, произ-
водитъ хлорангидридъ алкоголя, и, съ другой стороны,
образующаяся, при этой послѣдней реакціи, вода отда-
етъ свой водородъ хлору, а кислородомъ содѣйствуетъ
окисленію алкоголя. Простѣйшій изъ предѣльныхъ ал-
коголей—мѣфилъный, не дающій альдегида, тѣмъ не ме-
нѣе претерпѣваетъ, при охлореніи и обромленіи, особое
еще не разъясненное превращеніе, результаты кото-
раго ~~(являются вещества, заключающія болѣе одного
угля въ частицѣ.) не исследованы.~~

Вторичные алкоголи, какъ тѣла также способны къ
потерѣ водорода и переходу въ кетоны, вѣроятно, бу-
дутъ давать, при дѣйствіи хлора, продукты охлоренія
кетонѣвъ. Что же касается до третичныхъ алкоголей,
то можно предполагать, что они способны охлоряться и
обромляться. Въ самомъ дѣлѣ, здѣсь всѣ атомы водоро-
да въ радикалѣ соединены съ углемъ, не имѣющимъ
прямой связи съ водянымъ остаткомъ, и должны при-

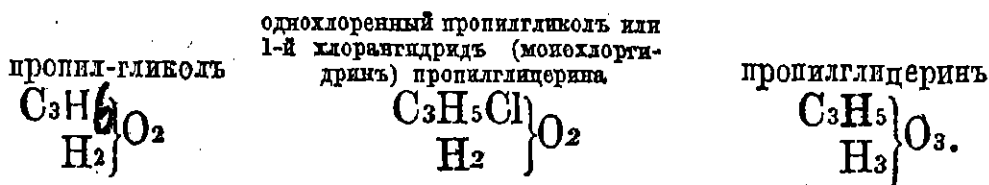
(*) Іодъ, дѣйствуя на органическія вещества, не способенъ замѣ-
щать въ нихъ водородъ. Такое замѣщеніе должно было бы сопро-
вождаться выдѣленіемъ HI , а извѣстно, что напротивъ, при дѣй-
ствіи HI на іодопроизводное, іодъ элиминируется въ свободномъ ви-
дѣ, и замѣщается водородомъ (ср. § 119).

близаться, по своему химическому характеру, къ водороду углеводородовъ, а въ этихъ послѣднихъ замѣщеніе водорода галоидами легко удаётся. Если бы фенолы оказались дѣйствительно алкоголями третичными (ср. § 140), то соображеніе это подтверждалось бы и фактами: водородъ феноловъ легко подвергается замѣщенію хлоромъ и бромомъ.—

Если прямое замѣщеніе водорода галоидами въ тѣхъ или другихъ алкоголяхъ и не удаётся, то, тѣмъ не менѣе, могутъ быть получены тѣла, которыя относятся къ этимъ алкоголямъ—и при томъ не только къ одноатомнымъ, но и къ алкоголямъ большей атомности—какъ галоидныя производныя: это—не полныя галоидангидриды алкоголей атомности болѣе высокой. Взглядъ на формулы легко уяснить эти отношенія:



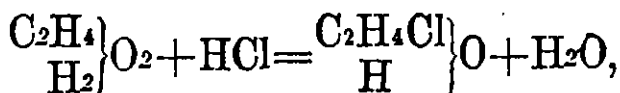
Подобнымъ же образомъ будетъ существовать и слѣдующее отношеніе:



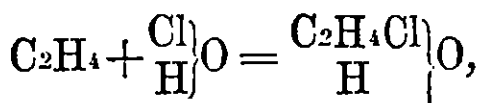
Что такія отношенія существуютъ не только въ формулахъ, но и на дѣлѣ—это доказывается возможностью полученія изъ этихъ неполныхъ галоидангидридовъ, какъ тѣхъ алкоголей, которыхъ галоидангидридами они являются, такъ и тѣхъ, къ которымъ они относятся, какъ продукты охлоренія: дѣйствиємъ выдѣляющагося водорода изъ хлоргидрина эфилгликола получается, напр., эфильный алкоголь, а изъ моноклоргидрина глицериннаго—пропилгликоль.—

160. Изъ числа галоидныхъ производныхъ предѣльныхъ алкоголей изслѣдованы только не многія, и болѣе другихъ извѣстны тѣ именно, которыхъ формулы приведены выше. Всѣ онѣ, вообще, получены чрезъ замѣщеніе въ алкоголяхъ высшей атомности водянаго остатка галоидомъ. Краткое описаніе этихъ главнѣйшихъ производныхъ можетъ достаточно указать на ихъ получение, свойства и отношенія.

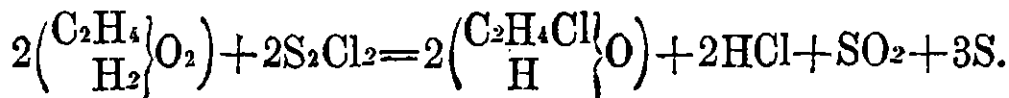
Хлоридринъ эфил-гликола, или *однохлоренный эфильный алкоголь* готовится нагрѣваніемъ гликола съ соляной кислотой (Wurtz):



или соединеніемъ эфилена (ср. § 109) съ кислотой хлорноватистой (Carius):



или, наконецъ, дѣйствіемъ полухлористой сѣры на гликоль (Carius):



Вещество это представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 128° и способную смѣшиваться съ водою. При дѣйствіи сухаго ѣдкаго кали, оно даетъ окись эфилена $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (см. § 145), и съ различными веществами можетъ вступать въ двойныя разложенія, вымѣнивая свой хлоръ на различныя одноатомныя группы. — По полученію и по свойствамъ, примыкають къ хлоридрину гликола и высшіе его гомологи. —

Хлоридрины (не полные хлорангидриды) пропилглицерина представляютъ другой, довольно хорошо извѣстный, относящійся сюда примѣръ. *Монохлоридринъ глицерина* или *однохлоренный пропил-гликоль* получается дѣйствіемъ соляной кислоты на глицеринъ, при нагрѣваніи. Онъ представляетъ жидкость, растворимую въ водѣ, въ винномъ спиртѣ и въ эфирѣ (эфильномъ), кипящую при 228°. — *Дихлоридринъ* глицерина или *двуохлоренный*

пропиловый алкоголь готовится, кромѣ дѣйствія соляной кислоты на глицеринъ, еще обработкой глицерина пятихлористымъ фосфоромъ или хлористою сѣрою. Онъ можетъ быть полученъ также присоединеніемъ соляной кислоты къ ангидриду монохлоргидрина—къ такъ называемому *эпихлоргидрину* $C_3H_5OCl \left(= \begin{matrix} C_3H_5Cl \\ H_2 \end{matrix} \right) O_2 - H_2O$.

Подобнымъ же образомъ могутъ происходить охлоренныя производныя, дѣйствіемъ соляной кислоты на алкополи болѣе высокой атомности—на маннитъ и проч. (Berthelot). При этомъ, однакоже, происходитъ обыкновенно и потеря воды (ср. § 153) такъ, что получаютъ хлоргидрины алкобольныхъ ангидридовъ, соотвѣтствующіе только что упомянутому эпихлоргидрину глицерина.—

Галоидныя
производныя
непредѣль-
ныхъ алко-
голей.

Изъ числа непредѣльныхъ алкоголей, галоидныя производныя извѣстны, по преимуществу, для феноловъ, изъ которыхъ онѣ получаютъ прямымъ замѣщеніемъ водорода при дѣйствіи галоида.—Количество паевъ водорода, подвергающагося замѣщенію, можетъ быть здѣсь весьма значительно. Такъ, напр., для фенильнаго фенола извѣстны *дву—, трех— и пяти-охлоренныя, одно—, дву— и трех-обромленныя* производныя. Нѣкоторыя изъ нихъ, съ меньшимъ содержаніемъ галоида, жидки при обыкновенной температурѣ, а остальные тверды и способны кристаллизоваться. Присутствіе значительнаго количества галоида условливаетъ довольно рѣзкій кислотный характеръ водорода водянаго остатка—придаетъ ему способность легко вымѣниваться на металлы, при дѣйствіи щелочей. Такимъ образомъ, въ одно—и двугалоидныхъ производныхъ, этотъ характеръ не выражается еще ясно, между тѣмъ какъ *трех-охлоренный и трех-обромленный фенолъ* представляютъ настоящія кислоты (ср. § 140). Подобнымъ же образомъ относятся къ галоидамъ и другіе фенолы; для тимола извѣстны, напр., *кристаллическія трех— и пяти-охлоренныя* производныя.—

Между галоидными производными значительной непредѣльности можно замѣтить также *семи-охлоренный холестеринъ*—твердое вещество, получаемое продолжительнымъ дѣйствіемъ хлора на холестеринъ.

161. Окисляющая способность группы $(\text{NO}_2)'$ и легко-окисляемость алкоголей, въ большинствѣ случаевъ, препятствуютъ полученію изъ нихъ настоящихъ нитропроизводныхъ—такихъ, гдѣ группа NO_2 соединена не посредственно, своимъ азотнымъ сродствомъ, съ углемъ радикала. Только изъ феноловъ, легко охлоряющихся и обромляющихся, удобно получаютъ и настоящія нитропроизводныя, между тѣмъ какъ, такъ называемыя, нитровещества, получаемыя изъ алкоголей, дѣйствіемъ крѣпкой азотной кислоты въ холодѣ, вообще могутъ считаться азотнокислыми сложными эфирами этихъ алкоголей, т. е. веществами, гдѣ группа NO_2 замѣстила не водородъ радикала (водородъ соединенный не посредственно съ углемъ), а водородъ водянаго остатка, или—что все равно—гдѣ она связана съ углемъ алкогольнаго радикала посредственно, помощію кислородныхъ паевъ.

Такія азотнокислыя производныя (сложные эфиры азотной кислоты), также какъ и азотистокислыя производныя (см. § 124), вообще довольно хорошо характеризуются ихъ отношеніемъ къ водороду въ состояніи выдѣленія. Между тѣмъ какъ въ настоящихъ нитропроизводныхъ, группа NO_2 превращается, этимъ дѣятелемъ, въ группу NH_2 , азотъ которой остается по прежнему соединеннымъ съ углемъ—въ производныхъ азотнокислыхъ, группа $(\text{NO}_2)'$ замѣщается (подобно группѣ $(\text{NO})'$ въ производныхъ азотистокислыхъ) водородомъ. Такимъ образомъ водяной остатокъ, котораго водородъ былъ замѣщенъ этой группой, возраждается, и снова происходитъ алкоголь, давшій начало азотнокислому производному (ср. § 126).

Къ этимъ послѣднимъ, т. е. къ числу сложныхъ эфировъ (къ группѣ ангидридовъ) должны быть причислены производныя предѣльныхъ алкоголей различной атомности, напр. тѣ, которыя извѣстны подъ именемъ нитроглицерина, нитроманнита и т. п.

Что касается нитропроизводныхъ фенольныхъ, то число замѣщенныхъ паевъ водорода можетъ быть здѣсь довольно различно, и простирается обыкновенно отъ одного до трехъ.—При нитрованіи фенильнаго фенола, первыми продуктами являются два изомерныхъ вещества (ср. § 140)—*нитрофенолъ* и *изонитрофенолъ* (Fritzsche),

далѣе извѣстенъ *двунигрофенолъ*, а болѣе всѣхъ изслѣ-
 дованъ *тринитрофенолъ* $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\left\{\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}$ (*тринитрокар-*
боловая кислота, пикриновая кислота, пикрино-азот-
ная кислота, угле-азотная кислота, Вельтерова горечь).
 Всѣ эти продукты могутъ быть получены болѣе или ме-
 нѣе энергичнымъ дѣйствіемъ азотной кислоты на фенолъ,
 всѣ обладаютъ кислыми свойствами и легко кристалли-
 зуются. Тринитрофенолъ, отличающійся сильно горькимъ
 вкусомъ, яркожелтымъ цвѣтомъ и значительной крася-
 щей способностью, получается нерѣдко, какъ продуктъ
 обработки азотной кислотой различныхъ азотистыхъ со-
 единеній—индиго, шелка, нѣкоторыхъ смолистыхъ ве-
 ществъ, напр. роснаго ладона, сабура (*Aloë soccotrina*),
 смолы растенія *Xanthorrhoea hastilis*.—Съ щелочами,
 тринитрофенолъ окрашивается въ желто-бурый цвѣтъ,
 производя соли, способныя разлагаться со вспышкой при
 нагрѣваніи. Возстановляющіе реагенты превращаютъ
 или нѣкоторыя изъ группъ, или всѣ три группы NO_2 ,
 паходящіяся въ тринитрофенолъ, въ амміакальные остат-
 ки NH_2 .—Первый случай—образование такъ называемой
пикраминовой кислоты $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)\left\{\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}$ —имѣетъ мѣс-
 то при дѣйствіи сѣрнистаго аммонія,—второй, сопровож-
 даемый и замѣщеніемъ водянаго остатка водородомъ—
 при дѣйствіи іодоводородной кислоты (іодистаго фосфора
 и воды). Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, результатомъ
 реакціи является *іодистоводородный пикротриаминъ*
(трех-іодистый пикротриаммоній) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{H}_2\text{N})_3, 3\text{HI}$.—
 Тринитрованные производныя, соотвѣтствующія три-
 нитрофенолу, извѣстны также и для феноловъ крессиль-
 наго, флорильнаго и тимильнаго.—Подвергая фенолы
 охлаоряющему или обромляющему и нитрующему дѣйствію,
 можно получать также смѣшанныя хлоронитрованные
 или бромонитрованные производныя.—

Группа 4-я. КИСЛОТЫ ИЛИ ГИДРАТЫ ОКСИ-УГЛЕВО- ДОРОДНЫХ РАДИКАЛОВЪ.

162. Многія гидратныя вещества обладают способ-
ностью, при дѣйствіи щелочей, вымѣнивать водородъ
своихъ водяныхъ остатковъ на металлъ. Способность эта
замѣчается и въ нѣкоторыхъ гидратахъ углеводородныхъ
радикаловъ (сахаристыхъ веществахъ, фенолахъ), но
она въ особенности принадлежитъ тѣламъ, въ со-
ставѣ простаго радикала которыхъ присутствуетъ кисло-
родъ, и потому собственно этимъ послѣднимъ, обладаю-
щимъ обыкновенно кислымъ вкусомъ, прилагается названіе
кислотъ.

Общая харак-
теристика
кислотъ; ихъ
атомность и
основность.

Такъ какъ, съ одной стороны, удается получать кис-
лоты синтетически, соединяя углеводородные радикалы
съ группою $[(CO)''HO]$, съ другой—кислоты, при из-
вѣстныхъ разложеніяхъ (напр. при электролизѣ, ср. §.§.
106, 108 и 110), даютъ углеводородистыя группы, ко-
торыя, по составу своему, представляютъ кислоту по-
терявшую $[(CO)''HO]$, то приводится заключить, что
кислотный характеръ—способность легко вымѣнивать
свой водородъ—принадлежитъ водянымъ остаткамъ, не-
посредственно соединеннымъ съ окисленнымъ углеродомъ
СО. Заключение это совершенно согласуется и съ тѣмъ
обстоятельствомъ, что когда число водяныхъ остатковъ,
содержащихся въ кислотѣ, превышаетъ число паевъ
кислорода, находящихся въ ея простомъ радикалѣ, то
кислотнымъ характеромъ являются одаренными не всѣ
водяные остатки, а опредѣленное число ихъ, равное чи-
слу паевъ радикальнаго кислорода (ср. § 142). Осталь-
ные водяные остатки удерживаютъ тогда характеръ ал-
когольный—тотъ, который свойственъ имъ, когда они
соединены съ углеводородными группами (съ *гидрогени-*
зированнымъ углемъ), какъ это бываетъ въ алкоголяхъ.—

Само собою разумѣется, что могутъ встрѣчаться и
такіе случаи, гдѣ число паевъ радикальнаго кислорода

превышаетъ число водяныхъ остатковъ, соединенныхъ съ кислородомъ, или—такіе, гдѣ водяной остатокъ, не смотря на присутствіе кислорода въ радикалѣ, имѣетъ характеръ алкогольный, потому что не связанъ прямо съ окисленнымъ паемъ угля. Вещества подобнаго химическаго строенія, въ которыхъ кислородъ не весь прямо вліяетъ на химическій характеръ водяныхъ остатковъ, или не вліяетъ на него вовсе, приближаются къ антидридамъ—тѣламъ, гдѣ есть кислородъ, но нѣтъ водяныхъ остатковъ, и должны быть причислены къ группѣ *антидридо-гидратовъ*.—

Такимъ образомъ, къ группѣ гидратовъ углеводородокислородныхъ радикаловъ или къ кислотамъ, причислятся вещества, въ которыхъ число паевъ кислорода въ радикалѣ не превышаетъ числа водяныхъ остатковъ, а равняется ему или менѣе его, и въ которыхъ есть водяные остатки, одаренные кислотнымъ характеромъ (соединенные съ окисленнымъ углемъ).—

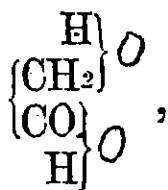
163. Для обозначенія, вообще, числа водяныхъ остатковъ, присутствующихъ въ кислотахъ, употребляется тоже слово, какъ и для алкоголей—*атомность*, между тѣмъ какъ количество водяныхъ остатковъ, обладающихъ кислотнымъ характеромъ, называютъ *основностью* кислоты; а такъ какъ общее число водяныхъ остатковъ можетъ превышать число водяныхъ остатковъ кислотныхъ, то приходится дѣлать различіе между кислотами по ихъ атомности и ихъ основности. Оба термина, очевидно, будутъ равнозначащи для кислотъ съ однимъ водянымъ остаткомъ (моногидратовъ): онѣ всегда будутъ *одноатомны* и *одноосновны*, между тѣмъ какъ двуатомныя кислоты могутъ быть *одноосновны* или *двух-основны*, трехатомныя—*одно*—, *двух*—и *трех-основны* и т. д.

То, что сказано было (см. § 127) объ алкоголяхъ, относительно аналогіи реакцій ихъ съ реакціями воды, прилагается къ кислотамъ, какъ и вообще ко всѣмъ гидратнымъ веществамъ, но радикальный кислородъ даетъ здѣсь водороду кислотныхъ водяныхъ остатковъ, а также и паемъ галоидовъ, когда эти являются соединенными съ окисленнымъ углемъ (въ галоидангидридахъ кислотъ), особую подвижность—способность замѣщаться.—

Эта способность выражается у кислотъ въ образованіи солей и сложныхъ эфировъ—въ замѣщеніи, какъ сказано выше, воднаго водорода металлами и алкогольными радикалами, а у кислотныхъ галогидангидридовъ (см. галогидныя производныя альдегидовъ)—въ ихъ разлагаемости водою, причемъ галогидъ замѣщается водянымъ остаткомъ и получается снова та кислота, которой принадлежалъ радикалъ, бывшій въ соединеніи съ галогидомъ. Понятно, что количество паевъ, участвующихъ въ этихъ, характеристичныхъ для кислотъ, реакціяхъ замѣщенія, указываетъ основность кислоты, а количество паевъ, участвующихъ въ такихъ замѣщеніяхъ, которыя имѣютъ мѣсто не только для кислотъ, но и для алкоголей, опредѣляетъ ея атомность.

Такимъ образомъ, напр. въ кислотѣ гликоловой $C_2H_4O_3$, при дѣйствіи щелочей, замѣщается металломъ одинъ пай водорода, а при дѣйствіи пятихлористаго фосфора—реактента, который съ алкоголями даетъ замѣщеніе воднаго остатка хлоромъ—изъ нея происходитъ хлорангидридъ $C_2H_2OCl_2$. Этотъ послѣдній, при дѣйствіи воды, вымѣниваетъ на водной остатокъ, не оба, а только одинъ пай хлора, и превращается въ кислоту C_2H_2ClO . —

Руководясь этими данными, не трудно признать гликоловую кислоту за двуатомную одноосновную, и, принимая въ соображеніе сказанное о связи кислотнаго воднаго остатка съ окисленнымъ углемъ, дать ей рациональную формулу:



подтверждаемую, съ другой стороны, способомъ ея образованія и другими химическими отношеніями.

164. Каждая кислота заключаетъ, смотря по своей основности, одну или нѣсколько группъ (CO, HO) , а если слѣдуетъ вообще атомность кислоты превышаетъ ея основность, то въ ней находятся еще водяные остатки, прямо соединенные съ гидрогенизированными паями углерода. Но химическое

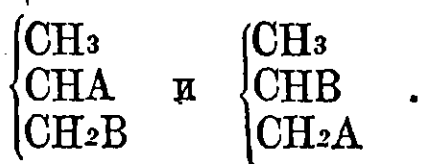
строение группы (CO,HO), также какъ и водянаго остатка, если не принимать различіе единицъ сродства (см. § 47), очевидно должно быть всегда одно и тоже. Ясно поэтому, что первую причину изомеріи *всѣхъ* кислотъ вообще будетъ различіе химическаго строенія тѣхъ углеводородныхъ группъ, которыя, въ соединеніи съ группами (CO,HO)', водяными остатками и проч. образуютъ частицу кислоты. При тождествѣ означенныхъ углеводородныхъ группъ, изомерія является однако также возможной, если углеводородная группа многоатомна, если свободное сродство ея принадлежитъ не одному и тому же, а различнымъ паямъ углерода, если пай водорода въ ней не одинаково (не симметрично) распределены относительно паявъ угля и если, сверхъ того, пай или группы, соединенныя съ нею въ частицѣ кислоты, не тождественны между собою. Когда, напр, углеводород-

ная группа C_3H_6 имѣетъ строеніе $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ (симметричное),

то все равно, будутъ ли соединены двѣ различныя группы А' и В' съ тѣмъ, или другимъ изъ ея углеродныхъ

паявъ, но если C_3H_6 обладаетъ строеніемъ $\begin{cases} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{cases}$ (не сим-

метричнымъ), то для нея мыслимы два случая соединенія (ср. §§ 178 и 120):



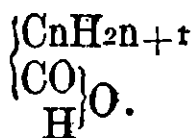
Надобно замѣтить впрочемъ, что возможность существованія случаевъ такой изомеріи подвергается, покамѣстъ, фактами только для непредѣльныхъ (ароматическихъ, см. § 182) кислотъ, и можетъ быть оставлена въ сторонѣ, при описаніи кислотъ предѣльныхъ (*).

(*) Для кислотъ, содержащихъ болѣе одного пая кислорода въ радикалѣ, мыслимо еще различіе химическаго строенія, заключающееся въ различномъ способѣ соединенія кислорода съ паями угля, ко-

Что же касается до непредѣльныхъ кислотъ, то для нихъ мыслимъ еще родъ изомеріи, обусловливаемой тѣмъ только, что, въ одномъ случаѣ, свободными остаются единицы сродства, принадлежащія однимъ—а въ другомъ случаѣ,—принадлежащія другимъ атомамъ одной и той же углеводородной группы. Понятно, что такая изомерія теоретически-возможна и тогда, когда расположение атомовъ водорода, въ углеводородной группѣ, относительно атомовъ угля, симметрично (ср. § 114). Впрочемъ, еще нѣтъ фактовъ, говорящихъ въ пользу дѣйствительнаго существованія такихъ случаевъ изомеріи.

а) Одноатомныя (и одноосновныя) кислоты или моногидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

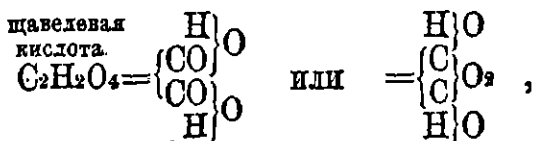
165. Общая рациональная формула всѣхъ этихъ кислотъ, за исключеніемъ простѣйшей, содержащей одинъ атомъ угля, будетъ:



Изомерія одноосновныхъ предѣльныхъ кислотъ. Ея отношеніе къ изомеріи алкогелей.

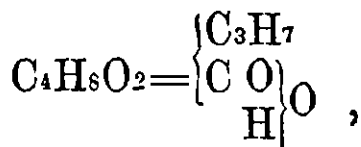
Формула эта вытекаетъ изъ синтетическихъ способовъ образованія, и указываетъ на содержаніе въ описываемыхъ кислотахъ радикаловъ (C_nH_{2n+1}) одноатомныхъ предѣльныхъ алкогелей. Она позволяетъ заключить, что число случаевъ изомеріи, которое можно ожидать для каждой кислоты, равняется числу изомеровъ *первичнаго* одноатомнаго предѣльнаго алкогеля, содержащаго тоже количество угля, и общему числу изомеровъ одноатом-

торые также соединены между собою, напр.:

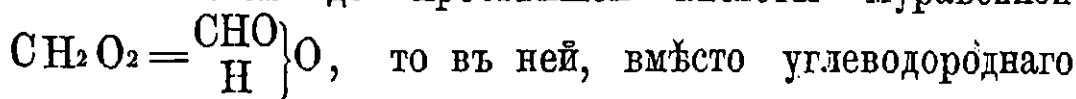


но такое предположеніе было бы преждевременнымъ, потому что нѣтъ еще фактовъ, оправдывающихъ его.

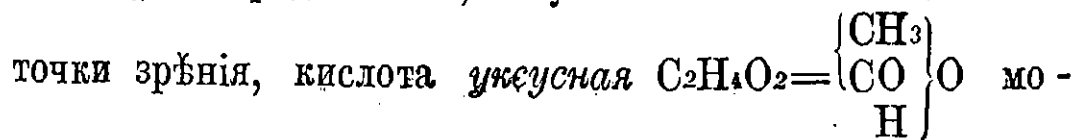
наго предѣльнаго алкоголя, заключающаго угля однимъ паемъ меньше, чѣмъ кислота (ср. § 131). Такъ какъ радикалы первыхъ двухъ предѣльныхъ алкоголей $(\text{CH}_3)'$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)'$ не имѣютъ изомеровъ, то изомерія кислотъ этаго ряда, очевидно, должна начинаться только съ четвертаго члена (содержащаго 4 пая угля въ частицѣ)—съ кислоты бутириновой:



въ которой группа C_3H_7 можетъ представлять или пропиль или псейдопропиль (двумѣтилированный мѣфилъ).—Принимая во вниманіе общее раздѣленіе одноатомныхъ алкоголей на нормальные и псейдоалкоголи, можно называть *нормальными* кислотами тѣ, въ которыхъ присутствуютъ радикалы нормальныхъ алкоголей и *псейдокислотами* или, лучше, *изокислотами* тѣ, которыя содержатъ радикалы псейдоалкогольные. Что касается до простѣйшей кислоты муравейной



то въ ней, вмѣсто углеводороднаго радикала, стоитъ пай водорода и нѣтъ паевъ угля, соединенныхъ между собою. Водяной остатокъ связанъ здѣсь не съ группой CO , а съ $(\text{CHO})'$ —обстоятельство, которое необходимо имѣть въ виду, чтобы судить о степени дѣйствительной аналогіи муравейной кислоты съ другими членами гомологичнаго ряда одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ. Всѣ высшіе гомологи муравейной кислоты могутъ быть разсматриваемы, какъ продукты замѣщенія въ ней водороднаго пая различными радикалами $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})'$ —подобно тому, какъ всѣ предѣльные одноатомные алкоголи можно считать, какъ это указано еще Gerhardt'омъ, продуктами замѣщенія водорода въ мѣфилъ радикалами, ему гомологичными. Съ этой



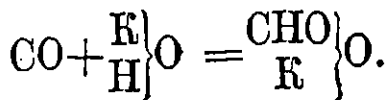
жетъ назваться *мѣтилированной* муравейной кислотой,

кислота *пропионовая* $C_3H_6O_2 = \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 \\ C \ O \\ H \end{matrix} \right\} O$ — *эфимирированной*

муравейной —, *нормальная бутириновая* — *пропилированной* —, а *изобутириновая* — *псеидопротилрованной* муравейной кислотой и т. д.

166. Представляя вообще одну изъ наиболѣе изучен- Общiе спосо-
ныхъ группъ углеродистыхъ соединенийъ, одноатомныя бы образова-
предѣльныя кислоты прiобрѣтають особенный интересъ нiя одноатом-
тѣмъ, что для нихъ извѣстно довольно много случаевъ ныхъ предѣль-
чистаго синтетическаго образованiя — *чистаго* въ томъ ныхъ кислотъ.
смыслѣ, что здѣсь можно слѣдить за соединенiемъ угле-
рода одной группы съ углеродомъ другой — за усложне-
нiемъ, результатомъ котораго является частица, гдѣ всѣ
пай углерода, принадлежавшiе частицамъ, участвовав-
шимъ въ реакцiи, являются непосредственно связанны-
ми между собою. Такiе случаи образованiя кислотъ по-
зволяютъ, если не съ достовѣрностью, то съ большой
вѣроятностью, дѣлать заключенiе о ихъ химическомъ
строенiи, и выводы эти прiобрѣтають еще большее значе-
нiе тѣмъ, что подкрѣпляются нѣкоторыми изъ разложе-
нiй, свойственныхъ этимъ кислотамъ. Аналогiя и связь по
превращенiямъ, существующiя между кислотами одноа-
томными предѣльными и множествомъ другихъ веществъ,
дѣлають, далѣе, возможными заключенiя и о химиче-
скомъ строенiи послѣднихъ.

Простѣйшая изъ предѣльныхъ одноатомныхъ кислотъ —
муравейная CH_2O_2 — получается, въ видѣ калийной соли,
чрезъ соединенiе ѣдкаго кали съ окисью углерода:

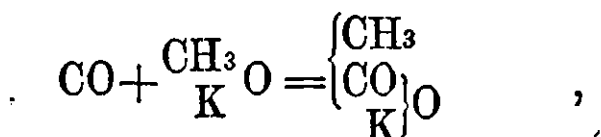


Такое соединенiе имѣетъ мѣсто при продолжительномъ
нагрѣванiи окиси угля съ влажнымъ ѣдкимъ кали (Berthelot) (*). Подобнымъ же образомъ можетъ она полу-
чаться при дѣйствии металлическаго кали на влажную

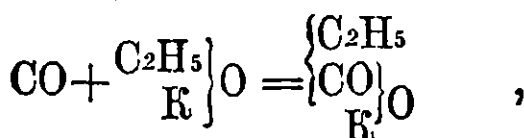
(*) При обыкновенной температурѣ соединенiе тоже происходитъ,
но гораздо тише. Дѣйствиe свѣта, по видимому, замедляетъ его
(Berthelot).

углекислоту (Kolbe), или пропусканием углекислоты въ воду съ натріевою амальгамою (Catton). Углекислота здѣсь раскисляется и происходитъ муравейнокислая соль.

Соотвѣтствующимъ способомъ могутъ образоваться и болѣе сложныя кислоты: окись углерода, дѣйствуя на аналогъ ѣдкаго кали—мѣтил-алкоголятъ калия $\text{CH}_3\text{K}\left\{\text{O}\right.$, и соединяясь съ нимъ, производить уксусно-кислый калий (Berthelot):



съ этил-алкоголятомъ, она даетъ кислоту пропионовую:



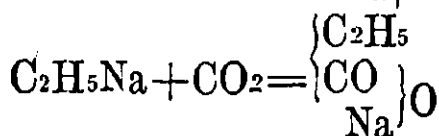
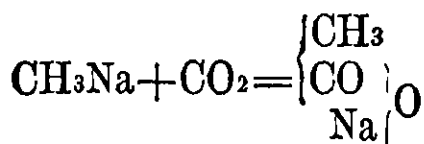
а съ амил-алкоголятомъ—капроновую кислоту.

Процессомъ, соотвѣтствующимъ образованію муравейной кислоты, могутъ происходить, далѣе, (если справедливо наблюденіе Catton'a) натріевыя соли кислотъ пропионовой

$\left\{\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \\ \text{Na} \end{array}\right\}\text{O}$ и капроновой $\left\{\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{10} \\ \text{CO} \\ \text{Na} \end{array}\right\}\text{O}$, при пропуска-

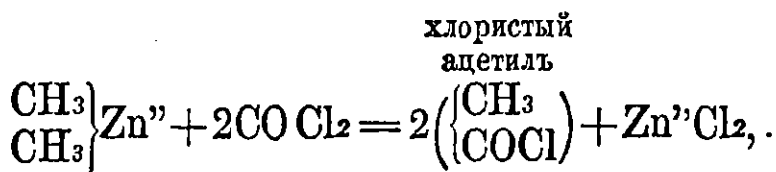
ніи углекислоты въ амальгамѣ натрія, облитой алкогольемъ эфирнымъ или амильнымъ. Точно также могутъ, вѣроятно, происходить и многіе другіе гомологи этого ряда.

Натрій-мѣтилъ CH_3Na и *натрій-этилъ* $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$ обладаютъ способностью присоединять углекислоту, и производить соли кислотъ уксусной и пропионовой (Wanklyn):

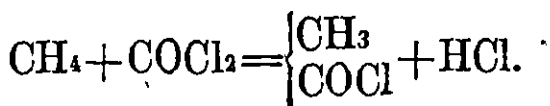


Подобный же случай образованія группы $\left[\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right]'$ —

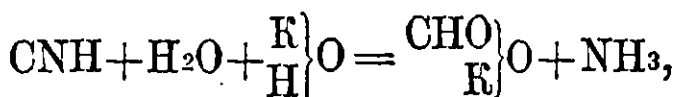
радикала *ацетила*—имѣть мѣсто, при двойномъ разложеніи цинкмаѳила съ хлорокисью углерода COCl_2 (Бу-тлеровъ):



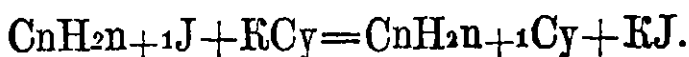
или болотнаго газа съ хлорокисью углерода (Гарничъ—Гарницкій):



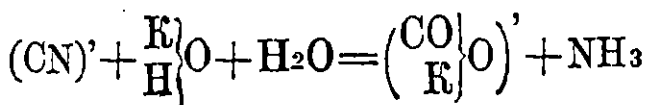
Наконецъ, предѣльныя одноатомныя кислоты происходятъ (въ видѣ солей), дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей на ціанистыя соединенія: муравейная кислота образуется этимъ способомъ изъ ціановодорода (синильной кислоты) CNH :



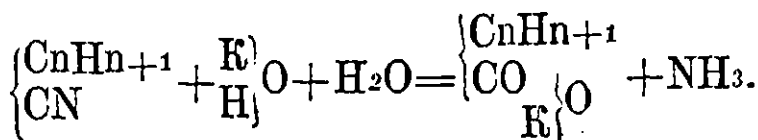
а ея высшіе гомологи—изъ ціанистыхъ соединеній ал-когольныхъ радикаловъ, которые, въ свой чередъ, мо-гутъ получаться двойными разложеніями; напр.



Вообще ціанъ, $(\text{CN})' = \text{Cy}$, ціанистаго соединенія пере-водится щелочью въ группу $\left(\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$, которой водородъ и замѣщается металломъ щелочи:



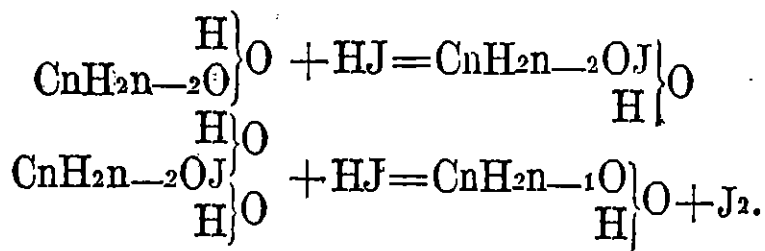
такъ, что образованіе описываемыхъ кислотъ выразится, вообще, слѣдующимъ уравненіемъ:



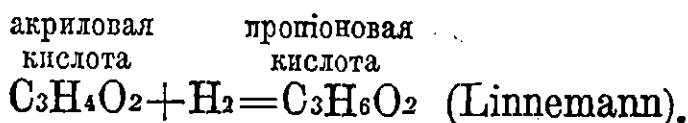
Ціанистыя соединенія нормальныхъ алкогольныхъ ра-

дикаловъ даютъ, такимъ образомъ, нормальныя кислоты, а употребляя ціанистыя соединенія псејдоалкогольныхъ радикаловъ, удастся приготовить изокислоты. По крайней мѣрѣ, изобутириновая кислота получена этимъ способомъ изъ ціанистаго псејдопропила (Морковниковъ, Erlenmeyer).

Всѣ описанные способы образованія одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ представляютъ случаи синтеза, гдѣ вообще (за исключеніемъ случаевъ происхожденія муравейной кислоты) въ результатѣ является тѣло, содержащее углерода болѣе, чѣмъ было въ каждомъ изъ веществъ, участвовавшихъ въ реакціи; но, кромѣ того, существуетъ еще общій способъ происхожденія этихъ кислотъ: онѣ получаютъ окисленіемъ одноатомныхъ предѣльныхъ (нормальныхъ или, по крайней мѣрѣ, первичныхъ) алкоголей, при чемъ изъ алкогольной частицы съ опредѣленнымъ содержаніемъ угля, получается частица кислоты, заключающая тоже количество углерода (см. § 131). Далѣе, одноатомныя предѣльныя кислоты получаютъ также дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты на двуатомныя одноосновныя кислоты съ тѣмъ же количествомъ угля въ частицѣ; при этомъ одинъ водяной остатокъ двуатомной кислоты замѣщается водородомъ, въ силу слѣдующихъ двойныхъ разложеній (ср. § 119):



Для нѣкоторыхъ изъ описываемыхъ кислотъ существуетъ также случай происхожденія изъ соотвѣтствующихъ непредѣльныхъ кислотъ присоединеніемъ водорода:



Физическія
свойства кис-
лотъ $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

167. Относительно физическихъ свойствъ—консистен-
ціи, летучести, растворимости и ихъ измѣненія съ воз-

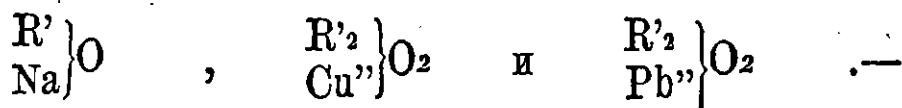
вышеніемъ вѣса частицы, существуетъ между одноатомными, предѣльными кислотами и такими же алкоголями, явственный параллелизмъ.—Основываясь на физическихъ свойствахъ, кислоты эти, извѣстныя вообще подъ названіемъ *жирныхъ*, дѣлятся обыкновенно на *летучія* жирныя и *твердыя* жирныя кислоты, разумѣя подъ первыми низшіе гомологи, содержащіе до 10 аевъ угля въ частицѣ.—Относительно способности кислотъ болѣе простаго состава переходить въ твердое состояніе, стоитъ замѣтить, что самые низшіе члены ряда представляютъ нѣкоторое отсутствіе постепенности въ отношеніи этаго свойства: муравейная кислота плавится около $+1^{\circ}$, а уксусная, если она не содержитъ примѣси воды (кристаллическая или льдяная уксусная кислота) при $+17^{\circ}$, между тѣмъ какъ бутириновая застываетъ только ниже -20° . Для кислотъ болѣе сложныхъ, температура плавленія и застыванія возвышается постепенно съ увеличеніемъ сложности такъ, что каприновая кислота $C_{10}H_{20}O_2$ плавится уже около $+30^{\circ}$, а ея высшіе гомологи (твердыя жирныя кислоты)—при температурѣ болѣе высокой.—Относительно летучести, интересно свойство уксусной кислоты переходить въ совершенно-газообразное состояніе—давать паръ съ плотностью, удовлетворяющею закону объемности—только при температурѣ значительно высшей точки кипѣнія.—Что касается запаха предѣльныхъ одноатомныхъ кислотъ, то понятно, что при обыкновенной температурѣ онъ явственно замѣтенъ только у кислотъ жирныхъ летучихъ. Его можно характеризовать до нѣкоторой степени, указавъ на извѣстный острый запахъ кислоты *уксусной*, къ которой весьма близка въ этомъ отношеніи *муравейная* кислота,—на запахъ прогорклаго масла, свойственный кислотѣ *бутириновой*,—запахъ разваренныхъ калиновыхъ ягодъ, принадлежащій кислотѣ *валеріановой*,—запахъ пота, обнаруживающійся въ кислотѣ *капроновой* $C_6H_{12}O_2$ и козлий запахъ кислоты *каприновой* (*рутиновой*).—Кислоты, представляющія, по составу, члены промежуточные между упомянутыми, обладаютъ, болѣе или менѣе, и промежуточнымъ запахомъ. Вкусъ одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ, у менѣе сложныхъ,

растворимыхъ въ водѣ членовъ ряда, вообще, кисель, а наиболѣе простые члены обладаютъ и значительною ѣдкостью, подобно кислотамъ минеральнымъ.

Какъ низшія, такъ и высшія твердыя жирныя кислоты (последнія въ растворахъ спиртовыхъ и т. п.) обнаруживаютъ явственную кислую реакцію на растительные цвѣта.—

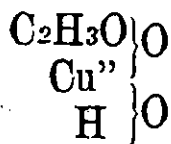
Общая химическая откошенія и превращенія кислотъ $C_nH_{2n}O_2$.

168. Наиболѣе характеристична для описываемыхъ кислотъ, какъ и для кислотъ вообще, способность образовывать соли и сложные эфиры. Само собою разумѣется, что для образованія средняго сложнаго эфира съ многоатомнымъ алкогольнымъ радикаломъ, нужно, на одну частицу алкоголя нѣсколько частицъ одноатомной кислоты (см. § 148), и точно также, въ составъ частицы среднихъ солей, происходящихъ отъ многоатомныхъ металловъ, радикалъ этихъ кислотъ входитъ нѣсколько разъ. Такимъ образомъ, напр., если обозначить чрезъ R' радикалъ кислоты, формулы среднихъ солей натрія, мѣди (въ окисномъ ея состояніи) и свинца (также въ окисномъ состояніи, въ которомъ онъ дѣйствуетъ 2-мя единицами сродства) будутъ ($Na=23$, $Cu=63,5$ $Pb=207$):

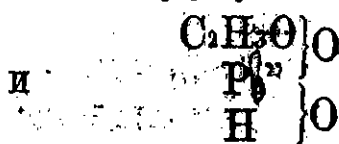


Кромѣ того, при многоатомномъ металлѣ и кислотѣ съ атомностью меньшей, чѣмъ у этаго металла, является возможность образованія еще такихъ соляныхъ соединенийъ, гдѣ только часть сродства металлическаго пая связываетъ, посредствомъ кислорода, радикалъ кислоты, между тѣмъ какъ другая часть насыщается другими какими либо группами или паями, напр. водяными остатками (въ такъ называемыхъ основныхъ соляхъ), галлоидомъ и проч. Такимъ образомъ, существуютъ основныя соли, соотвѣтствующія одноуксуснокислому глицеролу:

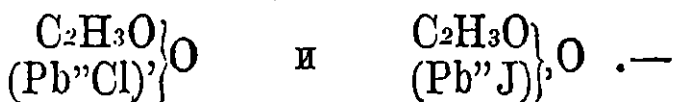
полу-уксуснокислая мѣдь



полу-уксуснокислый свинецъ



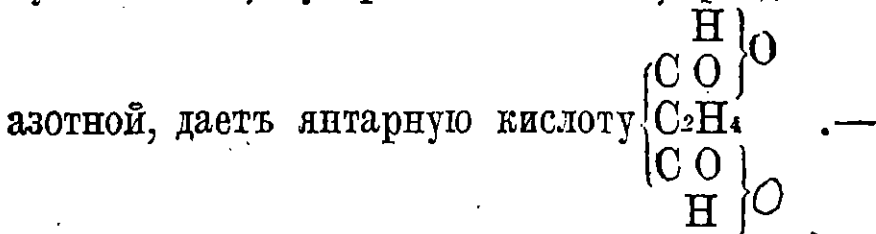
а для свинца извѣстны также (Carius):



Кромѣ такихъ случаевъ замѣщенія водорода водяныхъ остатковъ въ кислотахъ, существуетъ для всѣхъ нихъ, какъ и для алкоголей, случай превращенія чрезъ замѣщеніе самыхъ водяныхъ остатковъ, напр. при образованіи соотвѣтствующихъ галоидангидридовъ и проч.

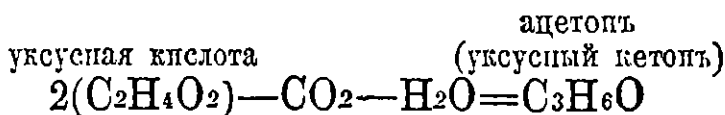
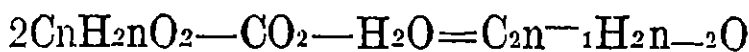
Сверхъ того, есть и еще превращенія болѣе глубокія—такія, которыя, по видимому, болѣе или менѣе свойственны всѣмъ описываемымъ (по крайней мѣрѣ, нормальнымъ) кислотамъ, подобно тому, какъ одинаковое превращеніе окисленіемъ свойственно всѣмъ нормальнымъ алкоголямъ. Таковы будутъ: замѣщеніе водорода въ радикалѣ хлоромъ и бромомъ, при дѣйствіи этихъ элементовъ въ свободномъ состояніи (см. ниже галоидныя производныя кислотъ), превращеніе окисленіемъ или сухой перегонкой извѣстныхъ солей и проч.—

Что касается до окисленія, то для нѣкоторыхъ изъ одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ доказана способность переходить, при дѣйствіи окисляющихъ реагентовъ, или въ низшіе гомологи, или въ кислоты двуатомныя съ тѣмъ же количествомъ углерода: окисленіемъ уксусной кислоты можно получать муравейную, а окисленіемъ валериановой кислоты—бутириновую, пропіоновую, уксусную кислоты, бутириновая кислота, при дѣйствіи кислоты

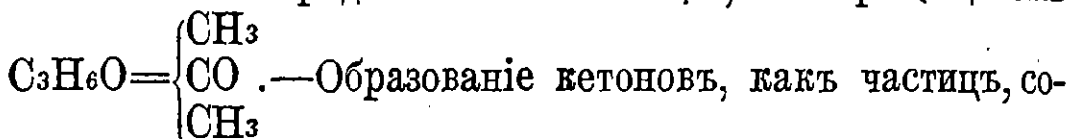


Болѣе правильному окисленію подвергаются кислоты, взятая въ видѣ солей, при дѣйствіи электролитическаго кислорода, при чемъ, обыкновенно, освобождается углекислота, а группа углеводородная, бывшая соединенною съ (CO,HO)', удвоясь, производитъ предѣльный углеводородъ (ср. § 106).—Тоже образованіе предѣльныхъ углеводородовъ имѣетъ мѣсто при перегонкѣ кислотъ съ избыткомъ щелочи (ср. тотъ же §).—

При сухой перегонкѣ солей, заключающихъ металлъ, склонный къ образованію углекислой соли (барій, кальцій) кислоты эти также теряютъ углекислоту, но въ реакцію вступаютъ тогда двѣ частицы и образуется изъ нихъ частица такъ называемаго *кетона*:

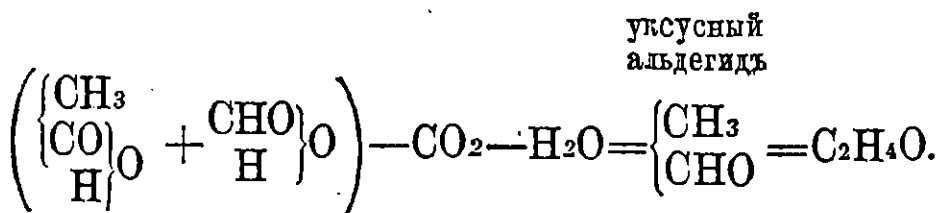


Кетоны предѣльныхъ одноатомныхъ кислотъ вообще представляютъ группу CO , соединенную своимъ углероднымъ сродствомъ съ углеродомъ двухъ какихъ либо алкогольныхъ радикаловъ C_nH_{2n+1} ; напр. ацетонъ



державшихъ болѣе паевъ угля, непосредственно соединенныхъ между собою, чѣмъ ихъ было въ кислотѣ—представляетъ очевидно, синтетическую реакцію.

Если частица соли, способной дать кетонъ, перегоняется съ частицей муравейнокислой соли того же металла (обыкновенно—известковой), то реакціей, совершенно соотвѣтствующей образованію кетона, происходитъ альдегидъ, гдѣ углеводородная группа C_nH_{2n+1} , бывшая въ кислотѣ, является соединенной своимъ углероднымъ сродствомъ съ углемъ группы (CHO) , происходящей изъ муравейнокислой соли, напр.



Частности.

169. Одноатомныя предѣльныя кислоты изслѣдованы на столько же, какъ и соотвѣтствующие имъ алкоholes, или даже—еще болѣе. Наравнѣ съ алкоholesми, онѣ представляютъ классъ веществъ, заслуживающихъ болѣе подробнаго описанія.—

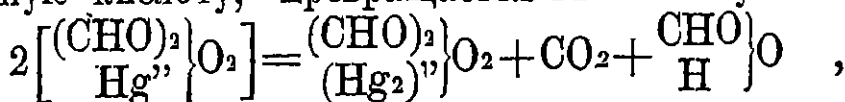
Простѣйшій гомологъ этого ряда, *муравейная кисло-*

та встрѣчается въ природѣ, въ готовомъ состояніи, въ царствѣ растительномъ (напр. въ железахъ крапивы), а также, какъ показываетъ ея названіе,—въ животныхъ организмахъ (въ муравьяхъ, въ гусеницахъ нѣкоторыхъ шелкопрядовъ и проч.). Кромѣ упомянутыхъ выше способовъ ея образованія, въ томъ числѣ и происхожденія чрезъ окисленіе мѣтил-алкоголя, она, во многихъ случаяхъ, является какъ продуктъ разложенія и окисленія различныхъ, болѣе сложныхъ, органическихъ веществъ. Дѣйствіемъ смѣси перекиси марганца съ сѣрной кислотой, можетъ она быть приготовлена изъ сахаристыхъ веществъ и нѣкоторыхъ тѣлъ близкихъ къ нимъ (крахмала, камеди и т. п.). Особой чистой реакціей распада, образуется муравейная кислота изъ кислоты щавелевой, при нагрѣваніи этой кислоты съ глицериномъ (Berthelot). При этомъ, по окончаніи реакціи, глицеринъ остается неизмѣненнымъ и является, слѣдовательно, какъ будто, дѣйствовавшимъ только своимъ присутствіемъ:

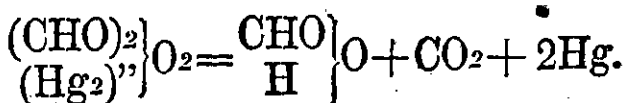
щавелевая
кислота



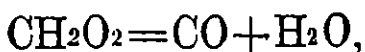
Чистая муравейная кислота, получаемая обыкновенно изъ муравейнокислаго свинца дѣйствіемъ сѣроводорода, представляетъ безцвѣтную, сильно-кислую, ѣдкую жидкость, способную смѣшиваться, во всѣхъ пропорціяхъ, какъ съ водою, такъ и съ алкоголемъ. Удѣльный вѣсъ = 1,2. Кипитъ около 100° , при -10° застываетъ въ листоватые кристаллы, плавящіеся снова при $+1^{\circ}$. Большинство солей муравейной кислоты легко растворимы и способны кристаллизоваться. Растворъ соли окиси ртути, при нагрѣваніи, выдѣляя углекислоту и свободную муравейную кислоту, превращается въ закисную соль:



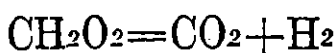
а эта послѣдняя, при кипяченіи, снова выдѣляетъ углекислоту и муравейную кислоту, осаждавая металлическую ртуть:



Муравейнокислосое серебро получается двойными разложениями, въ видѣ кристаллическаго, листоватаго, бѣлаго осадка, легко чернѣющаго на свѣтѣ, или при нагрѣваніи съ водою.—Разложеніе состоитъ здѣсь также въ выдѣленіи металлическаго серебра, муравейной кислоты и углекислоты. Сухая серебряная соль разлагается, при нагрѣваніи, съ легкимъ взрывомъ. Вещества, отнимающія воду, напр. сѣрная кислота, разлагаютъ, при нагрѣваніи, кислоту муравейную, согласно уравненію:



которое представляетъ случай, обратный синтетическому образованію этой кислоты изъ окиси углерода и воды. При возвышенной температурѣ, въ присутствіи губчатой платины, пары муравейной кислоты могутъ распадаться на углекислоту и водородъ:



и такое распаденіе сопровождается выдѣленіемъ теплоты (Berthelot) (*). Изъ этихъ примѣровъ видно, что муравейная кислота, вообще, легко подвергается разложеніямъ, условливаемымъ сравнительно-большимъ содержаніемъ въ ней кислорода и простотою ея состава. Отличаясь отъ всѣхъ своихъ гомологовъ тѣмъ, что заключаетъ только пай водорода на томъ мѣстѣ, гдѣ, въ другихъ кислотахъ того же ряда, находятся группы углеводородныя, муравейная кислота является отличной отъ нихъ и по нѣкоторымъ химическимъ отношеніямъ. Кетона для нея не можетъ существовать. Соотвѣтствующіе ей альдегидъ, ангидридъ и хлорангидридъ (которыхъ формулы должны бы были быть CH_2O , CHOCl , и $\left. \begin{smallmatrix} \text{CHNO} \\ \text{CHNO} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$) до сихъ поръ еще не получены, и, по всему вѣроятію, даже вовсе не существуютъ (ср. § 49).

(*) Явленіе это соотвѣтствуетъ тому обстоятельству, что сгораніе частицы муравейной кислоты даетъ теплоты больше, чѣмъ H_2 или CO (производящіе равное количество тепла), которые, суммируясь съ CO_2 или H_2O (тѣлами, представляющими продукты полного горѣнія и, слѣдовательно, не способными содѣйствовать развитію теплоты) даютъ формулу муравейной кислоты, CH_2O_2 (ср. §§ 91—94).

Уксусная кислота $C_2H_4O_2$, кромѣ происхожденія ея различными синтетическими способами и окисленіемъ эфирнаго алкоголя (уксусное броженіе, см. § 155), образуется еще окисленіемъ ацетона или также, вмѣстѣ съ пропіоновой кислотой, окисленіемъ тримѣтил-карбинола (Бутлеровъ). Она получается также сухой перегонкой дерева (древесный уксусъ, древесная кислота, пируксусная кислота, *Ac. pyrolignosum*), вмѣстѣ съ мѣтильнымъ алкоголемъ и различными другими веществами. Дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода, уксусная кислота можетъ быть приготовлена изъ соотвѣтствующихъ ей охлоренныхъ кислотъ, которыя, въ свой чередъ, кромѣ образованія изъ уксусной кислоты, могутъ быть приготовлены и синтетическими путями. Готовая уксусная кислота встрѣчается иногда въ царствѣ растительномъ и животномъ. Въ чистомъ состояніи кислота эта получается разложеніемъ сухихъ уксуснокислыхъ солей (обыкновенно—натріевой или свинцовой) посредствомъ концентрированной сѣрной кислоты. Уксусная кислота (въ жидкомъ состояніи) по наружному виду весьма сходна съ муравьиной. Удѣльный вѣсъ ея—около 1,06, кипитъ при 118° , застываетъ и плавится при $+16^\circ$ — 17° . Она способна соединяться съ водою, подобно тому, какъ соли соединяются съ своей кристаллизаціонной водою; водная уксусная кислота, соотвѣтствующая формулѣ $C_2H_4O_2 + H_2O$, имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,07 и кипитъ около 104° .—Такія же рыхлыя, двойныя соединенія могутъ имѣть мѣсто и между самими кислотами; примѣромъ можетъ служить, такъ называемая, уксусно-бутириновая кислота и проч.—Уксуснокислыя соли также, какъ и муравейнокислыя, въ большинствѣ случаевъ, легко растворимы и способны кристаллизоваться, но ртутныя соли и серебряная, получаемая въ видѣ плоскихъ игольчатыхъ кристалловъ, не разлагаются такъ легко, какъ муравьиныя. Для уксуснокислаго калия извѣстно соединеніе съ уксусной кислотой $C_2H_3KO_2 + C_2H_4O_2$, называемое иногда, неправильно, кислой солью, но представляющее не частицу а (также, какъ и упомянутыя выше водная уксусная или уксусно-бутириновая кислота) рыхлое соединеніе двухъ частицъ. При нагреваніи, до 200° , это

вещество начинаетъ выдѣлять чистую уксусную кислоту—свойство, которымъ можно пользоваться для приготовленія послѣдней.—

Изъ всѣхъ кислотъ описываемаго гомологичнаго ряда, уксусная наиболѣе изслѣдована и служить, такъ сказать, нормой для сужденія о химическихъ отношеніяхъ и превращеніяхъ своихъ гомологовъ.—

170. *Пропіоновая (метацетоновая кислота)* $C_3H_6O_2$ можетъ быть получаема, кромѣ описанныхъ синтетическихъ способовъ, броженіемъ глицерина (см. § 149), окисленіемъ тримѣтил-карбинола и замѣщеніемъ хлора водородомъ (при дѣйствіи цинка и соляной кислоты) въ кислотѣ монохлоропропіоновой. Эта послѣдняя легко образуется изъ своего хлорангидрида, который можетъ, въ свой чередъ, удобно приготовляться изъ кислоты молочной.—Пропіоновая кислота безцвѣтна, растворяется въ водѣ во всѣхъ пропорціяхъ, но выдѣляется изъ этихъ растворовъ солями, въ видѣ маслообразнаго слоя, имѣетъ удѣльный вѣсъ 0,99, кипитъ около 141° и обладаетъ запахомъ, напоминающимъ запахъ двухъ сосѣдственныхъ ея гомологовъ—кислотъ бутириновой и уксусной. Пропіонокислыя соли сходны вообще съ уксусными. Пропіоннокислое серебро представляетъ мелкіе листоватыя кристаллы и растворимо въ водѣ труднѣе, нежели уксуснокислое серебро. Съ этимъ послѣднимъ, оно можетъ давать соединеніе, называемое, обыкновенно, *двойной уксусно-пропіоновой* солью серебра, и соотвѣтствующее упомянутымъ выше, рыхлымъ соединеніямъ двухъ частицъ.

Бутириновая (масляная) кислота $C_4H_8O_2$ (нормальная) получается обыкновенно бутириновымъ броженіемъ сахаристыхъ веществъ. Въ готовомъ состояніи встрѣчается она въ животныхъ организмахъ—свободная (въ потѣ, въ нѣкоторыхъ жукахъ), или въ видѣ глицерида (въ коровьемъ маслѣ). Она образуется также при гніеніи бѣлковыхъ веществъ.—Бутириновая кислота представляетъ безцвѣтную жидкость, способную смѣшиваться съ водою, но легко выдѣляемую солями изъ этихъ растворовъ, въ видѣ маслообразнаго слоя. Удѣльный вѣсъ 0.97. Кипитъ около 160° , застываетъ въ кристал-

лическую массу при температурѣ, лежащей ниже—20°. Непріятный запахъ ея напоминаетъ уксусную кислоту и прогорклое коровье масло. Большинство солей бутириновой кислоты легко растворимы въ водѣ и способны кристаллизоваться (въ особенности соли баріевыя и стронціевыя). Онѣ обнаруживаютъ слабый запахъ прогорклаго масла. Поверхность ихъ не вдругъ смачивается водою, поэтому кусочекъ бутириноксидной соли, также какъ и солей близкихъ гомологовъ, брошенный на поверхность воды, обыкновенно, не тонетъ тотчасъ, и приходитъ въ движеніе.—Бутириноксидный кальцій кристаллизуется въ тонкихъ листочкахъ, и обладаетъ способностью растворяться легче въ холодной, чѣмъ въ горячей водѣ такъ, что растворъ его, насыщенный въ холодѣ, застываетъ, при нагреваніи, въ массу кристалловъ. Бутириноксидное серебро образуетъ тонкіе, короткіе, игольчатые кристаллы.—

Изобутириновая кислота, образующаяся синтетическимъ путемъ изъ ціанистаго псевдопропила, весьма сходна, по наружности, съ бутириновой кислотой, но имѣетъ менѣе непріятный запахъ, менѣе отзывается прогорклымъ масломъ. Кипитъ около 153°. Известковая соль ея растворима легче въ горячей, чѣмъ въ холодной водѣ такъ, что растворъ, насыщенный при кипяченіи, при охлажденіи застываетъ въ массу. Кристаллы этой соли имѣютъ форму длинныхъ тонкихъ призмъ.—Изобутириноксидное серебро кристаллизуется въ плоскихъ листоватыхъ призмахъ.—Этими всѣми свойствами, изобутириновая кислота достаточно отличается отъ изомерной съ нею нормальной бутириновой кислоты (Морковниковъ).

Соединеніе бутириновой кислоты съ уксусной (бутириноксидная кислота, упомянутая выше и, по эмпирическому составу, одинаковая съ пропионовой кислотой) можетъ происходить при броженіи нечистаго виннокислаго кальция.—

Валеріановая кислота $C_5H_{10}O_2$ (нормальная?), получаемая, обыкновенно, окисленіемъ амилнаго алкохоля, смѣсью двухромовислаго калия и сѣрной кислоты, образуется также, подобно бутириновой, при гніеніи и при окисленіи бѣлковыхъ веществъ. Въ свободномъ состоя-

ній, или въ видѣ сложныхъ эфировъ, встрѣчается она въ царствѣ растительномъ (въ корняхъ валеріаны, въ корняхъ ангелики, атаманты (ср. § 147), въ ягодахъ калины и проч.) и въ царствѣ животномъ (въ жирѣ тюленей и дельфиновъ).— Валеріановая кислота жидка, безцвѣтна, пахнетъ сильно разваренной калиной и, въ то же время, довольно сходно съ бутириновой кислотой. Удѣльный вѣсъ около 0.95. Кипитъ при 175° и еще не застываетъ при -21° . Валеріановая кислота не смѣшивается съ водою во всѣхъ пропорціяхъ, но 1 часть ея растворяется въ 30 ч. по вѣсу воды; съ винными алкоголемъ и эфиромъ смѣшивается легко. Съ водою, валеріановая кислота образуетъ опредѣленное маслообразное соединеніе $C_5H_{10}O_2 + H_2O$. Изомеры валеріановой кислоты пока еще не получены, но ихъ, по всей вѣроятности, существуетъ, по числу бутильных алкоголей, четыре. Одна изъ этихъ изомерныхъ кислотъ, заключающая третичный бутиль (тримэфилированный мѣфилъ $C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$), будетъ простѣйшимъ возможнымъ гомологомъ между одноатомными предѣльными кислотами, содержащими *третичные* алкогольные радикалы.—

Капроновая кислота $C_6H_{12}O_2$, кромѣ полученія синтезомъ изъ ціанистаго амила, можетъ быть добыта изъ коровьяго и кокосоваго масла, въ которыхъ находятся ея производныя. Она образуется также при дѣйствіи азотной кислоты на нѣкоторые жиры и бѣлковыя вещества, и находится иногда готовою въ природѣ (въ растеніи *Satyrion hirsutum*). Капроновая кислота представляетъ безцвѣтную, маслянистую жидкость, пахнущую потомъ. Удѣльный вѣсъ 0.93. Кипитъ около 200° . Для растворенія требуетъ около 100 частей воды.—Капроновая кислота, приготовленная изъ оптически-дѣятельнаго амильнаго алкоголя, вращаетъ плоскость поляризаціи, а полученная изъ кокосоваго масла, также какъ, вѣроятно, и та, которая можетъ быть приготовлена изъ недѣятельнаго-оптически амильнаго алкоголя, не дѣйствуетъ на поляризованный лучъ свѣта. Неизвѣстно, представляютъ ли эти видоизмѣненія случай настоящей

химической изомеріи (ср. § 136). Капроновая кислота, какъ кажется, можетъ давать съ бутириновой соединеніе, аналогичное бутирино-уксусной кислотѣ. Оно имѣетъ эмпирическій составъ кислоты валеріановой, было получено изъ коровьяго масла и названо *вакциновой* кислотой. —

Кислоты *энантиловая* $C_7H_{14}O_2$, *каприловая* $C_8H_{16}O_2$, *пеларгоновая* $C_9H_{18}O_2$ и *каприновая* или *рутиновая* $C_{10}H_{20}O_2$ мало изслѣдованы. Первая изъ нихъ получена окисленіемъ рициноваго масла, вторая найдена, вмѣстѣ съ другими кислотами, въ маслѣ коровьемъ и кокосовомъ, третья, открытая въ листьяхъ пеларгоніи (*Pelargonium roseum*), была также приготовляема окисленіемъ олеиновой кислоты и — вмѣстѣ съ каприновой кислотой — окисленіемъ масла руты (*Ruta graveolens*).

171. Между высшими извѣстными гомологами этаго ряда — такъ называемыми *твердыми жирными кислотами* — еще не достаесть нѣкоторыхъ членовъ, а большинство изслѣдованныхъ получены изъ своихъ глицеридовъ (трехкислотныхъ), въ видѣ которыхъ онѣ входятъ въ составъ различныхъ растительныхъ и животныхъ жировъ. Онѣ могутъ быть, впрочемъ, приготовляемы и путемъ синтетическимъ, какъ это показываетъ примѣръ кислоты *маргариновой*, образующейся изъ ціанистаго цетила, — могутъ также получаться и окисленіемъ соответствующихъ алкоголей, какъ напр. кислоты *пальмитиновая*, *церотиновая*, *мелиссиновая* (см. § 136). Однѣ изъ этихъ кислотъ весьма распространены въ природѣ и встрѣчаются почти во всѣхъ жирахъ, какъ кислоты *пальмитиновая* $C_{16}H_{32}O_2$ и *стеариновая* $C_{18}H_{36}O_2$, другія принадлежать преимущественно или исключительно извѣстнымъ жирамъ растительнаго и животнаго происхожденія. Къ послѣднимъ относятся: кислота *лауриновая* $C_{12}H_{24}O_2$ изъ масла лавровыхъ ягодъ, *миристиновая* $C_{14}H_{28}O_2$ изъ масла мускатныхъ орѣховъ, *арахиновая* $C_{20}H_{40}O_2$ изъ земляныхъ орѣховъ (плодовъ растенія *Arachis hypogaea*), *гизновая* $C_{25}H_{50}O_2$ изъ жироваго отдѣленія хвостовыхъ железъ гіены, *церотиновая* $C_{27}H_{54}O_2$, находящаяся свободно въ пчеиномъ воскѣ и, въ видѣ сложнаго эфира церильнаго алкоголя, въ воскѣ

китайскомъ.—*Мелиссиновая* кислота $C_{30}H_{60}O_2$ —наиболѣе сложный членъ этого ряда, не найдена еще въ готовомъ видѣ, а получена окисленіемъ соотвѣтствующаго алко-голя (см. § 136), находящагося въ пчелиномъ воскѣ.

Всѣ эти кислоты весьма близки, по наружному виду и и свойствамъ. Онѣ бѣлы, кристаллизуются въ мелкихъ, жирныхъ на ощупь, листоватыхъ кристаллахъ, не раство-римы въ водѣ и растворимы болѣе или менѣе въ алкогольѣ (особенно въ горячемъ), въ эфирѣ и въ маслянистыхъ жидко-стяхъ. Это сходство дѣлаетъ отдѣленіе ихъ одной отъ дру-гой весьма затруднительнымъ: оно удается только послѣ многихъ повторенныхъ осажденій (въ видѣ, напр. бари-товой соли) не большими порціями, изъ которыхъ каждая обрабатывается опять отдѣльно.—Точка плавленія этихъ кислотъ возвышается съ увеличеніемъ вѣса частицы, и ея постоянство, послѣ фракціонированныхъ осажденій, служитъ лучшимъ критеріемъ химической чистоты веще-ства. Замѣчательно, что смѣсь нѣкоторыхъ изъ этихъ кислотъ обладаетъ точкою плавленія низшею, чѣмъ каждая кислота сама по себѣ; напр. пальмитиновая кислота плавится около 62° , а стеариновая—около 69° , между тѣмъ какъ смѣсь 1 ч. стеариновой кислоты и 9 ч. пальмитиновой плавится при 60° . Обстоятельство это указываетъ, быть можетъ, на то, что твердыя кис-лоты, какъ и летучіе ихъ гомологи, могутъ образовать одна съ другой особыя рыхлыя соединенія.

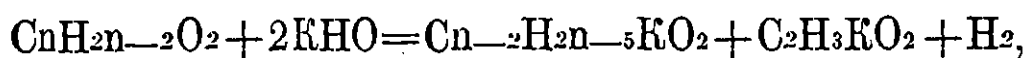
Одноатомныя
непредѣльныя
кислоты типа
 $C_nH_{2n}-2O_2$.

172. Кислоты одноатомныя непредѣльныя $C_nH_{2n}-2O_2$

$$= \left\{ \begin{array}{c} C_nH_{2n-1} \\ CO \\ H \end{array} \right\}_O$$
, соотвѣтствующія алкогольмъ $\left\{ \begin{array}{c} C_nH_{2n-1} \\ H \end{array} \right\}_O$, из-

слѣдованы нѣсколько болѣе этихъ послѣднихъ, и рядъ ихъ довольно многочисленъ, но члены, извѣстные въ этомъ ряду и гомологичные по эмпирическимъ форму-ламъ, по всей вѣроятности, не всѣ аналогичны между собою. Одни изъ нихъ способны соединяться прямо съ водородомъ и бромомъ, другіе—нѣтъ. Въ этихъ послѣд-нихъ, быть можетъ, пай угля соединены между собою плотнѣе, чѣмъ въ первыхъ (ср. § 112). Случаи изомеріи, какъ выше (§ 164) указано, должны бы здѣсь быть довольно многочисленны, и это обстоятельство можетъ

служить объясненіемъ не полной аналогіи тѣхъ членовъ этаго гомологичнаго ряда, которые нынѣ извѣстны. Доказанныхъ и достаточно изслѣдованныхъ случаевъ изомеріи описываемыхъ кислотъ, впрочемъ, мало: *олеиновая* кислота $C_{18}H_{34}O_2$ способна переходить, при дѣйствіи азотистой кислоты, въ изомерное видоизмѣненіе, плавящееся при температурѣ значительно высшей, — въ кислоту *элайдиновую*; подобному же измѣненію въ изомерную кислоту *гайдиновую* способна подвергаться кислота *ипогейная* $C_{16}H_{30}O_2$. Неполная аналогія кислотъ этаго ряда подтверждается и тѣмъ, что характеристичное разложеніе, имѣющее мѣсто при дѣйствіи расплавленнаго ѣдкаго кали и выражающееся уравненіемъ:



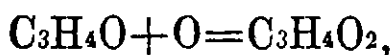
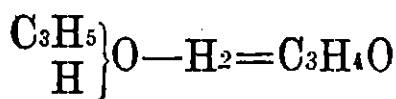
свойственно большинству этихъ кислотъ, а не всѣмъ имъ. Этому разложенію подвергаются кислоты *акриловая*, *кротоновая* (изъ растенія *Croton tiglium*, дающаго кротоновое масло), *ангеликовая* $C_5H_8O_2$, *пиротеребиновая* $C_6H_{10}O_2$ и *олеиновая*. Первая даетъ муравейную и уксусную кислоты, вторая — уксусную, третья — пропионовую и уксусную, четвертая — бутириновую (или, быть можетъ, псейдобутириновую) и уксусную, послѣдняя — пальмитиновую и уксусную кислоты. Образованіе уксусной кислоты, при дѣйствіи щелочей, замѣчено также для кислоты *цимициновой*, найденной Carius'омъ въ одномъ насѣкомѣ изъ порядка клоповъ и обладающей, по видимому, составомъ $C_{15}H_{28}O_2$. Въ то же время, *камфоловая* кислота $C_{10}H_{18}O_2$, *ипогейная* кислота $C_{16}H_{30}O_2$ и высшій, извѣстный членъ этаго ряда — мало-изслѣдованная *эруковая* кислота $C_{22}H_{42}O_2$ — не даютъ такого разложенія. —

Простѣйшій членъ этаго ряда $C_2H_2O_2$, соотвѣтствующій винильному алкоголю, не полученъ до сихъ поръ. Судя потому, что непредѣльныхъ производныхъ группы $(CH)_2$, которая въ этой кислотѣ должна была бы присутствовать $\begin{Bmatrix} CH \\ CO \\ H \end{Bmatrix} O$, еще не удалось приготовить, можно даже сомнѣваться въ ея существованіи.

Образованіе
кислотъ
 $C_nH_{2n}-2O_2$.
Ихъ свойства.

173. Только для одной изъ числа описываемыхъ кислотъ извѣстенъ случай синтетическаго образованія, соотвѣтствующій образованію предѣльныхъ кислотъ: *кротоновая* кислота получена изъ ціанистаго аллила $C_4H_5N = C_3H_5$, Су точно также, какъ напр. уксусная—изъ ціанистаго мэфила (Will и Körner, Claus). *Акриловая* кислота можетъ тоже образоваться синтетически, но это происходитъ реакціею еще не достаточно выясненною, имѣющею мѣсто при дѣйствіи іодоформа CHI_3 на этилалкоголятъ натрія $\begin{matrix} C_2H_5 \\ Na \end{matrix} \} O$ (Бутлеровъ). Обѣ углеродистыя группы—тѣ самыя, на которыя акриловая кислота можетъ разлагаться (см. выше)—входятъ здѣсь въ соединеніе.—

Случай образованія чистыми, но не синтетическими реакціями, аналогичными происхожденію кислотъ одноатомныхъ предѣльныхъ, имѣетъ мѣсто для кислоты *акриловой* и *ангеликовой*. Обѣ онѣ получаютъ окисленіемъ: первая—изъ аллильнаго алкоголя и акролеина (акрилового альдегида)



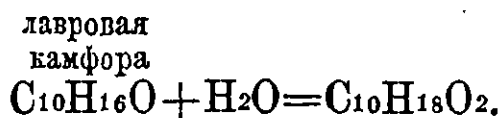
вторая—изъ альдегида своего, находящагося готовымъ въ летучемъ маслѣ римской ромашки (*Anthemis nobilis*). Окисленіе акролеина въ акриловую кислоту совершается всего лучше дѣйствіемъ окиси серебра, которая, при этомъ, возстановляется. Изъ остальныхъ кислотъ этаго ряда, случай искусственнаго образованія, чистою реакціею, представляютъ кислоты *пиротеребиновая* и *камфолевая*. Первая происходитъ распаденіемъ двусосновой теребиновой кислоты при нагрѣваніи:

теребиновая
кислота



вторая—дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей при возвышенной температурѣ на обыкновенную (*лавровую*) камфору.

Образованіе это представляет случай присоединенія воды:



Остальные изъ упомянутыхъ выше кислотъ находятся готовыми въ природѣ, и всѣхъ болѣе распространена изъ нихъ кислота олеиновая, которой трехкислотный глицеридъ $\text{C}_3\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{3}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}) \end{array} \right\} \text{O}_3$, такъ называемый *олеинъ* или *триолеинъ*, составляетъ жидкую часть значительнаго большинства жировъ, какъ растительныхъ, такъ и животныхъ. За тѣмъ, *ангеликовая* кислота находится въ корнѣ *ангелики* (*Angelica Archangelica*), въ корнѣ *сумбулъ* и также въ маслѣ кротоновомъ, вмѣстѣ съ *кротоновой кислотой*, а въ видѣ сложнаго эфира (*пейцеданина*, см. § 147) встрѣчается въ пейцеданѣ. *Гипогейная* (*физетоловая*) кислота открыта въ головномъ жирѣ кашелота и, вмѣстѣ съ арахиновой (см. § 171),—въ земляныхъ орѣхахъ, а *эруковая*—въ сѣмянахъ горчицы. Сказанное выше о неполной аналогіи описываемыхъ кислотъ, гомологичныхъ по составу, подтверждается отчасти и ихъ свойствами физическими и химическими. Акриловая кислота жидка, безцвѣтна, удобно смѣшивается съ водою, пахнетъ сходно съ уксусной кислотой и кипитъ нѣсколько выше 100° , улетучиваясь безъ разложенія. Кротоновая кислота, получаемая изъ кротоноваго масла, жидка и не застываетъ при -7° , а приготовленная изъ ціанистаго аллила—тверда, кристаллична и плавится около 72° . Будутъ ли это два изомерныя видоизмѣненія или жидкое состояніе первой условливается примѣсями,—вопросъ еще не разрѣшенный. Ангеликовая кислота кристаллична, плавится при 45° и кипитъ при 191° . Пиротеребиновая кислота жидка, маслообразна, кипитъ при 210° , гипогейная—плавится около 35° , ея изомеръ—кислота гаидиновая—около $+38^\circ$, олеиновая—при $+14^\circ$ и застываетъ опять при $+4^\circ$, а изомерная съ нею кислота элайдиновая плавится при $+43^\circ$. Олеиновая и гипогейная кислоты не улетучиваются безъ разложенія, и даютъ, при нагрѣваніи, двуатомную двусловную кислоту себа-

чиновую $C_{10}H_{18}O_4$ (см. § 186), а элайдиновая кислота может возгоняться. Олеиновая кислота обладает еще способностью поглощать кислородъ воздуха и измѣняться при этомъ. Азотная кислота при кипяченіи разлагаетъ её, образуя различныя двуатомныя двуосновныя кислоты ряда $C_nH_{2n-2}O_4$ (янтарную кислоту и ея гомологи) и, также, одноатомныя жирныя летучія кислоты. Непредѣльность описываемыхъ кислотъ выражается въ способности, доказанной для нѣкоторыхъ изъ нихъ, прямо соединяться, а именно: акриловая кислота можетъ, при дѣйствіи амальгамы натрія, присоединять H_2 и переходить въ пропіоновую (Linnemann); ангеликовая и элайдиновая кислоты присоединяютъ къ себѣ прямо Br_2 (Burg, Jaffé). Происходящія бромистыя соединенія опять легко теряютъ бромъ подъ вліяніемъ натрія. Замѣчательно, что олеиновая кислота (изомерная съ элайдиновой) не соединяется съ бромомъ, а даетъ, по видимому, особые сложные продукты замѣщенія.

Что касается солей этихъ кислотъ, то для акриловой кислоты довольно характеристичны серебряная и свинцовая соли.—Первая имѣетъ видъ кристаллическаго порошка, чернѣетъ довольно быстро подъ вліяніемъ свѣта или при нагрѣваніи въ растворѣ, и обладаетъ способностью, если ее нагрѣваютъ въ сухомъ видѣ, разлагаться съ легкимъ взрывомъ, отдѣляя желтые пары и оставляя рыхлую массу металлическаго серебра. Акрилоксильный свинецъ кристаллизуется въ тонкихъ перепутанныхъ шелковистыхъ иглахъ.—Олеинокислая соль натрія, вмѣстѣ съ такими же солями кислотъ пальмитиновой и стеариновой, находится въ составѣ обыкновеннаго (твердаго) мыла. Олеиноксильный свинецъ характеризуется растворимостію въ эфирѣ—свойство, которымъ пользуются для его отдѣленія отъ свинцовыхъ солей, упомянутыхъ твердыхъ жирныхъ кислотъ, и для приготовления олеиновой кислоты въ чистомъ состояніи.—

Непредѣль- 174. Въ гомологичномъ рядѣ кислотъ $C_nH_{2n-4}O_2$ из-
ныхъ одноатом- вѣстны только нѣкоторые отдѣльные члены, но и тѣ,
ныя кислоты вообще, мало изслѣдованы. Ни одна изъ этихъ кислотъ
 $C_nH_{2n-4}O_2$. не получена синтезомъ, а случай изомеріи, напоминающей отношеніе между олеиновой и элайдиновой кисло-

той, открыть только для простѣйшей изъ извѣстныхъ здѣсь кислотъ $C_6H_8O_2$, т. е. для члена, соотвѣтствующаго, по количеству углерода, кислотѣ капроновой. Формула эта принадлежитъ кислотѣ *парасорбиновой*—веществу маслообразному, кипящему при 221° , болѣе плотному, нежели вода,—и кислотѣ *сорбиновой*, которая кристаллизуется въ длинныхъ иглахъ, растворяется мало въ холодной водѣ, довольно легко—въ кипячей, легко—въ алкогольѣ и эфирѣ, и, въ сухомъ состояніи, плавится около 134° . Парасорбиновая кислота получается перегонкою изъ сока незрѣлыхъ ягодъ рябины (*Sorbus aucuparia*), а сорбиновая кислота образуется изъ парасорбиновой, при нагрѣваніи ея съ твердымъ ѣдкимъ кали, или съ крѣпкой сѣрной кислотой, а также—при продолжительномъ кипяченіи съ концентрированной соляной кислотой.

Другой членъ этаго ряда, кислота *бензолеиновая* $C_7H_{10}O_2$ —жидкое тѣло, тяжелее воды, обладающее непріятнымъ запахомъ, напоминающимъ валеріановую кислоту—получается присоединеніемъ выдѣляющагося водорода (при дѣйствіи амальгамы натрія и воды) къ кислотѣ бензойной $C_7H_6O_2$ (Kolbe, Herrmann). Та же формула, $C_7H_{10}O_2$, приписывается кислотѣ, названной *гидробензойною* (Otto), полученной, въ видѣ только соли, особыми превращеніями изъ кислоты гипсуровой—вещества, содержащаго азотъ. Бензолеиновая и гидробензойная кислоты представляютъ, быть можетъ, одно и то же тѣло.

Могущая относится сюда же кислота *камфеновая* $C_{10}H_{16}O_2$, существованіе которой еще требуетъ подтвержденія, образуется, по предположенію Berthelot, вмѣстѣ съ борнеоломъ, изъ лавровой камфоры, при дѣйствіи ѣдкаго кали (см. § 138). Къ борнеолу эта кислота должна относиться такъ, какъ, вообще, одноатомныя предѣльные кислоты относятся къ своимъ алкогольамъ.—

Наконецъ, къ этому же ряду можетъ быть причислена, по эмпирическому составу, кислота *минолеиновая*, если формула $C_{16}H_{28}O_2$, которую даютъ ей, справедлива. Глицеридъ ея находится, вмѣсто олеиновой кислоты, въ маслѣ льняномъ и, вообще, въ высыхающихъ маслахъ.—

Что касается непредѣльныхъ кислотъ $C_nH_{2n-6}O_2$, то онѣ, какъ и соотвѣтствующіе имъ алкогольи, почти еще

совѣмъ не извѣстны. Судя по эмпирической формулѣ, сюда могла бы отнестись кислота *теребентиловая* $C_8H_{10}O_2$, получаемая пропусканіемъ паровъ терпина чрезъ нагрѣтую смѣсь извести и ѣдкаго натра. Вещество это бѣло, кристаллично, плавится при 90° , способно улетучиваться почти не разлагаясь, и мало растворяется въ холодной водѣ.

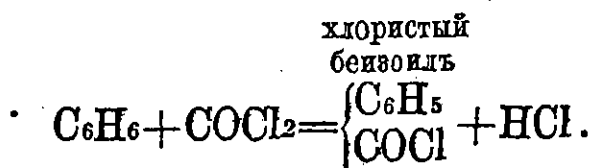
Непредѣль-
ныя (арома-
тическия)
кислоты
 $C_nH_{2n-8}O_2$.

175. Кислоты $C_nH_{2n-8}O_2$, совершенно также, какъ углеводороды и алкоголи равной съ ними непредѣльности, являются, по своимъ превращеніямъ, аналогами кислотъ одноатомныхъ предѣльныхъ и, отличаясь значительною прочностью, обнаруживаютъ большую способность подвергаться замѣщеніямъ.—Само собою разумѣется, что теоретически-возможный простѣйшій членъ этого ряда долженъ былъ бы заключать C_5 (ср. § 74) въ частицѣ, но и онъ еще не извѣстенъ такъ, что простѣйшимъ членомъ будетъ здѣсь кислота *колловая* $C_6H_4O_2$, съ ея изомеромъ (если вѣрны наблюденія) *феноиновой* кислотой, за которыми идутъ по порядку кислота *бензойная* (*росноладанная*) $C_7H_6O_2$, кислоты *альфатолуиловая* (*изотолуиловая*) и *бетатолуиловая* (*толуиловая*) $C_8H_8O_2$, изомерныя между собою, кислота *гомолуиловая* (*кумоиловая*) $C_9H_{10}O_2$, кислота *куминовая* $C_{10}H_{12}O_2$ и *гомокуминовая* $C_{11}H_{14}O_2$, а наиболѣе сложнымъ, извѣстнымъ нынѣ, членомъ ряда будетъ кислота *сикоцериловая* $C_{18}H_{28}O_2$, съ которою, если сдѣланныя наблюденія (Норре) вѣрны, изомерна кислота *аксиновая* (находящаяся въ жирѣ особой породы коккусовъ), отличающаяся жидкимъ состояніемъ при обыкновенной температурѣ и, вообще, по свойствамъ, уклоняющаяся отъ ароматическихъ кислотъ.

По тѣмъ фактамъ, которыми обладаетъ нынѣ наука, еще трудно рѣшить, которые именно изъ этихъ изомерныхъ членовъ будутъ дѣйствительно аналогичны между собою, и это—тѣмъ болѣе, что для каждой формулы есть здѣсь, вѣроятно, возможность существованія не двухъ только, а многихъ изомеровъ. Изъ числа извѣстныхъ кислотъ ближе одна къ другой по свойствамъ будутъ кислоты бензойная, толуиловая и куминовая.

Что касается случаевъ синтетическаго образованія

кислотъ этаго ряда, то извѣстно только, что нѣкоторыя изъ нихъ, аналогично предѣльнымъ кислотамъ, могутъ быть приготовлены изъ соотвѣтствующихъ ціанистыхъ соединеній. Этотъ способъ образованія указываетъ, что въ бензойной кислотѣ и также, вѣроятно, въ ея гомологахъ, находятся углеводородныя группы, представляющія не нормальные алкогольные радикалы, а радикалы феноловъ. Въ самомъ дѣлѣ, бензойная кислота можетъ быть, такимъ образомъ, приготовлена изъ ціанистаго фенила, между тѣмъ какъ ціанистый бензиль (радикалъ бензильнаго радикала, дающаго окисленіемъ бензойную кислоту) даетъ не толуиловую (бетатолуиловую), а изотолуиловую (альфатолуиловую) кислоту.—Подобной же реакціей получена изъ ціанистаго толила (C_8H_9Cy) кислота $C_9H_{10}O_2$ (Cannizzaro), а изъ ціанистаго кумила ($C_{10}H_{11}Cy$) приготовлена кислота *гомокуминовая* (Rossi). Замѣчательный синтетическій случай образованія радикала бензойной кислоты, вполне аналогичный происхожденію уксусной кислоты, представляетъ дѣйствіе фосгена (хлорокси углерода) на бензолъ (Гарничъ-Гарницкій):



Получаемый, такимъ образомъ, хлорангидридъ бензойной кислоты легко превратить въ нее водою. Чистой, но не синтетической реакціей—окисленіемъ соотвѣтствующихъ алкоголей или альдегидовъ (см. ниже)—получены кислоты бензойная, куминовая и сикocerиловая. Бензойная кислота образуется еще превращеніемъ двуатомной салициловой кислоты $C_7H_6O_3$ пяти-хлористымъ фосфоромъ въ хлорангидридъ $C_7H_4OCl_2$, который, при обработкѣ водою, даетъ моноохлоренную кислоту $C_7H_5ClO_2$, переходящую дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода въ $C_7H_6O_2$. Гомотолуиловая кислота—неизвѣстно тождественная или изомерная съ образующейся изъ ціанистаго толила—приготовлена присоединеніемъ водорода къ кислотѣ болѣе непредѣльной *коричной* или *цимтовой* $C_9H_8O_2$. (Schmitt, Erlenmeyer, Поповъ). Далѣе, многіе изъ этихъ кислотъ

образуются еще при окисленіи ароматическихъ углеводородовъ, или ихъ производныхъ. Этимъ путемъ получены, напр. кислоты: феноиновая изъ бензола, бензойная изъ толуола и эфил-фенила (Fittig, см. § 115). толуиловая изъ цимола (Noad) и (дѣйствиємъ азотной кислоты) изъ ксилола (Beilstein).—

Кислоты этого ряда иногда получаютъ, кромѣ того, окисленіемъ нѣкоторыхъ веществъ азотистыхъ значительной сложности, напр. бѣлка и клея. Этимъ именно способомъ приготовлена впервые колловая кислота, образующаяся здѣсь вмѣстѣ съ бензойной и, быть можетъ также,—съ высшими гомологами.—

Наконецъ, нѣкоторыя кислоты описываемаго ряда встрѣчаются въ готовомъ состояніи въ природѣ, въ видѣ свободномъ или въ соединеніяхъ. Особенно распространена изъ нихъ—бензойная (росноладанная) кислота, присутствующая въ бензойной смолѣ (росномъ ладонѣ), въ толуанскомъ бальзамѣ, въ смолѣ называемой драконовой кровью и проч. Она находится иногда также въ мочѣ травоядныхъ, а особое азотистое амидное соединеніе, такъ называемая гипнуровая кислота—вещество заключающее радикалъ бензойной кислоты и легко дающее еѣ—представляетъ постоянную составную часть этой мочи. Есть также не мало веществъ природныхъ, дающихъ простыми превращеніями кислоту бензойную или ея гомологи: летучее масло горькаго миндаля представляетъ, напр., бензойный альдегидъ, а кислородная часть летучихъ маселъ римскаго тмина и водяной цикуты—куминовой альдегидъ.

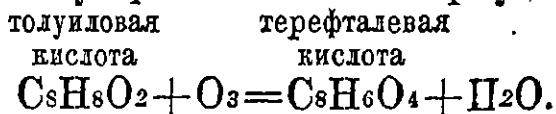
Физическія и
химическія
свойства
кислотъ
 $C_nH_{2n-2}O_2$.

176. Непредѣльныя ароматическія кислоты $C_nH_{2n-2}O_2$ характеризуются вообще способностью кристаллизоваться легко, посредствомъ возгонки или изъ растворовъ, въ бѣлыхъ, рыхлыхъ, игольчатыхъ или пластинчатыхъ кристаллахъ. Всѣ онѣ трудно-растворимы въ холодной водѣ, и довольно легко въ кипящей,—легко въ алкогольѣ и эфирѣ. Кипящій, насыщенный водяной растворъ, при охлажденіи, обыкновенно застываетъ въ кристаллическую массу, и, передъ началомъ кристаллизаціи, нерѣдко дѣлается молочнымъ, непрозрачнымъ. Большинство этихъ кислотъ плавится выше 100° , но, не смотря на то, при кипяченіи съ водою, не растворившаяся часть ихъ часто

можетъ расплавляться подъ растворомъ въ маслообразную жидкость. Кислоты эти, вообще, улетучиваются безъ разложенія, образуя паръ, вызывающій, при вдыханіи его, кашель. Изомерныя видоизмѣненія этихъ кислотъ отличаются другъ отъ друга, то различной плавкостью или растворимостью, то различнымъ наружнымъ видомъ своихъ кристалловъ и различными свойствами, образуемыхъ ими солей.

Что касается до химическихъ отношеній ароматическихъ кислотъ, то онѣ, вообще, обнаруживаютъ довольно сильныя кислыя свойства, легко образуютъ соли и разлагаютъ соли углекислыя, вытѣсняя углекислоту.—Соли щелочныхъ металловъ и ароматическихъ кислотъ вообще довольно легко растворимы и могутъ кристаллизоваться; соли металловъ землисто-щелочныхъ и различныхъ тяжелыхъ металловъ обыкновенно трудно растворимы или не растворимы почти вовсе.

Особенную склонность обнаруживаютъ ароматическія кислоты, какъ выше замѣчено, къ замѣщеніямъ: не только хлоръ и бромъ даютъ съ ними продукты •большаго или меньшаго охлоренія, но и крѣпкая азотная кислота легко ихъ нитруетъ.—Замѣчательно также, что здѣсь встрѣчается случай прямаго раскисленія: бензойная кислота, дѣйствіемъ амальгамы натрія, превращается, частію, въ бензойный альдегидъ, который, далѣе, переходитъ въ бензильный алкоголь, частію—въ бензолеиновую кислоту. Замѣчательно еще различіе, обнаруживаемое изомерными толуиловыми кислотами, при окисленіи. При дѣйствіи смѣси двухромокислаго калия и сѣрной кислоты, альфа-толуиловая кислота даетъ масло горькихъ миндалей и бензойную кислоту (Strecker и Möller), а бета-толуиловая кислота превращается въ (двуатомную двусосновную) терефталевую кислоту (Beilstein) (*) подобно тому, какъ бутириновая въ янтарную:



(*) Это послѣднее превращеніе, вмѣстѣ съ образованіемъ толуиловой кислоты окисленіемъ есилола, объясняетъ почему есилолъ, съ смѣсью двухромокислаго калия и сѣрной кислоты, даетъ терефталевую кислоту (ср. § 115).—

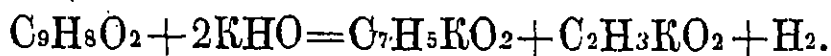
Другіе случаи разложенія этихъ кислотъ, вообще, аналогичны превращеніямъ кислотъ одноатомныхъ предѣльныхъ: при сухой перегонкѣ со щелочами, онѣ теряютъ CO_2 и даютъ углеводороды $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ (см. §. 114), при сухой перегонкѣ и въ которыхъ солей ихъ, получаются соотвѣтствующіе кетоны (напр. изъ бензойнокислаго кальція проис-

ходить, такъ называемый, бензофенонъ $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C O, ср. § 114),} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$

а при прегонкѣ смѣси тѣхъ же солей съ солью муравьиной, происходятъ альдегиды. — Стремленіе къ распаденію на углеводородъ и углекислоту, у ароматическихъ кислотъ, по видимому, больше, чѣмъ у кислотъ предѣльныхъ: бензойная кислота, напр., распадается даже безъ содѣйствія щелочи, при пропусканіи ея паровъ чрезъ раскаленную трубку, на бензолъ и углекислоту.

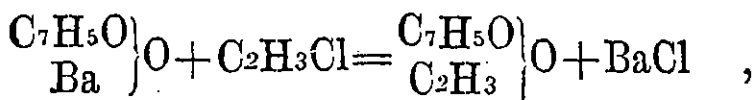
Непредѣль-
ныя кислоты
 $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{O}_2$.

177. Между кислотами $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{O}_2$ изслѣдована преимущественно только одна кислота *коричная* или *циммовая* $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$. Къ кислотамъ предыдущаго непредѣльнаго ряда это вещество относится также, какъ и въ кислотъ $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ (акриловая кислота и проч.) къ кислотамъ предѣльнымъ $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$. Въ самомъ дѣлѣ, коричная кислота не только обладаетъ способностью, подобно напр. акриловой кислотѣ, легко присоединять 2 одноатомныхъ атомъ и переходить къ типу $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_2$ (съ бромомъ она даетъ дибромометилуловую кислоту $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$), но производитъ также, при дѣйствіи расплавленнаго фдкаго кали, съ выдѣленіемъ водорода, бензойную и уксусную кислоты:



На оборотъ, коричная кислота можетъ быть приготовлена и синтетически изъ этихъ двухъ группъ. Такъ, она образуется (Гарничъ—Гарницкій), если на бензойнокислый баритъ дѣйствуетъ *хлористый ацетенъ* $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (изомеръ хлористаго винила, получаемый дѣйствіемъ хлорокиси углерода на уксусный альдегидъ). При этомъ, замѣщенію подвергается, собственно говоря, металлъ, соединенный съ углеродомъ радикала только посредствен-

но, чрезъ пай кислорода—



и долженъ былъ бы произойти особый коричнокислый эфиръ, но такъ какъ въ коричной кислотѣ всѣ пай угля непосредственно соединены между собою, то надобно принять, что, вслѣдъ за тѣмъ, одинъ пай водорода изъ радикала и группа C_2H_3 мѣняются своими мѣстами такъ, что изъ $\left. \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{O}$ происходитъ коричная кислота $\left. \begin{matrix} \text{C}_9\text{H}_7\text{O} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$

(*). Такъ какъ коричная кислота можетъ быть получена окисленіемъ своего альдегида (летучаго масла корицы), а альдегидъ этотъ можетъ быть приготовленъ синтетически изъ бензойнаго альдегида и хлорангидрида уксусной кислоты (Bertagnini), то синтезъ коричной кислоты возможенъ еще и этимъ путемъ. Коричная кислота можетъ также быть получаема окисленіемъ соотвѣтствующаго ей алкоголя, коричнокислый сложный эфиръ котораго находится, въ готовомъ состояніи, въ природѣ (см. § 141).—Наконецъ, коричная кислота, кромѣ нахожденія въ только-что упомянутомъ сложномъ эфирѣ, заключается еще въ перувианскомъ бальзамѣ, въ видѣ сложнаго эфира бензильнаго алкоголя (коричнокислаго бензила, *циннамина*.) По наружному виду и, вообще, по физическимъ свойствамъ, коричная кислота сходна съ бензойной и ея гомологами. Подобно имъ, и при тѣхъ же условіяхъ, она можетъ разлагаться на углекислоту и циннамоль или стироль (см. § 116).—

Съ коричной кислотой изомерна *атроповая* кислота, отличающаяся низшей точкой плавленія и происходящая распаденіемъ алкалоида *атропина*, при содѣйствіи воды (Kraut) подъ вліяніемъ барита.—

(*) Подобный же обмѣнъ предполагаетъ образованіе бромовалеріановой или бромобензойной кислоты, дѣйствіемъ брома на валеріанокислое (Бородинъ) и на бензойнокислосое серебро (Peligot).

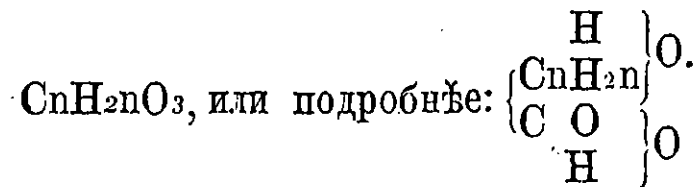
Наиболѣе сложнымъ членомъ этаго непредѣльнаго ряда является, по эмпирическому составу, кислота *сильвиновая* $C_{20}H_{30}O_2$, получаемая изъ колофони (и, быть можетъ, находящаяся готовою въ пей)—смолы различныхъ хвойныхъ. Сильвиновая кислота бѣла, кристаллична и не растворима въ водѣ.

6.) Двухатомныя кислоты или гидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

1.) Двухатомныя одноосновныя кислоты.

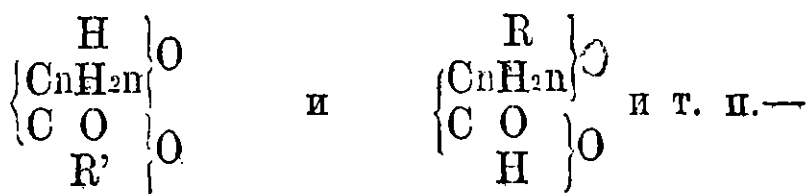
Двухатомныя
однооснов-
ныя, предѣль-
ныя кислоты,
вообще. Ихъ
изомерія.

178. Самое обозначеніе кислотъ этихъ именемъ двухатомныхъ одноосновныхъ предѣльныхъ—уже указываетъ на ихъ общую формулу. Изъ двухъ водяныхъ остатковъ, одинъ находится здѣсь въ соединеніи съ окисленнымъ углемъ (въ группѣ $(CO,HO)' = \begin{smallmatrix} CO \\ H \end{smallmatrix} O$, см. § 162), другой—съ группою углеводородной. Очевидно, что углеводородная группа, насыщаемая, съ одной стороны, водянымъ остаткомъ, съ другой—группою $\begin{pmatrix} CO \\ H \end{pmatrix} O$, должна быть двухатомна т. е. представлять углеводородъ ряда C_nH_{2n} . И такъ, общая формула двухатомныхъ одноосновныхъ предѣльныхъ кислотъ будетъ:



Первая (эмпирическая) формула отличается отъ общей формулы одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ только лишнимъ паемъ кислорода. Вторая (раціональная) формула позволяетъ а priori сдѣлать заключенія о химическихъ отношеніяхъ описываемыхъ кислотъ—заключенія, вполне оправдываемыя фактами. Во первыхъ, ясно, что опредѣленные превращенія, свойственныя гидратамъ и условливаемыя присутствіемъ водяныхъ остатковъ, могутъ являться у этихъ кислотъ, какъ и у двухатомныхъ

алкоголей, въ двухъ степеняхъ: замѣщенію можетъ подвергаться одинъ пай воднаго водорода или оба пая этаго водорода,—одинъ водяной остатокъ или оба водяные остатки. Но такъ какъ эти водяные остатки не равнокачественны (ср. § 45), то въ тѣхъ случаяхъ, когда одинъ только изъ нихъ принимаетъ участіе въ извѣстномъ превращеніи, не все равно, относится ли это превращеніе къ тому или другому водяному остатку; другими словами: два тѣла, изъ которыхъ одно произошло на счетъ опредѣленнаго измѣненія алкогольнаго воднаго остатка, другое—на счетъ такого же измѣненія кислотнаго водянаго остатка, должны быть не тождественны, а только изомерны между собою. Въ самомъ дѣлѣ, здѣсь могутъ существовать, напр., вообще два изомера (гдѣ R' обозначаетъ одноатомный пай или радикаль):



Первый изомеръ, не содержащій кислотнаго водорода будетъ лишенъ кислыхъ свойствъ, между тѣмъ какъ во второмъ онѣ сохраняются. Далѣе, понятно, что описываемыя кислоты способны подвергаться, съ одной стороны, реакціямъ, свойственнымъ алкоголямъ, съ другой—превращеніямъ, характеризующимъ кислоты. Водяной остатокъ въ алкоголяхъ замѣщается, напр., бромомъ, при дѣйствіи бромоводорода, между тѣмъ какъ для кислотъ этой реакціи не только не существуетъ, но, напротивъ, галоидангидриды ихъ (гдѣ галоидъ вступилъ вмѣсто (НО)' и слѣдовательно соединенъ съ окисленнымъ углемъ) разлагаются съ водою, образуя кислоту и галоидоводородъ. Также и въ двуатомныхъ одноосновныхъ кислотахъ, при дѣйствіи HBr, замѣщается одинъ только алкогольный водяной остатокъ бромомъ; если же, какими либо средствами, получился галоидангидридъ двуатомной одноосновной кислоты, въ которомъ оба водяные остатка замѣщены галоидомъ, то, съ водою, этотъ галоидангидридъ выдѣляетъ только пай галоида, соединенный съ окислен-

нымъ углемъ, принимая вмѣсто него водяной остатокъ.—Алкоголи, обработанные галоидангидридомъ кислотнаго радикала, даютъ сложные эфиры, т. е. вымѣниваютъ водородъ своего водянаго остатка на радикалъ кислоты; точно тоже дѣлается, и при тѣхъ же условіяхъ, съ алкогольнымъ водородомъ кислотъ двуатомныхъ одноосновныхъ (и, вообще—кислотъ, въ которыхъ содержатся алкогольные водяные остатки, или, что все равно, въ которыхъ атомность превышаетъ основность).—Далѣе, алкоголи вымѣниваютъ свой водный водородъ на щелочные металлы, при дѣйствіи металла въ свободномъ состояніи, а кислоты—и при дѣйствіи окисловъ; также и въ описываемыхъ кислотахъ, кислотный водородъ замѣщается металломъ (образуются соли) дѣйствіемъ окисловъ, а алкогольный—только дѣйствіемъ щелочнаго металла тогда, когда кислотный уже замѣстился и т. д.

Изомерія описываемыхъ кислотъ, очевидно, можетъ зависѣть отъ изомеріи углеводородныхъ группъ C_nH_{2n} (см. § 108), а въ нѣкоторыхъ случаяхъ, при не симметричномъ строеніи этихъ группъ,—и отъ различнаго размѣщенія (НО) и (СО,НО) относительно паевъ, содержащагося въ этихъ группахъ, углерода. Возможность изомерныхъ случаевъ, въ рядѣ углеводородовъ C_nH_{2n} , начинается ранѣе, чѣмъ въ рядѣ предѣльныхъ углеводородовъ, а именно—съ члена C_2H_4 , для котораго мыслимы два изомерныя видоизмѣненія, между тѣмъ какъ для C_3H_6 являются возможными 4 случая изомеріи. Дѣйствитель-

но извѣстны двѣ изомерныя кислоты $C_3H_6O_3 = \begin{Bmatrix} H \\ C_2H_4 \\ C \ O \\ H \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} O \\ \\ O \end{Bmatrix}$, изъ

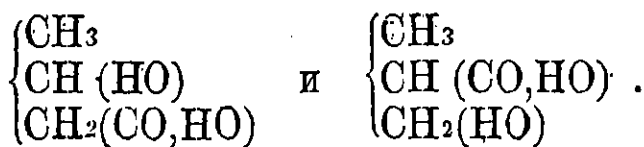
которыхъ въ одной $C_2H_4 = \begin{Bmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{Bmatrix}$, въ другой $C_2H_4 = \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH \end{Bmatrix}$.

Для болѣе сложнаго гомолога—кислоты $\begin{Bmatrix} H \\ C_3H_6 \\ C \ O \\ H \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} O \\ \\ O \end{Bmatrix} = C_4H_8O_3$

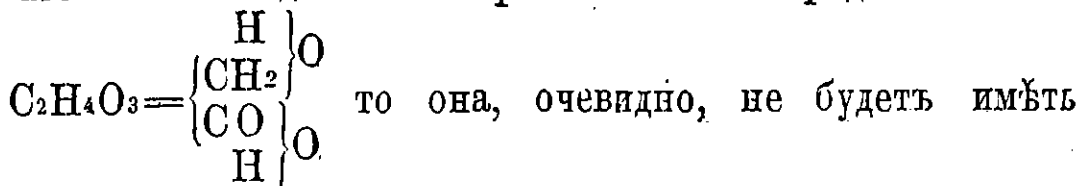
существуютъ, какъ кажется, на самомъ дѣлѣ, четыре изомера извѣстные нынѣ; но теоретически возможнымъ является здѣсь и большее число изомеровъ. Кромѣ раз-

личія, условливаемого различіемъ химическаго строенія группы C_3H_6 , здѣсь мыслимы случаи изомеріи (вѣроятно, весьма тонкой) и при одинаковомъ ея строеніи. Напр.,

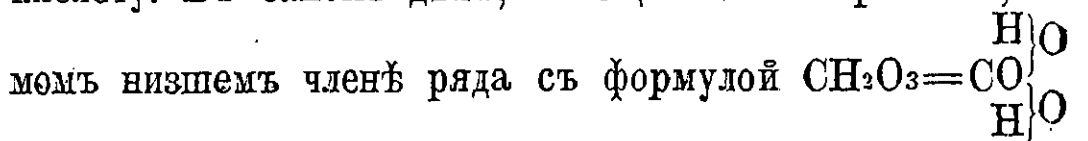
если $C_3H_6 = \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{Bmatrix}$, то, при такомъ строеніи углеводородной группы, возможны двѣ кислоты (ср. § 164):



Что касается до болѣе простаго члена ряда—кислоты



изомеровъ (*), Эта послѣдняя кислота должна представлять возможно-простѣйшую *двуатомную одноосновную* кислоту. Въ самомъ дѣлѣ, въ еще болѣе простомъ, са-



оба водяные остатки должны быть кислы, какъ соединенные съ окисленнымъ углемъ и, слѣдовательно, вещество это, если бы оно существовало, было бы не аналогомъ двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ по свойствамъ и по химическому строенію, а только гомологомъ ихъ по *эмпирической* формулѣ. Формула CH_2O_3 дѣйствительно представляетъ гидратную угольную кислоту, которая, какъ видно изъ ея производныхъ, двуосновна, но которая са-

(*) Изомеровъ ея до сихъ поръ не открыто, а если бы они были найдены и оказались бы *двуатомными одноосновными* кислотами, то это былъ бы аргументъ въ пользу различія единицъ сродства. Мыс-

лимъ, правда, случай химическаго строенія $\begin{Bmatrix} H \\ CH \\ CH \\ H \end{Bmatrix} O = C_2H_4O_3$, но это

вещество должно бы содержать два равнокачественныхъ водяныхъ остатка (ср. примѣчаніе § 164).

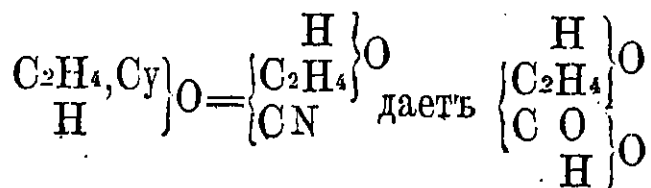
мостоятельно не существуетъ такъ, что во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, гдѣ она могла бы образоваться, являются продукты ея распада—вода и угольный ангидридъ CO_2 , называемый обыкновенно углекислотой.—

Двуатомныя одноосновныя кислоты могутъ быть разсматриваемы, какъ продукты замѣщенія пая водорода въ одноатомныхъ кислотахъ (въ находящейся въ нихъ группѣ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) водянымъ остаткомъ, а такъ какъ, вообще, отъ одного и того же углеводорода—такого, въ которомъ не всѣ водородные пая распределены одинаково относительно угля—могутъ происходить замѣщенные производныя, различныя смотря потому тотъ или другой пай водорода замѣстился (см. § 120), и такъ какъ подобныя производныя, при обратномъ превращеніи въ углеводородъ, должны давать всѣ одно и то же вещество, то понятно, что должны существовать, между прочимъ, такія изомерныя видоизмѣненія двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ, которыя, при замѣщеніи алкогольнаго водянаго остатка водородомъ будутъ производить одну и ту же одноатомную кислоту.—

Способы образования
двуатомныхъ
одноосновныхъ пре-
дѣльныхъ
кислотъ.

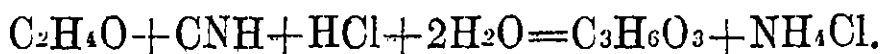
179. Различныя способы образования описываемыхъ кислотъ, частію синтетическіе, частію такіе, гдѣ онѣ происходятъ чистыми реакціями изъ веществъ, содержащихъ равное съ ними количество угля въ частицѣ, позволяють, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, съ достаточной вѣроятностью судить о ихъ химическомъ строеніи.—

Случай синтетическаго образования, аналогичный происхожденію одноатомныхъ кислотъ изъ ціанистыхъ соединений, имѣетъ мѣсто для кислоты $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ изъ ціангидрина (аналогичнаго съ хлоргидриномъ или первымъ хлорангидридомъ) эфилгликола, посредствомъ дѣйствія щелочи (Wislicenus):



Кислота, такимъ образомъ происходящая, представляетъ изомерное видоизмѣненіе, извѣстное подѣ названіемъ *парамолочной* (мясно-молочной, эфиллено-молочной)

кислоты, и содержать, очевидно, группу C_2H_4 того химического строения, какое было въ эфилгликолѣ т. е. —эфилленъ, представляющій, по всей вѣроятности, $\begin{Bmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{Bmatrix}$ (см. § 108). Если же, въ образованіи кислоты того же состава, участвовала группа C_2H_4 , содержащаяся въ уксусномъ альдегидѣ, изомерная съ эфиленомъ (см. § 121) и имѣющая, вѣроятно, химическое строеніе $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH \end{Bmatrix}$, то получается собственно такъ называемая *молочная* (*окси-пропионовая, эфиллидено-молочная* кислота, молочная кислота броженія). Синтезъ послѣдней имѣетъ мѣсто при взаимодѣйствіи уксуснаго альдегида и синеродистоводородной (синильной) кислоты CNH , въ присутствіи кислоты соляной (Wislicenus):



Та же молочная кислота получается дѣйствіемъ азотистой кислоты на аланинъ — амидное соединеніе кислоты

молочной $\begin{Bmatrix} H_2 \\ C_2H_4 \\ C \ O \\ H \end{Bmatrix} N$, происходящее синтетически изъ аль-

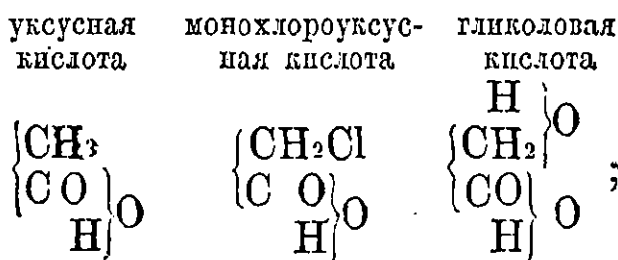
дегид-амміака $C_2H_7NO = C_2H_4O + NH_3$ и синильной кислоты. Эти способы происхожденія ясно указываютъ на различіе въ химическомъ строеніи обѣихъ молочныхъ кислотъ. — Послѣдній синтетическій способъ образованія прилагается и къ кислотѣ *лейциновой* $C_6H_{12}O_3$.

Способомъ, соотвѣтствующимъ предпослѣднему изъ упомянутыхъ, получается изомерное видоизмѣненіе кислоты $C_4H_8O_3$, извѣстное подъ названіемъ *ацетоновой*, при дѣйствіи синильной и соляной кислоты на ацетонъ C_3H_6O (кетонъ уксусный кислоты) (Städeler). Такъ какъ хими-

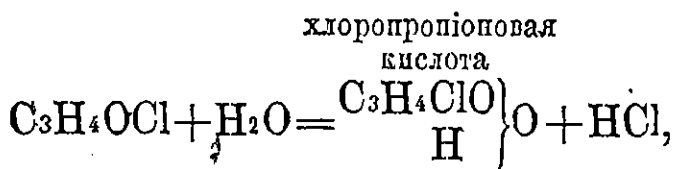
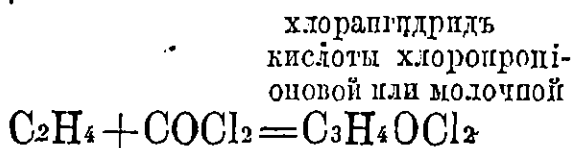
ческое строеніе ацетона соотвѣтствуетъ формулѣ $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{Bmatrix}$,

то можно съ вѣроятностью принять, что углеводородная группа въ ацетоновой кислотѣ будетъ $(C \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{Bmatrix})$.

Чистой, но не синтетической реакціей, происходятъ, далѣе, описываемыя кислоты, чрезъ замѣщеніе пая водорода въ одноатомныхъ кислотахъ водянымъ остаткомъ. Замѣщеніе это совершается дѣйствіемъ щелочей на монохлоренныя или монообромленныя производныя одноатомныхъ кислотъ.—Такимъ образомъ, уксусная кислота даетъ монохлоруксусную кислоту и гликоловую кислоту:



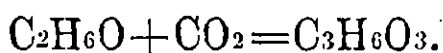
отъ пропіоновой кислоты можно перейти, такимъ образомъ, къ одной изъ молочныхъ, отъ бутириновой—къ такъ называемой *оксибутириновой* кислотѣ (Friedel и Machusa), изомерной, или, быть можетъ, тождественной съ *ацетоновой*.—Такъ какъ монохлорпропіоновая кислота можетъ быть получена синтетически изъ этилена и хлорокиси углерода (фосгеноваго газа) COCl_2 (Lippmann), а именно реакціями:



то кислота $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ можетъ быть, такимъ образомъ, приготовлена синтетически. Въ этой реакціи происходитъ парамолочная кислота, и это обстоятельство служитъ новымъ ручательствомъ въ томъ, что въ пей присутствуетъ этиленъ съ его химическимъ строеніемъ.—

Образованіе синтетическое, обнаруживающее, впрочемъ, химическое строеніе съ меньшею ясностью, чѣмъ описанные способы, имѣетъ мѣсто для молочной кислоты, при одновременномъ дѣйствіи натрія и углекислоты на

эфильный алкоголь (Catton):

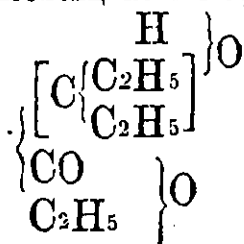


Молочная кислота, разумѣется, получается здѣсь въ видѣ натріевой соли.—Если такой способъ образованія молочной кислоты, аналогичный съ открытыми также Catton'омъ для нѣкоторыхъ одноатомныхъ кислотъ, дѣйствительно имѣетъ мѣсто, то, безъ сомнѣнія, и гомологи молочной могутъ быть приготовлены соотвѣтствующими реакціями. Далѣе, нѣкоторыя кислоты описываемаго ряда получены окисленіемъ двуатомныхъ алкоголей (Wurtz, см. § 142). Изъ эфилгликола приготовлена, этимъ путемъ, гликоловая кислота, изъ пропилгликола—молочная, изъ бутилгликола, какъ кажется,—бутилактиновая кислота. Изъ гликоловъ болѣе сложныхъ (представляющихъ, быть можетъ, псевдогликолы), соотвѣтствующихъ кислотъ, до сихъ поръ, получить не удалось; въ самомъ дѣлѣ, изъ амилгликола, при окисленіи слабой азотной кислотой, получена Wurtz'емъ та же кислота, какъ и изъ бутилгликола, т. е. бутилактиновая $C_4H_8O_3$, по видимому изомерная, какъ съ оксибутириновой, такъ и съ ацетоновой кислотой, или, по крайней мѣрѣ, положительно изомерная а не тождественная, съ первой.—

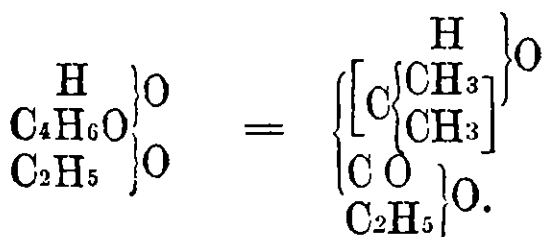
Существуетъ еще особый, интересный способъ синтеза кислотъ общей формулы $C_nH_{2n}O_3$, напоминающій образованіе третичныхъ алкоголей (см. § 132). Способомъ этимъ получены кислоты $C_4H_8O_3$ и $C_6H_{12}O_3$. Последняя, такъ называемая *изолейциновая* кислота будетъ, кажется, не тождественна, а только изомерна съ лейциновой. Образованіе изолейциновой кислоты имѣетъ мѣсто, при дѣйствіи цинкэфила $\begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix} | Zn$ на эфильный сложный эфиръ кислоты щавелевой $\begin{smallmatrix} C_2O_2 \\ 2(C_2H_5) \end{smallmatrix} \bigg\} O_2$ (Frankland и Duppra). Радикалъ щавелевой кислоты $(C_2O_2)''$ мѣняетъ, при этомъ, одинъ пай кислорода на двѣ группы C_2H_5 , превращаясь въ $(C_2H_5O)''$, и, при обработкѣ водою получаемого сначала, особаго сложнаго соединенія, заключающаго цинкъ въ своемъ составѣ, происхо-

дѣтъ сложный эфиръ изолейциновой кислоты, въ которой углеводородная группа C_6H_{12} имѣеть, безъ сомнѣнія, химическое строеніе, выраженное въ формулѣ:

изолейциновый эфиръ



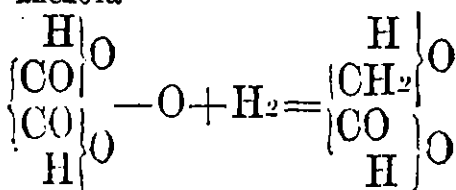
Еще проще можно произвести эту реакцію, заставляя реагировать цинкъ на смѣсь іодистаго эфила и сложнаго щавелеваго эфирнаго эфира. Если же, вмѣсто іодистаго эфила, взять іодистый мѣфилъ, то получится эфиръ кислоты *димѣтоксалоовой* $C_4H_8O_3$ (Frankland и Dupra):



Точное сравненіе этой кислоты съ кислотами ацетоной, изобутириновой и бутилактиновой, имѣющими тотъ же эмпирический составъ, еще не сдѣлано, и отношеніе, существующее между ними, остается пока неизвѣстнымъ.

Наконецъ, общій способъ образованія кислотъ двуатомныхъ одноосновныхъ представляетъ, по видимому, раскисленіе двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ, дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода. По крайней мѣрѣ, этимъ путемъ получены гликоловая кислота изъ щавелевой (Schulze, Church), бутилактиновая изъ янтарной (Church). Реакція представляетъ здѣсь замѣщеніе пая кислорода двумя паями водорода т. е. — случай обратный совершающемуся при окисленія переходу двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ въ двуатомныя двуосновныя:

щавелевая
кислота



180. Такъ какъ, съ одной стороны, въ гомологичномъ рядѣ описываемыхъ кислотъ $C_nH_{2n}O_3$ еще мало изслѣдованныхъ членовъ, съ другой—различныя изомерныя видоизмѣненія обладаютъ довольно различными свойствами, то объ этихъ кислотахъ не много можно сказать общаго: всѣ онѣ почти не летучи, обладаютъ кислымъ вѣдкимъ вкусомъ, не имѣютъ запаха и легко растворяются въ водѣ, въ эфирномъ алкоголѣ и эфирѣ. Дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты, онѣ превращаются въ соотвѣтствующія одноатомныя кислоты: гликоловая—въ уксусную, молочная—въ пропіоновую (ср. §§. 119 и 166).

Изъ сказаннаго выше видно, что въ описываемомъ рядѣ, извѣстны пока слѣдующіе члены:

$C_2H_4O_3$ —кислота *гликоловая*,

$C_3H_6O_3$ —кислоты *молочная* и *парамолочная*,

$C_4H_8O_3$ —кислоты *ацетоновая*, *оксибутириновая*, *бутилактиновая* и *димѣтоксальная*, изъ которыхъ нѣкоторыя, быть можетъ, тождественны между собою,

$C_6H_{12}O_3$ —кислоты *лейциновая* и *изолейциновая*, вѣроятно изомерныя одна съ другой.

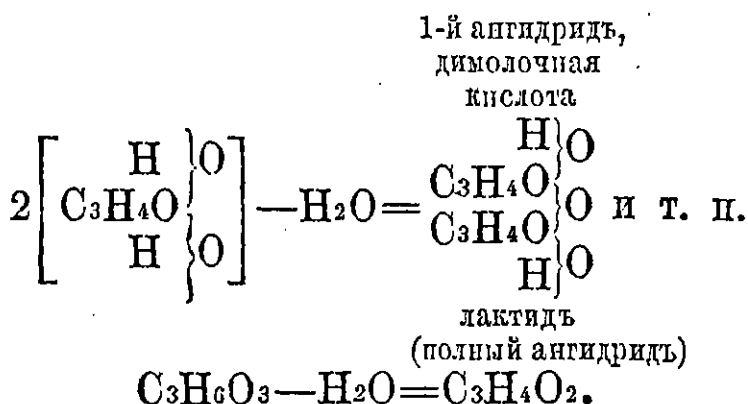
Гликоловая кислота получается всего легче изъ однохлороуксусной, дѣйствіемъ щелочей. Кромѣ упомянутыхъ выше способовъ, она образуется еще медленнымъ окисленіемъ эфирнаго алкоголя азотной кислотой (Debus), дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты на глѣксилловую кислоту $C_2H_2O_3$, при чемъ къ этой послѣдней присоединяется водородъ, и дѣйствіемъ азотистой кислоты на аналогичное аланину, соотвѣтствующее гликоловой кислотѣ, амидное соединеніе—такъ называемый *мѣцинъ* или

гликоколъ $\left\{ \begin{array}{l} H_2 \\ CH_2 \\ CO \\ H \end{array} \right\} \begin{array}{l} N \\ \\ \\ O \end{array}$. Гликоловая кислота представляетъ

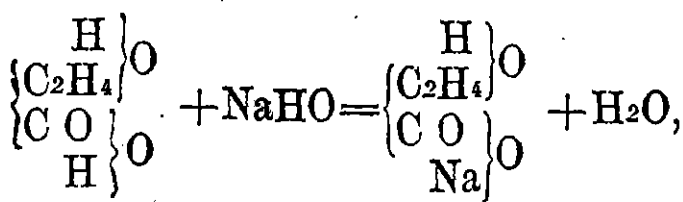
легко расплывающіеся кристаллы; она нѣсколько летуча; окисленіемъ легко переводится въ щавелевую кислоту.

Молочная кислота (эфилидено-молочная) готовится обыкновенно молочнымъ броженіемъ сахаристыхъ веществъ (см. § 155). Она содержится въ окислѣ мо-

локѣ, въ разсолѣ кислой капусты, въ перебродившемъ корѣ и т. п.,—имѣетъ видъ сиропообразной жидкости съ удѣльнымъ вѣсомъ около 1,2,—при нагреваніи, частью улетучивается, частью пзмѣняется, теряя воду и производя болѣе или менѣе совершенные ангидриды, напр.



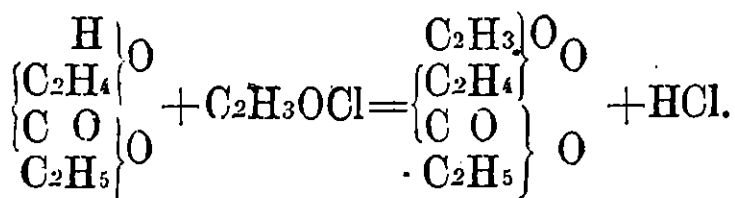
При слабомъ окисленіи (смѣсью перекиси марганца и сѣрной кислоты), молочная кислота даетъ углекислоту и уксусный альдегидъ—реакція, вмѣстѣ съ синтетическимъ образованіемъ молочной кислоты, указывающая на содержаніе въ ней той же группы C_2H_4 (эфилидена), которая находится и въ альдегидѣ.—Большинство металлическихъ окисловъ, дѣйствуя на молочную кислоту, замѣщаютъ металломъ только пай водорода ея кислотнаго водянаго остатка, производя соли среднія, но есть также рѣдкіе случаи замѣщенія обоихъ паевъ воднаго водорода: такую соль даетъ, напр., закись олова. Щелочные металлы могутъ, впрочемъ, также замѣщать водный водородъ алкогольный, но реакція эта совершается не при дѣйствіи окисловъ, а при дѣйствіи самихъ металловъ т. е. въ тѣхъ самыхъ условіяхъ, въ которыхъ происходитъ замѣщеніе воднаго водорода алкоголей металломъ (ср. § 178). Напр.



а при дѣйствіи металлическаго натрія на молочнокислый

натрій, выдѣляется водородъ и происходитъ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \begin{matrix} \text{Na} \} \text{O} \\ \text{Na} \} \text{O} \end{matrix}$

(Wislicenus). При дѣйстви хлорангидридовъ кислотъ, алкогольный водородъ молочной кислоты легко замѣщается кислотнымъ радикаломъ; молочный эфирный эфиръ даетъ, напр., съ хлористымъ ацетиломъ (хлорангидридомъ уксусной кислоты), эфиръ ацетило-молочный:



Парамолочная (мясно-молочная, эфиленомолочная) кислота готовую находится въ мускулахъ. По наружности она совершенно сходна съ молочной, и можетъ быть превращена въ нее продолжительнымъ нагрѣваніемъ до 130° — 140° , и обработкой полученнаго ангидрида водою. Различіе между обѣими изомерными кислотами выражается преимущественно въ соляхъ: кристаллизованный парамолочнокислый кальцій заключаетъ, напр., менѣе кристаллизаціонной воды, чѣмъ соотвѣтствующая соль молочной кислоты, и менѣе растворимъ въ водѣ; парамолочнокислый цинкъ также заключаетъ менѣе кристаллизаціонной воды, чѣмъ молочнокислый, и растворяется въ водѣ и алкогольѣ гораздо легче молочновислаго.

Ацетоновая кислота представляетъ кристаллы, неизмѣняющіеся на воздухѣ; подобный же видъ имѣетъ *диметоксаловая* кислота. *Оксибутириновая* кислота образуетъ расплывающіеся на воздухѣ кристаллы, а *бутилактиновая* едва ли способна кристаллизоваться.

Лейциновая кислота (полученная изъ лейцина, азотистой кислотой) кристаллизуется въ безцвѣтныхъ игольчатыхъ кристаллахъ, плавящихся при 73° и способныхъ, при нагрѣваніи, частью возгоняться, частью превращаться въ ангидридъ.—Свойства *изолейциновой* кислоты и ея изомерія или тожество съ лейциновой кислотой—еще не достаточно опредѣлены.

181. Веществъ, подходящихъ, по эмпирическому составу, подъ общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$ и относящихся, Непредѣль- ния двѣятом-

ния одпоосно-
вныя кислоты.

слѣдовательно, къ молочной кислотѣ и ея гомологамъ также, какъ акриловая кислота относится къ пропионовою—извѣстно мало.—Простѣйшимъ членомъ такого ряда могла бы быть кислота *глиоксильная* $C_2H_2O_3$, получаемая окисленіемъ виннаго спирта и эфил-гликола азотною кислотою, (Debus). По химическому строенію частицы, тѣло это, однакоже, едва ли будетъ двуатомною одпоосновною кислотой. Въ этомъ предположеніи, ея ра-

ціональная формула была бы $\left\{ \begin{array}{c} H \\ C \\ CO \\ H \end{array} \right\} O$, но для нея мысли-

мо также химическое строеніе $\left\{ \begin{array}{c} CHO \\ CO \\ H \end{array} \right\} O$. Въ послѣднемъ

случаѣ, она явилась бы тѣломъ предѣльнымъ и (по числу паевъ кислорода, соединеннаго съ углемъ, превышающему число водяныхъ остатковъ) ангидридо-гидратнымъ (ср. § 162). Принимая послѣднюю формулу, надобно ожидать, кромѣ того, для глиоксильной кислоты нѣкоторой аналогіи съ альдегидами, для которыхъ присутствіе въ частицѣ группы CHO (радикала муравейной кислоты—*формила*), несоединенной съ водяными остатками, характеристично.—Въ самомъ дѣлѣ, по наблюденіямъ, сдѣланнымъ до сихъ поръ, глиоксильная кислота оказываетъ химическія отношенія, сходныя съ принадлежащими альдегидамъ, и не обнаруживаетъ реакцій, которыя положительно могли бы характеризовать её, какъ непре-

дѣльное тѣло.—Согласно этому, формула $\left\{ \begin{array}{c} CHO \\ CO \\ H \end{array} \right\} O$ стано-

вится для нея вѣроятною, и она будетъ отнесена къ ангидридо-гидратнымъ альдегиднымъ веществамъ.

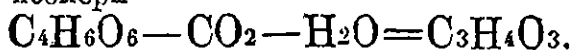
Болѣе сложный членъ ряда $C_nH_{2n-2}O_3$ представляетъ пировиноградная кислота (Brenztraubensäure) $C_3H_4O_3$. По всей вѣроятности, она обладаетъ химическимъ стро-

еніемъ $\left\{ \begin{array}{c} H \\ C_2H_2 \\ C \\ O \\ H \end{array} \right\} O$ и будетъ настоящей непредѣльной двуа-

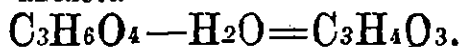
томной одноосновной кислотой. Въ пользу непредѣльности ея и близкаго отношенія къ кислотѣ молочной, говоритъ способность соединяться прямо съ Br_2 и H_2 . Послѣдній случай имѣетъ мѣсто при дѣйствіи амальгамы натрія съ водою или при дѣйствіи іодоводорода (Wislicenus, Debus), и результатомъ реакціи бываетъ обыкновенная (эфилидено-) молочная кислота. Пировиноградная кислота получена дѣйствіемъ возвышенной температуры изъ виинокаменной и виноградной (четырёх-атомныхъ двуосновныхъ) кислотъ (Berzelius, Völckel, Peligot) и также—изъ глицериновой (трехатомной одноосновной) кислоты (Moldenhauer):

виинокаменная
кислота и ея

изомеры

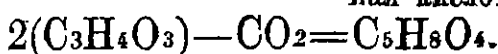


глицериновая
кислота

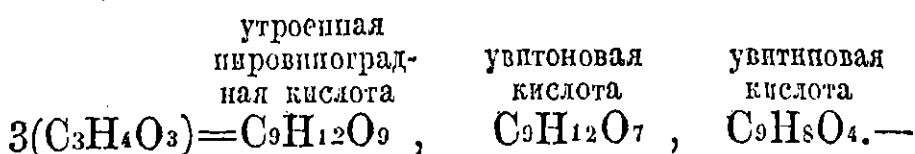


Пировиноградная кислота представляетъ жидкость, одаренную запахомъ, напоминающимъ запахъ уксусной кислоты, растворимую въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ, кипящую и улетучивающуюся около 165° , при чемъ, однакоже, часть ея разлагается. Подобно многимъ другимъ непредѣльнымъ соединеніямъ, пировиноградная кислота способна переходить въ особое, сиропообразное, нелетучее (вѣроятно—полимерное) видоизмѣненіе. Превращеніе это происходитъ при выдѣленіи ея изъ солей, или при нагрѣваніи въ водномъ растворѣ. Въ образующимся, такимъ образомъ, видоизмѣненіи, всѣ пай угля, по видимому, соединены между собою, и это обстоятельство, вѣроятно, условливаетъ возможность полученія изъ него тѣлъ, которыхъ частица сложнѣе частицы пировиноградной кислоты.—При нагрѣваніи, изъ него происходитъ кислота *пировиннокаменная* (двуатомная двуосновная), находящаяся къ пировиноградной кислотѣ въ слѣдующемъ отношеніи:

пировиннокамен-
ная кислота



При дѣйствіи барита, изъ пелетучаго видоизмѣненія пировиноградной кислоты получаютъ двѣ новыхъ кислоты: *увитоновая* и *увитиновая*, содержащія C_9 въ частицѣ (Finck):



Наиболѣе сложнымъ членомъ описываемаго ряда, быть можетъ, будетъ кислота *рициоловая* $C_{18}H_{34}O_3$.—Вещество это, находящееся въ видѣ глицерида въ клещевинномъ (рициновомъ) маслѣ, жидко подобно олеиновой кислотѣ, и также переходитъ, отъ дѣйствія азотистой кислоты, въ твердое видоизмѣненіе—кислоту *рицинэлайдиновую* или *пальминовую*. По эмпирическому составу, рициоловая кислота относится къ олеиновой также, какъ молочная къ пропионовой, но реакціи не подтверждаютъ этаго отношенія; настоящая *окси-олеиновая* кислота, изомерная съ рициоловой, получается, вѣроятно, при дѣйствіи влажной окиси серебра на однообромленную олеиновую кислоту (Burg). Болѣе непредѣльной двуатомной кислотой (ряда $C_nH_{2n-4}O_3$) могла бы быть, судя по эмпирическому составу, кислота *мхено-стеариновая* $C_{14}H_{24}O_3$ (Knor и Schnedermann)—кристаллическое вещество, находящееся въ исландскомъ мхѣ.

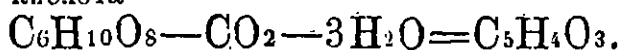
Представителемъ еще болѣе непредѣльнаго ряда двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ, $C_nH_{2n-6}O_3$, будетъ вѣроятно кислота *пирослизевая* $C_5H_4O_3$ (*), которой химическое строеніе должно, въ такомъ случаѣ, выразить-

ся формулой: $\left\{ \begin{array}{c} H \\ C_4H_2 \\ C \ O \\ H \end{array} \right\} O$. Пирослизевая кислота получается сухою перегонкой *слизевой* (шести-атомной двуосновной)

(*) Продуктъ особаго превращенія пирослизевой кислоты—кислота *кумоновая*, $C_4H_2O_3$, хотя и кажется, по эмпирическому составу, гомологомъ пирослизевой кислоты, но принадлежитъ къ числу двуосновныхъ кислотъ (см. § 187).—

КИСЛОТЫ:

слизевая
кислота



Она можетъ также быть приготовлена изъ своего альдегида — такъ называемаго *фурфурола* $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, или окисляя его кипяченіемъ съ окисью серебра (Schwanert), или обработывая щелочами. Въ послѣднемъ случаѣ, вмѣстѣ съ пирослизевой кислотой, образуется, вѣроятно, и соотвѣтствующій алкоголь. Пирослизевая кислота представляетъ бѣлое кристаллическое вещество, похожее, по наружному виду, на бензойную кислоту, плавящееся при 134° , способное улетучиваться безъ разложенія, легко растворимое въ горячей водѣ, труднѣе — въ холодной. — Рациональная формула этой кислоты, по недостаточности изслѣдованій, еще подлежитъ сомнѣнію, но замѣчательно, что ея непредѣльность выражается довольно рѣзко, по отношенію къ хлору: пирослизевой эфиръ имѣетъ способность соединяться прямо съ четырьмя атомами этаго галоида (Malaguti). Дѣйствіемъ PCl_5 на пирослизевую кислоту происходитъ 1-й хлорангидридъ $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$ (Liès-Bodart). — Съ пирослизевой кислотой изомерна кислота *пирокоменовая*, происходящая при нагрѣваніи двуосновной коменовой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$ (см. § 191):



Вещество это представляетъ или дигидратъ т. е. кислоту

двуатомную одноосновную $\left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_4\text{H}_2 \\ \text{C} \text{ O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, или, быть можетъ, она

будетъ ангидридо-гидратъ, подобный глюксовой кислотѣ, и тогда ея формула была бы $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \\ \text{C} \text{ O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$. Пирокоме-

новая кислота летуча безъ разложенія, кристаллична, и обладаетъ способностью окрашивать въ кроваво-красный цвѣтъ соли окиси желѣза — реакція, напоминающая содержаніе нѣкоторыхъ двуатомныхъ ароматическихъ кислотъ.

Двуатомныя
одноосновныя
кислоты выс-
шей непре-
дѣльности.

182. Между двуатомными одноосновными кислотами значительной непредѣльности, изслѣдованы болѣе ароматическія кислоты $C_nH_{2n-8}O_3$, относящіяся къ бензойной кислотѣ и ея гомологамъ также, какъ напр. гликоловая—къ уксусной.—Особенно интересно то обстоятельство, что для кислотъ этого ряда замѣчены факты, подтверждающіе заключеніе, высказанное выше, (см. § 178), касательно возможности такихъ изомерныхъ двуатомныхъ кислотъ, которыя, будучи переведены въ соотвѣтствующую одноатомную кислоту, дадутъ не различныя изомерныя видоизмѣненія, а одно и тоже тѣло.—Относительно способа взаимнаго соединенія павъ углерода, и аналогіи съ предѣльными веществами, прилагается здѣсь, вообще, все сказанное выше о другихъ ароматическихъ тѣлахъ. Для описываемыхъ кислотъ существуютъ случаи синтетическаго образованія, соотвѣтствующіе такому же образованію ихъ предѣльныхъ аналоговъ: опредѣленные изомерныя видоизмѣненія кислотъ $C_nH_{2n-8}O_3$ происходятъ дѣйствіемъ натрія и углекислоты на фенолы (Kolbe), другія—могутъ образоваться изъ ароматическихъ альдегидовъ и кислоты снильной. Случай полученія окисленіемъ соотвѣтствующаго алкоголя извѣстенъ только для одной изъ нихъ—кислоты салициловой (см. § 146).—Образованія изъ одного галоидныхъ производныхъ одноатомныхъ кислотъ, замѣщеніемъ галоида водянымъ остаткомъ, здѣсь, до сихъ поръ, произвести не случалось, но за то существуетъ общій способъ образованія ароматическихъ двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ изъ одонитрованныхъ одноатомныхъ, соотвѣтствующій происхожденію фенола. Эти одонитрованные кислоты, при дѣйствіи возстановляющихъ реагентовъ, переходятъ въ амидо-кислоты (ср. § 126), относящіяся къ двуатомнымъ одноосновнымъ ароматическимъ кислотамъ также, какъ гликоколь и аланинъ относятся къ гликоловой и молочной кислотамъ (см. § 179), а если водный растворъ амидо-кислоты обрабатывается кислотой азотистой, то получается кислота ряда $C_nH_{2n-8}O_3$.—Реакція идетъ здѣсь такъ (см. § 139), что амидопроизводное превращается въ діазосоединеніе, а это послѣднее вымѣниваетъ свой азотъ на воду (H и HO). Въ самомъ дѣлѣ, обѣ фазы реакціи могутъ быть произведены и от-

дѣльно одна отъ другой.—

По физическимъ свойствамъ—кристалличности, растворимости—кислоты $C_nH_{2n-8}O_3$, вообще, близки къ одноатомнымъ ароматическимъ кислотамъ, но онѣ нѣсколько менѣе летучи, чѣмъ послѣднія, и разлагаются при быстромъ нагрѣваніи.—Разложеніе это для однихъ изомерныхъ видоизмѣненій заключается въ потерѣ воды и образованіи ангидридовъ. Также какъ и у предѣльныхъ двуатомныхъ кислотъ; для другихъ изомерныхъ видоизмѣненій, напротивъ, оно состоитъ въ распаденіи на углекислоту и феноль (см. § 139)—распаденіи, соотвѣтствующаго которому, у предѣльныхъ кислотъ, еще не было наблюдаемо. У нѣкоторыхъ кислотъ $C_nH_{2n-8}O_3$ существуютъ и другія особенности, удаляющія ихъ отъ предѣльныхъ аналоговъ: замѣщеніе водянаго алкогольнаго остатка водородомъ (переходъ въ одноатомную кислоту), дѣйствіемъ іодоводорода, здѣсь вообще не удается, замѣщеніе обоихъ водяныхъ остатковъ хлоромъ, при дѣйствіи пятихлористаго фосфора, происходитъ не всегда легко, и при не достаточной энергіи, останавливается, какъ и у пироксизовой кислоты, на образованіи 1-го хлорангидрида.—Далѣе, въ ароматическихъ, двуатомныхъ двуосновныхъ кислотахъ—преимущественно въ тѣхъ видоизмѣненіяхъ, которыя могутъ быть получены синтетически изъ феноловъ—довольно удобно происходитъ замѣщеніе алкогольнаго водорода металломъ, при дѣйствіи нѣкоторыхъ металлическихъ окисловъ. Если принять во вниманіе, что здѣсь находится алкогольный водяной остатокъ феноловъ, обладающихъ характеромъ слегка-кислотнымъ, то такое содержаніе двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ становится весьма понятнымъ. Тѣмъ же кислотамъ, содержащимъ остатокъ феноловъ, принадлежитъ, вообще, способность производить съ трехлористымъ желѣзомъ густое фіолетовое или синее окрашеніе.—

Въ рядѣ ароматическихъ двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ извѣстны слѣдующіе члены:

$C_7H_6O_3$ —кислоты *салициловая*, *оксibenзойная* и *пара-оксibenзойная* или *оксидрациловая* (*);

(*) Быть можетъ сюда принадлежить также еще кислота *окситолсая* (см. ниже).

$C_9H_8O_2$ —кислоты *крезотиновая* и *миндальная* или *окси-молуиловая*;

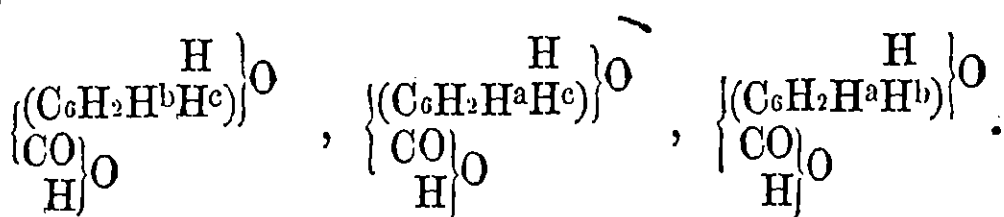
$C_9H_{10}O_3$ —кислоты *флоретиновая* и *мелилотовая*;

$C_{10}H_{12}O_3$ —кислота *оксикуминовая*;

$C_{11}H_{14}O_3$ —кислота *тимотиновая*.

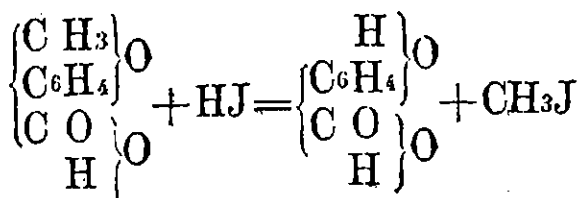
Изъ нихъ, болѣе близкими аналогами предѣльныхъ кислотъ являются, по видимому, кислота миндальная и мелилотовая. Первая, подобно обыкновенной молочной, происходитъ синтетически, при дѣйстви соляной кислоты на смѣсь кислоты синеродоводородной съ бензойнымъ альдегидомъ, и, при дѣйстви перекиси марганца съ сѣрной кислотой, также распадается на углекислоту и этотъ альдегидъ. Мелилотовая кислота, найденная въ доникѣ (*Melilotus*) и еще мало изслѣдованная, приближается къ молочной по способности распадаться, при нагреваніи, на воду и свой ангидридъ, который съ водою опять можетъ претерпѣвать обратное превращеніе (*Zwenger*).—Салициловая, крезотиновая и тимотиновая кислоты, удаляясь, по своимъ превращеніямъ, отъ предѣльныхъ кислотъ, близко аналогичны между собою: всѣ онѣ могутъ происходить синтетически изъ углекислоты и феноловъ. Къ нимъ, и преимущественно къ наиболѣе изслѣдованной изъ нихъ—кислотѣ салициловой, относятся особенности, о которыхъ было говорено. Послѣдняя кислота, кромѣ способовъ образованія, упомянутыхъ выше, можетъ еще происходить окисленіемъ своего альдегида (находящагося въ природѣ, въ цвѣтахъ растенія *Spiraea ulmaria*, и получаемого также окисленіемъ салигенина и салицина), или дѣйствиемъ расплавленныхъ щелочей на индиго, на кислоту *кумариновую* $C_9H_8O_3$ —представителя ряда $C_nH_{2n-10}O_3$. Она находится также въ природѣ въ видѣ сложнаго мѣфильнаго эфира, представляющаго летучее масло растенія *Gaultheria procumbens* (*Huile de Wintegreen*). Какъ салициловая кислота, такъ и обѣ изомерныя съ ней кислоты оксибензойная и оксидрациловая (пара-оксибензойная) способны распадаться на углекислоту и фенильный феноль. Поэтому, и потому что всѣ онѣ, при замѣщеніи водородомъ алкогольнаго водянаго остатка, даютъ одну и ту же кислоту—бензойную, надобно полагать, что химическое строеніе ихъ отличается только раз-

личнымъ помѣщеніемъ алкогольнаго водянаго остатка относительно углерода фенильной группы. Отличивъ въ радикалѣ фенилѣ C_6H_5 три пая водорода, не одинаковые по отношенію къ углеродной группѣ, и обозначивъ ихъ H^a, H^b и H^c , можно дать радикалу фенилу формулу $(C_6H_2H^aH^bH^c)' = (C_6H_5)'$, и въ такомъ случаѣ, различіе кислотъ салициловой, оксибензойной и оксидрациловой могло бы быть выражено, примѣрно, слѣдующими формулами:



Онѣ отличались бы тѣмъ только, что алкогольный водяной остатокъ, въ первомъ случаѣ, занялъ мѣсто водорода H^a , во второмъ—мѣсто водорода H^b , а въ третьемъ—мѣсто водорода H^c . Необходимость образованія изъ нихъ тождественной одноатомной кислоты, при этомъ предположеніи, очевидна.

Какъ оксибензойная, такъ и оксидрациловая кислоты получаютъ превращеніями, такъ называемыхъ, питробензойной и нитродрациловой кислотъ, изъ которыхъ первая образуется прямо нитрованіемъ кислоты бензойной, а вторая, вмѣстѣ съ первой, является продуктомъ дѣйствія дымящейся азотной кислоты на толуолъ (*). Оксидрациловая (параоксибензойная) кислота происходитъ еще изъ своего кислаго мѣфилнаго эфира, извѣстнаго подъ названіемъ анисовой кислоты, дѣйствіемъ кислоты іодистоводородной (Зайцевъ 1-й):



(*) Окисленіемъ толуола получается, какъ извѣстно (см. § 115), кислота бензойная, но если здѣсь происходитъ нитрованіе и окисле-

Съ этими тремя кислотами еще изомерна (или, ^и быть можетъ, тождественна съ которой нибудь изъ нихъ) кислота *окситолевая* $C_7H_6O_3$, полученная дѣйствіемъ азотной кислоты на толуолъ (Fittig).—

Флоретиновая кислота, получаемая изъ флоретина—сложнаго эфира ея и флороглуцина (см. § 149), также способна распадаться на углекислоту и флорильный феноль; она, слѣдовательно, соотвѣтствуетъ которой либо изъ трехъ только что описанныхъ кислотъ $C_7H_6O_3$, по которой именно—еще нельзя рѣшить.—Оксикуминовая кислота получается изъ куминовой также, какъ оксибензойная изъ бензойной.—

Изъ всего сказаннаго видно, что полное выясненіе причинъ, условливающихъ аналогіи и различія двуатомныхъ одноосновныхъ ароматическихъ кислотъ, обѣщаетъ сдѣлаться возможнымъ тогда, когда будетъ изучено большее число изомерныхъ видоизмѣненій каждаго гомологичнаго члена.

Двуатомную одноосновную кислоту еще болѣе непредѣльную, чѣмъ ароматическія, представляетъ, вѣроятно, кислота *кумаровая* $C_9H_6O_3$ (непредѣльнаго ряда $C_nH_{2n-10}O_3$), относящаяся, по эмпирической формулѣ, къ коричной такъ, какъ оксибензойная относится къ бензойной. Кумаровая кислота, однакоже, подвергаясь тѣмъ разложеніямъ, при которыхъ коричная переходитъ въ бензойную, даетъ не оксибензойную кислоту, а кислоту салициловую.—Получена кумаровая кислота присоединеніемъ воды къ *кумарину* $C_9H_6O_2$ —пахучему кристаллическому веществу, встрѣчающемуся въ разныхъ растеніяхъ (въ бобкахъ—плодѣ *Dipterix odorata*, въ *Asperula odorata*, въ *Anthoxanthum odoratum*, въ *Melilotus* и проч). Кумаринъ, хотя и можетъ, поэтому, считаться ангидридомъ кумаровой кислоты, но относится, по нѣкоторымъ свойствамъ, къ группѣ альдегидныхъ веществъ.—Къ одному ряду съ кумаровой кислотой принадлежитъ, быть можетъ, *пипитициновая* кислота—кристаллическое желтое вещество, до-

віе, то, вѣроятно, замѣщенію группой NO_2 подвергаются два различныхъ водорода въ фенильной группѣ, находящейся, какъ въ толуолѣ, такъ и въ кислотѣ бензойной.

бытое изъ корня одного мексиканскаго растенія (Weld).— Представителемъ ряда $C_nH_{2n-12}O_3$, быть можетъ, будетъ желтая кристаллическая *хризифановая* кислота $C_{10}H_8O_3$ (Rochleder и Heildt), находящаяся въ ревенномъ корпѣ и нѣкоторыхъ другихъ растеніяхъ, а въ рядѣ $C_nH_{2n-14}O_3$ могла бы помѣститься *хризидовая* кислота $C_{11}H_8O_3$ (Piccard), найденная въ листовныхъ почкахъ нѣкоторыхъ тополей. Вещество это, впрочемъ, недостаточно изслѣдовано для того, чтобъ судить о его отношеніяхъ. По своему желтому цвѣту, оно приближается къ пинтидагоиновой и хризифановой кислотамъ, и вмѣстѣ съ ними, по тому же признаку, уклоняется отъ другихъ двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ.—

Наконецъ, наиболѣе непредѣльное вещество, котораго химическія отношенія мало разъяснены, но которое, судя по составу, можетъ относиться къ двуатомнымъ одноосновнымъ кислотамъ—будетъ кислота *бензиловая* $C_{14}H_{12}O_3$ ряда $C_nH_{2n-16}O_3$, замѣчательная по большой непредѣльности своей эмпирической формулы. Тѣло это, въ видѣ калийной соли, получается присоединеніемъ ѣдкаго кали къ *бензилу* $C_{14}H_{10}O_2$ —полимеру радикала бензойной кислоты $(C_7H_5O)'$:



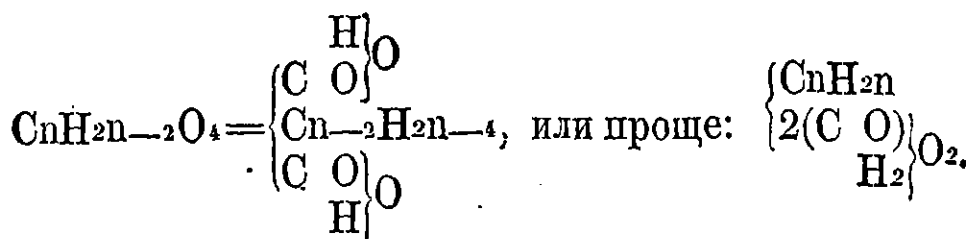
оно происходитъ также, и съ тѣмъ же реагентомъ, изъ *бензоина* $C_{14}H_{12}O_2$ —полимернаго видоизмѣненія бензойнаго альдегида, въ которое послѣдній, при извѣстныхъ условіяхъ, довольно легко переходитъ. Образование бензилокислаго калия изъ бензоина сопровождается выдѣленіемъ водорода. Бензиловая кислота нелетуча, и при сухой перегонкѣ, производитъ красный маслообразный продуктъ. Съ PCl_5 , она даетъ хлорангидридъ $C_{14}H_{11}O_2Cl$.

2. Двуатомныя двусосновныя кислоты.

183. Кислоты эти содержатъ два водяныхъ остатка, соединенныхъ съ окисленнымъ углемъ (кислотные водяные остатки), или— что все равно—двѣ группы $\begin{matrix} CO \\ | \\ H \end{matrix} O$.

Предѣльные
двуатомныя
двусосновныя
кислоты.

Углеводородный радикаль, если онъ присутствуетъ, очевидно, долженъ быть здѣсь двуатоменъ, и въ предѣльныхъ кислотахъ, также какъ въ гомологахъ молочной кислоты, будетъ имѣть составъ C_nH_{2n} .—Общая формула двуатомныхъ двуосновныхъ предѣльныхъ кислотъ будетъ такимъ образомъ:



Понятно, что для этихъ кислотъ, какъ и для двуатомныхъ одноосновныхъ, существуетъ возможность двухъ фазъ для каждаго превращенія, свойственнаго гидратнымъ веществамъ вообще. Но здѣсь оба водяные остатки, находясь въ одинаковомъ отношеніи къ другимъ составнымъ частямъ, будутъ обладать одинаковымъ химическимъ характеромъ и, притомъ, тѣмъ именно, который свойственъ водяному остатку кислотъ одноосновныхъ.—Слѣдовательно, который бы изъ этихъ остатковъ не подвергся опредѣленному превращенію, образовавшееся производное будетъ одно и то же, и тѣхъ случаевъ изомеріи производныхъ, которыя возможны для производныхъ кислотъ двуатомныхъ одноосновныхъ здѣсь, вѣроятно, не существуетъ (*). Въ то же время, очевидно, послѣ первой фазы превращенія, т. е. превращенія, совершившагося надъ однимъ водянымъ остаткомъ, эти кислоты должны давать еще кислыя вещества—тѣла, еще

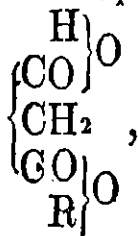
(*) Такое заключеніе, впрочемъ, будетъ только приблизительно вѣрно потому, что въ извѣстныхъ случаяхъ мыслимо нѣкоторое, хотя и тонкое, различіе между размѣщеніемъ двухъ группъ $\begin{Bmatrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{Bmatrix} \text{O}$ въ частицѣ описываемыхъ кислотъ.

Для кислоты, содержащей углеводородную группу C_2H_4 , возможны, напр., 2 случая химическаго строенія, которые, обозначая чрезъ А группу $\begin{Bmatrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{Bmatrix} \text{O}$, выразятся формулами: $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2\text{A} \\ \text{CH}_2\text{A} \end{Bmatrix}$ и $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3\text{A} \\ \text{CH A} \end{Bmatrix}$. Въ первомъ изъ этихъ веществъ положенія обоихъ группъ А (а слѣдовательно и водяныхъ остатковъ) относительно угля и водорода группы C_2H_4 , вполнѣ одинаково, но во второй формулѣ, одна группа А соединена

содержащія одну неизмѣненную группу $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{O}.$ —Въ са-
момъ дѣлѣ, напр., для кислоты малоновой $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{O}$ долж-

ны существовать двѣ соли и два сложные эфира, кото-
рыхъ формулы, если обозначить чрезъ R металлъ или
алкогольный радикалъ, будутъ:

кислая соль или
кислый эфиръ



средняя соль или
средний эфиръ



Изомерія описываемыхъ кислотъ, очевидно, дѣлается
мыслимой (если не принять различіе единицъ сродства)
только для члена съ 4 паями угля въ составѣ—тѣла,
содержащаго углеводородную группу, одинаковую, по
эмпирической формулѣ, съ находящеюся въ кислотахъ
молочныхъ, которыя заключаютъ только 3 пая угля.
Вообще, число изомерныхъ видоизмѣненій, теоретически
возможныхъ для каждаго члена въ этомъ гомологичномъ
рядѣ, будетъ равняться числу такихъ же видоизмѣне-
ній, возможныхъ для двуатомной одноосновной предѣль-
ной кислоты, содержащей угля однимъ паемъ менѣе.—
Простѣйшій членъ ряда будетъ здѣсь, какъ и въ рядахъ
другихъ кислотъ, неполнѣ аналогиченъ съ высшими.

Въ этомъ членѣ—въ щавелевой кислотѣ $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{O}$

съ болѣе гидрогенизированнымъ углемъ, чѣмъ другая.—Въ этой по-
слѣдней частицѣ, если она существуетъ, характеръ водяныхъ остат-
ковъ можетъ, слѣдовательно, быть слегка различнымъ.—Понятно, что
подобное сужденіе прилагается и къ кислотамъ двуатомнымъ одно-
основнымъ, и ко многимъ другимъ тѣламъ.

вовсе нѣтъ углеводородной группы, и окисленные пай угля непосредственно соединены одинъ съ другимъ.—

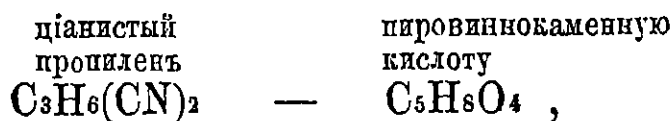
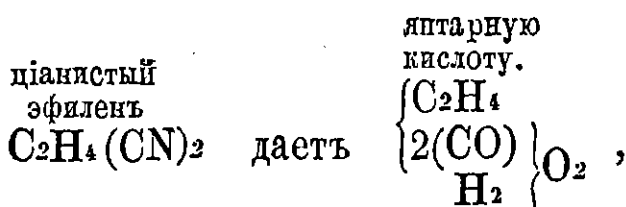
Наконецъ, по двуосновности, но не по эмпирической формулѣ, сюда могла бы быть отнесена, если бы она

существовала, гидратная угольная кислота $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{CO} \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{H} \end{matrix}$. Эта

гипотетическая частица является такимъ образомъ при-
мыкающею, съ одной стороны, къ двуатомнымъ одно-
основнымъ—, съ другой—къ двуатомнымъ двуосновнымъ
кислотамъ.

Общiе спосо- 184. Синтетическiе способы образованiя двуатомныхъ
бы образова- двуосновныхъ предѣльныхъ кислотъ вообще аналогичны
нiя кислотъ тѣмъ, которыми происходятъ другiя, уже описанныя, ки-
двуатомныхъ слоты. Кислоты $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$ образуются дѣйствиемъ ще-
одноосновныхъ лочей, изъ цианистыхъ соединенийъ, содержащихъ 2 пая
радикала циана $\text{Cy}=\text{CN}$.

Такимъ образомъ,



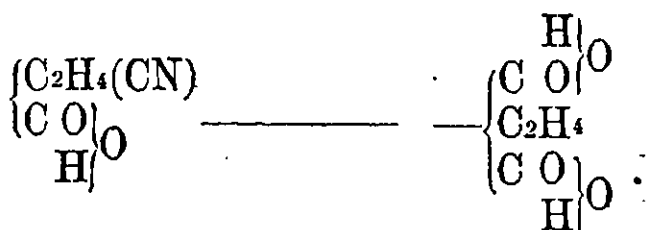
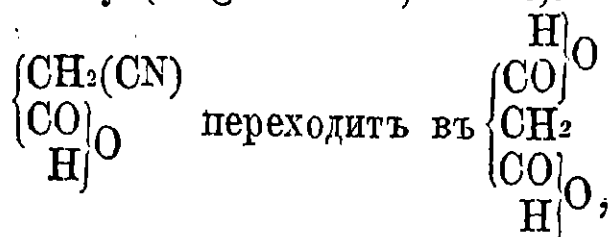
и, вѣроятно, вообще



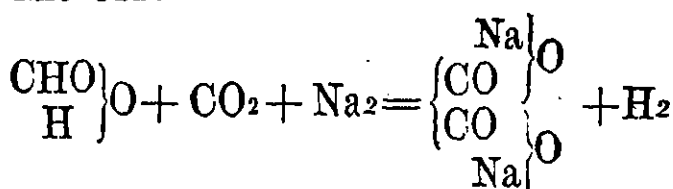
Такъ какъ, при всѣхъ этихъ превращенiяхъ, CN пере-
ходитъ въ $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$, то понятно, что щавелевая кислота,—
простѣйшiй членъ ряда—,представляющая двѣ соединен-
ныя между собою углероднымъ сродствомъ группы $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$,

можетъ образоваться изъ $\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{matrix}$ —такъ называемаго циана
(въ свободномъ состоянiи).—

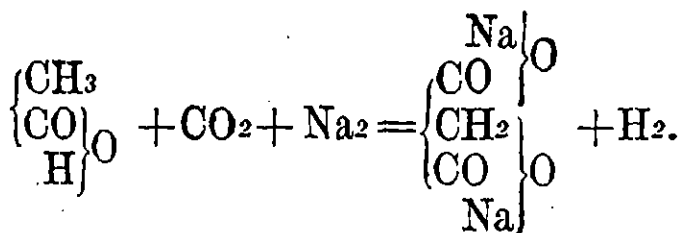
Кромѣ того, описываемыя кислоты могутъ происходить изъ ціанистыхъ соединенийъ, заключающихъ только одинъ пай ціана, но уже содержащихъ одну готовую группу $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{O}$. Въ самомъ дѣлѣ, одноціаноуксусная кислота (*) даетъ малоновую, а одноціанопропіоновая—янтарную кислоту (Hugo Müller, Kolbe):



Одновременнымъ дѣйствіемъ угольной кислоты и натрія, двуатомныя двусосновныя кислоты (если вѣрны наблюденія Саттон'а) также могутъ происходить изъ одноатомныхъ кислотъ. Такимъ образомъ, муравейная и уксусныя кислоты производятъ натріевыя соли щавелевой и малоновой кислотъ:



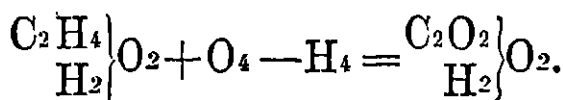
и



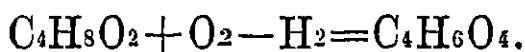
Чистой реакціей окисленія, описываемыя кислоты происходятъ изъ гликоловъ. По крайней мѣрѣ, щавелевая

(*) Ціаноуксусная кислота и ея гомологи могутъ быть получены двойнымъ разложеніемъ хлоруксусной кислоты и ея гомологовъ съ ціанистыми металлами.

кислота получена этимъ путемъ изъ эфилгликола (ср. § 142):



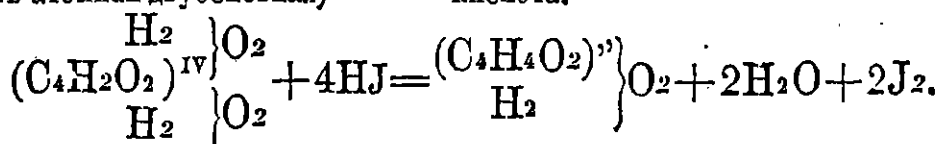
Также окисленіемъ, получена янтарная кислота изъ нормальной бутириновой:



Замѣщеніемъ водянаго остатка водородомъ, получаютъ двуатомныя двуосновныя кислоты изъ кислотъ той же основности, но большей атомности; изъ кислотъ непредѣльныхъ, одинаковой съ ними атомности и основности, онѣ могутъ происходить присоединеніемъ водорода, а изъ своихъ галоидныхъ производныхъ—замѣщеніемъ галоида водородомъ. Первая реакція имѣетъ мѣсто при дѣйствіи іодоводорода или іодистаго фосфора и воды; напр.

виннокаменная кислота
(4-хъ атомная двуосновная)

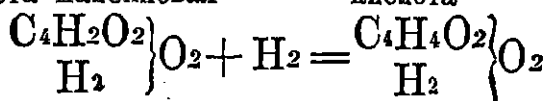
янтарная
кислота.



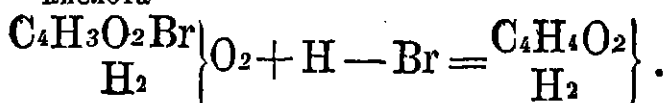
Вторая и третья реакціи имѣютъ мѣсто преимущественно при вліяніи выдѣляющагося (амальгамою натрія съ водою) водорода:

непредѣльная ки-
слота маленновая

янтарная
кислота

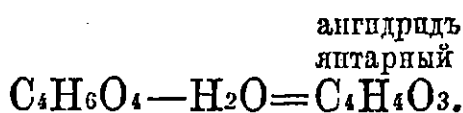


бромоянтарная
кислота

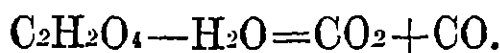


Наконецъ, описываемыя кислоты являются нерѣдко продуктами сильнаго окисленія различныхъ, болѣе сложныхъ веществъ, продолжительнымъ дѣйствіемъ кислоты азотной: многія изъ нихъ вмѣстѣ происходятъ этимъ путемъ, въ особенности—изъ жировъ.

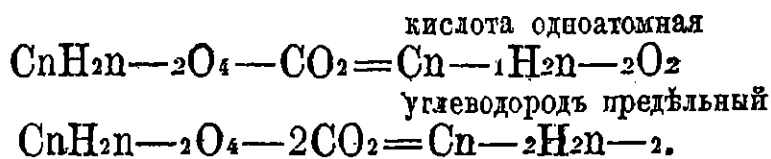
185. Описываемыя кислоты вообще представляют тѣ- Физическія
ла твердыя, кристаллическія, растворимыя въ водѣ и свойства и хи-
спиртѣ, не имѣющія запаха и одаренныя сильно-кислымъ мическія пре-
вкусомъ. Тѣ изъ нихъ, которыя имѣютъ частицу сред- вращенія ки-
ней сложности, обнаруживаютъ нѣкоторую летучесть. — слотъ двуато-
При повторенныхъ перегонкахъ и, преимущественно, мныхъ двуос-
при содѣйствіи веществъ, отнимающихъ воду, онѣ спо- новныхъ.
способны терять воду и переходить, подобно двуатомнымъ
одноосновнымъ кислотамъ, въ ангидриды:



Исключеніе изъ этаго правила представляетъ — про-
стѣйшій членъ ряда — кислота щавелевая, которой ан-
гидридъ не существуетъ, и которая, теряя воду, даетъ
равные объемы углекислоты и окиси углерода:

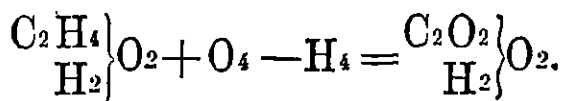


Подобно одноатомнымъ кислотамъ, описываемыя ки-
слоты могутъ, при извѣстныхъ условіяхъ, выдѣлять уголь-
ную кислоту, которой образованіе происходитъ, также
какъ и у одноатомныхъ кислотъ, на счетъ группы СО,
присутствующей въ частицѣ. Такъ какъ частица дву-
атомныхъ двуосновныхъ кислотъ содержитъ двѣ такихъ
группы, то для нихъ возможны двѣ фазы упомянутаго
превращенія: потеря одной — или потеря двухъ частицъ
углекислоты. Въ первомъ случаѣ, изъ двуатомной дву-
основной кислоты происходитъ одноатомная кислота, со-
держащая однимъ паемъ угля менѣе, во второмъ — угле-
водородъ предѣльный, содержащій углерода менѣе дву-
мя паями противу разлагающейся двуосновной и однимъ
паемъ менѣе противу одноатомной кислоты, представ-
ляющей продуктъ первой фазы разложенія (ср. § 106):

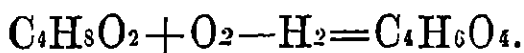


Такимъ образомъ, щавелевая кислота даетъ, теряя СО₂,
муравейную кислоту, малоновая — уксусную, янтарная —

кислота получена этимъ путемъ изъ эфилгликола (ср. § 142):



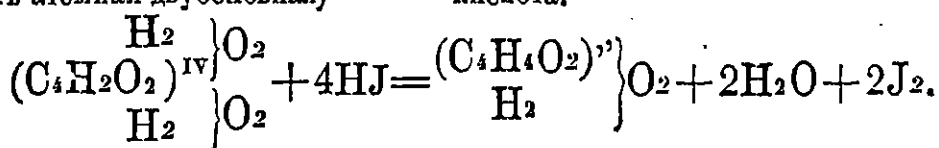
Также окисленіемъ, получена янтарная кислота изъ нормальной бутириновой:



Замѣщеніемъ водянаго остатка водородомъ, получаютъ двуатомныя двусловныя кислоты изъ кислотъ той же основности, но болѣе атомности; изъ кислотъ непредѣльныхъ, одинаковой съ ними атомности и основности, онѣ могутъ происходить присоединеніемъ водорода, а изъ своихъ галоидныхъ производныхъ—замѣщеніемъ галоида водородомъ. Первая реакція имѣетъ мѣсто при дѣйствіи іодоводорода или іодистаго фосфора и воды; напр.

виннокаменная кислота
(4-хъ атомная двусловная)

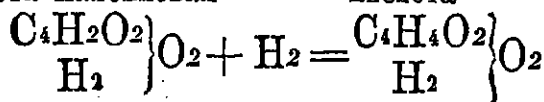
янтарная
кислота.



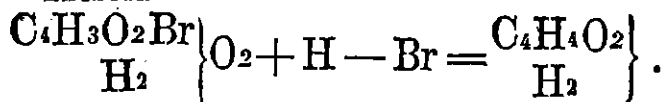
Вторая и третья реакціи имѣютъ мѣсто преимущественно при вліяніи выдѣляющагося (амальгамою натрія съ водою) водорода:

непредѣльная ки-
слота малеиновая

янтарная
кислота



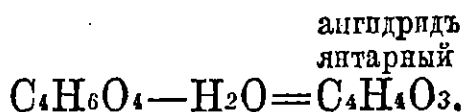
бромоянтарная
кислота



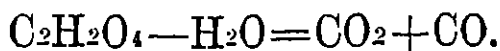
Наконецъ, описываемыя кислоты являются нерѣдко продуктами сильнаго окисленія различныхъ, болѣе сложныхъ веществъ, продолжительнымъ дѣйствіемъ кислоты азотной: многія изъ нихъ вмѣстѣ происходятъ этимъ путемъ, въ особенности—изъ жировъ.

185. Описываемыя кислоты вообще представляют тѣ-
ла твердыя, кристаллическія, растворимыя въ водѣ и
спиртѣ, не имѣющія запаха и одаренныя сильно-кислымъ
вкусомъ. Тѣ изъ нихъ, которыя имѣютъ частицу сред-
ней сложности, обнаруживаютъ нѣкоторую летучесть.—
При повторенныхъ перегонкахъ и, преимущественно,
при содѣйствіи веществъ, отнимающихъ воду, онѣ спо-
собны терять воду и переходить, подобно двуатомнымъ
одноосновнымъ кислотамъ, въ ангидриды:

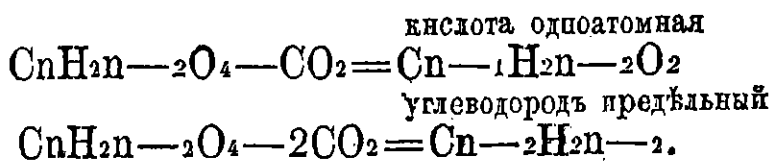
Физическія
свойства и хи-
мическія пре-
вращенія ки-
слотъ двуато-
мныхъ двуос-
новныхъ.



Исключеніе изъ этого правила представляетъ—про-
стѣйшій членъ ряда—кислота щавелевая, которой ан-
гидридъ не существуетъ, и которая, теряя воду, даетъ
равные объемы углекислоты и окиси углерода:



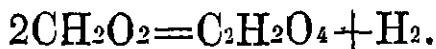
Подобно одноатомнымъ кислотамъ, описываемыя ки-
слоты могутъ, при извѣстныхъ условіяхъ, выдѣлять уголь-
ную кислоту, которой образованіе происходитъ, также
какъ и у одноатомныхъ кислотъ, на счетъ группы СО,
присутствующей въ частицѣ. Такъ какъ частица дву-
атомныхъ двуосновныхъ кислотъ содержитъ двѣ такихъ
группы, то для нихъ возможны двѣ фазы упомянутого
превращенія: потеря одной—или потеря двухъ частицъ
углекислоты. Въ первомъ случаѣ, изъ двуатомной дву-
основной кислоты происходитъ одноатомная кислота, со-
держащая однимъ паемъ угля менѣе, во второмъ—угле-
водородъ предѣльный, содержащій углерода менѣе дву-
мя паями противу разлагающейся двуосновной и однимъ
паемъ менѣе противу одноатомной кислоты, представ-
ляющей продуктъ первой фазы разложенія (ср. § 106):



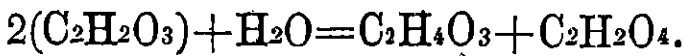
Такимъ образомъ, щавелевая кислота даетъ, теряя СО₂,
муравейную кислоту, малоновая—уксусную, янтарная—

пропіоновую кислоту (Koch). Эта фаза разложенія, для щавелевой кислоты, имѣетъ мѣсто, при ея нагрѣваніи съ глицериномъ (Berthelot, ср. § 169); для янтарной кислоты—при легкомъ нагрѣваніи со щелочами. Образование предѣльныхъ углеводовъ, съ потерей 2CO_2 , происходитъ у высшихъ членовъ ряда (Riche), при сухой перегонкѣ съ избыткомъ щелочи. Простѣйшая изъ описываемыхъ кислотъ—щавелевая выдѣляетъ, при тѣхъ же условіяхъ, водородъ, оставляя углекислую соль.—Кромѣ того, вѣроятно, всѣмъ кислотамъ этого ряда присуща способность, при электролизѣ солей, окисляться на счетъ электролитическаго кислорода и производить, отдѣляя углекислоту, углеводородъ C_nH_{2n} .—Такое разложеніе происходитъ, по крайней мѣрѣ, у янтарной кислоты, дающей эфилень (Kekulé, ср. § 108).

186. *Щавелевая* кислота (*Acidum oxalicum*) $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ —простѣйшій членъ ряда—можетъ происходить, кромѣ описанныхъ способовъ, еще нагрѣваніемъ муравейнокислыхъ солей съ избыткомъ щелочи, причемъ отдѣляется водородъ и происходитъ щавелевокислая соль:



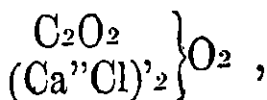
Она происходитъ также прямымъ присоединеніемъ кислорода къ особому, соотвѣтствующему ей альдегидному веществу, глюксалу $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$, и дѣйствіемъ щелочей на глюксилую кислоту. Глюксилловая кислота $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$, подобно разложенію бензойнаго альдегида на бензильный алкоголь и бензойную кислоту, распадается при этомъ на гликоловую и щавелевую кислоты:



Щавелевая кислота представляетъ, далѣе, обыкновенный продуктъ сильнаго окисленія многихъ веществъ сахаристыхъ (см. § 154) и тѣмъ къ нимъ близкихъ (древесины, крахмала и т. п.). На этомъ основываются обыкновенные способы ея приготовленія: для полученія щавелевой кислоты, или обрабатываютъ глюкозы азотной кислотой, или нагрѣваютъ древесные опилки съ смѣсью ѣдкаго кали и ѣдкаго натра.—

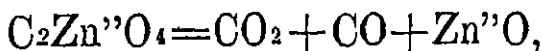
Въ природѣ встрѣчается щавелевая кислота, въ видѣ солей, какъ въ растительномъ, такъ и въ животномъ царствѣ: кислая калийная соль ея находится въ щавелѣ и кислицѣ (*Oxalis*), натровая—въ различныхъ породахъ солянокъ (*Salsola*), известковая—въ нѣкоторыхъ породахъ и также, у животныхъ,—въ мочѣ, въ околоплодной жидкости и проч.—

Щавелевая кислота кристаллизуется въ безцвѣтныхъ, выѣтривающихся при нагреваніи, призмахъ, содержащихъ 2 частицы кристаллизаціонной воды $C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Она обладаетъ весьма сильными кислыми, ѣдкими свойствами.— Для нея извѣстны не только кислыя соли (C_2HMO_4) и среднія ($C_2M_2O_4$), но существуетъ также, съ двуатомнымъ кальціемъ, соль (Fritzsche):

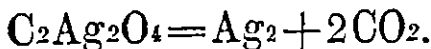


напоминающая свинцовая, содержащая галоидъ, соли уксусной кислоты (см. § 168).

Содержа, сравнительно, много кислорода, щавелевая кислота, свободная и въ соляхъ, легко подвергается окисленію или разложенію при нагреваніи, при чемъ не оставляетъ угля; ея соли съ тѣми металлами, которыхъ окислы не легко возстановляются, оставляютъ окись металла, напр.:



а соль, напр. серебрянная, имѣющая способность разлагаться съ легкимъ взрывомъ, даетъ чистый металлъ:



Кислыя соли, которыя щавелевая кислота производитъ съ одноатомными металлами (напр. $C_2H_2KO_4$ —такъ называемая *щавельная соль*), могутъ иногда соединяться еще со щавелевой кислотой, образуя соединеніе, соотвѣтствующее соединенію уксусной кислоты съ уксуснокислымъ калиемъ; таковъ будетъ такъ называемый, *четырех-кислый щавелевокислый калий* $C_2HKO_4 + C_2H_2O_4$.—Полною нерастворимостью въ водѣ отличается, изъ числа щавелевоки-

слыхъ солей, известковая, къ образованію которой щавелевая кислота склонна настолько, что даетъ осадокъ въ растворѣ гипса, и освобождаетъ при этомъ сѣрную кислоту.

Малоновая кислота $C_3H_4O_4$, кромѣ синтетическихъ способовъ образованія, получена еще окисленіемъ яблочной (трехатомной двуосновной) кислоты $C_4H_6O_5$ хромокислымъ калиемъ съ сѣрною кислотой.—

Янтарная кислота $C_4H_6O_4$, найденная сначала, какъ указываетъ названіе, въ янтарѣ, встрѣчается въ организмахъ растительныхъ (въ полыни и проч.) и животныхъ (въ различныхъ железахъ). Она всегда образуется при окисленіи жировъ азотною кислотою, а получается, обыкновенно, замѣщеніемъ водянаго остатка посредствомъ водорода въ кислотѣ яблочной, которой известковую соль, въ смѣси съ водою и дрожжами, или творогомъ, подвергаютъ для этаго броженію.—Янтарная кислота представляетъ также постоянный, хотя незначительный по количеству, продуктъ спиртоваго броженія (см. § 155).—Янтарная кислота кристаллизуется въ бѣлыхъ листоватыхъ или призматическихъ кристаллахъ, возгоняется безъ разложенія около 140° , а при 180° плавится и начинаетъ разлагаться на воду и ангидридъ.

Частица янтарно-кислаго калия можетъ соединяться съ частицей янтарной кислоты, подобно тому, какъ это дѣлаетъ щавелевая кислота.—Синтетическое образованіе янтарной кислоты изъ ціанистаго эфилена указываетъ ясно, что въ ней содержится та же группа C_2H_4 (эфилень), какъ въ парамолочной кислотѣ. Вѣроятно можетъ существовать еще изомерное видоизмѣненіе кислоты янтарной, соответствующее молочной кислотѣ броженія и заключающее группу C_2H_4 , изъ уксуснаго альдегида (эфилиденъ). Эта эфилидено-янтарная кислота остается пока еще неизвѣстной.

Пировиннокаменная кислота $C_5H_8O_4$ получается при сухой перегонкѣ виннокаменной кислоты—безъ сомнѣнія, изъ образующейся сначала пировиноградной кислоты (см. § 181). Она готовится также дѣйствіемъ амальгамы натрія и воды на соответствующія непредѣльныя, изомерныя между собою, кислоты $C_5H_8O_4$ (ита-

коновую, мезаконовою и цитраконовою см. § 187). Стировинпокаменной кислотой, быть можетъ, изомерна *минимовая*, образующаяся, по нѣкоторымъ наблюденіямъ, при окисленіи жировъ азотною кислотою. Существованіе ея подлежить еще, впрочемъ, сомнѣнію (Agre).

Вышіе члены этого ряда, а именно—кислоты *адипиновая* $C_6H_{10}O_4$, *нимелиновая* $C_7H_{12}O_4$, *пробковая* (*субериновая*) $C_8H_{14}O_4$, *азелаиновая* $C_9H_{16}O_4$ получаютъ также дѣйствиемъ азотной кислоты на разныя жирныя вещества (пробковая—также дѣйствиемъ азотной кислоты на пробку и, вообще, древесину). Онѣ мало извѣстны въ чистомъ состояніи. Первая изъ нихъ или, быть можетъ, ея изомерное видоизмѣненіе, получено еще въ чистомъ видѣ дѣйствиемъ іодоводорода на кислоту слизевую (шести-атомную двусловную) $C_6H_{10}O_8$ (Crim-Brown), чрезъ замѣщеніе въ этой послѣдней водородомъ четырехъ алкогольных водныхъ остатковъ. Кислота *себациновая* (сальная, пиролепиновая) $C_{10}H_{18}O_4$, происходящая сухой перегонкой олеиновой кислоты, извѣстна нѣсколько лучше; наружностью походитъ она на кислоту бензойную.—Формула $C_9H_{16}O_4$ приписывается еще кислотамъ *лепаргиловой* и *анхоиновой*, которыя тоже получены были окисленіемъ и, быть можетъ, изомерны съ азелаиновой кислотой. Точно также *ипомовая* кислота, приготовленная окисленіемъ разныхъ веществъ, добытыхъ изъ смолы ялппы, кажется, изомерна съ себациновой.—Наконецъ, вышимъ извѣстнымъ членомъ ряда двуатомныхъ двусловныхъ кислотъ будетъ, повидимому, судя по эмпирическому составу, кислота *роцеллевая* $C_{17}H_{32}O_4$, найденная въ нѣкоторыхъ красильныхъ поростахъ (рода *Rosella*).

187. Рядъ непредѣльныхъ двуатомныхъ кислотъ, относящихся къ предѣльнымъ также, какъ акриловая кислота и ея гомологи относятся къ пропионовой и ея гомологамъ,—будетъ имѣть общую формулу

$$C_nH_{2n-4}O_4, \text{ или } \text{подробнѣе } \left\{ \begin{matrix} C_nH_{2n-2} \\ 2(C \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix}) \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2. \text{—Простѣйшій воз-}$$

Непредѣль-
ныя двуатом-
ныя двуслов-
ныя кислоты.

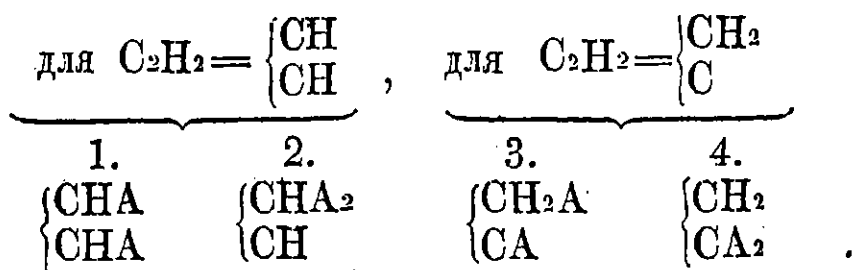
можный членъ этого ряда, до сихъ поръ, впрочемъ, еще не извѣстный,—членъ, котораго радикалъ не содержалъ бы водорода, долженъ соотвѣтствовать кислотѣ малоновой

и имѣть формулу $C_3H_2O_4 = C_3O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix} \right\} O$ (*). Углеводородными

группами въ этихъ кислотахъ являются непредѣльные углеводороды C_nH_{2n-2} . Изомеріею этихъ углеводородныхъ группъ можетъ, также какъ и въ кислотахъ предѣльныхъ, условливаться изомерія описываемыхъ кислотъ, но въ тоже время, здѣсь, какъ и вообще у многихъ непредѣльныхъ веществъ, возможна другая причина изомеріи — различіе въ химическомъ размѣщеніи группъ (CO, HO) относительно отдѣльныхъ наевъ группы C_nH_{2n-2} , хотя эта послѣдняя группа остается въ обоихъ случаяхъ одинаковою (ср. § 114). Такимъ образомъ, напр., для кислоты

$C_4H_4O_4 = \left\{ \begin{smallmatrix} C_2H_2 \\ 2(CO) \\ H_2 \end{smallmatrix} \right\} O_2$ мыслимы два разряда изомерій, ус-

ловливаемые изомеріей группы C_2H_2 (ацетилена), и въ каждомъ изъ этихъ разрядовъ возможны еще два случая изомеріи, зависящіе отъ различнаго размѣщенія группъ (CO, HO). Если чрезъ А обозначимъ эти послѣднія группы, то формулы теоретически-возможныхъ изомеровъ кислоты $C_4H_4O_4$ будутъ:



(*) Къ этой кислотѣ близка непредѣльная двуосновная кислота *кумоновая* $C_4H_2O_4$, уклоняющаяся отъ всѣхъ двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ по количеству кислорода. Она получена особыми превращеніями кислоты *слизевой* (ср. § 198). Кумоновая кислота гомологична, но эмпирическому составу, съ пироглизовой кислотой. Отъ этой послѣдней она отличается однакоже своею двуосновностью, доказанною фактически (Beilstein и Schmelz). Двуосновность эта, впрочемъ, вполне согласуется съ теоріей: если въ кумоновой кислотѣ находятся два водяныхъ остатка, то ея не полная рациональная формула будетъ $C_4O \left\{ \begin{smallmatrix} O \\ H_2 \end{smallmatrix} \right\} O_2$, и тогда понятно, что водяные остатки, соединенные съ группой, состоящей только изъ угля и кислорода, имѣютъ кислотный характеръ.

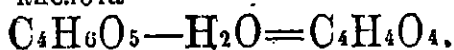
При взглядѣ на формулы, становится очевиднымъ, что если эти изомеры, соединяясь съ водородомъ, превратятся въ предѣльное вещество, то 1-й и 3-й изъ нихъ дадутъ одну и ту же кислоту—обыкновенную (эфилено-янтарную, заключающую группу $\begin{cases} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{cases}$ и, точно также, 2-й и 4-й, изомеры дадутъ оба изомеръ янтарной кислоты—кислоту эфилдено-янтарную, содержащую группу $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \end{cases}$. —

Само собою разумѣется, что для кислотъ болѣе сложнаго состава и число возможныхъ изомеровъ должно быть больше, но отношенія ихъ къ предѣльнымъ двуатомнымъ двуосновнымъ кислотамъ и причины изомеріи должны быть аналогичны съ приведенными здѣсь.

Въ описываемомъ рядѣ кислотъ, дѣйствительно извѣстно довольно много изомерныхъ видоизмѣненій, которыя, переходя къ предѣлу, даютъ одну и ту же кислоту предѣльную. Такимъ образомъ, изомерныя между собою *малеиновая* и *фумаровая* кислоты $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, обѣ производятъ, соединяясь съ водородомъ, янтарную кислоту, а три до сихъ поръ открытые изомера $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ —кислоты *итакановая*, *мезакановая* и *цитранкановая*—всѣ образуютъ съ водородомъ кислоту пировинноканенную (см. выше).—

Названныя пять кислотъ, представляющія видоизмѣненія двухъ членовъ описываемаго ряда, суть наиболѣе изслѣдованные его представители.—Кислоты $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ —*фумаровая* и *малеиновая*—обѣ происходятъ при сухой перегонкѣ яблочной (трехатомной двуосновной) кислоты, вслѣдствіе потери воды:

яблочная
кислота



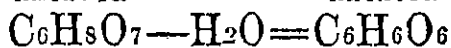
Фумаровая кислота находится при этомъ въ остаткѣ, а *малеиновая* можетъ быть получена выпариваніемъ воднаго дестиллята. Фумаровая кислота встрѣчается также въ природѣ—въ нѣкоторыхъ грибахъ, поростахъ и дымянкѣ (*Fumaria officinalis*). Отсюда для нея еще—название кислоты *болетовой* или *михайной* (*Flechtensäure*).—

Фумаровая и *малеиновая* кислоты обѣ бѣлы, кристал-

личны; изъ нихъ, фумаровая гораздо менѣе, чѣмъ малеиновая, растворима въ водѣ. Обѣ онѣ, кромѣ упомянутой выше способности соединяться съ водородомъ, при дѣйствіи іодистаго водорода или амальгамы натрія и воды, соединяются также прямо съ Br_2 . При нагрѣваніи, какъ фумаровая, такъ и малеиновая кислоты, теряя воду, производятъ одно и то же вещество $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$, извѣстное подъ названіемъ *малеинового ангидрида* и способное дѣйствительно, соединяясь съ водою, давать малеиновую кислоту (*). Такое содержаніе даетъ возможность переходить отъ фумаровой кислоты къ кислотѣ малеиновой и, на оборотъ, малеиновая кислота, при продолжительномъ плавленіи или кипяченіи съ слабой азотной кислотой, даетъ кислоту фумаровую.—Подвергнутыя, въ видѣ солей, электролизу, фумаровая и малеиновая кислоты даютъ ацетиленъ (ср. § 110), т. е. освобождаютъ находящуюся въ нихъ углеводородную группу.—Третьимъ изомеромъ съ формулою $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ будетъ, повидимому, кислота *изомалеиновая*, полученная изъ кислоты *изомалеиновой* (см. § 191), изомерной съ яблочной кислотою (Kämmerer).—

Изъ числа кислотъ $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$, *итаконовая* и *цитраконовая* происходятъ при нагрѣваніи кислоты (непредѣльной трехатомной и трехосновной) аконитовой, или кислоты предѣльной четырехатомной трехосновной лимонной, которая, теряя воду, даетъ аконитовую кислоту:

лимонная	аконитовая
кислота	кислота

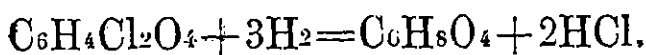


Отсюда видно, что происхожденіе аконитовой кислоты изъ лимонной соотвѣтствуетъ образованію кислотъ фумаровой и малеиновой изъ кислоты яблочной, а превращеніе аконитовой кислоты въ итаконовую и цитраконовую аналогично происхожденію кислотъ одноосновныхъ изъ кислотъ двуатомныхъ двуосновныхъ (ср. § 185).—Мезаконовая кислота получается превращеніемъ цитраконовой, при кипяченіи съ слабой азотной, или

(*) Летучесть малеинового ангидрида и его образованіе изъ фумаровой кислоты объясняетъ, почему малеиновая кислота, образующаяся при сухой перегонкѣ яблочной, находится въ дестиллятѣ.—

при нагреваніи съ крѣпкой іодистоводородной кислотою. Всѣ эти кислоты кристалличны; изъ нихъ, цитраконовая легко растворяется въ водѣ и плавится при 80° , итаконовая растворима нѣсколько труднѣе и плавится при 160° , мезаконовая кислота мало растворима въ холодной водѣ, плавится при 208° . Цитраконовая и итаконовая кислоты, отдѣляя при нагреваніи воду, даютъ одно и тоже тѣло—*амидридъ цитраконовый* $C_6H_4O_2$, переходящій съ водою въ цитраконовую кислоту. Изъ итаконовой кислоты, такимъ образомъ, можетъ быть приготовлена цитраконовая, а эта послѣдняя превращается, продолжительнымъ нагреваніемъ, въ итаконовую кислоту. Мезаконовая кислота возгоняется при нагреваніи, не разлагаясь; ее можно превратить въ цитраконовую, вводя въ нѣкоторыя соединенія и снова выдѣляя изъ нихъ.—Всѣ эти кислоты, кромѣ способности присоединять водородъ, могутъ соединяться съ Cl_2 , Br_2 (но не съ I_2), съ HCl , съ хлорноватистой кислотою $\begin{matrix} Cl \\ | \\ H \end{matrix} O$ и, также, съ другими различными паями и группами.

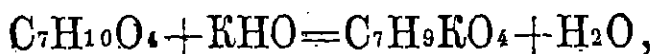
Ближайшимъ высшимъ гомологомъ кислоты итаконовой и ея изомеровъ будетъ, по эмпирической формулѣ, двуосновная кислота *муконовая* $C_6H_8O_4$ (Bode), полученная изъ особой, хлоръ содержащей, кислоты $C_6H_4Cl_2O_4$, которая готовится дѣйствіемъ воды на продуктъ, образующійся въ реакціи пятихлористаго фосфора со слизевой кислотою (см. § 198).—Муконовая кислота происходитъ при дѣйствіи водорода въ состояніи выдѣленія, въ силу слѣдующаго превращенія:



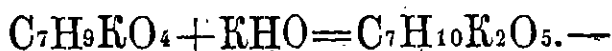
Она кристаллизуется въ бѣлыхъ длинныхъ призмахъ, легко растворяется въ горячей и—трудно въ холодной водѣ.—Аналогія ея съ итаконовой кислотой не полна: муконовая кислота не присоединяетъ къ себѣ водорода и не переходитъ въ адипиновую кислоту, т. е. не претерпѣваетъ превращенія, аналогичнаго переходу итаконовой кислоты въ пировиннокаменную.

Гомологами описанныхъ кислотъ по составу, но, также, не аналогами по химическому содержанію, являют-

ся далѣе кислоты *теребиновая* $C_7H_{10}O_4$ и *камфарная* $C_{10}H_{16}O_4$. Первая изъ нихъ получается при окисленіи скипидара, а вторая—камфоры, азотной кислотою. Теребиновая кислота содержится какъ одноосновная, одноатомная: щелочи замѣщаютъ въ ней металломъ только одинъ пай водорода, но образующіяся соли могутъ еще соединяться съ частицей щелочи, напр.



а



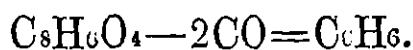
Послѣднія соли принадлежатъ кислотѣ, которая называется *діатеребиновой*, и должна бы имѣть формулу $C_7H_{12}O_5$, т. е. относиться къ теребиновой также, какъ яблочная къ фумаровой и ея изомерамъ. Діатеребиновая кислота, однакожь, не существуетъ самостоятельно, и ея соли, при обработкѣ кислотами, выдѣляютъ теребиновую кислоту. Эта послѣдняя, судя по ея одноосновно-

сти, быть можетъ, имѣть химическое строеніе: $\left. \begin{array}{c} H \\ (C_5H_8) \\ CO \\ CO \\ H \end{array} \right\} O$ и

представляетъ двуатомный одноосновный ангидридо-гидратъ—вещество, гдѣ есть окисленный уголь, несоединенный съ водянымъ остаткомъ. Теребиновая кислота—тѣло бѣлое, кристаллическое, распадающееся при нагрѣваніи на углекислоту и пиротеребиновую кислоту (см. § 172).—Камфарная кислота представляетъ также бѣлое, кристаллическое тѣло. Она дѣйствительна аналогична съ настоящими двуатомными двуосновными кислотами, и образуетъ среднія соли, заключающія два пая одноосновныхъ металловъ. При нагрѣваніи, камфарная кислота распадается на воду и ангидридъ. Для камфарной кислоты извѣстны четыре видоизмѣненія, совершенно параллельныя видоизмѣненіямъ виннокаменной кислоты (193). Онѣ отличаются другъ отъ друга преимущественно отношеніемъ къ поляризованному лучу свѣта (см. § 101), и представляютъ, быть можетъ, случай физической изомеріи (см. § 47). Камфарная кислота, приготовленная

изъ обыкновенной (лавровой) камфоры, вращающей плоскость поляризаціи вправо, вращаетъ её также вправо, и отличается названіемъ *правой*; *лѣвая* камфарная кислота получается изъ влѣво-вращающей камфоры, находящейся въ ромашкѣ. Обѣ эти кислоты, при смѣшеніи въ равномъ количествѣ частицъ, даютъ *паракамфарную* кислоту, не дѣйствующую на поляризованный лучъ, а при разложеніи эфира паракамфарной кислоты ѣдкимъ кали, получается видоизмѣненіе, также недѣйствующее на поляризованный лучъ, но отличное отъ кислоты паракамфарной. —

188. Изъ двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ высшей непредѣльности изслѣдованы преимущественно два изоатомными дву-мерныя видоизмѣненія члена $C_8H_6O_4$, относящіяся къ основнымъ вы-одноатомной толуиловой кислотѣ и къ кислотѣ бензойной сшей непре-также, какъ янтарная относится къ бутиреновой и къ дѣльности. пропіоновой. Кислоты эти несутъ названіе *фталевой* (ализариновой) и *терефталевой*. Обѣ онѣ получаютъ, продолжительнымъ окисляющимъ дѣйствіемъ азотной или хромовой кислоты: первая—изъ нафталина и его производныхъ, вторая—изъ скипидара, цимола и нѣкоторыхъ другихъ углеводородовъ. Наиболѣе аналогична, по вѣдому, съ предѣльными кислотами фталевая кислота, представляющая мелкіе, рыхлые, бѣлые кристаллы, довольно легко растворимые въ кипячей водѣ. Подобно предѣльнымъ кислотамъ, фталевая кислота распадается, при нагрѣваніи, на воду и ангидридъ, который улетучивается; при сухой перегонкѣ со щелочами, она разлагается на углекислоту и бензолъ:



Аналогія фталевой кислоты съ ароматическими кислотами выражается, кромѣ этаго образованія бензола, и въ ея способности легко подвергаться замѣщеніямъ. —

Терефталевая кислота, имѣющая видъ бѣлаго, кристаллическаго порошка, также имѣетъ склонность къ замѣщеніямъ, но, при нагрѣваніи, не даетъ ангидрида, ~~а распадается, частью на углекислоту и бензойную кислоту, частью на углекислоту и бензолъ.~~ Этимъ терефталевая кислота отличается отъ фталевой.

Обѣ кислоты оказываютъ, повидимому, мало способности къ прямымъ соединеніямъ, не смотря на значительную непредѣльность ихъ эмпирической формулы. Словомъ, въ этомъ отношеніи онѣ могутъ быть сравнены съ другими ароматическими веществами: углеводородами, одноатомными кислотами и проч.—

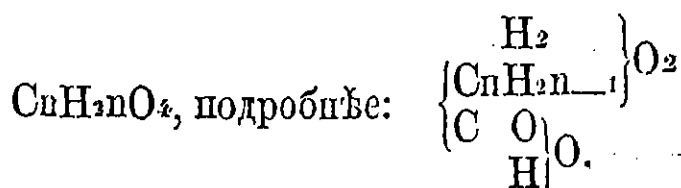
Гомологами этихъ двухъ кислотъ будутъ, если сдѣланыя наблюденія вѣрны, кислоты *инсоминовая* и *увитиновая* $C_9H_8O_4$, вѣроятно, изомерныя между собою. Первая, сходная съ терефталевой кислотой, происходитъ (Schwappert), вмѣстѣ съ нею, при окисленіи тиміаннаго масла (изъ растенія *Thymus vulgaris*); вторая, представляющая также бѣлое, кристаллическое тѣло, образуется изъ кислоты пировиноградной (см. § 181). Высшій по сложности гомологъ ряда представляетъ, быть можетъ, двуосновная кислота *гургуновая* $C_{22}H_{34}O$, найденная въ особомъ бальзамѣ (гургуновомъ, называемомъ также Woodoil), получаемомъ изъ растеній рода *Dipterocarpus* (Werner).—

Наконецъ, *гвайякосмолная* кислота (*Guajakharzsäure*) $C_{20}H_{16}O_4$ (Hlasiwetz) можетъ считаться наиболѣе непредѣльной, двуатомной двуосновной кислотой. Она находится въ гвайяковой смолѣ и представляетъ бѣлое, кристаллическое тѣло, довольно легкоплавкое и разлагающееся при нагрѣваніи.—

с) Трехатомныя кислоты или тригидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

1. Трехатомныя одноосновныя кислоты.

Трехатомныя 189. Углеводородная группа здѣсь трехатомна, и одноосновныя слѣдовательно, въ предѣльныхъ кислотахъ, будетъ имѣть предѣльные формулу $(C_nH_{2n-1})''' = (C_nH_{2n+2}) - H_3$. Отсюда, общая формула трехатомныхъ одноосновныхъ кислотъ будетъ:



Два водяныхъ остатка въ этихъ кислотахъ обладаютъ алкогольнымъ—, и одинъ водяной остатокъ кислотнымъ характеромъ. Руководясь соображеніями, изложенными выше по поводу двуатомныхъ одноосновныхъ и двуосновныхъ кислотъ (см. §. §. 178 и 183), не трудно далѣе сдѣлать заключеніе о возможной изомеріи производныхъ кислотъ трехатомныхъ одноосновныхъ, и объ изомеріи ихъ самихъ. Подробное разсмотрѣніе этихъ случаевъ тѣмъ менѣе необходимо, что факты здѣсь далеко еще отстали отъ теоріи.—

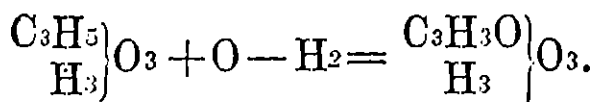
Что касается способовъ происхожденія этихъ кислотъ, то опять, на основаніи данныхъ, изложенныхъ выше (§ 179), можно съ большою вѣроятностью ожидать, что синтетическое образованіе ихъ достигнется превращеніемъ одноціанистыхъ производныхъ трехатомныхъ алкоголей $(C_nH_{2n-1})CN \begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \Bigg\} O_2$ и что, съ другой стороны, онѣ могутъ быть получены изъ двугалоидныхъ производныхъ кислотъ одноатомныхъ, напр. $\left\{ \begin{matrix} C_nH_{2n-1}Br^2 \\ C \begin{matrix} O \\ H \end{matrix} \end{matrix} \right\} O$, и одногало-

идныхъ производныхъ кислотъ двуатомныхъ одноосновныхъ, напр. $\left\{ \begin{matrix} C_nH_{2n-1}Br \\ C \begin{matrix} O \\ H \end{matrix} \end{matrix} \right\} O$, посредствомъ замѣщенія га-

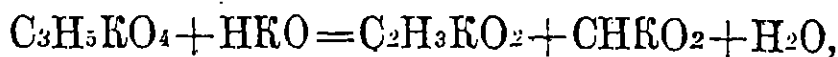
лоида водянымъ остаткомъ. Кромѣ того, трехатомная одноосновная кислота, повидимому, можетъ произойти дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода на кислоту двуатомную двуосновную съ тѣмъ же количествомъ угля. Этимъ способомъ получена, при обработкѣ амальгамою натрія эфира щавелевой кислоты, смѣшаннаго съ алкоголемъ, кислота *миколиновая* $C_2H_4O_4$, относящаяся, по всей вѣроятности, къ описываемому ряду и представляющая бѣлое, нелетучее, легко-растворимое вещество, дающее соли, соотвѣтствующія общей формулѣ $C_2H_3M'O_4$.

Наконецъ, окисленіе трехатомнаго алкогоя можетъ также дать начало трехатомной одноосновной кислотѣ. Такимъ образомъ, изъ пропилглицерина, дѣйствіемъ азотной кислоты, приготовлена *млицериновая* кислота

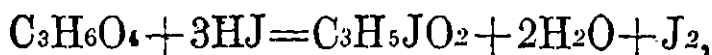
$C_3H_6O_4$, единственный, достаточно изслѣдованный членъ описываемаго ряда (Соколовъ, Debus):



Глицериновая кислота представляет кислое, нелетучее и некристаллизующееся камедообразное вещество. Ея соли имѣютъ формулу $C_3H_5MO_4$. Съ расплавленнымъ ѣдкимъ кали, она даетъ уксусную и муравейную кислоты (Atkinson), разлагаясь согласно уравненію:



съ іодистоводородной кислотой, обмѣниваетъ два водяныхъ остатка на водородъ и іодъ, производя одно изъ видоизмѣненій іодопротоиновой кислоты (Beilstein):



а при нагрѣваніи, можетъ переходить въ пировиноградную кислоту (ср. § 181).

Кислоты

трехатомныя
одноосновныя
непредѣль-
ныя.

190. Изъ числа непредѣльныхъ кислотъ, съ четырьмя паями кислорода въ составѣ, только нѣкоторыя изъ видоизмѣненій, соотвѣтствующихъ формулѣ $C_7H_6O_4$ и принадлежащихъ, слѣдовательно, къ числу ароматическихъ веществъ, достаточно извѣстны для того, чтобы считать ихъ трехатомными одноосновными кислотами. Формула эта принадлежитъ кислотамъ *оксисалициловой*, *карбогидрохиноновой*, *протокатехиновой* и *гипогалловой*, которыя, однакоже, вообще не достаточно изслѣдованы для того, чтобы можно было положительно сказать, что всѣ онѣ изомерны между собою, и что между ними нѣтъ тѣхъ, тождественныхъ сдво съ другимъ. — *Карбогидрохиноновая* кислота получена дѣйствіемъ брома на хинную (вѣроятно — пяти-атомную одноосновную, непредѣльную) кислоту (Hesse), при чемъ эта послѣдняя теряетъ водородъ и воду:



Протокатехиновая кислота приготовлена дѣйствіемъ расплавленнаго ѣдкаго кали на кислоту пипериновую

(Strecker, см. ниже въ этомъ §), *оксисалициловая* образуется реакціей ѣдкаго кали съ одноіодосалициловой кислотой $C_7H_5JO_3$ (Lautemann), а *ипогалловая*—дѣйствіемъ іодоводородной или хлороводородной кислоты на кислоту *гемипиновую*—продуктъ превращенія *наркотина*, находящагося въ опиумѣ. Гемипиновая кислота $C_{10}H_{10}O_6$ подвергается, при этомъ, слѣдующей реакціи (Matthiessen и Foster):



Наконецъ, еще кислота такого же состава происходитъ изъ маклюрина (ср. § 149) и гвайяковой смолы дѣйствіемъ ѣдкаго кали. Всѣ эти кислоты представляютъ кристаллическія, бѣлыя тѣла, легко растворимыя въ водѣ, алкогольѣ и эфирѣ. Всѣ онѣ, при сильномъ нагреваніи, даютъ углекислоту и оксифенолъ (пирокатехинъ), или его изомеръ гидрохинонъ (см. § 147), или оба изомера вмѣстѣ:



Карбогидрохиноновая кислота окрашиваетъ растворъ трехлористаго желѣза въ зеленый—, а оксисалициловая—въ синій цвѣтъ. Реакція эта напоминаетъ отношеніе салициловой кислоты и, аналогичныхъ съ нею, ея гомологовъ.—

Къ числу кислотъ трехатомныхъ одноосновныхъ высшей непредѣльности принадлежитъ, вѣроятно, одноосновная *ейгетиновая* кислота $C_{11}H_{12}O_4$ и, быть можетъ, также—кислоты *пипериновая* $C_{12}H_{10}O_4$ и *гидропипериновая* $C_{12}H_{12}O_4$.

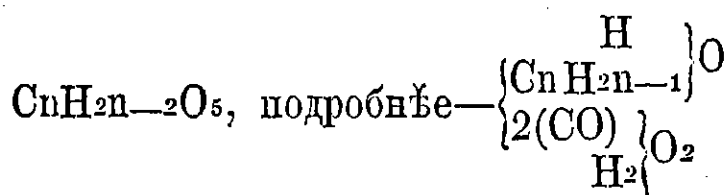
Ейгетиновая кислота получена присоединеніемъ углекислоты къ ейгенолу (ейгеновой кислотѣ, см. § 147, Scheuch), подъ вліяніемъ натрія, также какъ салициловая кислота получается изъ фенола. Съ солями окиси желѣза ейгетиновая кислота даетъ темносинее окрашиваніе. *Пипериновая* кислота также одноосновна и получается дѣйствіемъ алкогольнаго раствора ѣдкаго кали на *пиперинъ*—особое, сложное, содержащее азотъ вещество, находящееся въ зернахъ перца, а *гидропипериновая* происходитъ присоединеніемъ выделяющагося водорода къ пипериновой кислотѣ.—

Сюда ли относится одноосновная вератровая кислота $C_9H_{10}O_4$, найденная въ сѣменахъ особой породы чеме-рицы, — нельзя еще рѣшить.

2. Кислоты трехатомныя двуосновныя.

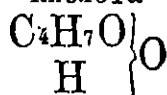
Трехатомныя
двуосновныя
предѣльныя
кислоты.

191. Общая формула этихъ предѣльныхъ кислотъ, очевидно, будетъ:

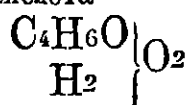


Отсюда видно, что къ кислотамъ двуатомнымъ дву-основнымъ ($C_nH_{2n-2}O_4$) онѣ будутъ относиться также, какъ кислоты двуатомныя одноосновныя относятся къ кислотамъ одноатомнымъ. Напр:

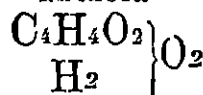
бутириновая
кислота



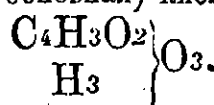
оксибутириновая
кислота



янтарная
кислота



яблочная (трехатомная
двуосновная) кислота.



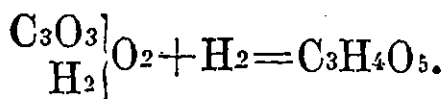
Факты дѣйствительно подтверждаютъ эту аналогію.—

По эмпирической формулѣ и по основности, простѣй-шимъ членомъ этого ряда является кислота *тартроно-вая* $C_3H_4O_5$, получаемая превращеніемъ, такъ называе-мой, нитровиннокаменной кислоты (Dessaignes), и обла-дающая способностью давать, при нагрѣваніи, полный ангидридъ кислоты гликолевой (гликолидъ) $C_2H_2O_2$:

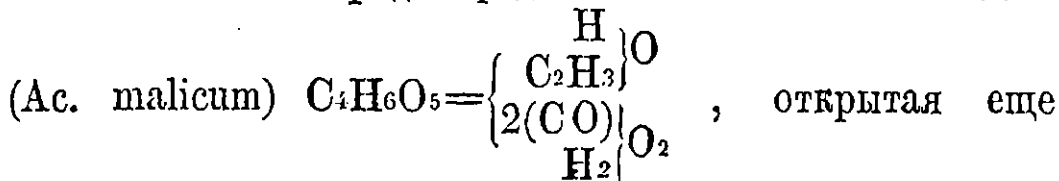


Тартроновая кислота получается также дѣйстви-емъ амальгамы натрія на такъ называемую мезокзаловую кислоту $\left\{ \begin{array}{c} C_3O_3 \\ H_2 \end{array} \right\} O_2$ (Deichsel)—вещество кислое двуосновное, содержащее окисленнаго угля болѣе, чѣмъ водяныхъ

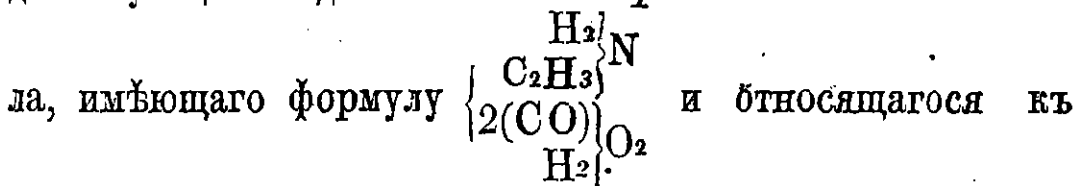
остатковъ и, слѣдовательно, примыкающее въ ангидридо-гидратнымъ соединеніямъ:



Болѣе сложный и единственный хорошо изслѣдован-ный членъ этаго ряда представляетъ кислота *яблочная*



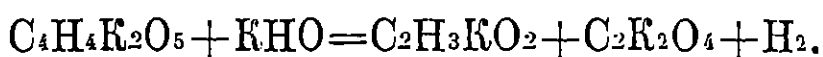
Scheele, и весьма распространенная въ царствѣ расти-тельномъ—въ различныхъ плодахъ, изъ сока которыхъ (въ особенности изъ кислыхъ яблоковъ и рябины) легко добывается осажденіемъ, въ видѣ известковой или свин-цовой соли.—Природная яблочная кислота вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво, весьма легко растворима въ водѣ и алкогольѣ и кристаллизуется очень трудно. Видоизмѣненіе яблочной кислоты, недѣйствующее на поляризованный лучъ, нѣсколько труднѣе растворимое и легче кристаллизующееся, получается изъ оптически-не-дѣйствующаго видоизмѣненія *аспарагиновой* кислоты—тѣ-



яблочной кислотѣ такъ, какъ аланинъ относится къ мо-лочной (см. § 179)—дѣйствіемъ кислоты азотной. То же самое, или изомерное съ этимъ, видоизмѣненіе яблоч-ной кислоты, также недѣйствующее на поляризован-ный лучъ, образуется изъ одnobромоянтарной кислоты $\text{C}_4\text{H}_5\text{BrO}_4$, при обработкѣ ея раствора окисью серебра (Kekulé). Это послѣднее превращеніе даетъ возможность приготовить яблочную кислоту синтетически, изъ эле-ментовъ (начиная съ полученія эфилена и ціана, изъ которыхъ можно образовать янтарную кислоту). Нако-нецъ, особый изомеръ яблочной кислоты—*изомалева* ки-слота найдена случайно въ жидкости, употреблявшейся для фотографическихъ работъ (Kämmerer).

Яблочная кислота, какъ двусловная, съ одной сто-

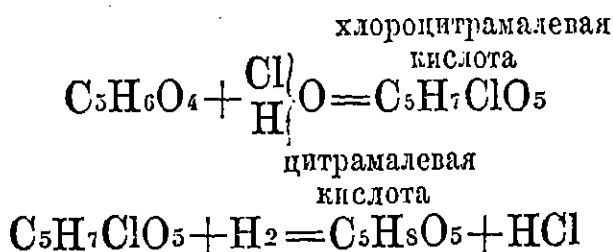
ропы, даетъ, подобно янтарной и ея гомологамъ, кислоты и среднія соли и сложные эфиры, съ другой—, будучи трехатомной, она производитъ—замѣщеніемъ, въ одномъ случаѣ, водорода алкогольнаго, въ другомъ—, водорода кислотнаго—ряды изомерныхъ производныхъ, подобно двуатомнымъ одноосновнымъ кислотамъ.—Замѣщеніемъ водянаго (алкогольнаго) остатка водородомъ, она можетъ производить янтарную кислоту, а окисленіемъ—кислоту малоновую или, въ другихъ случаяхъ, альдегидъ уксусный и уксусную кислоту. При дѣйствіи избытка ѣдкаго кали, яблочная кислота разлагается на уксусную и щавелевую, при чемъ выдѣляется свободный водородъ:



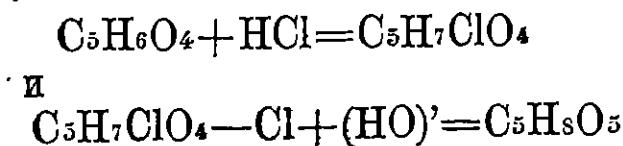
При нагрѣваніи, она, подобно двуосновнымъ кислотамъ, выдѣляетъ воду, и переходитъ въ фумаровую кислоту (см. § 187). Эта послѣдняя относится, слѣдовательно, къ яблочной, по эмпирической формулѣ, какъ ангидридъ, но на самомъ дѣлѣ, случай ея образованія значительно отличается отъ образованія ангидридовъ изъ двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ. Ангидриды эти, какъ видно, не содержатъ водяныхъ остатковъ, а въ фумаровой (и малеиновой) кислотахъ сохраняются два водяныхъ остатка кислотныхъ, бывшихъ въ кислотѣ яблочной, и слѣдовательно вода, выдѣляющаяся при нагрѣваніи этой послѣдней, происходитъ на счетъ алкогольнаго водянаго остатка и пая водорода изъ группы углеводородной (C_2H_3)".—При дѣйствіи HBr на яблочную кислоту замѣщается въ ней бромомъ алкогольный водяной остатокъ (Kekulé), а водородъ того же остатка можетъ замѣститься ацетиломъ (радикаломъ уксусной кислоты), при дѣйствіи хлорацетила (хлорагидрида уксусной кислоты, Wislicenus, ср. § 178) на яблочный эфирный сложный эфиръ—тѣло, гдѣ водородъ обоихъ кислотныхъ водяныхъ остатковъ уже замѣщенъ эфиромъ.—

Съ формулой ближайшаго высшаго гомолога яблочной кислоты $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$ извѣстны два вещества, повидимому, изомерныя, а не тождественныя между собою, получившія названіе кислотъ *цитрамалево*й (Carius) и *окситировиннокамен*ной (Simpson). Оба тѣла получены чи-

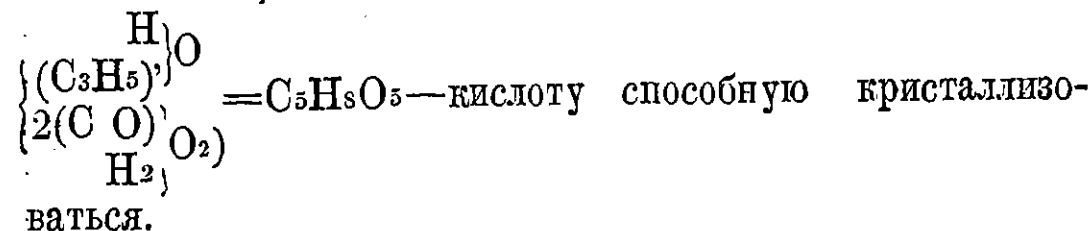
стыми реакціями и послѣднее даже—синтезомъ. *Цитрамалевая* кислота приготовлена дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода изъ *хлорцитрамалевой*, образующейся соединеніемъ *цитраконовой* кислоты (см. § 187) съ *хлорноватистой* кислотой:



Цитрамалевая кислота не кристаллизуется, а представляетъ, расплывающуюся на воздухѣ, аморфную массу.— Кислота того же состава $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$, тождественная или изомерная съ *цитрамалевой*, образуется, какъ думаетъ Swarts, при дѣйствіи окиси серебра и воды на *охлоренную* кислоту $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_4$, получаемую прямымъ присоединеніемъ HCl къ кислотѣ *итаконовой*:



Оксипировиннокаменная кислота приготовлена дѣйствіемъ щелочи на *дѣціангидринъ* *пропилглицерина*, образованный двойнымъ разложеніемъ изъ *дихлоргидрина* $\left[(\text{C}_3\text{H}_5)''' \text{Cl}_2 \right]'$. *Дѣціангидринъ* $\left[(\text{C}_3\text{H}_5)''' (\text{CN})_2 \right]'$ О даетъ



Къ числу *непредѣльныхъ* *трехатомныхъ* *двуосновныхъ* кислотъ принадлежитъ, быть можетъ, кислота *коменовая* $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$, получаемая изъ *трехосновной* (и, вѣроятно, *четырёхатомной*) *меконовой* кислоты $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_7$ (см. ниже), выдѣленіемъ CO_2 при нагрѣваніи. *Коменовая* кислота, если высказанное предположеніе вѣрно, имѣла бы ра-

ціональну формулу $\left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_4 \text{H} \\ 2(\text{CO}) \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_{\text{O}_2}$ и, по отстоянію своему

отъ предѣла, отвѣчала бы углеводородамъ $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ т. е. представляла бы углеводородъ $\text{C}_4\text{H}_4 - \text{H}_3 + (\text{HO})' + 2\left(\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right) \text{O}'$.—Коменовая кислота представляетъ кристаллическое тѣло, довольно трудно растворимое въ водѣ. Растворъ ея обладаетъ способностью производить съ солями окиси желѣза кровянокрасное окрашеніе. Галоиды легко замѣщаютъ въ ней водородъ, подобно тому, какъ это бываетъ съ различными ароматическими веществами. При нагрѣваніи, коменовая кислота распадается на углекислоту и кислоту *пирокоменовую* (см, § 187):



Надобно замѣтить, впрочемъ, что коменовую кислоту можно счесть также веществомъ, заключающимъ только два водяные остатка. Въ такомъ случаѣ, она бы явилась тѣломъ ангидридо-гидратнымъ и была бы менѣе удалена отъ предѣла. Въ этомъ предположеніи ея строеніе

выразилось бы формулой $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_2\text{O} \\ 2(\text{CO}) \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$ и въ ней содержался

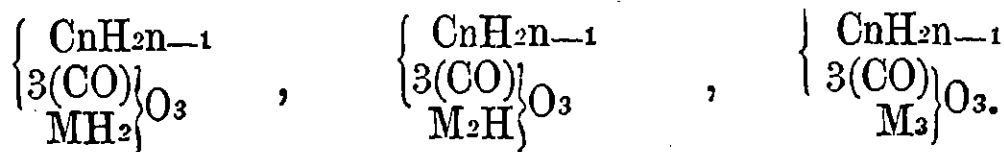
бы окисленный уголь несоединенный съ водянымъ остаткомъ. Изъ болѣе непредѣльныхъ кислотъ описываемой группы, нѣтъ ни одной, достаточно изслѣдованной, и только *окситерефталевая* кислота $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5$ будетъ представителемъ трехатомныхъ двуосновныхъ ароматическихъ кислотъ. Что она относится къ терефталевой и толуиловой кислотамъ также, какъ яблочная къ янтарной и бутириновой—видно изъ способа ея образованія. Окситерефталевая кислота получена превращеніемъ терефталевой въ нитротерефталевую кислоту, потомъ въ амидо-терефталевую и обработкой этой послѣдней азотистой кислотой (Hugo Müller), подобно тому, какъ оксибензойная получается изъ бензойной (см. § 182).—По эмпирической формулѣ, гомологичны съ окситерефталевой кислотой, тождественныя или изомерныя между собою,

кристаллическія кислоты *котарниновая* и *синаниновая* $C_{11}H_{12}O_5$. Первая приготовлена (Matthiessen и Foster) дѣйствіемъ азотной кислоты на алкалоидъ котарпинъ—продуктъ превращенія наркотина, присутствующаго въ опиумѣ, вторая—превращеніемъ азотистаго вещества *синанина*, находящагося въ сѣмянахъ бѣлой горчицы.—

Высшей по непредѣльности и сложности трехатомной двусосновой кислотой могла бы быть кислота *абіэтиновая* $C_{44}H_{64}O_5$ (Maly), происходящая дѣйствіемъ воды на смолу, вытекающую изъ хвойныхъ деревьевъ и представляющую, если сдѣланныя наблюденія точны, абіэтиновый ангидридъ $C_{44}H_{62}O_4$.

3. Кислоты трехатомныя трехосновныя.

192. Между кислотами трехатомными трехосновными Трехатомныя съ достовѣрностью опредѣлены: одна предѣльная кисло- трехосновныя та *карбаллиловая* и соотвѣтствующая ей непредѣльная, предѣльная отличающаяся на H_2 ,—кислота *аконитовая*. Въ трех- и непредѣльных трехатомныхъ трехосновныхъ кислотахъ, углеводородная ния кислоты группа соединена съ тремя группами (CO, HO) и, слѣдовательно, въ первой изъ названныхъ кислотъ, эта углеводородная группа должна отвѣчать формулѣ C_nH_{2n-1} ($=C_nH_{(2n+2)}-3$), а во второй—формулѣ C_nH_{2n-3} .—Такъ какъ здѣсь всѣ три водяныхъ остатка кислотны, то понятно, что для трехосновныхъ кислотъ является возможность трехъ продуктовъ замѣщенія воднаго водорода—существованія трехъ солей, или сложныхъ эфировъ, напр:



Двѣ первыя соли будутъ кислыя, послѣдняя—средняя соль.—Относительно возможныхъ случаевъ изомеріи теоретически-прилагаются здѣсь разсужденія подобныя изложеннымъ выше.

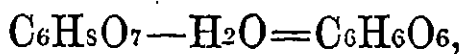
Способы образованія этихъ кислотъ аналогичны способамъ образованія кислотъ прежде описанныхъ: кар-

баллиловая кислота $C_6H_8O_6 = \left\{ \begin{array}{l} C_3H_5 \\ 3(CO) \\ H_3 \end{array} \right\} O_3$ получена, дѣй-

ствиемъ щелочи, изъ трехцѣанистаго глицерила $C_3H_5(CN)_3$ (Simpson) и присоединеніемъ выделяющагося водорода

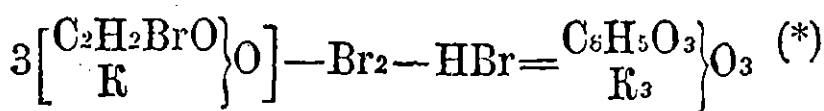
къ аконитовой кислотѣ $C_6H_6O_6 = \left\{ \begin{matrix} C_3H_3 \\ 3(CO) \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_3$, а эта по-

слѣдняя готовится быстрымъ нагрѣваніемъ четырехатомной трехосновной лимонной кислоты (см. § 149)



т. е. превращеніемъ, соответствующимъ переходу кислоты яблочной въ фумаровую. Аконитовая кислота, называвшаяся также *эвизетовой* (хвощевой), встрѣчается, въ видѣ солей, въ природѣ, въ растеніяхъ *Aconitum*, *Delphinium* и въ хвощахъ.—

Еще не рѣшено тождественна или изомерна съ карбаллиловой кислотой, кислота *акеконитовая*, происходящая, въ видѣ эфира, замѣчательнымъ синтетическимъ способомъ, при дѣйствіи натрія на бромоексусный сложный эфиръ (Baeyer):



Кислоты карбаллиловая и аконитовая представляютъ бѣлыя кристаллическія вещества, растворимыя въ водѣ, алкогольѣ и эфирѣ.—О превращеніи аконитовой кислоты въ итаконовую и мезаконовую кислоты говорено было выше (см. § 187).

Къ числу трехатомныхъ непредѣльныхъ кислотъ принадлежитъ еще, вѣроятно, трехосновная кислота *хелидоновая* $C_7H_4O_6$, которой рациональная формула могла

бы, при этомъ предположеніи, быть $\left\{ \begin{matrix} C_4H \\ 3(CO) \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_3$. Частица

ея явилась бы тогда отстоящей отъ предѣла на столько же, какъ и углеводороды C_nH_{2n-4} . Кислота эта най-

(*) Въмѣстѣ съ акеконитовой кислотой слгаается, при этой реакціи, еще другая—близкая къ ней по составу, но еще не изслѣдованная—кислота *цитрацевая*.

дена въ растеніи *Chelidonium majus*. Она кристаллизуется въ длинныхъ игловыхъ; при нагрѣваніи отдѣляетъ углекислоту, превращаясь, быть можетъ, въ двуосновную кислоту $C_6H_4O_4$.

д) **Четырехатомныя кислоты или тетрагидраты окси-углеродородныхъ радикаловъ.**

1. Четырехатомныя одноосновныя кислоты.

193. Кислоты четырехатомныя одноосновныя предѣльныя пока еще неизвѣстны, а между непредѣльными изслѣдовано болѣе вещество, извѣстное подъ названіемъ *чернильно-орѣшковой* или *галловой* кислоты $C_7H_6O_5$ = предѣльная кислота.

$\begin{matrix} H_3 \\ \{ C_6H_2 \} O_3 \\ \{ C O \} O \\ H \end{matrix}$. Тѣло это представляетъ салициловую кислоту,

гдѣ два атома водорода замѣнены водяными остатками. Она, какъ кажется, на самомъ дѣлѣ можетъ быть получена изъ двуодосалициловой кислоты обмѣной іода на водяные остатки (Lautemann), и по справедливости заслуживаетъ названіе *дѣоксисалициловой* кислоты. — Галловая кислота значительно распространена въ растительномъ царствѣ, въ особенности въ видѣ глюкозида (сложнаго эфира глюкозы), извѣстнаго подъ названіемъ *дубильной кислоты* или *таннина*, изъ котораго (употребляя напр. чернильные орѣшки) она можетъ получаться броженіемъ, уничтожающимъ глюкозу, или также — подъ вліяніемъ различныхъ условій, вызывающихъ распаденіе таннина. Галловая кислота образуетъ бѣлыя игольчатые кристаллы, растворимые легко въ кипячей —, довольно трудно — въ холодной водѣ, легко — въ алкоголѣ. При осторожномъ нагрѣваніи, она распадается на углекислоту и пирогаллинъ (дѣоксифенолъ, см. § 149):



При дѣйствіи сѣрной кислоты, она можетъ терять во-

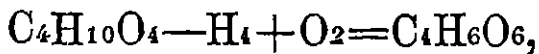
ду, образуя особый ангидридъ или, быть можетъ, кислоту болѣе непредѣльную трехатомную, — такъ называемую *руфмалловую* $C_7H_4O_4$, имѣющую видъ краснаго кристаллическаго порошка. — Съ солями окиси желѣза галловая кислота даетъ темносинее окрашеніе. При дѣйствіи хлорацетила, могутъ замѣщаться въ ней всѣ три пая алкогольнаго водорода, — реакція ясно указывающая ея четырехатомность. Еще болѣе непредѣльной четырехатомной одноосновной кислотой могла бы быть кислота *опіановая* $C_{10}H_{10}O_5$ — продуктъ окисленія наркотина.

2. Четырехатомныя двусосновныя кислоты.

Четырехатомныя двусосновныя кислоты. 194. Наиболе известныя представители четырехатомныхъ двусосновныхъ предѣльныхъ кислотъ будетъ кислота *виннокаменная*, одна изъ самыхъ распространенныхъ въ растительномъ царствѣ, въ различныхъ плодахъ. По количеству угля, кислота эта соотвѣтствуетъ янтарной и яблочной, и, слѣдовательно, имѣетъ формулу $C_4H_6O_6 =$

$$\left\{ \begin{array}{c} H_2 \\ C_2H_2 \\ 2CO \\ H_2 \end{array} \right\} O_2$$

. Она относится, по формулѣ, къ эритриту (четырехатомному алкоголю) такъ, какъ щавелевая кислота къ эфилгликолу:



Различныя химическія отношенія виннокаменной кислоты, вообще, слѣдуютъ тѣмъ же законамъ, какъ и описанныя выше для другихъ различныхъ кислотъ, но ея касаются, по преимуществу, наблюденія надъ изомерами, отличающимися другъ отъ друга содержаніемъ къ поляризованному лучу свѣта. Въ самомъ дѣлѣ, для виннокаменной кислоты, существуютъ различныя видоизмѣненія: *правая* (обыкновенная) виннокаменная кислота, въ особенности распространенная въ природѣ и вращающая плоскость поляризаціи вправо, *лѣвая* виннокаменная кислота, вращающая ее влево, *недѣйствующая* (собственно такъ называемая) виппокаменная кислота, не имѣющая вліянія на поляризованный лучъ и не способ-

ная быть разложенной на оптически-дѣятельныя видоизмѣненія, *виноградная* или *паравиннокаменная* кислота, встрѣчающаяся въ нѣкоторыхъ сортахъ винограда, не-дѣйствующая на поляризованный лучъ и представляющая особое соединеніе (аналогичное, вѣроятно, бутирино-уксусной кислотѣ и проч.) правой и лѣвой виннокаменныхъ кислотъ, изъ которыхъ она можетъ быть получена и на которыя способна разлагаться. Къ этимъ видоизмѣненіямъ при-мыкаютъ: *метавиннокаменная* кислота, подобно правой виннокаменной кислотѣ, вращающая поляризованный лучъ вправо, *мезовиннокаменная* (Dessaignes), быть можетъ, то-жественная (Pasteur) съ не-дѣйствующей виннокаменной ки-слотой, *ликовиннокаменная*, приготовленная синтетически (Schöyen) изъ соединенія глюкокала (см. § 108) съ ци-ановодородомъ, подобно тому, какъ обыкновенная молоч-ная получается изъ уксуснаго альдегида и циановодоро-да (ср. § 179), наконецъ—видоизмѣненіе, приготовлен-ное изъ янтарной кислоты, чрезъ замѣщеніе двухъ па-евъ водорода водяными остатками—кислота *диокси-янтар-ная*, не-дѣйствующая на поляризованный лучъ и приня-тая сначала за виноградную кислоту.—Есть ли между этими кислотами вещества, тожественныя между собою—еще предстоитъ рѣшить.

Правая виннокаменная кислота, издавна извѣстная, полученная впервые Scheele и наиболѣе изслѣдованная—добывается обыкновенно изъ виннаго камня (нечистаго кремортартара, кислой калийной соли), находящагося въ виноградномъ сокѣ. Она можетъ образоваться при окисленіи нѣкоторыхъ сахаристыхъ веществъ и тѣлъ къ нимъ близкихъ (глюкозъ, молочнаго сахара, сорбина, ка-меди) дѣйствіемъ азотной кислоты (Liebig).—Замѣча-тельно, что изъ декстроза происходитъ (если вѣрны на-блюденія Hognemann'a) только правая виннокаменная ки-слота, изъ левюлоза—только виноградная (или, быть мо-жетъ, не-дѣйствующая виннокаменная), а изъ другихъ веществъ—смѣсь обѣихъ кислотъ. Правая виннокаменная кислота представляетъ прозрачныя кристаллы, одаренныя правыми геміэдрическими плоскостями (ср. § 101), не-содержащія кристаллизаціонной воды, растворяющіяся въ подчаси воды и менѣе легко—въ алкоголь. При

нагрѣваніи, плавится около 170° — 180° , потомъ переходитъ въ метавиннокаменную кислоту (см. выше), отличающуюся своей расплываемостью, бѣлышею растворимостью солей и ихъ кристаллической формой.—При дальнѣйшемъ или болѣе продолжительномъ нагрѣваніи виннокаменной кислоты, происходитъ постепенное выдѣленіе воды и образованіе болѣе или менѣе полныхъ ангидридовъ,—кислыхъ, если въ нихъ еще сохраняются кислотные водяные остатки, или—не обладающихъ кислотными свойствами, когда этихъ остатковъ болѣе нѣтъ. При температурѣ еще болѣе возвышенной, начинается разложеніе съ образованіемъ пировиннокаменной и пировиноградной кислотъ (ср. §. §. 181 и 186).—Расплавленное ѣдкое кали разлагаетъ её, также какъ и яблочную кислоту, (см. § 191) на кислоты уксусную и щавелевую, но отдѣленія водорода при этомъ не происходитъ:



При окисленіи, изъ виннокаменной кислоты, могутъ происходить: углекислота, муравейная кислота или тартроновая кислота—



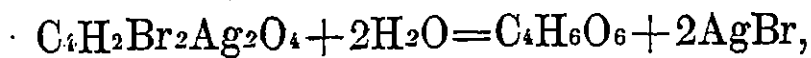
При дѣйствіи іодоводорода на правую виннокаменную кислоту происходитъ замѣщеніемъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ водородомъ, янтарная кислота; такому же замѣщенію подвергается одинъ изъ этихъ водяныхъ остатковъ, при дѣйствіи бромоводорода, между тѣмъ какъ вмѣсто другаго встаетъ бромъ и происходитъ монобромоянтарная кислота (Kekulé).

Со щелочами виннокаменная кислота даетъ соли кислыя и среднія. Нѣкоторыя изъ нихъ (рвотный камень—двойная соль виннокаменноокислаго кали и стибила (Sb₂W₂)) имѣютъ способность терять, при нагрѣваніи, воду, и опять переходить, при дѣйствіи воды, въ прежній видъ. Выдѣляющаяся вода образуется здѣсь, вѣроятно, на счетъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ. При дѣйствіи хлорацетила, можетъ замѣщаться (ацетиломъ), въ винно-

гамспной кислотѣ, водородъ этихъ остатковъ (Wislicenus, ср. § 178).

Лѣвая виннокаменная кислота, весьма сходная съ правой, отличается отъ нея присутствіемъ на кристаллахъ лѣвыхъ геміэдрическихъ плоскостей и, также, отношеніемъ, вообще, къ тѣламъ *оптически-дѣятельнымъ* (ср. § 101). Съ оптически-дѣятельнымъ алкалоидомъ цинхонициномъ, лѣвая кислота даетъ соль труднѣе растворимую, чѣмъ правая, а изъ солей образуемыхъ съ подобнымъ же алкалоидомъ хинициномъ, напротивъ, соль праваго видоизмѣненія труднѣе растворима, чѣмъ соль лѣваго. Кромѣ того, лѣвая кислота измѣняется труднѣе правой, если она находится въ жидкости, гдѣ происходитъ развитіе низшихъ растений (броженіе, см. §. §. 101 и 155).—Эти отношенія (Pasteur) даютъ возможность разлагать виноградную кислоту и получать лѣвую виннокаменную, уничтожая правую броженіемъ, или насыщая виноградную кислоту цинхонинциномъ или хинициномъ, причемъ происходитъ смѣсь солей обоихъ видоизмѣненій. Также удастся отдѣлить оба видоизмѣненія одно отъ другаго, приготовляя, изъ виноградной кислоты, двойную натріево-аммонійную соль и механически отдѣляя кристаллы съ правыми геміэдрическими плоскостями (соль правой виннокаменной кислоты) отъ кристалловъ съ лѣвыми геміэдрическими плоскостями (отъ соли лѣвиннокаменной кислоты).—

Недѣйствующая виннокаменная кислота получается, въ видѣ соли, при продолжительномъ нагрѣваніи (праваго или лѣваго) виннокаменнокислаго цинхонина. Недѣйствующее же, тождественное или изомерное съ ней видоизмѣненіе (*діокси-янтарная кислота*) и, также, неразлагаемое на правую и лѣвую кислоты (Kekulé)—приготовлено кипяченіемъ раствора двубромоянтарнокислаго серебра:



или кипяченіемъ двубромоянтарнокислаго кальція съ избыткомъ известковой воды (Perkin и Durra, Kekulé). Діокси-янтарная кислота даетъ, подобно виноградной кислотѣ, кристаллы, содержащіе кристаллизационную воду и вывѣтривающіеся на воздухѣ, но пѣкото-

рыя ея соли отличаются нѣсколько отъ соотвѣтствующихъ солей кислоты виноградной (Kekulé). Наконецъ, недѣйствующее видоизмѣненіе или, быть можетъ, настоящая виноградная кислота происходитъ распаденіемъ, при нагрѣваніи съ водою, кислоты шести-атомной трех-основной *дезокзаловой* подобно тому, какъ изъ янтарной кислоты происходитъ пропіоновая:

дезокзаловая
кислота



Виноградная кислота, обыкновенно содержащаяся, въ маломъ количествѣ, въ винномъ камнѣ, представляетъ, по видимому, соединеніе частицы правой и частицы лѣвой виннокаменныхъ кислотъ, аналогичное кислотѣ бутирино-уксусной и т. п. Она можетъ быть приготовлена смѣшеніемъ растворовъ равныхъ количествъ правой и лѣвой кислотъ (Pasteur). При этомъ выдѣляется теплота и, вслѣдъ за тѣмъ, изъ жидкости выкристаллизовывается кислота виноградная, которая труднѣе растворима, чѣмъ виннокаменные кислоты. Виноградная кислота образуется еще окисленіемъ дульцита; она же, или, быть можетъ, особое недѣйствующее видоизмѣненіе, происходитъ и при окисленіи нѣкоторыхъ другихъ сахаристыхъ веществъ—маннита (Carlet), сорбина (Dessaignes) и проч., а также—при окисленіи слизиной кислоты.—Виноградная кислота представляетъ безцвѣтные кристаллы $C_4H_6O_6 + H_2O$, неимѣющіе геміэдрическихъ плоскостей, вывѣтривающіеся на воздухѣ и, при нагрѣваніи до 100^0 , теряющіе всю кристаллизаціонную воду.—Она требуетъ для растворенія около 6 ч. воды. Возвышенная температура измѣняетъ виноградную кислоту также, какъ и виннокаменную. Между солями виноградной кислоты, известковая—отличается нерастворимостью; подобно щавелевой кислотѣ, виноградная даетъ осадокъ въ растворѣ гипса.

Съ винокаменной кислотой гомологичны: *гомовинно-*
каменная $C_5H_8O_6 = \begin{Bmatrix} H_2 \\ C_3H_4 \\ 2(CO) \\ H_2 \end{Bmatrix} O_2$ и тождественная или

изомерная съ ней, такъ называемая, *ликоло-яблочная* кислота. Вещество, получившее послѣднее названіе, приготовлено дѣйствіемъ амальгамы натрія на эфирный щавелевой кислоты $C_2(C_2H_5)_2O_4$ (Löwig), а тѣло, названное гомовиннокаменной кислотой (Kekulé), получено замѣщеніемъ брома водяными остатками въ двубромопировиннокаменной кислотѣ $C_5H_6Br_2O_4$, которая, въ свой чередъ, образуется присоединеніемъ Br_2 къ кислотѣ итаконовой (см. § 187). Реакція эта, очевидно, аналогична превращенію двубромоянтарной кислоты въ одно изъ недействующихъ видоизмѣненій виннокаменной кислоты.—Гомовиннокаменная кислота весьма легко растворима въ водѣ и трудно кристаллизуется.—

Что касается непредѣльныхъ четырехатомныхъ двусловныхъ кислотъ, то изъ нихъ съ достовѣрностью неизвѣстно ни одной. По эмпирическому составу и по двусловности, сюда могла бы, по видимому, отнестись кислота *карминная* $C_9H_{10}O_6$ (Schaller), отличающаяся однакоже своею окрашенностью. Она находится въ кошенили, и можетъ быть получена въ кристаллизованномъ состояніи.—

3. Четырехатомныя трехосновныя кислоты.

195. Представителемъ четырехатомныхъ трехосновныхъ непредѣльныхъ кислотъ будетъ кислота *лимонная* $C_6H_8O_7$ =

$$\left\{ \begin{array}{c} H \\ C_3H_4 \\ 3(CO) \\ H_3 \end{array} \right\} \begin{array}{c} O \\ \\ \\ O_3 \end{array}$$

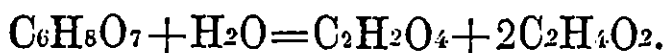
Подобно виннокаменной кислотѣ, она откры-

Четырехатомныя трехосновныя непредѣльныя и непредѣльныя кислоты.

та еще Scheele, и также весьма распространена въ различныхъ растеніяхъ—въ плодахъ, а иногда, въ стебляхъ или корняхъ. Лимонная кислота (*Ac. citricum*), какъ показываетъ названіе, находится и въ лимонахъ и добывается преимущественно изъ ихъ сока. Химическими превращеніями, она до сихъ поръ не получена, но естественно полагать, что если одинъ пай водорода въ карбалиловой кислотѣ (см. § 192) замѣститъ водянымъ остаткомъ, то получится лимонная кислота или ея изомеръ, подобно тому, какъ изъ янтарной кислоты проис-

ходить яблочная.—

Лимонная кислота представляет безцвѣтные кристаллы, содержащіе воду и весьма легко растворимые въ водѣ.—При нагреваніи она плавится, и потомъ, выдѣляя воду, даетъ аконитовую кислоту (см. § 192), а при болѣе продолжительномъ нагреваніи, теряя углекислоту, производитъ кислоты цитраконовую и итаконовую, или даже, при дальнѣйшемъ выдѣленіи воды,—ангидридъ цитраконовый. При дѣйствіи расплавленнаго ѣдкаго кали, она разлагается на щавелевую и уксусную кислоты:

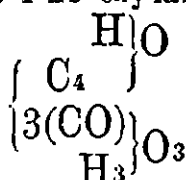


Лимонная кислота легко подвергается окисленію, распадаясь при этомъ, и производя, смотря по условіямъ, или ацетонъ (см. § 168), или муравейную кислоту, или уксусную и щавелевую кислоты.—Что касается образованія лимоннокислыхъ солей и эфировъ, то здѣсь существуютъ три степени замѣщенія кислотнаго водорода, а при дѣйствіи хлорацетила можетъ быть замѣщенъ (ацетиломъ) и водородъ алкогольнаго водянаго остатка (Wislicenus).

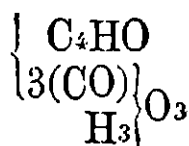
Непредѣльною четырехатомною, трехосновною кислотой могла бы, по видимому, быть кислота *камфрезиновая* $C_{10}H_{14}O_7$ (Schwanert)—некристаллическое вещество, полученное при дѣйствіи азотной кислоты изъ камфоры, различныхъ смолъ и летучихъ маслъ.

Еще болѣе непредѣльную четырехатомную кислоту представляетъ, быть можетъ, трехосновная *меконовая* кислота $C_7H_4O_7$. Впрочемъ, легко быть можетъ, что вещество это окажется ангидридо-гидратомъ—тѣломъ содержащимъ окисленный уголь, не соединенный съ водянымъ остаткомъ. Рациональная формула меконовой кислоты была бы:

въ 1-мъ случаѣ



во 2-мъ случаѣ



Непосредственное выдѣленіе изъ меконовой кислоты, при нагреваніи, углекислоты а не воды (какъ бываетъ у большинства кислотъ, содержащихъ алкогольный водородъ) говоритъ, кажется, въ пользу втораго предположенія. Меконовая кислота находится въ опіумѣ, изъ котораго и добывается. Она кристаллизуется съ тремя частями кристаллизаціонной воды и теряетъ её при нагреваніи до 100° , въ холодной водѣ растворяется трудно, легче—въ горячей. При нагреваніи, весьма легко разлагается на углекислоту и двуосновную коменовую кислоту (см. § 191):



Съ солями окиси желѣза, меконовая кислота, подобно происходящимъ отъ нея коменовой и пирокоменовой кислотамъ, даетъ красное окрашеніе.

Четырехатомныя четырехосновныя кислоты, въ настоящее время, неизвѣстны.

е.) Пяти-атомныя кислоты или пентагидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

1.) Пяти-атомныя одноосновныя кислоты.

196. До сихъ поръ неизвѣстно съ достовѣрностью ни одной предѣльной кислоты этаго разряда, къ непредѣльнымъ же могла бы, повидимому, принадлежать кислота *изодигликоляфиленовая*. $C_6H_{10}O_6$, полученная (Barth и Hlasiwetz), при обработкѣ окисью серебра или щелочами, продукта дѣйствія брома на молочный сахаръ. Изодигликоляфиленовая кислота представляетъ кристаллическую, нелетучую, расплывающуюся массу, дѣйствуетъ на поляризованный лучъ и даетъ соли состава $C_6H_9MO_6$. При дѣйствіи азотной кислоты, она превращается въ слизевую кислоту, а съ расплавленнымъ ѣдкимъ кали даетъ уксусную и щавелевую кислоты.

Пяти-атомныя
одноосновныя
кислоты.

Къ описываемой группѣ принадлежитъ далѣе, вѣроятно, кислота *хинная* $C_7H_{12}O_6$, которой рациональная форму-

ла, въ этомъ предположеніи, была бы $\left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ C_6H_7 \\ C \ O \\ H \end{array} \right\} \begin{array}{c} O_4 \\ O \end{array}$. Кислота

эта, дающая соли состава $C_7H_{11}MO_6$, найдена (въ видѣ известковой соли) не только въ хинныхъ коркахъ, но также въ кофе и въ черникѣ (*Vaccinium myrtillus*). Судя по превращеніямъ, хинная кислота находится въ близкомъ отношеніи къ нѣкоторымъ ароматическимъ веществамъ, и, вѣроятно, эта близость обуславливается аналогіею строенія ея углеводородной группы съ тѣми, которыя содержатся въ этихъ веществахъ. Хинная кислота кристаллизуется въ безцвѣтныхъ призмахъ, легко растворимыхъ въ водѣ. Растворъ вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво. По отношеніямъ своимъ къ нѣкоторымъ реагентамъ, хинная кислота значительно уклоняется отъ различныхъ другихъ многоатомныхъ кислотъ, описанныхъ выше. При нагреваніи, она плавится, теряя воду, и застываетъ потомъ въ некристаллическую прозрачную массу. Растворяясь въ водѣ, эта послѣдняя даетъ при кристаллизаціи вещество $C_7H_{10}O_5$ (*хинидъ*), которое можетъ быть рассматриваемо, какъ ангидридъ хинной кислоты. При болѣе сильномъ нагреваніи, хинная кислота разлагается, производя *идрохинонъ* (ср. § 147), бензолъ, феноль, бензойную кислоту и газы. Перекись свинца, дѣйствуя на ея растворъ, превращаетъ её, съ отдѣленіемъ углекислоты, въ *идрохинонъ*:

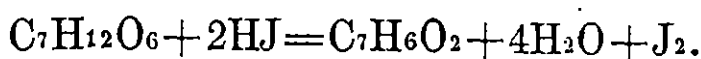


Съ перекисью марганца и сѣрной кислотой хинная кислота даетъ желтое, кристаллическое летучее тѣло—*хинонъ* $C_6H_4O_2$ и муравейную кислоту:



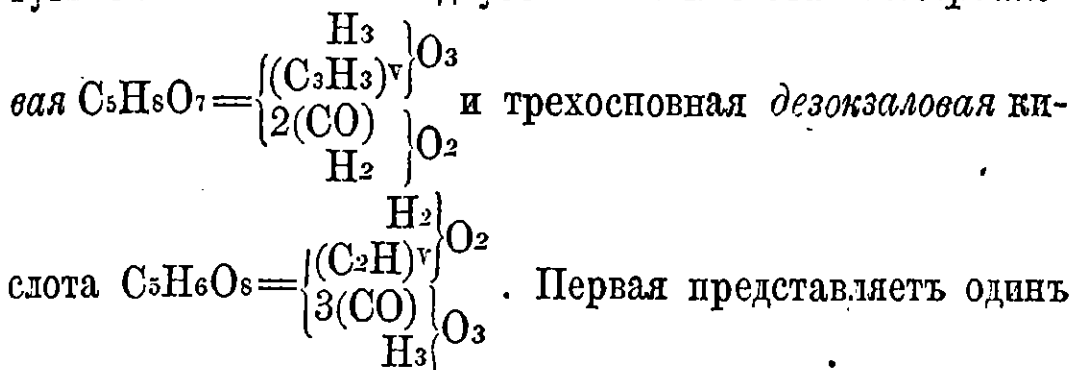
Йодоводородъ не замѣщаетъ въ хинной кислотѣ алкоголь-ные водяные остатки водородомъ, какъ это бываетъ

обыкновенно въ многогидратныхъ веществахъ, а превращаетъ ее въ кислоту бензойную:



2. Пяти-атомныя двусосновныя и трехосновныя кислоты.

197. Пяти-атомныхъ четырехосновныхъ и пяти-атомныхъ пяти-основныхъ кислотъ еще неизвѣстно, и представителями предѣльныхъ кислотъ этой атомности могутъ считаться только двусосновная кислота *аносорбиновая* и трехосновная *дезоксало-вая* кислоты. Пяти-атомныя многоосновныя кислоты.

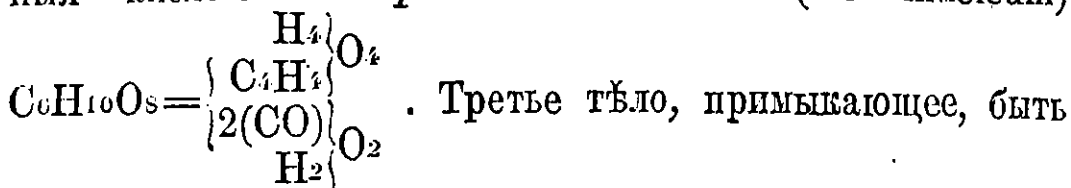


Первая представляетъ одинъ изъ продуктовъ окисленія сахаристаго вещества—сорбина азотною кислотою (Dessaignes), и представляетъ легко растворимое кристаллическое вещество, вторая—образуется (въ видѣ сложныхъ эфировъ) реакціей, ходъ которой еще не достаточно выясненъ, а именно—при дѣйствіи амальгамы натрія на сложные эфиры щавелевой кислоты. Такъ какъ дезоксало-вая кислота происходитъ при этомъ одинаково, какъ изъ эфирнаго—(Löwig), такъ и изъ амильнаго щавельнаго эфира (Gerdmann), то очевидно, что алкогольный радикалъ не участвуетъ въ ея образованіи, и что она возникаетъ только на счетъ радикала щавелевой кислоты.—Дезоксало-вая кислота представляетъ распыляющуюся на воздухѣ, кристаллическую массу; при нагрѣваніи, теряя углекислоту, она даетъ кислоту недѣйствующую виннокаменную или виноградную (см. § 104).

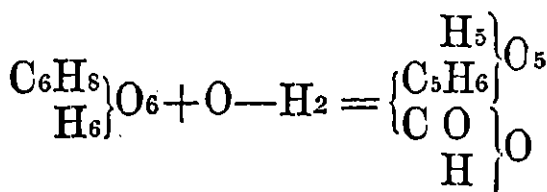
f.) Шести-атомныя кислоты или гексагидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

198. Извѣстны только предѣльные представители этого отдѣла, а именно, изомерныя между собою, двусосновныя Шести-атомныя кислоты.

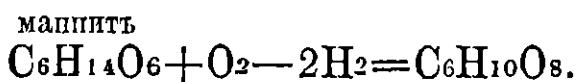
пья кислоты сахарная и слизевая (Ac. mucicum)



можетъ, сюда же, будетъ кислота маннитовая $C_6H_{12}O_7$, которая, по своей эмпирической формулѣ, относится къ маниту также, какъ уксусная къ эфирному алкоголю. Маннитовая кислота однакоже, по видимому, двуосновна (Gogup-Besanez), между тѣмъ какъ, по способу происхожденія изъ маннита (окисленіемъ его раствора на воздухѣ, при помощи платинового порошка), она должна бы быть шести-атомною одноосновною:

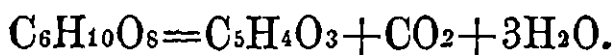


Слизевая и сахарная кислоты, по составу своему, относятся къ манниту также, какъ напр. янтарная кислота къ бутилгликолу:



Обѣ эти кислоты, открытыя еще Scheele, получаютъ осторожнымъ окисленіемъ сахаристыхъ веществъ и нѣкоторыхъ тѣлъ, имѣ сродныхъ, азотною кислотою. При этомъ, однѣ вещества (тростниковый или обыкновенный сахаръ, глюкозы, маннитъ) даютъ только сахарную кислоту, другія (молочный сахаръ, галактозъ, дульцитъ, аравійская камедь, трагантъ)—слизевую кислоту,—одну или вмѣстѣ съ сахарной кислотою.—По свойствамъ, обѣ кислоты значительно разнятся. Сахарная кислота представляетъ некристаллизующееся вещество, расплывающееся отъ влажности воздуха. Приготовленная изъ тростниковаго сахара, она вращаетъ плоскость поляризаціи вправо. Сахарная кислота весьма легко окисляется: съ перекисью марганца и сѣрной кислотой даетъ муравейную кислоту, съ азотной кислотой—правую виннокамен-

ную (Liebig) и, наконецъ—щавелевую. Щелочи разлагаютъ ее при нагреваніи на уксусную и щавелевую кислоты.—*Слизевая* кислота имѣетъ видъ бѣлаго кристаллическаго порошка; она почти не растворима въ холодной водѣ, и трудно растворима въ горячей. При окисленіи, даетъ, подобно сахарной, муравейную кислоту или виннокаменную (педѣйствующее измѣненіе или, быть можетъ, виноградную) и щавелевую кислоты. При нагреваніи, слизевая кислота плавится и производитъ пироглизовую кислоту (см. § 181):



При продолжительномъ нагреваніи въ растворѣ, она можетъ переходить, если справедливо наблюденіе Malaguti, въ изомерное видоизмѣненіе *параслизевую* кислоту.—Йодоводородная кислота превращаетъ слизевую кислоту въ двуатомную двусловную кислоту адипиновую (см. § 186) $C_6H_{10}O_4$ (Gum-Brown). Шести-атомность слизевой кислоты вполне обнаруживается при дѣйствіи хлорацетила на ея эфирный сложный эфиръ $C_6H_8(C_2H_5)_2O_8$, въ которомъ 4 пая воднаго алкогольнаго водорода замѣщаются при этомъ, ацетиломъ (Вериге).—Подъ вліяніемъ брома, ^{нѣко}слизевая кислота, въ водномъ растворѣ, претерпѣваетъ особое распадѣніе съ отдѣленіемъ углекислоты и образованіемъ особаго обромленнаго тѣла—кислоты *мукобромовой* $C_4H_2Br_2O_3$, которая близка по составу къ кумоновой кислотѣ $C_4H_2O_3$ (см. § 187) и даетъ эту послѣднюю, при дѣйствіи барита (Beilstein и Schmelz).—

Количество водяныхъ остатковъ, содержащихся въ извѣстныхъ до сихъ поръ кислотахъ, не идетъ далѣе шести также, какъ и въ алкоголяхъ. Шести-атомность представляетъ, такимъ образомъ, въ настоящее время, высшую извѣстную границу атомности кислотъ и алкоголей.—

199. Эмпирическія формулы кислотъ одинаковой предѣльности измѣняются, какъ можно видѣть изъ всего вышеизложеннаго, правильно (ср. § 74) съ измѣненіемъ атомности и основности. Оба эти измѣненія находятся въ опредѣленной связи между собою.—

Общая замѣчанія объ эмпирическомъ составѣ кислотъ.

Увеличеніе атомности на единицу, безъ измѣненія основности, обуславливаетъ у кислотъ, какъ и у алкоголей, увеличеніе количества кислорода въ эмпирической формулѣ на одинъ пай. Такое отношеніе будетъ существовать, напр. между кислотами:

	пропіоновой $C_3H_6O_2$	молочной $C_3H_6O_3$	глицериновой $C_3H_6O_4$
	янтарной $C_4H_6O_4$	яблочной $C_4H_6O_5$	виннокаменной $C_4H_6O_6$
или			

Возвышеніе основности на единицу, безъ измѣненія атомности, сопровождается вообще увеличеніемъ количества кислорода и уменьшеніемъ количества водорода на два пая. Примѣромъ могутъ служить кислоты:

капроновая (одноосновная) $C_6H_{12}O_2$	адипиновая (двуосновная) $C_6H_{10}O_4$	карбаллиловая (трехосновная) $C_6H_8O_6$

При измѣненіи атомности и основности происходятъ, разумѣется, оба измѣненія эмпирическаго состава вмѣстѣ.

Въ кислотахъ, содержащихъ углеводородную группу одного и того же эмпирическаго состава и обладающихъ одинаковою атомностью, возрастаютъ, по мѣрѣ увеличенія основности, количества угля и кислорода. Также возрастаютъ онѣ, и притомъ, для кислорода, быстрѣе (на два пая), если количество угля въ группѣ углеводородной остается одно и то же, а основность кислоты увеличивается т. е. водородъ углеводородной группы замѣняется группами $\left[\begin{smallmatrix} CO \\ H \end{smallmatrix} \middle| O \right]$. Первое изъ этихъ отношеній существуетъ напр. для кислотъ:

молочной $C_3H_6O_3$	и	янтарной $C_4H_6O_4$

Второе отношеніе имѣетъ мѣсто для кислотъ:

бутириновой $C_4H_8O_2$	пропиокаменной $C_5H_8O_4$	карбаллиловой $C_6H_8O_6$

Словомъ, изъ предѣльныхъ кислотъ, по эмпирическимъ формуламъ ихъ, могутъ быть составляемы ряды, въ членахъ которыхъ извѣстныя элементарныя составныя части находятся въ одинаковомъ числѣ паявъ, между тѣмъ

какъ число паевъ другихъ составныхъ частей измѣняется правильно, вмѣстѣ съ послѣдовательнымъ измѣненіемъ опредѣленнаго химическаго отношенія. Если же разсматривать вмѣстѣ съ тѣмъ и кислоты непредѣльныя, то, кромѣ подобныхъ же отношеній, является еще возможность случаевъ метамеріи (*) и полимеріи (см. § § 42, 43 и 44).

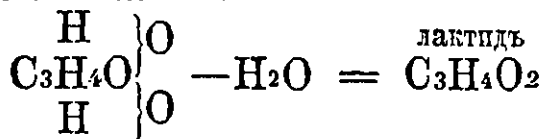
Въ самомъ дѣлѣ, напр. кислоты маленовая и фумаровая $C_4H_4O_4$ полимерны съ аконитовой $C_6H_6O_6$.—Полимерна со всѣми ими будетъ также (если существуетъ) кислота $C_2H_2O_2$, представляющая низшій гомологъ акриловой кислоты.—Метамерны могутъ быть нѣкоторыя непредѣльныя кислоты съ кислотами предѣльными; напр. трехатомная одноосновная (еще не открытая) кислота $C_3H_4O_4$, относящаяся къ глицериновой такъ, какъ акриловая относится къ пропіоновой, была бы метамерна съ маленовой кислотой и т. п.

200. Изъ частнаго описанія видно, что многія изъ Общая замѣ-
чанія о пре-
вращеніяхъ
одной кисло-
ты въ другую. многоатомныхъ многоосновныхъ кислотъ способны, при дѣйствіи возвышенной температуры или извѣстнаго реагента, или того и другаго вмѣстѣ, претерпѣвать распаденіе и производить новыя кислоты меньшей атомности или основности. Правильность такихъ превращеній совпадаетъ съ только-что указанными правильностями состава. Такъ, вообще, при нагреваніи, изъ многоатомныхъ многоосновныхъ кислотъ выдѣляется или вода, или углекислота, часто сначала—первая, а потомъ и вторая. Если въ образованіи выдѣляющейся воды участвовали водяные остатки кислотные, то основность кислоты убываетъ, а если такихъ водяныхъ остатковъ болѣе не остается, то происходитъ некислое тѣло той же предѣльности, какъ

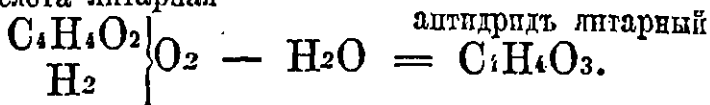
(*) Опредѣленіе *изомеріи* и *метамеріи*, данное въ § 44, правильнѣе будетъ измѣнить слѣдующимъ образомъ: *изомерны* тѣла, заключающія *простые* радикалы (см. § 43) одинаковаго *эмпирическаго* состава и одинаковымъ образомъ связанные между собою,—*метамерны* вещества, въ которыхъ эмпирическій составъ *простыхъ* радикаловъ различенъ, или тѣ, въ которыхъ, при одинаковости эмпирическаго состава этихъ радикаловъ, различенъ способъ ихъ связи. Изомерныя тѣла будутъ, слѣдовательно, отличаться другъ отъ друга *только* химическимъ строеніемъ *простыхъ* радикаловъ.—

была сама кислота — полный ангидрид кислоты:

кислота молочная

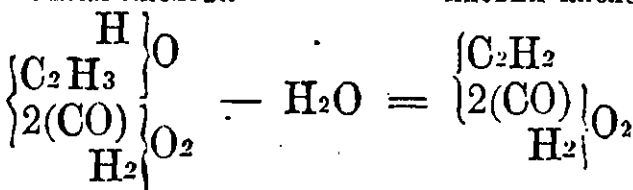


кислота янтарная



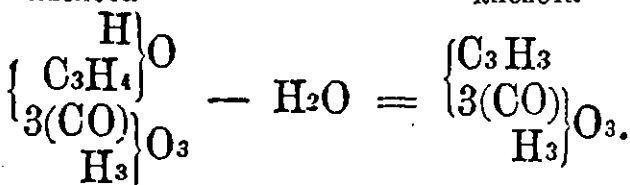
Другой случай, наружно похожий на первый, но совершенно отличный от него по своему значенію, имѣетъ мѣсто, если выдѣленіе воды произошло на счетъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ и водорода углеводородной группы, (*) между тѣмъ какъ кислотные водяные остатки сохранились не тронутыми. Предѣльная кислота даетъ, такимъ образомъ, непредѣльную съ меньшей атомностью, но съ той же основностью, какъ была сама она. Напр.

яблочная кислота



лимонная
кислота

аконитовая
кислота

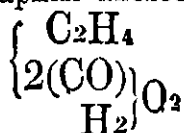


Выдѣленіе углекислоты происходитъ всегда на счетъ окисленнаго углерода. Условливая убыль группъ $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \left. \begin{array}{c} \text{O} \end{array} \right\}$, оно ведетъ къ уменьшенію основности, пропорціонально количеству выдѣлившейся углекислоты. Водородъ

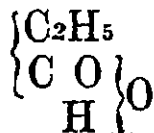
(*) Такая способность углеводородной группы отдавать свой водородъ, безъ сомнѣнія, условливается ея строеніемъ. Можно думать, что это послѣднее имѣетъ аналогію съ химическимъ строеніемъ радикала тѣхъ псевдоалкоголей, которые особенно легко разлагаются на воду и углеводородъ, какъ это дѣлаетъ, напр., такъ называемый *амиленгидратъ* (см. § 136). Вѣроятно существуютъ изомеры кислотъ яблочной, лимонной и проч., болѣе склонные превращаться въ другомъ направленіи, точно также, какъ существуютъ алкоholes, изомерные съ *амиленгидратомъ*, и менѣе-легко разлагающіеся на воду и амиленъ.

группъ $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ присоединяется здѣсь къ углеводородной группѣ, насыщая сродство, которое связывало $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$. Предѣльность кислоты при этомъ не измѣняется. Такому превращенію помогаютъ, не рѣдко, щелочи. Напр.

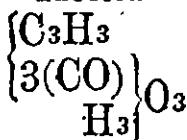
янтарная кислота



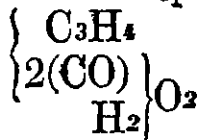
пропіоновая кислота



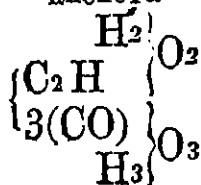
аконитовая
кислота



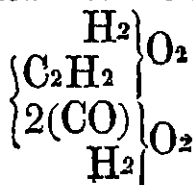
итаконовая кислота
и ея изомеры



дезоксалаовая
кислота



одна изъ винюка-
мепныхъ кислотъ



Иногда, превращеніе съ выдѣленіемъ воды или углекислоты происходитъ при содѣйствіи окисленія—кислорода, приходящаго извнѣ. Въ такомъ случаѣ, образующаяся кислота отличается отъ первоначальной убылью кислорода меньшей, чѣмъ та, которая бываетъ въ случаяхъ подобнаго же превращенія, происходящаго безъ содѣйствія окисляющихъ веществъ.—

Наконецъ, постепенное уменьшеніе атомности, съ сохраненіемъ основности—уменьшеніе, отличающееся правильностью—легко происходитъ (какъ показываютъ многіе частные случаи, описанные выше) дѣйствіемъ іодоводорода.

Многимъ изъ этихъ общихъ превращеній, характеризующихся вообще убылью элементарныхъ паевъ въ частицѣ, соотвѣтствуютъ превращенія обратныя, синтетическія, гдѣ число паевъ въ частицѣ возрастаетъ: таковы описанные выше переходы отъ кислотъ уксусной и пропіоновой въ малоновую и янтарную, или отъ тѣхъ же кислотъ въ гликоловую и молочныя кислоты и проч.

Неполная аналогія превращеній, являющаяся у кис-

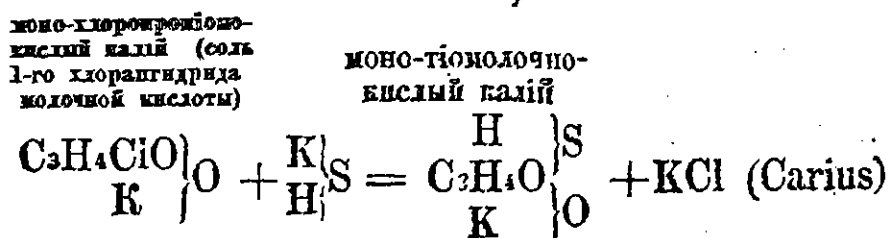
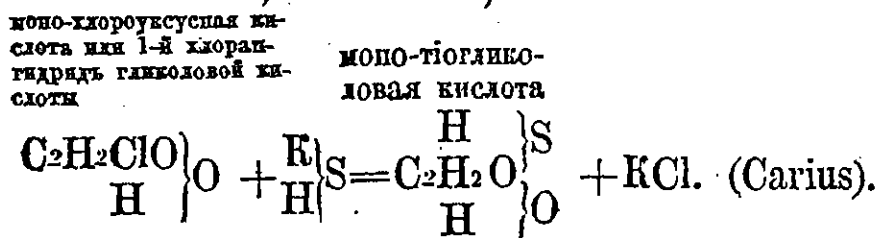
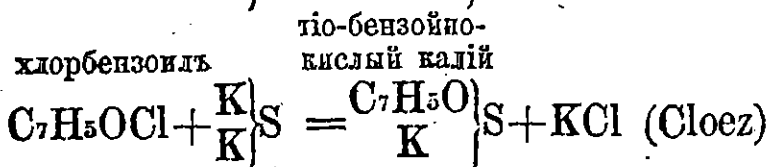
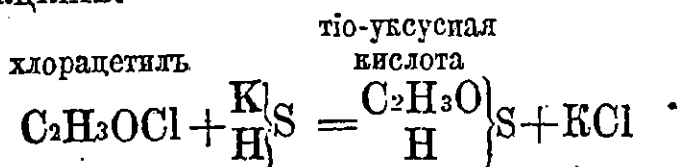
лотъ по видимому аналогичныхъ объясняется, вѣроятно, также какъ и въ другихъ разрядахъ веществъ, тѣмъ, что для каждой кислоты могутъ существовать различныя изомерныя видоизмѣненія, остающіяся еще большею частію неизвѣстными, и что тѣ видоизмѣненія, которыя нынѣ изслѣдованы, не всегда дѣйствительно аналогичны — не всегда соотвѣтствуютъ одно другому по своему химическому строенію.—

Группа 5-я. ТІОКИСЛОТЫ ИЛИ СУЛЬФИДРАТЫ ОКСИ-УГЛЕВОДОРОДНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

Общая характеристика. 201. Тіокислоты относятся къ кислотамъ также, какъ меркаптаны къ алкоголямъ, и дѣйствительно, между тіокислотами и меркаптанами существуетъ аналогія, выражающаяся въ большинствѣ способовъ ихъ образованія и превращеній. Въ группѣ тіокислотъ изслѣдовано, впрочемъ, еще весьма мало членовъ.

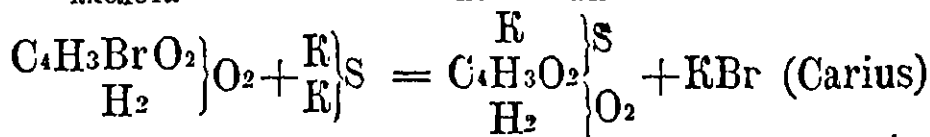
Судя по сдѣланнымъ до нынѣ наблюденіямъ тіокислоты вообще могутъ получаться двойными разложеніями соотвѣтствующихъ галоидангидридовъ съ сульфидратомъ калия или сѣрнистымъ калиемъ.

Такимъ образомъ получены тіокислоты въ слѣдующихъ реакціяхъ:



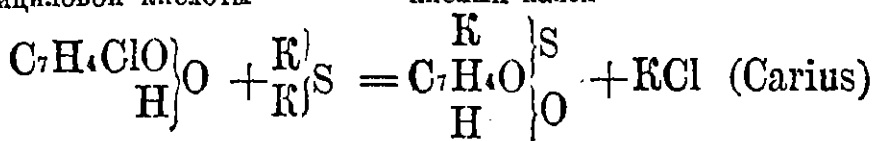
моно-бромоянтарная
кислота

моно-тіюблочно-
кислый калий



1-й хлорангидридъ
салициловой кислоты

моно-тіюсалицило-
кислый калий



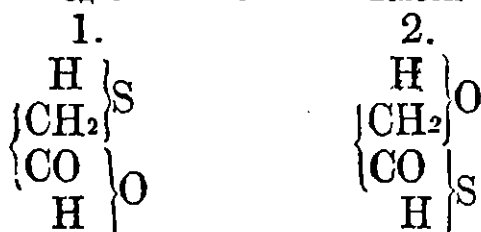
Подобнымъ же образомъ, при употребленіи полныхъ галоидангидридовъ, могутъ быть, безъ сомнѣнія, получены полные сульфгидраты т. е. аналоги кислотъ, гдѣ нѣтъ болѣе водяныхъ остатковъ, а находятся только остатки (HS). Процессомъ возстановленія, напоминающимъ происхожденіе меркаптановъ, получена тіоуксусная кислота, при дѣйствіи выдѣляющагося водорода на хлорангидридъ, такъ называемой, сульфо-уксусной кислоты.

Кромѣ того, замѣщеніемъ кислорода сѣрою, могутъ быть получаемы нѣкоторыя тіокислоты изъ соотвѣтствующихъ кислотъ, при дѣйствіи трехсѣрнистаго или пятисѣрнистаго фосфора. — Этимъ именно способомъ приготовлены тіоуксусная (Kekulé) и тіо-бутириновая кислоты (Ulrich), между тѣмъ какъ тіо-муравейная кислота не образуется при дѣйствіи сѣрнистаго фосфора на муравейную кислоту (Hurst), и остается до сихъ поръ еще неизвѣстною. —

Само собою разумѣется, что касательно случаевъ изомеріи, возможныхъ у тіокислотъ, прилагаются вообще всѣ соображенія, высказанныя выше, по поводу изомеріи кислотъ; но, сверхъ того, здѣсь еще мыслимы особые случаи изомеріи тѣхъ неполныхъ сульфгидратовъ (тіокислотъ еще содержащихъ водяные остатки), которые соотвѣтствуютъ кислотамъ, обладающимъ основностью меньшею, чѣмъ атомность. Въ самомъ дѣлѣ, производныя этихъ послѣднихъ представляютъ случаи изомеріи, условливаемые тѣмъ, что единицы сродства, которыми радикаль связываетъ водяные остатки, неравнокачественны, и принадлежать частію окисленнымъ —, частію гидрогенизированнымъ паямъ угля (ср. §§

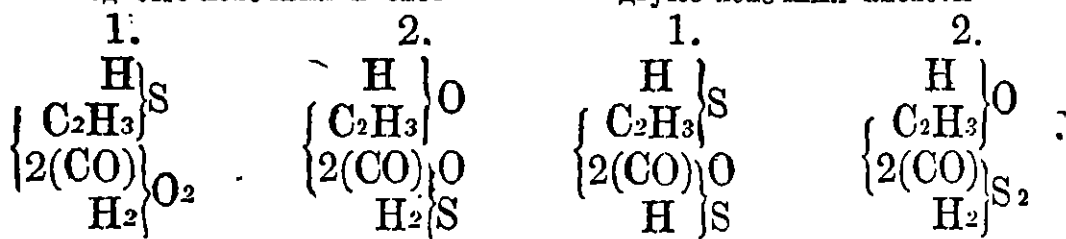
178 и 191). Та же самая причина, очевидно, можетъ вызвать изомерию тиокислотъ. Для гликоловой кислоты теоретически-возможны, напр., два различныхъ случая—, а для какого либо видоизмѣненія яблочной кислоты съ опредѣленнымъ строеніемъ группы C_2H_3 —четыре различныхъ случая неполнаго замѣщенія воднаго кислорода сѣрою:

ОДНОТИО-ГЛИКОЛОВЫЯ КИСЛОТЫ



ОДНОТИО-ЯБЛОЧНЫЯ КИСЛОТЫ

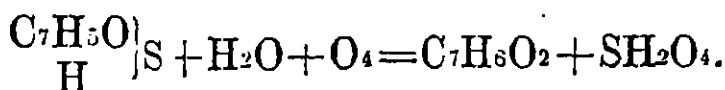
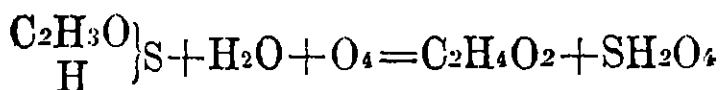
ДВУТИО-ЯБЛОЧНЫЯ КИСЛОТЫ



О физическихъ свойствахъ тио-кислотъ, извѣстныхъ нынѣ, нельзя сказать ничего общаго: *тио-уксусная* кислота представляетъ жидкость, пахнущую уксусомъ и сѣроводородомъ, кипящую при 90° , растворимую въ водѣ, алкогольѣ и эфирѣ; *тио-бутириновая* кислота также жидка; *тиобензойная* тверда и способна кристаллизоваться, *монотио-молочная* также, а *монотио-гликоловая* и *монотио-сампиловая* кислоты представляютъ аморфныя вещества.

Относительно, изслѣдованныхъ до нынѣ, химическихъ превращеній тио-кислотъ, стоитъ въ особенности замѣтить, что нѣкоторые только изъ нихъ, представляющіе неполные сульфидраты, способны окисляться подобно меркаптамъ, присоединяя на пай сѣры 3 пая кислорода.—Монотио-гликоловая кислота $C_2H_4SO_2$ даетъ, такимъ образомъ, такъ называемую, *сульфо-уксусную* кислоту $C_2H_4SO_3(=C_2H_4O_2+SO_3)$ —тѣло, могущее получаться и дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида на кислоту уксусную; монотио-молочная кислота производитъ, при окисленіи, кислоту *сульфопропионовую*. Въ то же время,

одноатомныя сульфидраты углеводородокислородныхъ радикаловъ—кислоты тиоуксусная и тиобензойная—оказались, при обыкновенныхъ условіяхъ по крайней мѣрѣ, неспособными къ соответствующему превращенію окисленіемъ: какъ та, такъ и другая вступаютъ, подѣ окисляющими вліяніями, въ реакцію съ водою, и производятъ кислоты уксусную или бензойную и кислоту сѣрную:



Превращеніе это составляетъ наиболѣе рѣзкую черту, ограничивающую аналогіи между одноатомными тиокислотами и такими же меркаптанами.—

Группа 6-я. ГАЛОИДНЫЯ ПРОИЗВОДНЫЯ И НИТРО-ПРОИЗВОДНЫЯ КИСЛОТЫ.

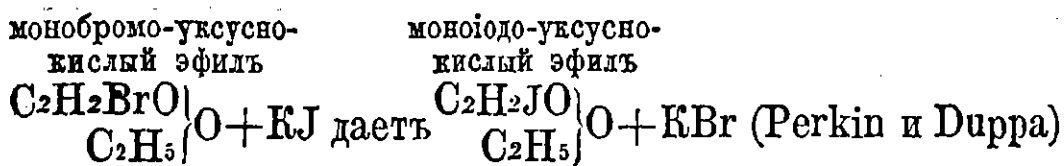
202. Частица кислотъ, не только непредѣльныхъ, вообще склонныхъ къ замѣщеніямъ, но и кислотъ предѣльныхъ, обыкновенно является, по своему отношенію къ галоидамъ, болѣе прочною, чѣмъ частица алкогелей (первичныхъ). Большинство кислотъ приближается въ этомъ случаѣ, по содержанію своему, къ углеводородамъ, и способно давать галоидныя производныя прямыми реакціями, соответствующими тѣмъ, которыми происходятъ галоидныя производныя углеводородовъ.—Съ другой стороны, здѣсь находятъ мѣсто и тѣ непрямые способы происхожденія галоидныхъ производныхъ, которые прилагаются къ алкоголямъ.

Способы образования галоидныхъ производныхъ кислотъ.

Хлоръ, реагируя на кислоты при содѣйствіи свѣта, или возвышенной температуры и, особенно, въ присутствіи іода—замѣщаетъ въ кислотахъ водородъ также, какъ и въ углеводородахъ.—Бромъ, при нагреваніи, замѣщаетъ его тоже. Количество замѣщенія опредѣляется относительными количествами реагирующихъ веществъ, энергіею и продолжительностью дѣйствія. Такимъ образомъ происходятъ, напр., *однохлороуксусная кислота*

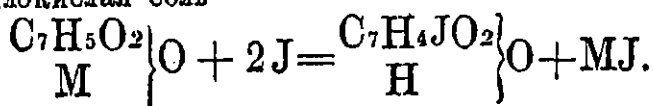
$\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$, *двухлороуксусная кислота* $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{HCl}_2\text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$ и *трихлороуксусная кислота* $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{Cl}_3\text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$, или — *однобромоянтарная* $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{BrO}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$ и *двубромоянтарная кислота* $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$, а также — *бромуксусная, бромобутириновая, бромобензойная кислоты* и проч.

Такъ какъ, въ этихъ реакціяхъ, водородъ выдѣляется въ видѣ галоидоводородной кислоты, а іодоводородная кислота, дѣйствуя на іодистыя производныя, имѣетъ способность элиминировать свободный іодъ и замѣщать его водородомъ (см. §§ 119 и 166), то понятно, что іодныя производныя не могутъ происходить, подобно хлористымъ и бромистымъ, прямымъ замѣщающимъ дѣйствіемъ галоида. Онѣ получаютъ, однакоже, особыми реакціями; напр.:



Іодъ можетъ, повидимому, также прямо замѣщать водородъ, если послѣдній имѣетъ возможность элиминироваться не въ видѣ іодоводорода. Таковъ, напр., случай образованія іодосалициловыхъ кислотъ, имѣющій мѣсто при совмѣстномъ дѣйствіи іода и іодной кислоты (Kekulé), или іода и щелочи (Kolbe и Lautemann).—Іодъ становится тогда на мѣсто водорода, который, окисляясь на счетъ кислорода іодной кислоты, выдѣляется въ видѣ воды.—При содѣйствіи щелочи, реакція условливается, вѣроятно, возможностью образованія іодной кислоты, а быть можетъ также и тѣмъ, что галоидъ вліяетъ собственно не на кислоту, а на ея соль, изъ которой образованіе галоиднаго производнаго можетъ происходить безъ выдѣленія галоидоводородной кислоты:

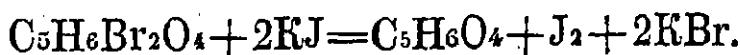
салицилоксислая соль



Въ самомъ дѣлѣ, соотвѣтствующій случай дѣйствія га-

лонда на соли, предполагающій, такъ сказать, перестановку водорода въ частицѣ, встрѣчается и для брома (см. § 177).

Изъ непредѣльныхъ кислотъ, способныхъ къ прямому соединенію, галоидныя производныя предѣльныя, или болѣе близкія къ предѣлу, могутъ происходить прямымъ присоединеніемъ частицы галоида или галоидоводородной кислоты. Само собою разумѣется, что изъ одной и той же кислоты, въ первомъ случаѣ, произойдетъ производное, содержащее галоида вдвое болѣе, чѣмъ во второмъ (ср. §§ 174, 177, 187).—Довольно интересно то обстоятельство, что хотя іодоводородная кислота и входитъ въ соединеніе, подобно хлоро—и бромоводородной кислотѣ, но свободный іодъ—по крайней мѣрѣ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ—содержится иначе: онъ, напр., не только не соединяется съ итаконовой кислотой, но даже соединеніе этой кислоты съ бромомъ (*итадубромонировиннокаменная* кислота), дѣйствуя на іодистый калий, даетъ итаконовую кислоту и свободный іодъ (Swarts):



Случай этотъ намекаетъ на то, что стремленіе къ соединенію у непредѣльныхъ кислотъ менѣе сильно, чѣмъ у непредѣльныхъ углеводовъ, которые, какъ напр. эфиренъ, могутъ присоединять іодъ прямо.—

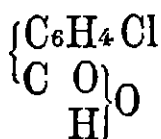
Образованіе нѣкоторыхъ неполныхъ хлорангидридовъ кислотъ должно быть также причислено къ способамъ происхожденія описываемыхъ галоидныхъ производныхъ. Въ самомъ дѣлѣ, здѣсь, также какъ и у алкоголей, неполные галоидангидриды кислотъ высшей атомности могутъ являться галоидными производными кислотъ атомности меньшей; напр. тѣ хлорангидриды глицероловой и молочной кислотъ, въ которыхъ замѣщенію галоидомъ подвергся алкогольный водяной остатокъ, представляютъ кислоту монохлороуксусную и кислоту монохлоропропионовую, подобный же хлорангидридъ салициловой кислоты будетъ однимъ изъ изомерныхъ видоизмѣненій кислоты хлоробензойной и т. д.—Происхожденіе такихъ неполныхъ хлорангидридовъ можетъ имѣть мѣсто подъ вліяніемъ воды на нѣкоторыя полныя хлорангидриды (ср. §

178); при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на молочнокислую известъ получается, напр., хлорангидридъ $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{COCl} \end{smallmatrix} \right\}$, а съ водою онъ даетъ хлоропропіоновую кис-

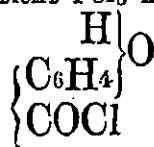
лоту $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{C O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$. Такіе же неполные хлорангидриды мо-

гутъ являться подѣ влияніемъ галоидоводородной кислоты на многоатомныя кислоты, содержащія алкогольныя водяные остатки, которые и замѣщаются галоидомъ (ср. §§ 178 и 191).—Неполные хлорангидриды, имѣющіе составъ охлоренныхъ кислотъ, могутъ также, правда, происходить и при неэнергическомъ дѣйствіи хлористаго фосфора на нѣкоторыя кислоты; салициловая кислота $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ даетъ, напр., при этихъ условіяхъ, тѣло $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$, имѣющее тотъ же эмпирическій составъ, какъ хлоробензойная кислота, происходящая при дѣйствіи воды на полный салициловый ангидридъ; но тѣло это не обладаетъ кислыми свойствами: оно содержитъ только алкогольный водяной остатокъ, и не можетъ считаться охлоренной бензойной кислотой:

хлоробензойная кислота

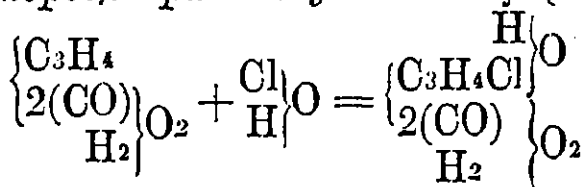


неполный салициловый хлорангидридъ, получаемый слабымъ дѣйствіемъ PCl_5 на салициловую кислоту



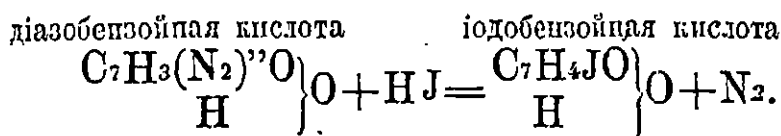
Такія же отношенія могутъ повторяться, разумѣется, и у кислотъ высшей атомности.

Способомъ происхожденія галоидныхъ производныхъ кислотъ, при которомъ, въ продуктѣ, увеличивается и число водяныхъ остатковъ, будетъ присоединеніе хлорноватистой кислоты къ непредѣльнымъ кислотамъ; напр. цитраконовая кислота съ хлорноватистою (ср. § 191) даетъ монохлороцитрамалевую кислоту (Carius):



Особый общій способъ образованія галоидныхъ производныхъ кислотъ ароматическихъ представляетъ дѣйствіе

галогидоводородныхъ кислотъ на діазопроизводныя (Griess); напр.:



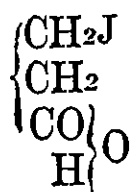
Переходы отъ галогидныхъ производныхъ, содержащихъ болѣе галогена, къ производнымъ, которыя заключаютъ его менѣе, аналогичны соотвѣтствующимъ реакціямъ галогидныхъ производныхъ углеводовъ: часть галогена или весь галогидъ можетъ замѣщаться водородомъ, при дѣйствіи выдѣляющагося водорода или подъ вліяніемъ іодоводородной кислоты (см. выше); предѣльность веществъ при этихъ реакціяхъ не измѣняется. Съ другой стороны, убыль галогена можетъ происходить вмѣстѣ съ переходомъ въ производныя большей неопредѣленности; однѣ изъ галогидныхъ кислотъ вымѣниваютъ, правда, при дѣйствіи щелочей, свой галогидъ на водяные остатки, но есть и такія, которыя, при тѣхъ же условіяхъ, теряютъ галогидъ и водородъ. Такое содержаніе оказываютъ, напр., видоизмѣненія бромобутириновой кислоты, происходящія присоединеніемъ брома къ кислотѣ кротоновой; при дѣйствіи щелочей, онѣ производятъ обромленныя кротоновыя кислоты, напр:



203. Хотя число изслѣдованныхъ изомерныхъ галогидо-производныхъ кислотъ довольно незначительно, но существующіе факты указываютъ ясно и вполне согласно съ теоріею, что случаи изомеріи здѣсь болѣе многочисленны, чѣмъ у самихъ кислотъ. Причины этого явленія, очевидно, будутъ тѣ же, какъ и при изомеріи галогидныхъ производныхъ углеводовъ (см. § 120).

Пропіоновая кислота $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{O}$, напр., не имѣетъ изо-

меровъ, но моноіодопропіоновыхъ кислотъ, очевидно, должно быть двѣ:

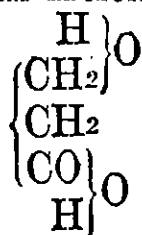


и

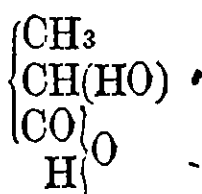


Подобнымъ же образомъ, для двухъ молочныхъ кислотъ, мыслимы четыре различныхъ одноголоидныхъ производныхъ—два для эфилено-молочной, и два—для эфилденено-молочной кислоты:

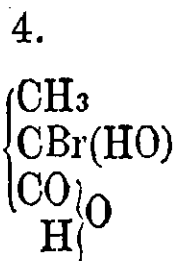
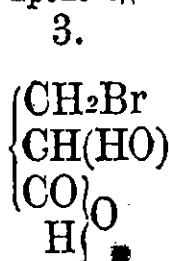
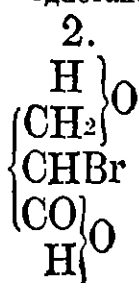
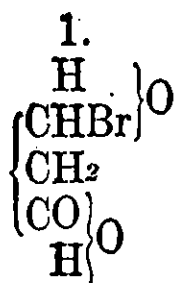
эфилено-молоч-
ная кислота



эфилденено-мо-
лочная кислота

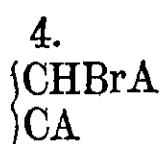
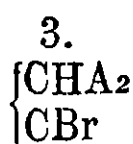
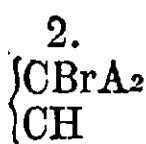


одноголоидныхъ производныхъ



Для четырехъ теоретически-возможныхъ изомерныхъ непредѣльныхъ кислотъ $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 = \left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_2 \\ 2(\text{CO}) \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$ (ср. § 187)

являются, далѣе, теоретически-возможными 5 изомеровъ $\text{C}_4\text{H}_3\text{BrO}_4 (= \text{C}_2\text{H}_2\text{A}$, гдѣ $\text{A} = \text{CO}, \text{HO}$), понятие о строеніи которыхъ можетъ быть дано формулами:



Очевидно также, что нѣкоторые опредѣленные изомеры, при замѣщеніи галоида водородомъ—при возвратѣ къ нормальной кислотѣ—должны давать тождественные продукты (ср. § 182). Наиболѣе рѣзкій случай такого отношенія представляютъ на дѣлѣ извѣстныя нынѣ три

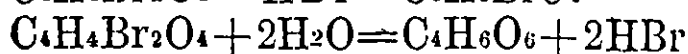
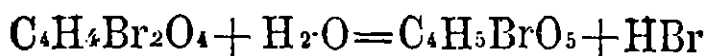
изомерныя *однохлоробензойныя* кислоты (Beilstein и Schlun).

Происхожденіе различныхъ изомеровъ галоидокислотъ бываетъ иногда совершенно различно, иногда—аналогично. Примѣръ послѣдняго рода представляетъ случай соединенія изомерныхъ кислотъ итаконовой, цитраконовой и мезаконовой (см. § 187) съ галоидоводородными кислотами или съ галоидомъ; съ бромомъ онѣ даютъ, напр., изомерныя между собою кислоты *ита-двубромопировиннокаменную*, *цитра-двубромопировиннокаменную* и *меза-двубромопировиннокаменную* (Kekulé).—

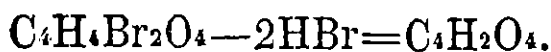
Что касается физическихъ свойствъ галоидныхъ производныхъ кислотъ, то можно замѣтить, что сравнительно съ соотвѣтствующими нормальными кислотами, онѣ, большею частію, менѣе летучи и менѣе растворимы. Всѣ галоидныя производныя уксусной кислоты представляютъ, напр., кристаллическія вещества; точка кипѣнія хлороуксусныхъ кислотъ приближается къ 200°; галоидныя производныя бензойной кислоты весьма трудно растворимы и т. п.—

Химическій характеръ кислотъ, съ замѣщеніемъ водорода галоидомъ, вообще, становится рѣзче: кислотность или даже (какъ у производныхъ уксусной кислоты) и ѣдкость увеличиваются съ возрастаніемъ количества галоида. Хотя вообще галоидныя производныя кислоты сохраняютъ большую аналогію въ своихъ химическихъ отношеніяхъ съ соотвѣтствующими кислотами, но галоидъ, присутствующій въ нихъ, даетъ имъ нѣрѣдко способность къ новымъ интереснымъ превращеніямъ. Вымѣнивая галоидъ на водяные остатки, или на амміакальные остатки, или теряя его сполна, вмѣстѣ съ соотвѣтствующимъ количествомъ водорода, галоидныя производныя кислоты даютъ средство полученія множества новыхъ производныхъ (ср. § 179 и проч.).—Направленіе реакціи для одной и той же галоидо-кислоты можетъ условливаться натурою веществъ, подъ вліяніемъ которыхъ она происходитъ. Такъ напр. двубромоянтарная кислота, при нагреваніи съ натромъ, даетъ *однобромояблочную* кислоту, съ баритомъ—*однобромомалеиновую*—, а съ известью или окисью серебра—видоизмѣненіе *виннока-*

мѣнной кислоты (Kekulé):



Судя по аналогіямъ, можно ожидать еще, подъ опредѣленными условіями, превращенія:



Тѣ изъ галоидныхъ производныхъ, гдѣ количество галоида значительно, обнаруживаютъ также иногда склонность къ совершенному распаденію; таковъ напр. случай разложенія двухлороуксусной кислоты, при дѣйствіи окиси серебра, на углекислоту, окись углерода и воду, при чемъ одна часть серебра возстановляется, а другая соединяется съ хлоромъ, или также—случай распаденія цитра-двубромопировинокаменной кислоты, при кипяченіи со щелочами, на однобромовротоновую кислоту, углекислоту и бромоводородъ:



Различные изомерныя видоизмѣненія галоидо-кислотъ, кромѣ отличія по физическимъ свойствамъ, отличаются обыкновенно и химическими отношеніями: или—различною прочностью, какъ напр. одноіодопротіоновыя кислоты, или—способностью разлагаться преимущественно въ томъ или другомъ направленіи.

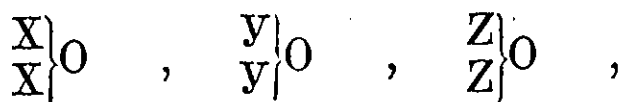
Наконецъ остается еще замѣтить, что для нѣкоторыхъ кислотъ простѣйшаго состава, какъ напр. для кислоты муравейной, а иногда и для кислотъ довольно сложныхъ (напр. ^{уксусной} слизевой), галоидныя производныя, по видимому, не могутъ существовать, или по крайней мѣрѣ, не получаютъ прямо: такія кислоты, при дѣйствіи галоидовъ претерпѣваютъ разрушеніе.—

Нитропроизвод- 204. Нитропроизводныя кислоты до сихъ поръ были
ныя кислоты. преимущественно получаемы прямымъ нитрованіемъ, и почти только изъ однѣхъ кислотъ ароматическихъ. Существуютъ, правда, немногіе примѣры полученія, такъ называемыхъ, нитропродуктовъ изъ кислотъ предѣльныхъ

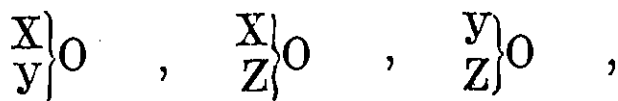
(нитропропионовая кислота, двунитро-виннокаменная кислота), по едва ли не вѣроятіѣ, что здѣсь происходятъ вещества, гдѣ группа NO_2 связана съ углемъ своимъ кислороднымъ сродствомъ, или такія, гдѣ она (въ многоатомныхъ кислотахъ) замѣстила водородъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ. Первые были бы, въ этомъ предположеніи, смѣшанными ангидридами кислоты азотистой и органической, вторыя—кислоты азотной и органической, т. е. тѣлами, въ которыхъ NO или NO_2 являлись бы соединенными съ углемъ органическаго радикала, посредствомъ кислорода. Что касается нитропроизводныхъ ароматическихъ кислотъ, то тѣла эти происходятъ удобно, какъ и вообще замѣщенные производныя ароматическихъ веществъ. Таковы *нитробензойная, двунитробензойная, нитросалициловая, двунитросалициловая* кислоты и проч.—Само собою разумѣется, что для нихъ могутъ повторяться тѣ же случаи изомеріи, какъ для производныхъ галоидныхъ. Со стороны физическихъ свойствъ, нитропроизводныя кислоты не представляютъ ничего особеннаго, а со стороны химической, онѣ интересны по превращеніямъ, которыя совершенно аналогичны превращеніямъ, нитропроизводныхъ углеводовъ (ср. § 126) и даютъ начало новымъ интереснымъ тѣламъ. Отъ нитробензойной кислоты можно, напр., переходить (нѣкоторыми возстановляющими реакціями) въ амидобензойной кислотѣ—аналогу аланина (ср. §. §. 175 и 182), а отъ этой послѣдней, (болѣе или менѣе продолжительнымъ дѣйствіемъ азотистой кислоты въ спиртовомъ или водяномъ растворѣ), къ производнымъ діазобензойной кислоты, или къ кислотѣ оксибензойной, или опять къ нормальной (бензойной) кислотѣ. Амальгамой натрія можно, съ другой стороны, образовать изъ кислоты нитробензойной, кислоты азобензойную, азоксибензойную и гидразобензойную, повторяющія тѣ же отношенія, какія существуютъ для тѣлъ, получаемыхъ аналогичной реакціей изъ нитропроизводныхъ ароматическихъ углеводовъ.

Цѣльныя ча-
стицы и ча-
стицы съ по-
средствен-
но-связанны-
ми паями.

205. Всѣ вещества, составляющія группы описанныя выше, представляютъ цѣльныя частицы: пай угля *непосредственно* соединены въ нихъ между собою, такъ что разнообразіе этихъ веществъ условливается, съ одной стороны, различіемъ количества паявъ углерода, находящихся въ частицѣ, и различіемъ порядка, въ которомъ эти пай взаимнодѣйствуютъ другъ на друга, съ другой—различіемъ натуры и количества паявъ другихъ элементовъ и различіемъ порядка, въ которомъ эти послѣдніе прямо присоединены къ углероду. Описанныя выше тѣла исчерпываютъ почти всѣ случаи химическаго строенія частицъ цѣльныхъ—заключающихъ лишь одни непосредственно-взаимнодѣйствующіе пай угля.—Соединенія, о которыхъ будетъ говорить ниже, состоятъ напротивъ почти всѣ изъ радикаловъ, связанныхъ въ одну частицу, не прямо своимъ углероднымъ сродствомъ, а многоатомными паями другихъ элементовъ. Определенный способъ такой связи будетъ по преимуществу придавать имъ извѣстную своеобразность, определенный химическій характеръ. Читатель встрѣтитъ въ этихъ соединеніяхъ почти всегда уже знакомые ему радикалы—тѣ же напр. какіе видѣлъ онъ въ составѣ алкоголей и кислотъ, или, говоря вообще,—такія группы углеродистыя, которыя представляютъ опредѣленные остатки знакомыхъ частицъ, заключающихъ непосредственно соединенные пай угля. Разнообразие веществъ, которыя придется теперь описывать, будетъ находиться, такимъ образомъ, въ прямой связи съ разнообразіемъ веществъ уже описанныхъ, увеличиваясь еще нѣсколько вслѣдствіе возможности смѣшанныхъ случаевъ. Въ самомъ дѣлѣ, напр. для трехъ одноатомныхъ радикаловъ X, Y, Z и для пая кислорода, получатся не только частицы



но и смѣшанные случаи



Зная разнообразныя радикалы—остатки описанныхъ выше частицъ —и способъ не прямого соединенія ихъ въ новыя частицы, характеризующій извѣстную группу веществъ и придающій имъ опредѣленныя химическія свойства—очевидно, легко составить общее понятіе о всѣхъ членахъ этой группы. Вотъ почему, въ группахъ веществъ, описываемыхъ ниже, указываемы будутъ не всѣ болѣе и болѣе сложные—болѣе и болѣе опредѣленные члены, а лишь характеристическіе представители. Такое именно изложеніе будетъ, кажется, лучше соотвѣтствовать цѣли этого сочиненія, фактическая часть котораго предназначена не для спеціальнаго ознакомленія съ каждымъ углеродистымъ соединеніемъ въ отдельности, а для того, чтобы представить въ яркихъ чертахъ всю систему этихъ соединеній съ ихъ взаимными отношеніями, и показать основанія, на которыя опираются новѣйшія теоретическія воззрѣнія.—Каждое тѣло, въ группахъ описанныхъ выше, является представителемъ извѣстныхъ радикаловъ способныхъ входить въ непрямую связь съ другими радикалами,—около каждаго изъ этихъ тѣлъ, какъ около центра, могутъ быть сгруппированы различныя вещества изъ ниже-помѣщаемыхъ группъ, заключающія остатки его частицы, и если, для ознакомленія съ разнообразіемъ радикаловъ, полезно было указывать, въ предъидущихъ группахъ, на каждый членъ гомологичныхъ или изолатичныхъ рядовъ, то такое указаніе становится излишнимъ въ группахъ послѣдующихъ, которыя заключаютъ вещества, не дающія начала самостоятельнымъ, цѣльнымъ, новымъ радикаламъ.

ПОЛНЫЕ АНГИДРИДЫ ИЛИ ОКИСЛЫ ПРО- СТЫХЪ РАДИКАЛОВЪ. (*)

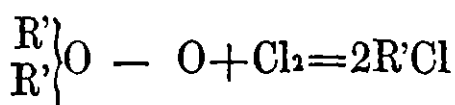
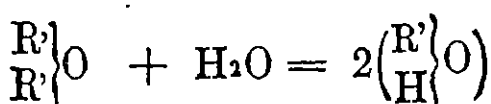
Окислы уг- 206. Подъ именемъ окисловъ разумѣются здѣсь вооб-
леродистыхъ ще вещества, въ которыхъ есть пай кислорода, соеди-
группъ вооб- ненные съ углемъ обѣими единицами своего сродства, и
ще. которыя не содержатъ водяныхъ остатковъ. Въ этомъ
послѣднемъ отношеніи, въ противоположность гидратамъ—
тѣламъ, заключающимъ водяные остатки—онѣ заслужи-
ваютъ названіе *ангидридовъ* (безводныхъ тѣлъ), назва-
ніе оправдываемое и фактами. Въ самомъ дѣлѣ, весьма
многіе окислы или ангидриды способны происходить изъ
гидратовъ, отдѣленіемъ воды и, наоборотъ,—превраща-
ться въ гидраты, соединяясь съ водою или вступая съ
нею въ двойное разложеніе. Обыкновенно выдѣляется
въ видѣ воды половина водяныхъ остатковъ вмѣстѣ съ
водородомъ другой половины тѣхъ же остатковъ, а ки-
слородъ этихъ послѣднихъ остается соединеннымъ съ
углемъ. Таковы напр. случаи образованія лактида изъ
кислоты молочной, янтарнаго ангидрида изъ кислоты
янтарной (см. §§ 180 и 200) и малеинового ангидрида
изъ кислотъ малеиновой и фумаровой (см. § 187) и пр.
Предѣльность частицы при этомъ, очевидно, не измѣ-
няется. Количество кислорода, остающагося въ ангид-
ридѣ, при образованіи его изъ гидрата, находится, ко-
нечно, въ прямой зависимости отъ количества водяныхъ

(*) Сульфопроизводныя, которыя помѣщены, въ общемъ очеркѣ
классификаціи, предъ ангидридами (см. § 80), находятъ теперь дру-
гое мѣсто. Новѣйшія изслѣдованія доказали существованіе многочи-
сленныхъ углеродистыхъ соединеній сѣры, въ которыхъ она дѣй-
ствуетъ болѣе чѣмъ двумя единицами сродства на уголь радикаловъ.
Вещества эти могутъ быть естественно сближены съ металлооргани-
ческими соединеніями, а также и съ сульфопроизводными, въ кото-
рыхъ сѣра окисленная является тоже съ высшею атомностію. Та-
кимъ образомъ, всѣ сѣрнистыя вещества, въ которыхъ сѣра болѣе
чѣмъ двухъэквивалентна, составляютъ особую группу, помѣщенную близъ
металлоорганическихъ соединеній, а рядомъ съ кислородными веще-
ствами, будетъ говорено, какъ это дѣлалось и выше, только о тиопро-
изводныхъ т. е. тѣлахъ, въ которыхъ сѣра двухъэквивалентна и, слѣ-
довательно, дѣйствительно аналогична кислороду.

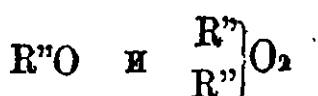
остатковъ, бывшихъ въ гидратѣ, или, что все равно, отъ атомности тѣхъ радикаловъ, съ которыми соединился теперь кислородъ отъ нихъ оставшійся. Если радикалы одноатомны, то возможенъ только одинъ случай окисла—



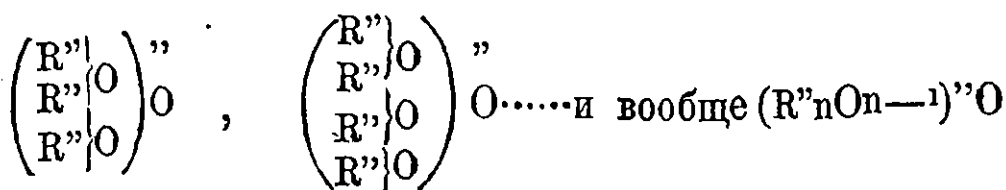
Радикалы R' являются здѣсь соединенными только посредственно, кислородомъ, и при переходѣ такого соединения въ гидратъ, или въ галоидное производное, напр. въ $R'Cl$, изъ одной частицы ангидрида получаютъ двѣ частицы новаго углеродистаго вещества, потому что связующее вліяніе кислороднаго пая прекратилось:



Если радикалы двуатомны, то возможны два случая:

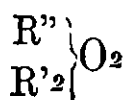


и кромѣ того, быть можетъ, также — случаи:



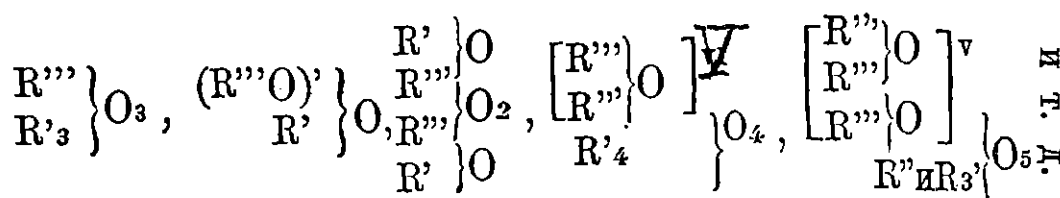
Вторая изъ этихъ послѣднихъ частицъ и, вообще, всѣ тѣ, гдѣ непосредственной связи между углемъ радикаловъ нѣтъ, также должны быть способны распадаться при удаленіи связующихъ кислородныхъ паявъ.

Для двуатомнаго радикала и радикаловъ одноатомныхъ вмѣстѣ, получится случай:



и случаи $\left[\begin{matrix} R'' \\ R'' \\ R'_2 \end{matrix} \right\} O \Big] O_2$, $\left(\begin{matrix} R'' \\ R'' \\ R'_2 \end{matrix} \right\} O \Big)^n O_2$ вообще $\left(\begin{matrix} R'' \\ R'' \\ R'_2 \end{matrix} \right\} O \Big)^{nOn-1} O_2$ и проч.

Радикалы трехатомные дадутъ между собою частицу — $\begin{matrix} R'''O \\ R'''O \end{matrix} \Big\} O$ или, метамерную съ первой, частицу — $\begin{matrix} R''' \\ R''' \end{matrix} \Big\} O_3$, а съ одноатомными и двуатомными радикалами могутъ произойти для нихъ частицы:



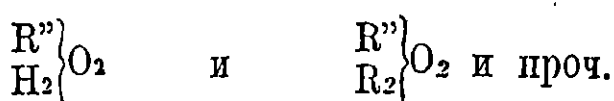
Замѣчательно однакоже, что ангидриды, состоящiе изъ двухъ радикаловъ равной атомности, связанныхъ соответствующимъ числомъ кислородныхъ паевъ, вообще довольно рѣдки, и не такъ легко образуются, какъ можно было бы ожидать по нынѣшнимъ теоретическимъ понятiямъ (ср. § 142).

Ясно, что для четырехатомныхъ радикаловъ и радикаловъ высшей атомности, число ангидридныхъ случаевъ будетъ еще болѣе значительно, и случаи эти чрезвычайно разнообразны. Если прибавить, что радикалы R' , R'' , R''' и проч., во всѣхъ этихъ частицахъ, могутъ быть, въ свой чередъ, весьма разнообразны, отличаясь или натурою элементовъ, изъ которыхъ они состоятъ, или числомъ содержащихся въ нихъ элементарныхъ паевъ, или степенью предѣльности, или, при одинаковости эмирическаго состава, своимъ химическимъ строенiемъ, — то становится понятно, какъ огромно можетъ быть число различныхъ окисловъ, не смотря на простоту законовъ, управляющихъ ихъ образованiемъ.

Сравнивая ангидриды съ гидратами, которыхъ радикалы въ нихъ содержатся, можно вообще разсматривать первые, какъ продукты замѣщенія водорода водяныхъ остатковъ, принадлежащихъ вторымъ. Такое отношеніе имѣеть, напр., мѣсто между



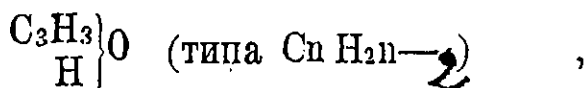
или между



Взгляду этому дѣйствительно отвѣчаютъ, во многихъ случаяхъ, факты: ангидриды на дѣлѣ удается получать замѣщеніемъ воднаго водорода въ гидратахъ и, на оборотъ, отъ ангидридовъ случается переходить къ гидратамъ посредствомъ обратнаго замѣщенія. Такимъ образомъ, не только по гидрату можно предвидѣть разные ангидриды, но и зная ангидридъ, можно разсматривать его какъ сколокъ опредѣленнаго гидрата, хотя бы еще неоткрытаго или даже вовсе неспособнаго существовать самостоятельно. Дѣйствительно, нѣкоторые ангидриды приобрѣтають особенный интересъ съ этой точки зрѣнія. Напр., простѣйшіе предѣльные трех—и четырехатомный алкоголи



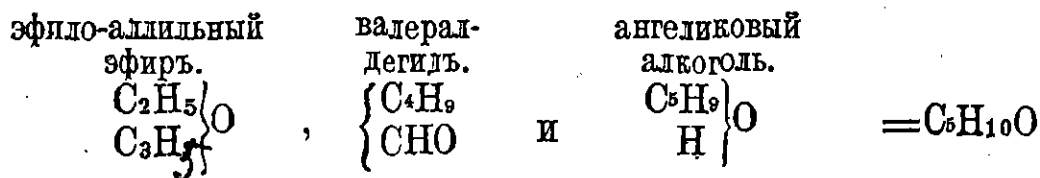
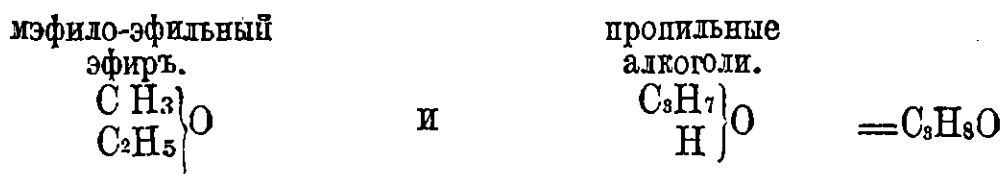
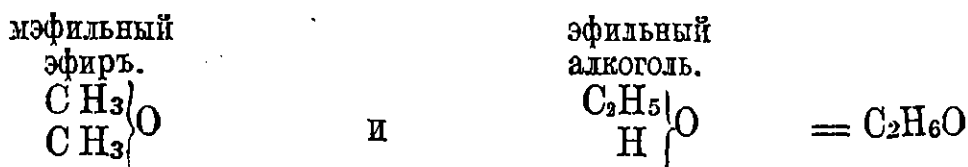
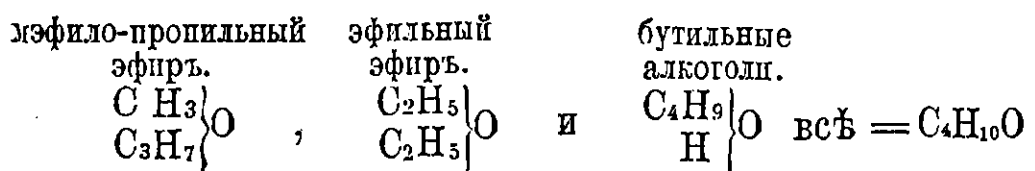
неизвѣстны,—неизвѣстенъ также непредѣльный одноатомный алкоголь



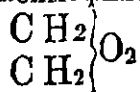
по извѣстны ангидриды, которые, отвѣчая этимъ формуламъ, содержатъ, вмѣсто воднаго водорода, одноатомные радикалы предѣльныхъ алкоголей.

Группа 7. АНГИДРИДЫ АЛКОГОЛЕЙ ИЛИ ОКИСЛЫ АЛКОГОЛЬНЫХ РАДИКАЛОВЪ.

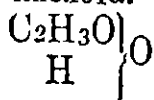
Ангидриды 207. Окислы алкогольных радикаловъ называются алкоголей. вообще *эфирами* алкоголей, и если ихъ частица не цѣльная, т. е. содержитъ радикалы связанные посредствомъ кислорода, то отличаютъ эфиры собственно такъ называемые или *простые эфиры*, гдѣ радикалы эти тождественны, отъ *эфировъ смѣшанныхъ*, въ которыхъ они различны. При изомеріи радикаловъ будутъ, разумѣется, получаться изомерные эфиры, и число ихъ будетъ даже болѣе значительно, чѣмъ число изомерныхъ алкоголей. Напр., для двухъ пропильных алкоголей, очевидно, должны существовать три эфира $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix} \text{O}$ — эфиръ *пропильный*, эфиръ *псейдопропильный* и эфиръ *пропило-псейдопропильный*. Кромѣ того, эфиры состоящіе изъ нѣсколькихъ простыхъ радикаловъ представляютъ еще многочисленные случаи метамеріи (ср. § 199 примѣчаніе), какъ между собою, такъ и съ алкоголями, альдегидами и съ кислотами. Метамерию эту легко предвидѣть. Напр.



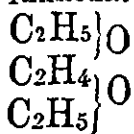
двумѣфилениый эфиръ
(діоксимѣфилень).



уксусная
кислота.

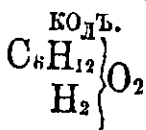


діэфплинь эфил-
гликола.

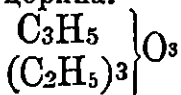


и

гексилгли-

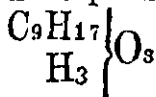


тріэфплинь гли-
церина.

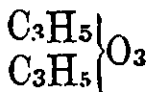


и

нониловый глицеринъ
(еще неоткрытый.)

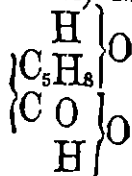


эфиръ глицерина.



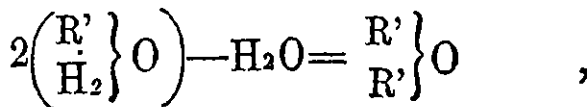
и

непредѣльная, двуатом-
ная одноосновная (еще
неизвѣстная) кислота.

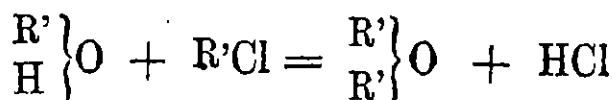
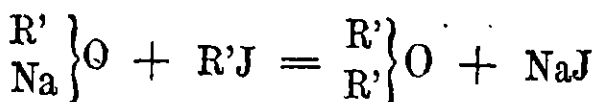


а) Эфиры одноатомныхъ алко- голей.

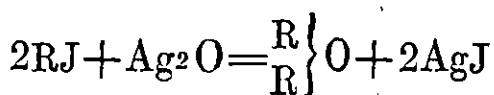
208. Образование одноатомныхъ эфировъ, какъ пре- Образование
дѣльныхъ, такъ и непредѣльныхъ, происходитъ преиму- эфировъ од-
ущественно или дѣйствіемъ веществъ, отнимающихъ во- ноатомныхъ
ду, на алкоголь: алкоголей.



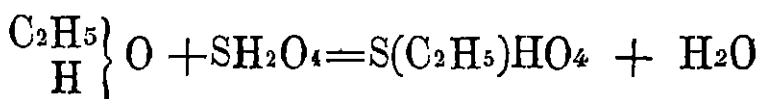
или двойнымъ разложениемъ металлическаго производна-
го алкоголя—а въ нѣкоторыхъ случаяхъ и самого алко-
голя—съ галоидангидридомъ:



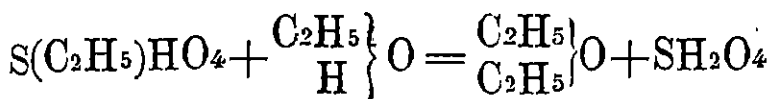
или также—двойнымъ разложеніемъ галоидныхъ производныхъ съ безводными окислами нѣкоторыхъ металловъ, напр.



Вещества, отнимающія у алкоголей воду и превращающія ихъ въ эфирь (этерифицирующія вещества) могутъ быть весьма различны. Таковы: сѣрная кислота, борная кислота, хлористый цинкъ, хлористое олово, желѣзный и цинковый купоросы и проч. и проч. Замѣчательно, что опредѣленное и сравнительно-незначительное количество этихъ веществъ нерѣдко можетъ, какъ то показано опытомъ, этерифицировать неопредѣленно-большое количество алкоголя. Если напр. эфирный алкоголь притекаетъ постоянно къ кипящей смѣси изъ того же алкоголя и сѣрной кислоты, то перегонаются вмѣстѣ эфиръ и вода въ той пропорціи, въ которой они образуются. Такую реакцію думаютъ объяснить, принимая, что здѣсь происходятъ два послѣдовательныя двойныя разложенія:



и



Возможность этихъ разложеній обуславливается, какъ полагаютъ, неодинаковостію условій, имѣющихъ мѣсто въ различныхъ частяхъ жидкости, которая кипитъ и въ которой, въ то же время, притекаетъ струя холоднаго алкоголя.

Само собою разумѣется, что если въ двойныхъ разложеніяхъ, дающихъ начало эфирамъ, участвуютъ различные алкогольные радикалы, то, вмѣсто простыхъ эфировъ, образуются эфирь смѣшанные.

Въ извѣстныхъ частныхъ случаяхъ, эфирь могутъ иногда происходить и совершенно особыми реакціями;

такъ напр., параллельно образованію фенола изъ салициловой и параоксибензойной кислотъ, потерю углекислоты,—можно получить смѣшанные *мэфило-фенильный* эфиръ (*анизолъ*) и *эффилофенильный* эфиръ (*фенетолъ*), отнятіемъ углекислоты: первый—изъ кислоты *анисовой* (мэфило-параоксибензойной) или изъ салицилоксилаго мэфила, а второй изъ салицилоксилаго эфила (см. § 246).

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, эфиры значительной непредѣльности могутъ получаться изъ галоидныхъ производныхъ эфировъ, стоящихъ ближе къ предѣлу, чрезъ потерю галоидоводородной кислоты подъ вліяніемъ щелочей. Такая реакція, очевидно, соотвѣтствуетъ образованію нѣкоторыхъ непредѣльныхъ углеводородовъ, напр. ацетилена изъ бромистаго эфиленна (см. § 110).

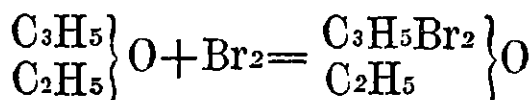
209. Эфиры болѣе простаго состава и эфиры средней сложности, какъ предѣльные, такъ и непредѣльные, представляютъ вообще летучія жидкости, одаренныя характеристическимъ, болѣе или менѣе проникающимъ запахомъ. Весьма сложные эфиры могутъ быть и твердыми кристаллическими тѣлами; таковъ напр. *цетиловый* эфиръ $(C_{16}H_{33})_2O$.—Точка кипѣнія эфировъ возвышается правильно, вмѣстѣ съ увеличеніемъ сложности, подобно тому, какъ это бываетъ въ большинствѣ другихъ рядовъ, и вообще, у предѣльныхъ эфировъ, а также и у аллильного эфира, она лежитъ ниже точки кипѣнія алкоголя, которому эфиръ отвѣчаетъ: мэфильный эфиръ кипитъ при -21° , мэфило-эфильный—при $+11^{\circ}$, эфильный (обыкновенный) эфиръ—при $+34^{\circ}$ и пр. Въ ароматическихъ рядахъ, напротивъ, эфиры кипятъ при температурѣ болѣе высокой чѣмъ алкоголь.

Окисляясь, эфиры производятъ, на сколько это извѣстно, тѣ же альдегиды и кислоты, которыя образуются изъ ихъ алкоголей. При замѣщеніи кислорода эфира двумя одноатомными паями, частица его распадается на двѣ. Такимъ образомъ, частица эфильнаго эфира, съ хлороводородомъ—или частица амило-эфильнаго эфира, съ іодистымъ, фосфоромъ, даютъ: первая— $2C_2H_5Cl$, вторая— $C_5H_{11}J$ и C_2H_5J (ср. § 18). Такое содержаніе подтверждаетъ

Свойства
эфировъ одно-
атомныхъ
алкоголей.

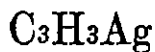
посредственность связи между углеродными группами.

При дѣйствіи, на предѣльные эфиры, хлора или брома, водородъ радикаловъ можетъ замѣщаться галоидомъ пай за пай, и притомъ замѣщенію подвергаются сразу оба радикала. Такимъ образомъ, эфилльный эфиръ даетъ сначала $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \end{matrix} \bigg\} \text{O}$, потомъ — $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{matrix} \bigg\} \text{O}$ и наконецъ — $(\text{C}_2\text{Cl}_5)_2\text{O}$. Непредѣльные эфиры могутъ вступать и въ прямыя соединенія, напр.

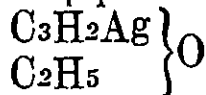


Эфиры большей непредѣльности могутъ принимать и большее число паевъ галоида. Наконецъ, непредѣльные эфиры, заключающіе остатокъ частицы углеводородовъ $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, способныхъ вымѣнивать свой водородъ на металлъ, могутъ удерживать и это послѣднее свойство. Такой случай представляетъ непредѣльный смѣшанный эфиръ $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \bigg\} \text{O}$ (пропарилло-эфилльный эфиръ Liebermann'a), содержащій остатокъ аллилена и дающій съ амміакальнымъ растворомъ азотнокислаго серебра, бѣлый кристаллическій осадокъ серебрянаго производнаго —

серебряное производное
аллилена.



серебряное производное
эфира.



б) Эфиры двуатомныхъ алкоголей.

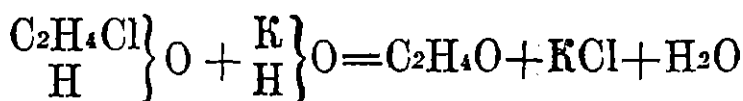
Эфиры $\text{R}''\text{O}$
двуатомныхъ
алкоголей.

210. Тѣла, представляющія простѣйшій случай соединенія двуатомнаго радикала съ кислородомъ, — отвѣчающія вообще формулѣ $\text{R}''\text{O}$, гдѣ R'' представляетъ радикалъ какого либо гликола — называются обыкновенно окисями этихъ радикаловъ. Такимъ образомъ, существуютъ: окись эфиллена $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, окись пропилена $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

и проч.—Такъ какъ для углеводородовъ C_nH_{2n} возможны различные случаи химическаго строенія, то для каждой формулы C_nH_{2n} можно предвидѣть а priori большее или меньшее число изомеровъ, изъ которыхъ, казалось бы, каждый долженъ соотвѣтствовать особому гликолу. Тѣла, изомерныя съ окисями радикаловъ C_nH_{2n} , извѣстны на самомъ дѣлѣ, но при недостаточномъ знаніи изомеріи гликоловъ остается совершенно нерѣшеннымъ—существуютъ ли дѣйствительно гликолы имъ соотвѣтствующие? Въ то же время, тѣла эти такъ рѣзко отличаются отъ эфировъ извѣстныхъ—уже гликоловъ, и обладаютъ на столько характеристичными особенностями, что удобнымъ представляется отдѣлить ихъ въ особую группу (см. § 213 альдегиды и кетоны).

Есть, впрочемъ, одинъ фактъ, указывающій на возможность полученія изомерныхъ окисей, соотвѣтствующихъ изомернымъ двуатомнымъ алкоголямъ: это—существованіе тѣла $C_6H_{12}O$, названнаго *псеидогексильной* окисью. Тѣло это получено дѣйствіемъ влажной окиси серебра на дву-іодгидратъ діаллила $C_6H_{12}J_2$ (Wurtz) и относится вѣроятно къ дигидрату діаллила (см. § 144) такъ же, какъ окись гексилена къ гексилгликолу.

Общій способъ полученія эфировъ гликоловъ, или окисей углеводородовъ C_nH_{2n} , заключается въ дѣйствіи сухой ѣдкой щелочи, напр KHO , на хлоргидрины гликоловъ (ср. §§ 160 и 145) напр.



Для нѣкоторыхъ радикаловъ, они могутъ происходить и изъ другихъ производныхъ, такъ напр. дѣйствіемъ сухаго ѣдкаго кали на двууксусный діамиленный эфиръ получается окись діамилена $C_{10}H_{20}O$ (Bauer, ср. § 144, въ примѣч.)

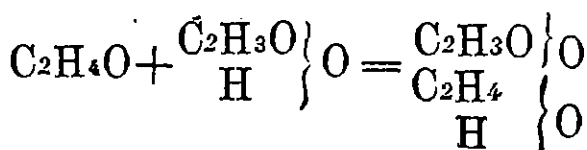
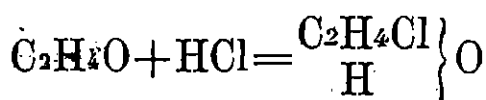
Особый и интересный фактъ образованія окисла типа $R'O$, представляетъ случай распада такъ назы-

ваемого *салицилового ангидрида* (собственно — ангидридо-гидрата) при сухой перегонкѣ (Limpricht, Märker) при чемъ образуется

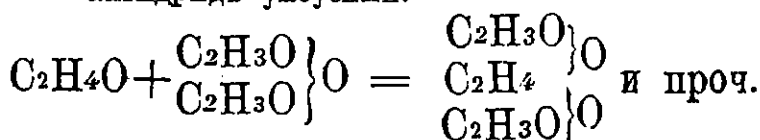
окись фепплена.



—тѣло, котораго химическія отношенія остаются неизслѣдованными. Реакція эта напоминаетъ образованіе фенола, изъ салициловой кислоты, и—его смѣшанныхъ эфировъ, изъ эфировъ той же кислоты (ср. § 208).—Наиболѣе извѣстнымъ представителемъ будетъ здѣсь окись эфиленъ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} = (\text{вѣроятно}) \begin{Bmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{Bmatrix} \text{O}$ (ср. § 108), представляющая летучую, безцвѣтную жидкость легче воды, способную смѣшиваться съ водою, кипящую при $+13,5^\circ$. Она не соединяется съ двусѣрнистокислыми щелочами (отличіе отъ альдегидовъ и кетонровъ); съ PCl_5 —даетъ хлористый эфиленъ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, при нагрѣваніи съ водою—гликоль; при дѣйствіи выдѣляющагося водорода (амальгамы Na и воды) переходитъ, какъ и ея изомеръ—альдегидъ—въ эфилный алкоголь; съ Br она соединяется, производя красное кристаллическое тѣло $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{Br}_2$.—Замѣчательно стремленіе окиси эфиленъ къ образованію сложныхъ эфировъ гликола и, выражающаяся при этомъ, подвижность ея кислорода. Она не только соединяется съ кислотами или ихъ ангидридами прямо—

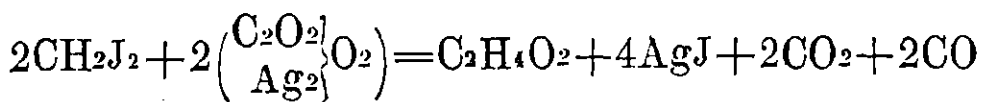


ангидридъ уксусный.

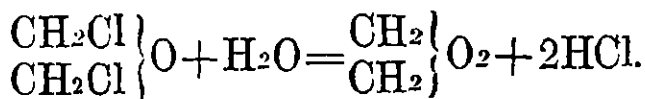


но даже осаждаетъ изъ солей гидраты слабыхъ металлическихъ основаній, напр. магнезію, глиноземъ, окись желѣза и проч. Окись эфилена соединяется также съ амміакомъ, производя гидратамины (см. ниже); кислородъ окиси эфилена съ водородомъ амміака даетъ тогда водяной остатокъ, и образуется одноатомная группа $[(C_2H_4)''(HO)']'$.—

211. Эфиры двуатомныхъ алкоголей формулы $\begin{matrix} R'' \\ R'' \end{matrix} \{ O_2$ Эфиры дву-
почти неизвѣстны. Сюда относятся, быть можетъ *діоксимэфиленъ* $C_2H_4O_2$ (Бутлеровъ), *діоксифиленъ* $C_4H_8O_2$ атомныхъ
(Wurtz) и изомерная съ послѣднимъ *эфилено-эфилиденная окись* (Wurtz). Первое изъ этихъ тѣлъ получено въ реакціи нѣсколькимъ
іодистаго мэфилена съ щавелевокислымъ серебромъ: радикалами
въ частицѣ.

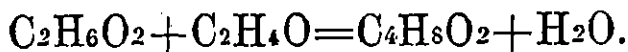


Оно происходитъ также при дѣйствіи воды на охлажденный мэфильный эфиръ—вѣроятно, въ силу обмѣна:



Этотъ послѣдній случай образованія и способность діоксимэфиленъ производить, при дѣйствіи іодистаго фосфора, іодистый мэфилень т. е. распадаться на двѣ частицы—говорять въ пользу формулы $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \left\{ O_2$.

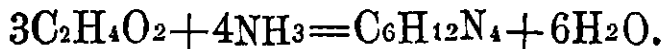
Діоксифиленъ полученъ отнятіемъ брома, при дѣйствіи ртути, изъ упомянутого-выше бромистаго соединенія окиси эфилена, а эфилено-эфилиденная окись приготовлена нагрѣваніемъ уксуснаго альдегида съ глицероломъ:



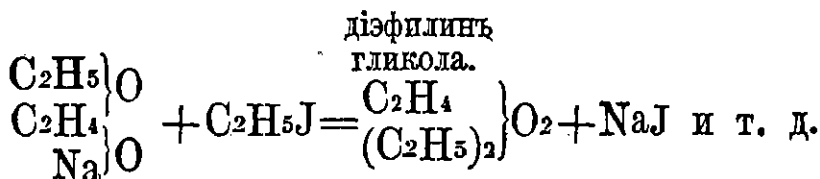
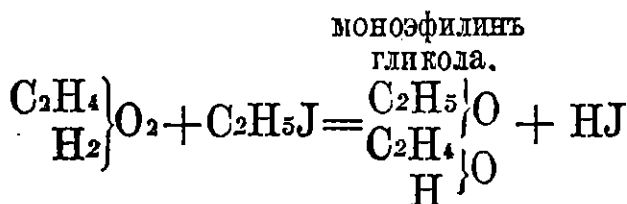
Что касается діоксифилена, то нельзя еще утверждать положительно, чтобъ его раціональная формула была $\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix} O_2$.—

Діоксимэфиленъ представляетъ твердое, бѣлое, летучее вещество, плавящееся и кипящее около 100° , но легко возгоняющееся и при болѣе низкой температурѣ. Онъ одаренъ особымъ, характеристическимъ, ѣдкимъ запахомъ. Діоксимэфиленъ жидкость пахнущая слабо, застывающая въ кристаллы около $+9^{\circ}$ и кипящая при 102° , а окись эфилено-эфилиденная также имѣетъ видъ жидкости, пріятно пахнетъ и кипитъ около 82° .—Съ растворомъ щелочей (известковой, баритовой водою), діоксимэфиленъ даетъ, послѣ нѣсколькихъ минутъ кипяченія, муравейнокислую соль и особое, сложное сахароподобное вещество (*метилениланъ* ср. § 242), при чемъ растворъ, даже при употребленіи весьма малыхъ количествъ діоксимэфилена, въ извѣстный моментъ, вдругъ окрашивается въ желтый цвѣтъ.

Съ амміакомъ, діоксимэфиленъ, подобно альдегидамъ (ср. § 219), вступаетъ легко въ двойное разложеніе, образуя щелочь *гексаметиленаминъ* (Бутлеровъ).

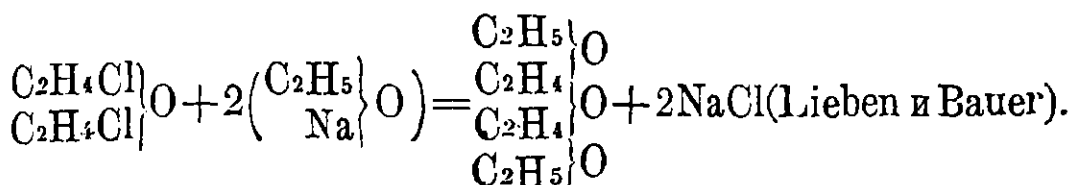


Эфиры, заключающіе радикалы дву—и одноатомныхъ алкоголей вмѣстѣ, могутъ быть вообще получаемы двойными разложеніями; напр:



Наконецъ, болѣе сложныя формы эфировъ, содержащихъ двуатомные алкогольные радикалы (вѣроятно также и сложные формы эфировъ съ радикалами большей атомности), происходятъ, по видимому, при нѣкоторыхъ

двойныхъ разложеніяхъ галоидныхъ производныхъ одно-
атомныхъ эфировъ, напр.



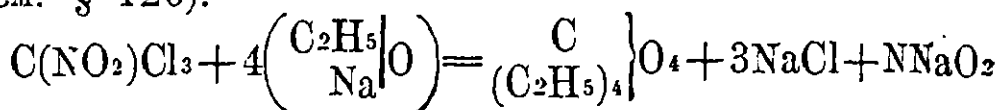
в) Эфиры трехатомныхъ и мно- гоатомныхъ алкоголей.

212. Какъ представитель одной изъ болѣ простыхъ формъ извѣстенъ здѣсь собственно-такъ-называемый *эфиръ глицерина* $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \Bigg| \text{O}_3$ — жидкость, способная улетучиваться безъ разложенія и образующаяся дѣйствіемъ жѣдкаго кали на особое сложное ангидридо-гидратное производное глицерина $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3$, имѣющее вѣроятно химическое строеніе $\begin{array}{c} (\text{C}_3\text{H}_5\text{J})'' \\ \text{C}_3\text{H}_5''' \\ \text{H} \end{array} \Bigg| \text{O}_2$ — Эфиры съ трех—и болѣе-атом—нымъ алко—гольнымъ ра—дикаломъ въ частицѣ.

Между эфирами, содержащими трехатомные и одно-атомные алкобольные радикалы, замѣчательно существованіе тѣла $\begin{array}{c} \text{CH}''' \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array} \Bigg| \text{O}_3$ (Kay и Williamson), представляющаго эфилінъ неизвѣстнаго и едва-ли существующаго самостоятельно, простѣйшаго трехатомнаго алкоголя $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{H}_3 \end{array} \Bigg| \text{O}_3$. Эфиръ этотъ имѣетъ видъ жидкости, кипящей около 145° , и получается двойнымъ разложеніемъ натроннаго алкоголя $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Na} \end{array} \Bigg| \text{O}$ съ хлороформомъ CHCl_3 . — Далѣе, извѣстны производныя пропил-глицерина, въ которыхъ, вмѣсто части или всего воднаго водорода, стоитъ эфилъ. Изъ нихъ отнесется къ описываемому отдѣлу *триэфилінъ* $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \\ 3(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \Bigg| \text{O}_3$ — Полученіе этихъ веществъ, основывается на двойномъ разложеніи хлоргидриновъ глицерина (см. § 160) съ алкоболомъ натрія,

Эфиры трехатомныхъ алкоголей формы $\begin{matrix} R''O \\ R''O \end{matrix} \bigg\} O$ должны явиться ангидридами одноатомныхъ кислотъ (см. § 227), а ангидриды формы $\begin{matrix} R''O \\ R' \end{matrix} \bigg\} O$ — сложными эфирами (см. § 232), если только въ группѣ $(R''O)'$ свободная единица сродства принадлежитъ окисленному паю угля. Прямыхъ переходовъ отъ трехатомныхъ алкоголей къ такимъ ангидридамъ однакоже неизвѣстно.

Эфиры алкоголей болѣе чѣмъ трехатомныхъ почти вовсе неизслѣдованы. Изъ тѣхъ, которые заключаютъ одноатомные алкогольные радикалы и одинъ многоатомный, извѣстны однако *тетр-эфиль-пропилфицитъ* $\begin{matrix} C_3H_4 \\ (C_2H_5)_4 \end{matrix} \bigg\} O_4$ (Carius) (*) и эфиръ $\begin{matrix} C_{14} \\ (C_2H_5)_4 \end{matrix} \bigg\} O_4$. Послѣдній, особенно интересный по простотѣ своего состава, отвѣчаетъ неизвѣстному гидрату угля $\begin{matrix} C \\ H_4 \end{matrix} \bigg\} O_4$. Онъ полученъ (Basset) дѣйствиемъ алкоголята натрія на хлорпикринъ (см. § 126):



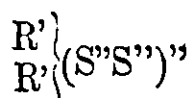
и представляетъ жидкость легче воды, кипящую около 160°.—

Тио-эфиры и
галогидныя
производныя
эфировъ.

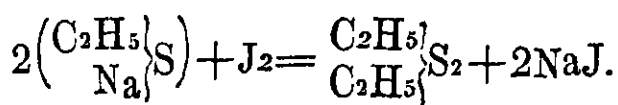
213. Тио-эфиры относятся къ эфирамъ также, какъ меркаптаны къ алкоголямъ, т. е. роль принадлежащую въ эфирахъ кислороду, принимаетъ на себя, въ тио-эфирахъ, сѣра, дѣйствующая въ этомъ случаѣ двумя единицами сродства.—И здѣсь, какъ у меркаптановъ, сѣра

(*) *Пропилфицитъ* $\begin{matrix} C_3H_4 \\ H_4 \end{matrix} \bigg\} O_4$ — низшій гомологъ эритрита, полученъ недавно Carius'омъ. Онъ можетъ быть приготовленъ дѣйствиемъ щелочи на обромленный дихлоргидринъ $\begin{matrix} C_3H_4BrCl_2 \\ H \end{matrix} \bigg\} O$. Полная аналогія пропилфицита съ эритритомъ остается недоказанною, но существованіе этого тѣла, простѣйшаго изъ нынѣ-извѣстныхъ четырехатомныхъ алкоголей, доказываетъ, что соображенія изложенныя въ § 151 не совсѣмъ вѣрны.

вносить въ вещества характеристическую черту—свою способность прямо присоединять кислородъ, объясняющуюся способностью пая сѣры дѣйствовать вообще, не только двумя, но также четырьмя и шестью единицами сродства.—Далѣе, кромѣ тио-эфировъ прямо соотвѣствующихъ, по количеству сѣры, эфирамъ, существуютъ еще такіе, гдѣ сѣры содержится вдвое болѣе. Послѣдніе, по отношенію къ тио-эфирамъ съ меньшимъ количествомъ сѣры, представляютъ тоже, что перекиси (*) по отношенію къ окисямъ. Такъ какъ въ соединеніяхъ строенія $\begin{smallmatrix} R' \\ R' \end{smallmatrix} S_2$ и т. п. два пая сѣры очевидно не могутъ быть связаны въ частицѣ сродствомъ одноатомныхъ радикаловъ, то приходится принять, что здѣсь, также какъ и въ многосѣрнистыхъ соединеніяхъ водорода и одноатомныхъ металловъ, пая сѣры непосредственно соединены между собою:



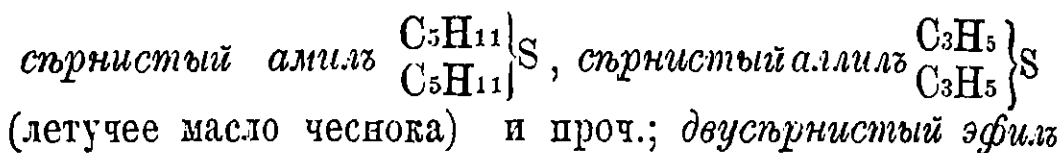
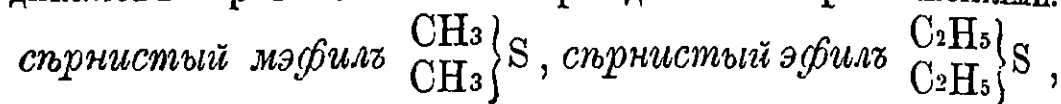
Такое воззрѣніе подтверждается превращеніемъ этихъ частицъ въ меркаптаны (см. § 157,) при чемъ онѣ разпадаются на двое,—и образованіемъ ихъ изъ меркаптидовъ при дѣйствіи іода (Kekulé u Linnemann):



Тио-эфиры приготовляются обыкновенно двойными разложеніями, которыя соотвѣтствуютъ употребляемымъ для полученія меркаптановъ, по при которыхъ, вмѣсто сульфгидрата, берется сѣрнистый (или многосѣрнистый) металл. Тио-эфиръ, происходящій такимъ образомъ,

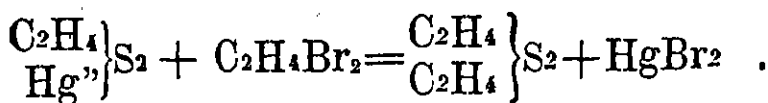
(*) Перекиси алкогольныхъ радикаловъ неизвѣстны: опыты (Brodie) дали еще только намекъ на существованіе перекиси эфилена, но за то есть перекиси радикаловъ кислотныхъ (окси-углеводородныхъ) (см. § 230). Двусѣрнистые тио-эфиры являются, до извѣстной степени, аналогами этихъ послѣднихъ.

бываетъ односѣрнистый, если взять односѣрнистый металлъ и—двусѣрнистый, при употребленіи многосѣрнистаго металла. Нѣкоторые тіо-эфиры могутъ происходить также при окисленіи меркаптановъ. Для одноатомныхъ радикаловъ приготовлены напр. двойными разложеніями:



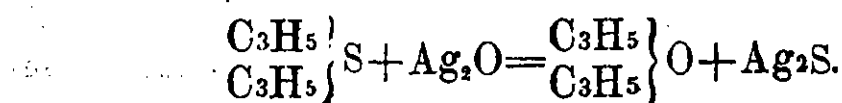
(летучее масло чеснока) и проч.; *двусѣрнистый этилъ* $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{S}_2$ можетъ получиться или изъ меркаптида, дѣйствіемъ іода, или двойнымъ разложеніемъ, а *двусѣрнистый фенилъ* приготовленъ окисленіемъ соотвѣтствующаго меркаптана, (см. § 157). Соединенія эти вообще представляютъ непріятно-пахнуція, летучія жидкости, а высшіе гомологи—напр. *сѣрнистый цетилъ*—тверды и кристалличны.

Изъ числа тіо-эфировъ двуатомныхъ радикаловъ извѣстны преимущественно сѣрнистыя соединенія этилена: $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ и $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}_2$ (Löwig и Weidmann, Krafts, Husemann). Оба онѣ тверды; первое аморфно и получается двойными разложеніями, второе—кристалличное—образуется изъ перваго при нагреваніи, и можетъ также быть получено чистымъ двойнымъ разложеніемъ изъ ртутнаго соединенія этиленнаго меркаптана (Husemann).



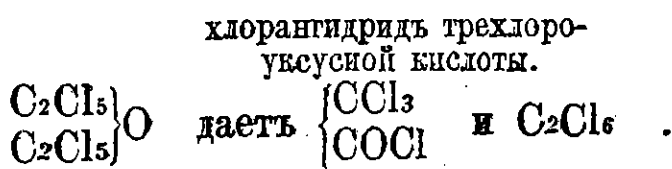
Для многоатомныхъ радикаловъ, разумѣется, должны быть возможны и такія соединенія, гдѣ содержатся кислородъ и сѣра вмѣстѣ, но фактовъ сюда относящихся еще недостаетъ.—

Отъ тіо-эфировъ можно иногда, чистыми реакціями, переходить къ соотвѣтствующимъ окисламъ. Таковъ, по крайней мѣрѣ, случай превращенія сѣрнистаго аллила:

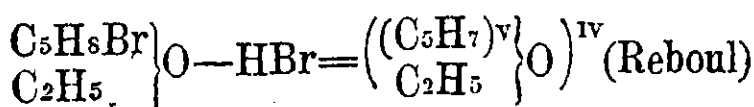


Характеристичное, для тіо-эфировъ, присоединеніе кислорода совершается при дѣйствіи окисляющихъ реагентовъ. Смотря по натурѣ реагента и обстоятельствамъ реакціи, кислорода присоединяется одинъ или два пая. Такъ напр. изъ сѣрнистаго эфила происходитъ *эфилъ-сульфонъ* $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{SO}_2$ (v. Oefele), а нѣкоторые гомологи сѣрнистаго эфила склоняе давать окиси— $\left. \begin{smallmatrix} \text{R}' \\ \text{R}' \end{smallmatrix} \right\} \text{SO}$ (Зайцевъ 2-й). Галоиды, напр. бромъ, также могутъ быть присоединяемы тіо-эфирами. Такія реакціи присоединенія имѣютъ мѣсто, не только для тіо-эфировъ съ одноатомными радикалами, но также и для тіо-эфировъ эфиленныхъ.—Параллельно сѣрнистымъ соединеніямъ могутъ быть получаемы, соотвѣтствующими реакціями, соединенія селенистыя и теллуристыя.

Что касается галоидныхъ производныхъ эфировъ, то къ сказанному выше (§ 209) о дѣйствіи галоидовъ на эфиры остается добавить, что продукты высшаго замѣщенія претерпѣваютъ иногда, при нагреваніи, интересныя распаденія; напр.



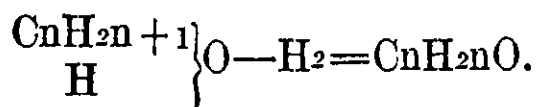
Галоидныя производныя эфировъ (кислородныхъ) могутъ иногда терять, подѣ вліаніемъ щелочей, галоидоводородную кислоту, доставляя, такимъ образомъ, возможность производить эфиры непредѣльные, или переходить, отъ однихъ непредѣльныхъ содержащихъ галоидъ эфировъ, въ эфирамъ непредѣльности большей, напр.



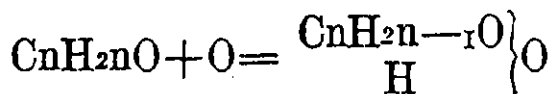
Замѣщеніе водорода галоидами удастся также и въ тіо-эфирахъ.

Группа 8-я. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ.

Общая характеристика альдегидовъ и кетоновъ. 214.. Кромѣ собственно-такъ-называемыхъ окисей двуатомныхъ алкогольныхъ радикаловъ $R''O$, существуетъ многочисленный классъ веществъ изомерныхъ съ ними, но характеризующихся особыми свойствами и находящихя въ особыхъ опредѣленныхъ отношеніяхъ къ одноатомнымъ алкоголямъ и кислотамъ.—Однѣ изъ этихъ веществъ, называемые *альдегидами*, происходятъ изъ алкоголей *первичныхъ*, выдѣленіемъ двухъ атомовъ водорода подъ вліяніемъ слабого окисленія, напр.



Альдегиды имѣютъ способность, окисляясь далѣе, присоединять пай кислорода и превращаться въ кислоту (ср. § 131)



Вещества другого рода, извѣстныя подъ именемъ *кетоневъ*, могутъ также, кромѣ другихъ способовъ ихъ образованія, получаться выдѣленіемъ H_2 при окисленіи алкоголей, но только изъ алкоголей *вторичныхъ*. Окисляясь, частица кетоневъ не соединяется съ O просто, подобно частицѣ альдегидовъ, а распадается, и образуетъ кислоты одноатомныя.

Какъ альдегиды, такъ и кетоны могутъ присоединять выдѣляющійся водородъ и переходить въ тѣ алкоголи, изъ которыхъ они произошли (ср. § 132), т. е. альдегиды въ первичные—, а кетоны во вторичные алкоголи. И альдегиды и кетоны не имѣютъ рѣзко. выраженного ангидриднаго характера: они не соединяются съ водою прямо, какъ это дѣлаютъ окиси двуатомныхъ алкогольныхъ радикаловъ (см. 210), хотя и способны, соединяясь съ нѣкоторыми веществами, производить гидратныя тѣла.

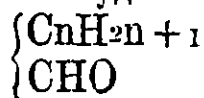
Описанныя признаки и отношенія достаточно обна-

руживаютъ аналогію между альдегидами и кетонами, указывая, въ то же время, на существованіе характеристическихъ отличій между тѣми и другими. Къ такому же заключенію ведутъ, какъ ниже будетъ показано, и различные другіе признаки.

215. Аналогія альдегидовъ и кетоновъ, съ одной стороны, и различіе ихъ, съ другой—выражаются и въ химическомъ строеніи ихъ частицъ. Судить объ этомъ строеніи съ достаточною основательностью можно по нѣкоторымъ способамъ образованія и превращеніямъ этихъ веществъ.

Химическое строеніе альдегидовъ и кетоновъ.

При дѣйствіи на альдегиды хлора, они вымѣниваютъ пай водорода на галоидъ и переходятъ въ хлорангидриды кислотъ. Наоборотъ, есть примѣры полученія бензойнаго альдегида (масла горькихъ миндалей) замѣщеніемъ хлора водородомъ въ хлорангидридъ бензойномъ (хлористомъ бензоилѣ), при дѣйствіи на послѣдній водородистой мѣди (Chiozza) или амальгамы натрія и сухаго хлороводорода (Lippmann), или такимъ же замѣщеніемъ ціана въ ціанистомъ бензоилѣ, при дѣйствіи на него цинка и слабой соляной кислоты (Kolbe). Между тѣмъ извѣстно, что хлорангидриды представляютъ простой радикалъ кислоты въ соединеніи съ хлоромъ, или—что все равно—они суть продукты обмѣна водянаго остатка кислотъ на хлоръ (ср. §§ 163 и 166). Сообразно этому приходится разсматривать альдегиды какъ водородистыя соединенія простаго радикала однопольныхъ кислотъ, который, какъ извѣстно, состоитъ изъ углеводородной группы (алкогольнаго радикала) и группы СО. Углеродный пай этой послѣдней соединенъ въ кислотѣ непосредственно съ водянымъ остаткомъ, а въ галоидангидридахъ—съ галоидомъ; онъ же, очевидно, долженъ быть соединенъ въ альдегидахъ съ паемъ водорода. Такимъ образомъ становится ясно, что альдегиды заключаютъ алкогольный радикалъ въ соединеніи съ группою (СНО)'—радикаломъ муравейной кислоты (см. § 165), и слѣдовательно общая формула предѣльныхъ альдегидовъ будетъ.



Правда, частица альдегидовъ отличается значительной подвижностью нѣкоторыхъ элементарныхъ составныхъ частей своихъ (см. § 218). Подвижность эта выражается напр. въ легкости, съ которою водородъ группы СНО переходитъ, при окисленіи альдегида—образованіи изъ него кислоты—въ водяной остатокъ; она же придаетъ альдегидамъ способность подвергаться нѣкоторымъ реакціямъ, похожимъ на тѣ, которыя свойственны гидратамъ или непредѣльнымъ тѣламъ,—но разсматривать альдегиды, какъ непредѣльные гидраты

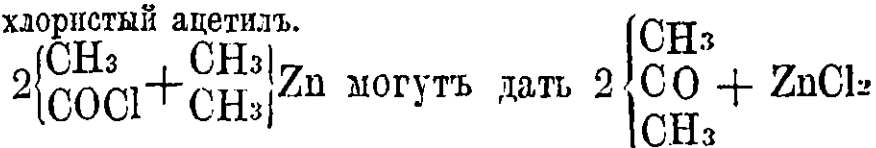
$\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \text{C} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, значило бы отказаться отъ возможности

объяснять и рѣзкое отличіе ихъ, по химическимъ свойствамъ, отъ метамерныхъ съ ними непредѣльныхъ алкогелей (напр. пропіоновый альдегидъ отъ аллильного алкогеля), и сходство ихъ съ кетонами. Притомъ, гидраты вообще, при дѣйствіи PCl_5 , вымѣниваютъ водяной остатокъ на пай хлора, а въ альдегидахъ, какъ и въ кетонахъ, при дѣйствіи того же реагента, происходитъ замѣщеніе пая кислорода двумя паями хлора: уксусный альдегидъ даетъ при этомъ *хлористый эфилденъ* $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ —изомеръ *хлористаго эфилена* (см. § 119), а бензойный альдегидъ переходитъ въ *хлоробензолъ* $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2$.

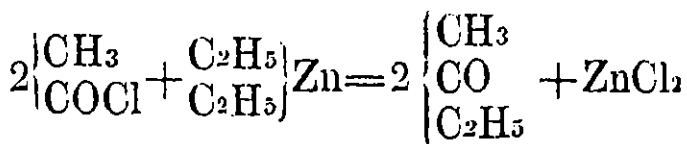
Въ пользу принятой выше раціональной формулы альдегидовъ говоритъ и указанное-уже (§ 168) образованіе ихъ, подобное происхожденію кетоновъ, при сухой перегонкѣ солей. Соль, дающая сама по себѣ кетонъ, производитъ альдегидъ, если она взята въ смѣси съ частичнымъ количествомъ муравейнокислой соли.—Что кетоны, въ свой чередъ, суть соединенія алкогольныхъ радикаловъ съ группою СО—въ этомъ едва ли можно сомнѣваться, если принять во вниманіе общій, чистый, синтетическій способъ образованія ихъ, при дѣйствіи кислотныхъ хлорангидридовъ на цинковыя со-

единенія алкогольныхъ радикаловъ (Freund), напр.

хлористый ацетиль.



или



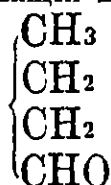
Такимъ образомъ, причина аналогіи и различій, существующихъ между альдегидами и кетонами, объясняется химическимъ ихъ строеніемъ. Первые представляютъ алкогольный радикалъ и пай водорода, связанные группою СО, вторые—два алкогольныхъ радикала (различныхъ или тождественныхъ), соединенныхъ тою же группою; первые могутъ получаться при дѣйствіи хлорангидрида на металлическое соединеніе водорода, вторые—при вліяніи его на металлическое соединеніе алкогольнаго радикала.—Кетоны являются, такимъ образомъ, альдегидами, въ которыхъ водородъ замѣщенъ алкогольнымъ радикаломъ, и, параллельно этому, вторичные алкоголи, производящіе кетоны, отличаются отъ первичныхъ, дающихъ альдегиды, тѣмъ, что содержатъ такой же радикалъ вмѣсто одного пая водорода. Мало того, водородъ группы СНО въ альдегидахъ, при дѣйствіи натрія, можетъ быть замѣщенъ имъ, и получаемый продуктъ даетъ съ алкогольнымъ галоидангидридомъ кетонъ (Олевинскій). Ясно, что результатъ этой послѣдней реакціи представляетъ фактически замѣщеніе водорода въ альдегидѣ алкогольнымъ радикаломъ.

216. Кромѣ изомеріи альдегидовъ съ кетонами и другими различными окислами двуатомныхъ углеводородныхъ радикаловъ, и кромѣ метамеріи ихъ съ непредѣльными одноатомными алкоголями, мыслимы и случаи изомеріи альдегидовъ между собою. Для каждаго альдегида характеристично присутствіе въ частицѣ группы СНО, слѣдовательно изомерія альдегидовъ можетъ зависѣть, какъ и изомерія соотвѣтствующихъ имъ кислотъ, отъ изомеріи алкогольныхъ радикаловъ, соединен-

Изомерія
альдегидовъ
и кетоновъ.

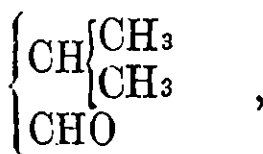
ныхъ съ этою группою, а случаи изомеріи алкогольныхъ радикаловъ уже знакомы читателю изъ предъидущаго.— Фактовъ сюда относящихся, до сихъ поръ, къ сожа- ленію, еще неоткрыто, но ясно, что по числу изомер- ныхъ алкоголей теоретически возможны: одинъ альде- гидъ пропионовой, два бутириновыхъ альдегида—

бутириновый альдегидъ
(содержащій пропиль).



и

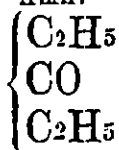
пзобутириновый альдегидъ
(содержащій псейдопропиль)



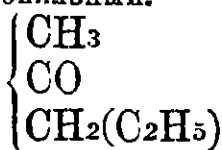
—четыре альдегида валеріановыхъ, гдѣ въ соединеніи съ СНО заключается или нормальный бутиль, или пер- вичный псейдобутиль, или вторичный бутиль, или, нако- нецъ, третичный бутиль и т. д.—Далѣе понятно также, что если эти альдегиды существуютъ, то каждый изъ нихъ долженъ превращаться окисленіемъ въ соотвѣтству- ющую кислоту; напр. бутириновый—въ бутириновую ки- слоту, изобутириновый—въ изобутириновую кислоту (см. §§ 131 и 172) и т. д.

Что касается кетоновъ, то ясно, что и они могутъ быть изомерны между собою, и что ихъ изомерія дол- жна условливаться различіемъ алкогольныхъ радикаловъ связываемыхъ группою СО. Различіе это можетъ быть двухъ родовъ: или кетонъ заключаетъ радикалы раз- личнаго состава, или составъ радикаловъ одинаковъ, но они не тождественны, а только изомерны между собою. Такимъ образомъ, для формулы $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ мыслимы три кетона:

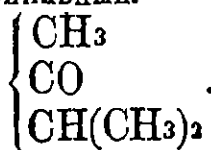
кетонъ двуэфиль- ный.



кетонъ мэфило- пропильный.



кетонъ мэфило-псейдо- пропильный.



Между первымъ изъ этихъ кетонв и двумя осталь- ными будетъ существовать различіе перваго рода; меж- ду вторымъ и третьимъ кетонами—различіе втораго

рода. Для кетоновъ болѣ сложныхъ, число изомеровъ будетъ, разумѣется, значительно больше: для формулы $C_7H_{14}O$ являются напр. возможными, кромѣ изомеровъ, отличающихся различнымъ составомъ радикаловъ, три изомера всѣ содержащіе радикалъ $C_3H_7=Pr$ (пропиль) или $Ps.pr.$ (псейдопропиль):

двупропильный кетонъ.	пропило-псейдопропиль- ный кетонъ.	дву-псейдопропиль- ный кетонъ.
$\begin{cases} Pr. \\ CO \\ Pr. \end{cases}$	$\begin{cases} Ps.pr. \\ CO \\ Pr. \end{cases}$	$\begin{cases} Ps.pr. \\ CO \\ Ps.pr. \end{cases}$

Если обращать вниманіе только на отношеніе кетоновъ къ альдегидамъ, принимая первые, какъ это дѣлалъ еще Gerhardt, за соединенія кислотныхъ радикаловъ съ алкогольными, — вторые, за соединенія кислотныхъ радикаловъ съ паемъ водорода, и если оставить въ сторонѣ химическое строеніе этихъ радикаловъ, то кетоны, имѣющіе въ сущности одинаковое химическое строеніе, могутъ показаться на первый взглядъ различными. Такой случай будетъ имѣть мѣсто напр. для кетона, приготовляемаго дѣйствіемъ хлористаго ацетила на цинк-амиль или дѣйствіемъ хлористаго капроила на цинк-мѣфилъ. Первый изъ нихъ является *ацетиль-амиломъ* $\begin{cases} C_2H_3O \\ C_5H_{11} \end{cases}$, второй — *капроилъ-мѣфиломъ* $\begin{cases} C_6H_{11}O \\ CH_3 \end{cases}$, но это кажущееся различіе исчезаетъ, какъ скоро будетъ взято въ расчетъ, что въ ацетилѣ заключается мѣфилъ, а въ капроилѣ (обыкновенномъ) тотъ же амиль, какъ и въ цинкамилѣ. Два различные съ перваго взгляда тѣла оба становятся тогда кетономъ *мѣфило-амильнымъ* $\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ C_5H_{11} \end{cases}$, или — что все равно — $\begin{cases} C_5H_{11} \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$, и различіе ихъ представляется

возможнымъ въ такомъ только случаѣ, когда допустить, что двѣ единицы сродства группы CO'' дѣйствуютъ не одинаково. Между тѣмъ, для принятія такой гипотезы, еще нѣтъ достаточныхъ оснований. Въ самомъ дѣлѣ, хотя нѣкоторые химики (Kolbe) и склонны допускать

различіе кетона $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{array} \right.$ отъ кетона $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{CO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$ но сравне-

ніе образцовъ мѣфило-амильнаго кетона, полученнаго двумя различными упомянутыми-выше способами, говорить въ пользу ихъ тожества (Поповъ).

Способы об-
разованія
альдегидовъ
и кетоновъ.

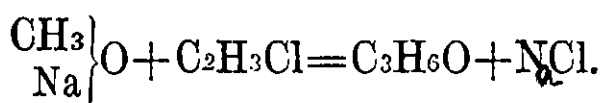
217. Кромѣ общихъ способовъ образованія альдегидовъ и кетоновъ, упомянутыхъ выше, существуютъ еще и другіе, болѣе частные способы. Такъ, гликоль, подѣ отнимающимъ воду вліяніемъ хлористаго цинка, производить альдегидъ уксусный (Wurtz); тотъ же альдегидъ можетъ образоваться при сильномъ нагрѣваніи бромистаго эфилена съ водою (Carius), причемъ выдѣляется 2HBr . Въ томъ и другомъ случаѣ происходитъ, повидимому, перемѣщеніе атомовъ водорода—превращеніе группы $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right.$ въ группу $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \end{array} \right.$. Далѣе, альдегиды могутъ получаться при окисленіи нѣкоторыхъ двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ или ихъ амидныхъ производныхъ: эфилидено-молочная кислота и аланинъ (см. 179) даютъ, такимъ образомъ, уксусный альдегидъ.—Цѣлый рядъ альдегидовъ происходитъ изъ веществъ протеино-выхъ (творожины и т. п.) подѣ вліяніемъ окисленія (Guckelberger). Единственный извѣстный непредѣльный альдегидъ ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$ —акролеинъ $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ —образуется не только окисленіемъ аллильнаго алкоголя, но и потерей воды изъ глицерина (см. § 149).—Нѣкоторые непредѣльные альдегиды встрѣчаются иногда въ природѣ въ готовомъ состояніи, или происходятъ при особыхъ превращеніяхъ природныхъ веществъ: анели-ковый альдегидъ заключается въ летучемъ маслѣ римской ромашки (*Anthemis nobilis*), обыкновенная (лавровая) камфора $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, представляющая альдегидъ борнеола

и могущая образоваться, окисленіемъ, изъ него или (по свидѣтельству Berthelot) изъ твердаго камфена $C_{10}H_{16}$ —добывается обыкновенно изъ растенія *Laurus Camphora*. Изъ числа ароматическихъ альдегидовъ $C_nH_{2n-8}O$, куминовый $C_{10}H_{12}O$ составляетъ кислородную часть летучихъ маслъ римскаго тмина (*Cuminum cuminum*) и водяной цикуты (*Cicuta virosa*) (Trapp), а еще болѣе непредѣльный *коричный* альдегидъ C_9H_8O заключается въ коричномъ летучемъ маслѣ.—Бензойный альдегидъ C_7H_6O (летучее масло горькихъ миндалей)—наиболѣе изслѣдованный изъ числа ароматическихъ альдегидовъ—представляетъ замѣчательный примѣръ происхожденія раскисленіемъ самой соотвѣтствующей ему кислоты (см. § 175). Изъ горькихъ миндалей, онъ получается вслѣдствіе распаденія, находящагося въ нихъ, особаго азотистаго кристаллическаго глюкозида амигдалина. Амигдалинъ встрѣчается также и въ различныхъ частяхъ нѣкоторыхъ другихъ растеній изъ отдѣла яблочковыхъ (*Romaseae*) и миндальныхъ (*Amygdaleae*)—въ листьяхъ лавровишни (*Prunus laurocerasus*) и проч. Распаденіе амигдалина можетъ совершаться при дѣйствіи воды и особаго сложнаго тѣла (*эмульгина* или *синантаза*), находящагося обыкновенно въ бѣлкѣ сѣмянъ, содержащихъ амигдалинъ. Въ одно время съ бензойнымъ альдегидомъ, изъ амигдалина происходятъ декстрозъ и синильная кислота.—Наконецъ, для коричнеаго альдегида существуетъ синтетическій способъ образованія изъ бензойнаго и уксуснаго альдегида, при содѣйствіи хлороводорода (Bertagnini)—способъ, соотвѣтствующій происхожденію коричной кислоты изъ бензойной (см. § 177).

Кетоны образуются не только при сухой перегонкѣ опредѣленныхъ солей или смѣсей ихъ (ср. § 168), но и при сухой перегонкѣ, или другихъ превращеніяхъ нѣкоторыхъ другихъ веществъ: наиболѣе изслѣдованный *дву-мѣфилный кетонъ* (*уксусный кетонъ* или *ацетонъ*) происходитъ напр. при сухой перегонкѣ дерева, сахара, крахмала, лимонной и виннокаменной кислотъ,—при дѣйствіи нѣкоторыхъ окисляющихъ или отнимающихъ во-

ду веществъ на лимонную кислоту и, также, при пропуска-
ніи паровъ уксусной кислоты чрезъ раскаленные трубки.
Сама сухая перегонка солей не даетъ исключительно
одинъ кетонъ: вмѣстѣ съ главнымъ продуктомъ—кетонъ,
содержащимъ дважды алкогольный радикалъ, на-
ходящійся въ кислотѣ—происходитъ обыкновенно цѣ-
лый рядъ кетоновъ гомологичныхъ съ нимъ по эмпири-
ческому составу. Точно также, впрочемъ, и перегон-
ка солей съ муравейно-кислой солью даетъ не одинъ
только альдегидъ, но и низшіе его гомологи: изъ смѣ-
си бутиринокислаго и муравейнокислаго кальція обра-
зуется, напр., вмѣстѣ съ бутириновымъ, и пропіоновый
альдегидъ (Michaelson).

Иногда кетоны встрѣчаются и въ природѣ: одинъ
изъ кетоновъ, заключающихъ C_{10} въ частицѣ, находи-
тся напр. въ летучемъ маслѣ руты (*Ruta graveoleus*).—
Наконецъ, для уксуснаго (двумѣфильваго) кетона былъ
наблюдаемъ еще особый случай образованія, дѣйствіемъ
хлорацетена на мѣфилъ-алкоголятъ натрія (Friedel).



Разумѣется, что здѣсь должно предполагать перемѣ-
щеніе паевъ, также какъ и при соотвѣтствующемъ син-
тезѣ кислоты коричной (см. § 177).

Физическія
свойства аль-
дегидовъ и
кетонъ.

218. Болѣе простые изъ предѣльныхъ альдегидовъ и
кетонъ представляютъ летучія жидкости, точка кипѣнія
которыхъ возвышается по мѣрѣ увеличенія сложности
частицы; точно также возвышается и точка плавленія бо-
лѣ сложныхъ альдегидовъ и кетонъ, представляющихъ
твердыя кристаллическія тѣла.—Наиболѣе изслѣдованные
изъ всѣхъ предѣльныхъ—уксусный альдегидъ и димѣфилъ-
кетонъ или ацетонъ—кипятъ: первый при $+21^\circ$, а второй
при $+56^\circ$. Сравненіе точки кипѣнія этого альдегида съ
точкой кипѣнія окиси эфилена намекаетъ на то, что вооб-
ще эфиры гликоловъ летучѣе альдегидовъ изомерныхъ съ
нимъ. Ароматическіе альдегиды и кетоны вообще менѣе ле-

тучи, чѣмъ предѣльные: напр. масло горькихъ минда-
лей, представляющее жидкость тяжелее воды, кипитъ при
179,5°, а кетонъ бензойной кислоты *дифенил-кетонъ* или

бензофенонъ $\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ твердъ, кристалличенъ, плавится при
46° и кипитъ при 315°.—

Легко-летучіе альдегиды и кетоны вообще обладаютъ
различными, болѣе или менѣе сильными и характеристич-
ными запахами, а непредѣльный альдегидъ акролеинъ
 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ имѣетъ необыкновенно-острый, ѣдкій запахъ.

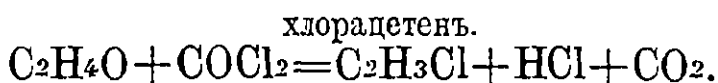
219. По химическимъ свойствамъ, альдегиды предста-
вляютъ одну изъ самыхъ своеобразныхъ и странныхъ
группъ: не смотря на свою предѣльность, которую, прини-
мая во вниманіе вышеприведенныя и другія соображенія,
нельзя недопустить—они способны, во множествѣ слу-
чаевъ, соединяться съ другими частицами. Съ другой сто-
роны, при двойныхъ разложеніяхъ, альдегиды могутъ об-
мѣнивать, не только, въ однихъ случаяхъ, пай водорода, въ
другихъ—пай кислорода, но также и оба эти пай вмѣстѣ,
такъ что по наружному виду послѣдняя реакція является
какъ бы замѣщеніемъ водянаго остатка.—Примѣры измѣ-
ненія химическаго строенія частицъ или ихъ остатковъ,
при дѣйствіи сильныхъ реагентовъ, встрѣчаются и у ве-
ществъ, въ предѣльности которыхъ никто не сомнѣвается,
таковъ напр. случай образованія уксусно-кислаго натрія
изъ угольной кислоты и натрій-мѣфила. Подобную же пе-
регруппировку приходится принять и при большинствѣ
превращеній альдегидовъ; но здѣсь она происходитъ съ
особенною легкостью и, простираясь преимущественно на
пай водорода и пай кислорода группы CHO , указываетъ на
замѣчательную подвижность этихъ паявъ.

Химическія
отношенія
альдегидовъ
вообще. Об-
мѣнныя раз-
ложенія ихъ.

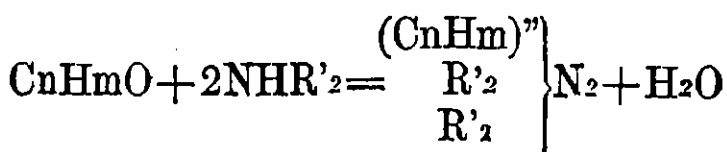
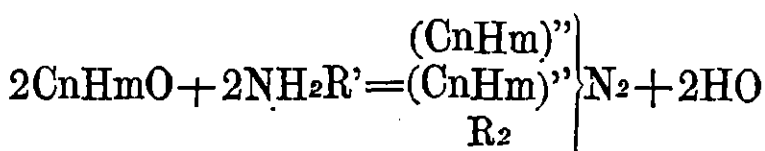
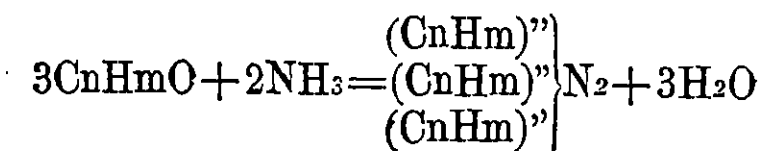
Реакціи, о которыхъ будетъ говорить здѣсь и ниже,
наблюдаемы были по преимуществу на двухъ наиболѣе из-
слѣдованныхъ альдегидахъ: уксусномъ и бензойномъ.—
Къ двойнымъ разложеніямъ альдегидовъ, кромѣ замѣщенія
водорода группы CHO посредствомъ Cl (превращеніе въ
хлорангидридъ кислоты) и замѣщенія O двумя паями

хлора, о чемъ упомянуто было выше (см. §§ 119 и 214), отнесутся: обмѣнъ кислорода на сѣру, происходящій при дѣйстви сѣроводорода, замѣщеніе водорода углеводородной группы хлоромъ, замѣченное (Kündig) у валеріановаго альдегида, и нитрованіе ароматическихъ альдегидовъ.

При этихъ реакціяхъ, предѣльность частицы не нарушается, въ противоположность тому случаю, когда обмѣнъ простирается на Н и О разомъ. Замѣчательный случай такого обмѣна, результатомъ котораго является непредѣльная частица, имѣетъ мѣсто, при дѣйстви фосгена на уксусный альдегидъ (Гарничъ-Гарницкій)



Кромѣ того, довольно общій видъ двойнаго разложенія, свойственнаго альдегидамъ, имѣетъ мѣсто, при дѣйстви на нихъ амміака или аминовъ—болѣе или менѣе замѣщенныхъ амміаковъ (см. § 80). Съ послѣдними, это замѣщеніе происходитъ съ особенною легкостью, и происходитъ даже для уксуснаго альдегида и акролеина (Schiff), между тѣмъ какъ съ амміакомъ даютъ такой обмѣнъ нѣкоторые болѣе сложные предѣльные альдегиды (энантиовый $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$) и альдегиды ароматическіе. Весь кислородъ альдегида и весь водородъ амміака, или амміакальный—прямо-соединенный съ азотомъ—водородъ амина, выдѣляется при этомъ въ видѣ воды, такъ что реакціи выразятся вообще слѣдующими уравненіями:



Нѣкоторые изъ такихъ производныхъ, имѣющихъ вообще весьма слабый щелочной характеръ, могутъ, при дѣйствіи возвышенной температуры, переходить въ изомерныя вещества съ опредѣленно-щелочными свойствами. Переходъ этотъ вѣроятно обуславливается измѣненіемъ строенія двуатомной углеводородной группы. Возможность такого превращенія доказывается наблюденіями (Carius) надъ переходомъ, при нагрѣваніи, нѣкоторыхъ производныхъ заключающихъ группу C_2H_4 (эфилденъ), перешедшую въ нихъ изъ уксуснаго альдегида, въ изомерныя производныя, содержащія эфилденъ. Примѣромъ можетъ служить здѣсь превращеніе *идробензамида* C_7H_6 } N_2 (тѣла образующагося при дѣйствіи воднаго аммиака на бензальдегидъ) въ изомерную щелочь *амаринъ*, или—*фурфурамида* въ *фурфуринъ* (см. § 245).

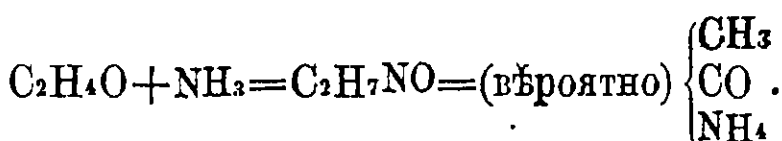
220. По реакціямъ только-что-изложеннымъ и по способности къ прямому соединенію, альдегиды становятся какъ-бы на рубежѣ между предѣльными и непредѣльными частицами. Подобно большинству этихъ послѣднихъ, они оказываютъ стремленіе переходить въ полимеры: изъ двухъ или болѣе частицъ альдегида образуется тогда одна новая частица. О химическомъ строеніи различныхъ полимерныхъ видоизмѣненій альдегидовъ неизвѣстно пока ничего положительнаго. Уксусный альдегидъ самъ собою превращается со временемъ въ кристаллическое летучее тѣло *метальдегидъ* переходящій, при нагрѣваніи до 180° — 200° , снова въ альдегидъ. Вмѣстѣ съ метальдегидомъ происходитъ изъ альдегида, при дѣйствіи воды съ прибавкой малаго количества минеральныхъ кислотъ, жидкое, кипящее при 124° , видоизмѣненіе—*паральдегидъ*, котораго эмпирическая формула, судя по плотности пара, будетъ $C_6H_{12}O_3$, и которое также способно опять переходить въ альдегидъ. Съ паральдегидомъ тождественъ или изомеренъ *эмальдегидъ* (Fehling), который осаждается изъ альдегида въ холодѣ въ видѣ кристалловъ, плавящихся при $+2^{\circ}$, и, при дѣйствіи различныхъ реагентовъ (PCl_5 , уксуснаго

Прямая соединенія альдегидовъ.

ангидрида и проч.) вообще даетъ тѣ же самыя производныя какъ альдегидъ. Способность эта и способность предъидущихъ полимеровъ переходить въ альдегидъ указываютъ, по видимому, что при образованіи ихъ изъ альдегида, соединеніе частицъ этого послѣдняго между собою происходитъ не вслѣдствіе непосредственнаго взаимнодѣйствія паевъ угля (какъ это бываетъ, вѣроятно, у настоящихъ непредѣльных тѣлъ), а помощію паевъ кислорода. При дѣйствіи хлористаго ципка и, также, при нѣкоторыхъ другихъ условіяхъ, происходитъ изъ альдегида *акральдегидъ*—жидкость съ острымъ запахомъ и точкой кипѣнія 110° , представляющая частицу $C_3H_2O_2$. Подобнымъ же образомъ, и еще легче, переходить въ полимеры непредѣльный *акролеинъ*.— Бензойный альдегидъ, при содѣйствіи алкогольнаго раствора ціанистаго калия, или при нагрѣваніи до 100° съ известковой или баритовой водою, превращается въ бѣлый кристаллическій полимеръ *бензоинъ* $C_{14}H_{12}O_2$, отличающійся способностью терять H_2 , подъ вліяніемъ хлора или дымящейся азотной кислоты, и переходить въ *бензилъ* $C_{14}H_{10}O_2$, а подъ вліяніемъ амальгамы натрія, выдѣлять O , производя *дезоксibenзоинъ* $C_{14}H_{12}O$ (Зининъ).

Особенно характеристиченъ для альдегидовъ случай присоединенія къ нимъ пая кислорода, при чемъ они превращаются въ соотвѣтствующія кислоты; пай водорода изъ альдегида переходитъ при этомъ въ водяной остатокъ и группа CNO измѣняется въ $\begin{matrix} CO \\ | \\ H \end{matrix} O$. Стремленіе альдегидовъ къ окисленію обыкновенно такъ велико, что они большею частью способны поглощать кислородъ воздуха, возстановлять окись серебра и проч. Реакцію, обратную окисленію по результату, представляетъ присоединеніе къ альдегидамъ водорода (ср. § 132), при чемъ должно имѣть мѣсто передвиженіе кислороднаго пая той же группы CNO , подвергающейся превращенію въ $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ H \end{matrix} O$.—Замѣчательно, что обѣ эти реакціи вмѣстѣ—окисленіе одной частицы альдегида и возстановленіе другой—происходятъ подъ вліяніемъ щелочи (см. §§ 132 и 139).

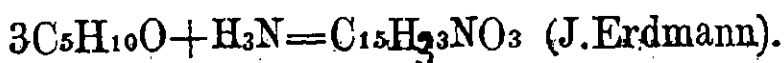
Для альдегидовъ предѣльныхъ характеристична также способность соединяться прямо съ амміакомъ. Смотря по натурѣ альдегида и условіямъ, подъ которыми реакція происходитъ (употребленію газообразнаго или воднаго амміака и т. п.), результатъ ея можетъ быть различенъ: частица альдегида соединяется или съ одной частицей амміака, или—съ тремя. Въ первомъ случаѣ происходятъ такъ называемые *альдегид-амміаки* представляющіе, вѣроятно, аналоги нашатыря, гдѣ вмѣсто хлора находится радикалъ кислоты. Такимъ образомъ содержится простѣйшій альдегидъ—уксусный:



При дѣйствіи кислотъ, альдегид-амміакъ выдѣляетъ опять альдегидъ.

При томъ же наружномъ видѣ, реакція можетъ, кажется, имѣть и другое внутреннее значеніе: такъ называемый *валеральдегид-амміакъ* $C_5H_{13}NO$ имѣетъ, напр., свойства слабой щелочи, и можетъ соединяться съ кислотами (H. Strecker). Такое содержаніе намекаетъ на то, что онъ аналогиченъ амміаку, а не нашатырю, и подобно щелочамъ происходящимъ изъ окиси этилена, быть можетъ, представляетъ частицу $[(C_5H_{10})(HO)]N$,
H₂

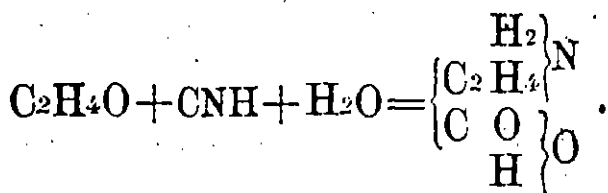
гдѣ C_5H_{10} имѣетъ то же строеніе, какъ въ валеральдегидѣ. При нагрѣваніи съ воднымъ амміакомъ до 130° въ запаянныхъ трубкахъ, валеральдегидъ даетъ реакцію:



Происходящее вещество представляетъ щелочь, соответствующую, вѣроятно, сокращенной рациональной формулѣ $[(C_5H_{10})^3HO]$ N. — Будетъ ли здѣсь группа C_5H_{10} имѣть то же строеніе какъ въ валеральдегидѣ, или подверглась она перегруппировкѣ—еще не рѣшено. Быть
27*

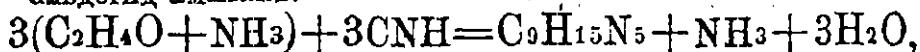
можетъ, что различіе превращеній, имѣющихъ мѣсто для разныхъ альдегидовъ, обуславливается различнымъ строеніемъ той группы, которая въ нихъ соединена съ СНО—что, напр., альдегиды соотвѣтствующіе нормальнымъ алкоголямъ окажутся преимущественно склоннымъ къ одному—, а альдегиды отвѣчающіе первичнымъ пеейдоалкоголямъ—къ другому роду реакцій.

Къ числу случаевъ соединенія альдегидовъ относится еще образованіе аланина (см. § 179) и его гомологовъ. Хотя аланинъ получается изъ уксуснаго альдегид-амміака и синильной кислоты, при содѣйствіи соляной кислоты, но конечный результатъ реакціи выражается уравненіемъ



Образованіе аланина представляетъ, впрочемъ, послѣднюю фазу, которой предшествуютъ двѣ другія (Н. Strecker), дающія начало особымъ щелочамъ, химическое строеніе которыхъ остается еще неопредѣленнымъ:

альдегид-амміакъ.



а при содѣйствіи соляной кислоты получается—
гидроцианальдинъ.



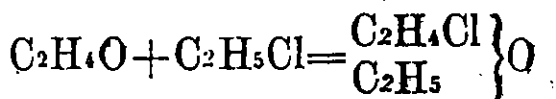
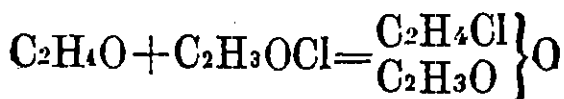
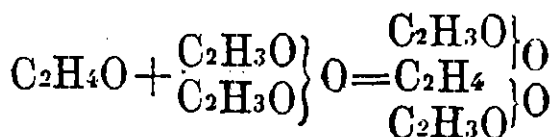
и наконецъ, далѣе—

аланинъ.

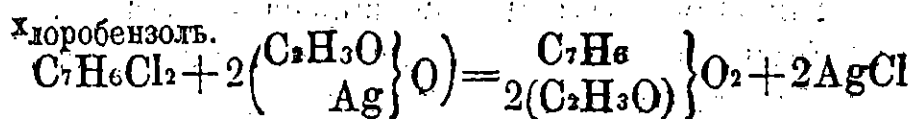
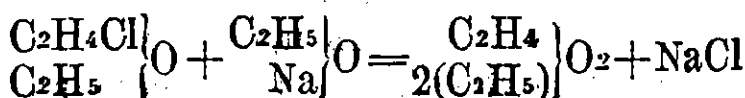


Хотя гликолы, къ которымъ альдегиды относились бы какъ окиси (полные ангидриды), еще не найдены, однакоже существуютъ много производныхъ, которыя можно разсматривать какъ продукты замѣщенія воднаго водорода этихъ гликоловъ. Къ такимъ производнымъ, получаемымъ присоединеніемъ различныхъ частицъ къ альдегидамъ, эти послѣдніе относятся также, какъ относится окись этилена къ соотвѣтствующимъ (изомернымъ съ альдегидами) производнымъ этил-гликола. — Ук-

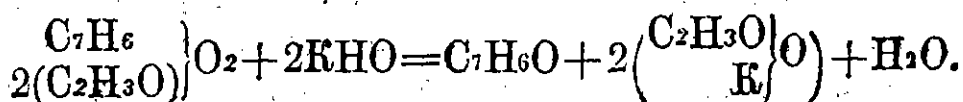
сусный альдегидъ соединяется, напр., съ уесуснымъ ангидридомъ, хлористымъ ацетиломъ, хлористымъ эфилломъ, и связующимъ элементомъ служить, вѣроятно, въ этихъ соединеніяхъ, пай кислорода:



Такія же производныя альдегидовъ могутъ получаться и двойными разложеніями хлористыхъ производныхъ, образующихся замѣщеніемъ, въ альдегидъ, кислорода хлоромъ (см. § 214). Напр., соединеніе альдегида съ хлористымъ эфилломъ даетъ съ алкоголемъ натрія *ацеталъ* (изомеръ діэфилина гликола, см. § 211)—вещество, могущее образоваться тоже при окисленіи виннаго спирта:



Всѣ эти производныя альдегидовъ вообще отличаются отъ изомерныхъ производныхъ гликоловъ тѣмъ, что при разложеніяхъ, при которыхъ послѣднія выдѣляютъ гидратъ т. е. гликоль—первыя не образуютъ гидратовъ, а возраждаютъ альдегидъ, напр:



Наконецъ, альдегиды, также какъ и многіе кетоны, обладаютъ способностью соединяться съ кислыми сѣрнистокислыми щелочными солями и сѣрнистой кислотой.

Въ послѣднемъ случаѣ происходятъ особыя кислоты, а въ первомъ—соли этихъ кислотъ, имѣющія обыкновенно видъ мелкихъ чешуистыхъ кристалловъ и выделяющія снова альдегидъ при дѣйствіи ѣдкихъ или углекислыхъ щелочей. Образование этихъ солей происходитъ съ особенною легкостью, и имъ пользуются для полученія альдегидовъ въ чистомъ состояніи.

Химическія
отношенія
кетонѳвъ.

221. Подобно альдегидамъ, кетоны способны и къ двойнымъ разложеніямъ, и къ реакціямъ присоединенія. Стремленіе къ послѣднимъ выражается въ нихъ однакоже менѣе рѣзко, чѣмъ у альдегидовъ.—Третій интересный рядъ превращеній кетонѳвъ—превращеній, условливаемыхъ выдѣленіемъ воды—имѣетъ мѣсто при дѣйствіи нѣкоторыхъ веществъ, имѣющихъ способность отнимать воду, напр. сѣрной кислоты и проч. Во всѣхъ этихъ случаяхъ количество угля въ частицѣ не уменьшается, а иногда даже увеличивается—обстоятельство, подтверждающее существованіе непосредственной связи между всѣми паями угля въ частицѣ кетонѳвъ. Наконецъ, окисленіе кетонѳвъ представляетъ такое—и, по видимому, довольно правильное—превращеніе кетонѳвъ, при которомъ происходятъ продукты съ количествомъ угля меньшимъ, чѣмъ было въ частицѣ кетона.—Впрочемъ, факты относящіеся ко всѣмъ этимъ случаямъ были, преимущественно, или даже исключительно, наблюдаемы только надъ кетономъ *димѣфилънымъ* (уксуснымъ кетономъ, *ацетономъ*).

Главная обмѣнная реакція ацетона заключается въ замѣщеніи галогидомъ или водорода (при дѣйствіи хлора и брома), или кислорода (при дѣйствіи PCl_5). Количество входящаго галогида и выделяющагося водорода доходить, смотря по условіямъ реакціи, отъ 1-го до 5-ти паевъ.—Тѣло, получаемое замѣщеніемъ кислорода ($\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ *мѣфил-хлорацетолъ* Friedel'я), представляетъ, очевидно, хлористое соединеніе одного изъ изомерныхъ видо-

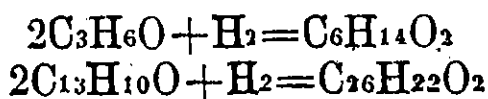
измѣненій пропилена, по всей вѣроятности— $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$. —

Также какъ другія галоидныя соединенія углеводородовъ C_nH_{2n} , мэфил-хлорацетоль способенъ терять HCl , переходя въ C_3H_5Cl . — Охлоренные ацетоны могутъ, въ свою очередь, обмѣнивать O на Cl_2 , а происходящія тѣла способны терять HCl (Fittig и Borsche), такъ что изъ ацетона можно переходить, такимъ образомъ, къ галоиднымъ производнымъ, болѣе или менѣе богатымъ галоидомъ, предѣльнымъ $C_3(HCl)_3$ или непредѣльнымъ $C_3(HCl)_6$.

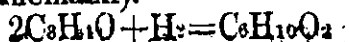
По всей вѣроятности, подобнымъ же образомъ будутъ содержаться и другія кетоны, а такъ какъ вообще ихъ легко получать синтетически, съ совершенно опредѣленнымъ химическимъ строеніемъ, то описанныя замѣненія должны давать возможность готовить различныя видоизмѣненія галоидныхъ производныхъ углеводородовъ, отъ которыхъ можно далѣе переходить къ опредѣленнымъ видоизмѣненіямъ другихъ классовъ веществъ.

Съ амміакомъ, ацетонъ можетъ входить въ двойное разложеніе подобно альдегидамъ. Здѣсь, какъ и тамъ, кислородъ ацетона и водородъ амміака элиминируются въ видѣ воды; результатомъ реакціи является щелочь $C_3H_{15}N_2 = (C_3H_6)^3N_2$ *ацетонинъ* (Städeler).

По способности прямо присоединять водородъ, принадлежащей по видимому всѣмъ кетонамъ, они отвѣчаютъ альдегидамъ (см. §. 213), но въ то же время рѣзко отличаются отъ послѣднихъ неспособностью присоединять кислородъ. Вмѣстѣ съ присоединеніемъ двухъ паевъ водорода къ частицѣ кетона (образованіемъ вторичнаго алкоголя), здѣсь идетъ обыкновенно другая реакція—присоединеніе двухъ паевъ водорода къ двумъ частицамъ кетона, причемъ образуется, изъ ацетона, такъ называемый *пинаконъ* (Städeler, Friedel), изъ *бензофенона* (бензойнаго кетона)—*бензпинаконъ* (Linnemann) (*)



(*) Нѣкоторые альдегиды также способны къ подобному превращенію. По крайней мѣрѣ одинъ изъ нихъ—акролеинъ—можетъ давать *акропикаконъ* (Linnemann):



Пинаконы являются въ различныхъ видоизмѣненіяхъ, отличающихся температурой кипѣнія и тѣмъ, что одни изъ нихъ жидки при обыкновенной температурѣ, другія тверды. Реакція образованія пинаконовъ представляетъ, очевидно, промежуточную фазу превращенія кетонъ въ алкоголь; тѣмъ не менѣе однакоже, при дѣйствіи выдѣляющагося водорода, только бензпинаконъ даетъ алкоголь *бензидролъ* (см. § 141), а пинаконъ не измѣняется вовсе (Linnemann). Окисляющими реагентами, пинаконы опять превращаются въ кетонъ—обстоятельство, заставляющее догадываться, что въ частицѣ пинакоповъ едва-ли существуетъ непосредственная связь между углеродными группами, принадлежавшими кетону, и что тѣла эти представляютъ ангидридо-гидраты. Въ этомъ предположеніи раціональная (неполная) формула

пинакона была бы
$$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right. \\ \text{H} \end{array}$$

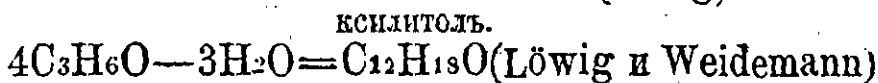
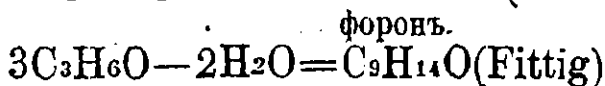
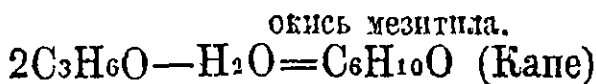
Съ двусѣрнистокислыми щелочными солями, большая часть кетонъ входитъ легко, подобно альдегидамъ, въ кристаллическія соединенія, но встрѣчаются однако же и кетоны неимѣющіе этой способности. Таковы бу-

дутъ напр. кетонъ *пропил-эфильный* $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$ (Бутлеровъ)
и кетонъ *фенил-эфильный* $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$ (Kalle).

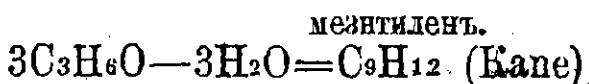
При дѣйствіи галогидовъ, кетоны не только способны обмѣнивать на нихъ свой водородъ, но также и прямо соединяться съ ними; по крайней мѣрѣ, ацетонъ можетъ давать съ бромомъ тѣло $\text{C}_3\text{H}_6\text{OBr}_2$ (Linnemann), химическое строеніе котораго остается неразъясненнымъ. Тѣло это довольно непостоянно, и легко отдѣляетъ HBr или 2HBr , переходя въ пропіоновыя или акриловыя производныя.

Особый рядъ интересныхъ, но мало изслѣдованныхъ превращеній, сопровождающихся усложненіемъ—непосредственнымъ соединеніемъ паевъ угля между собою—претерпѣваетъ ацетонъ, отдѣляя большее или меньшее

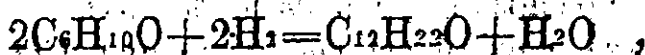
количество воды, подѣ влияніемъ сѣрной кислоты, безводной извести, ѣдкаго кали и т. п. Сюда отнесутся слѣдующія реакціи (ср. § 115):



и также



Мезитиленъ особенно интересенъ тѣмъ, что хотя и принадлежитъ по составу къ ароматическимъ углеводородамъ, но, при окисленіи (по новѣйшимъ наблюденіямъ (Fittig'a), даетъ только уксусную кислоту, обнаруживая этимъ превращеніемъ свое родство съ ней по происхожденію. Превращеніе окиси мезитила даетъ возможность осуществить новые интересные синтезы: съ выдѣляющимся водородомъ она производитъ густую жидкость, названную (по запаху) *мезитовой камфарой*:

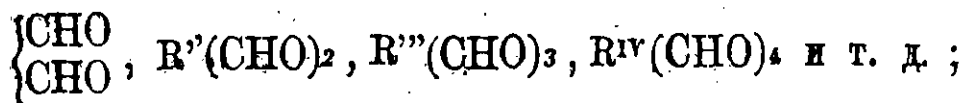


а эта послѣдняя, съ хлористымъ цинкомъ, даетъ углеводородъ $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ (Баeyer) гомологичный, по эмпирической формулѣ, съ камфенами.

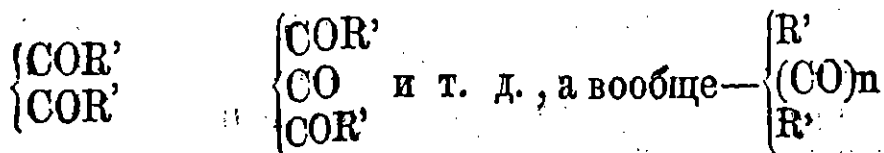
Не будучи способны присоединять кислородъ, частицы кетоновъ распадаются, при дѣйствіи окисляющихъ веществъ, и даютъ одноатомныя кислоты. Судя по наблюденіямъ, до сихъ поръ сдѣланнымъ, распаденіе это идетъ правильно: результатомъ его являются двѣ группы: одна, заключающая весь углеродъ одного изъ алкогольныхъ радикаловъ, — другая, содержащая углеродъ другого алкогольнаго радикала и группу CO . — Ацетонъ даетъ, такимъ образомъ, муравейную и уксусную кислоты, а мѣфило-амильный кетонъ — уксусную и вале-ріановую кислоты (Поповъ). Будетъ ли этотъ послѣдній

случай выраженіемъ общаго закона,—всегда-ли группа CO, когда алкогольные радикалы въ кетонѣ различны, остается, при окисленіи, соединенною съ болѣе простымъ изъ нихъ—вопросъ еще нерѣшенный.

Многоатом- 222. Изъ сказаннаго выше о химическомъ строеніи
ные альдеги- альдегидовъ и кетоновъ видно, что для первыхъ харак-
ды и кето- теристично присутствіе въ частицѣ, кромѣ углеводород-
ны. наго радикала, одноатомной группы CHO, непосред-
ственно съ нимъ соединенной, а для вторыхъ—двуатом-
ной группы CO.—Въ частицѣ альдегидовъ и кетоновъ,
соотвѣтствующихъ одноатомнымъ алкоголямъ и кисло-
тамъ, группы эти находятся по одному разу, но понят-
но, что съ чисто-теоретической точки зрѣнія мыслимы
альдегиды и кетоны заключающіе ихъ болѣе одного ра-
за и соотвѣтствующіе многоатомнымъ алкоголямъ и
многоосновнымъ кислотамъ. Такими альдегидами были
бы напр. соединенія:

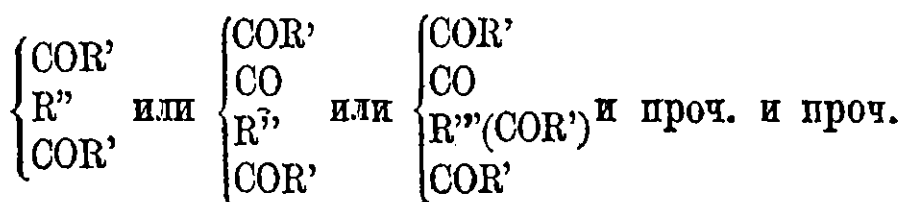


а многоатомные кетоны отвѣчали бы формулами еще болѣе разнообразнымъ. Въ самомъ дѣлѣ, для послѣднихъ, мыслимъ случай скопленія группъ CO чрезъ непосредственное соединеніе ихъ между собою, (*) результатомъ котораго была бы, во всѣхъ случаяхъ, группа двуатомная и, слѣдовательно, способная присоединить еще два одноатомныхъ радикала. Такимъ образомъ является теоретическая возможность ряда кетоновъ—

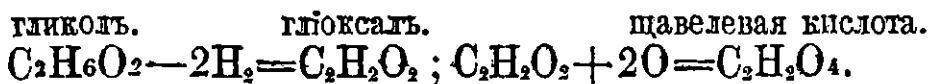


(*) Что такое соединеніе—до извѣстныхъ границъ, по крайней мѣрѣ, и при извѣстныхъ условіяхъ—возможно, доказывается присутствіемъ въ щавелевой кислотѣ радикала $\begin{cases} \text{CO} \\ \text{CO} \end{cases}$.

Далѣе мыслимо, что большее или меньшее число группъ СО, соединенныхъ съ одноатомнымъ углеводороднымъ радикаломъ, связываются въ частицу однимъ радикаломъ многоатомнымъ. Такой рядъ кетоновъ былъ бы повтореніемъ выше приведеннаго ряда альдегидовъ, съ тою разницею только, что вмѣсто группъ СНО въ нихъ заключались бы группы СОR'. Наконецъ, мыслимы еще такія частицы, въ которыхъ разное количество группъ СО было бы связано не однимъ, а нѣсколькими многоатомными углеводородными радикалами, и такія, гдѣ эти группы соединены частью непосредственно, частью—посредствомъ радикаловъ. Напр:



Словомъ здѣсь, какъ и въ другихъ классахъ веществъ, представляется теоретическая возможность образованія массы частицъ весьма разнообразныхъ по сложности и составу, но обладающихъ всегда извѣстными общими чертами. Къ сожалѣнію, факты остаются еще далеко позади теоріи: изъ числа многоатомныхъ альдегидовъ изслѣдовано до нѣкоторой степени одно только тѣло *глиоксаль* $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ (Debus), вѣроятно представляющее частицу $\begin{Bmatrix} \text{СНО} \\ \text{СНО} \end{Bmatrix}$ см. выше) и стоящее между гликоломъ и щавелевой кислотой, подобно тому, какъ уксусный альдегидъ стоитъ между эфирнымъ алкоголемъ и кислотой уксусной ср. § 131)



Глиоксаль полученъ медленнымъ окисленіемъ виннаго спирта азотной кислотой, но, кажется, онъ образуется также и при окисленіи гликола (Debus). Онъ представляетъ аморфное, твердое, бѣлое, расплывающееся тѣло; при слабомъ окисленіи даетъ глиоксиловую кислоту

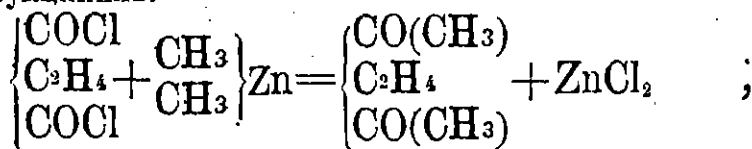
(см. § 245) $C_2H_2O_2 + O = C_2H_2O_3$, при болѣе сильномъ—щавелевую $C_2H_2O_4$; при дѣйствіи щелочей легко переходитъ въ кислоту гликоловую:



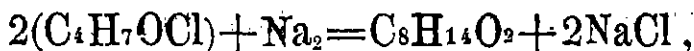
Кромѣ присоединенія кислорода, альдегидная натура глюксала выражается еще въ способности соединяться съ кислыми сѣрнистокислыми солями щелочныхъ металловъ, возстановлять серебро и вступать въ двойное разложеніе съ амміакомъ, элиминируя весь кислородъ въ видѣ воды и производя щелочи (*гликозинъ* и *глюксалинъ*).

Многоатомные кетоны остаются тоже почти неизвѣстными. При сухой перегонкѣ солей нѣкоторыхъ двуатомныхъ кислотъ получаемы были, правда, тѣла представляющія, по видимому, кетоны (изъ янтарной кислоты—*сукцинонъ*, изъ пробковой—*суберонъ*), но онѣ остаются еще совершенно неизученными. Съ вѣроятностью можно ожидать образованія кетоновъ при дѣйствіи галоидангидридовъ многоосновныхъ кислотъ на цинковыя соединенія алкогольныхъ радикаловъ, напр.

хлористый
сукцинилъ.

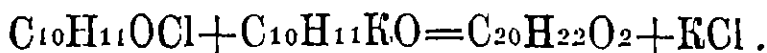


но и въ этомъ направленіи недостаетъ еще опытовъ.—Къ кетонамъ, содержащимъ группу CO болѣе одного раза, относятся вѣроятно такъ-называемые радикалы одноатомныхъ кислотъ. Изъ нихъ извѣстны *бутирилъ* $C_8H_{14}O_2$ (Frennd), *бензоилъ* $C_{14}H_{10}O_2$ (Brigel) и *куминилъ* $C_{20}H_{22}O_2$ (Chiozza) (правильнѣе—*дибутирилъ*, *дибензоилъ*, *дикуминилъ*), изъ которыхъ два первые приготовлены дѣйствіемъ амальгамы натрія на хлорангидриды кислотъ, напр.



а послѣдній—двойнымъ разложениемъ хлорангидрида съ металлическимъ калийнымъ производнымъ альдегида,

т. е. тѣломъ, представляющимъ альдегидъ, въ которомъ пай водорода замѣщенъ калиемъ:



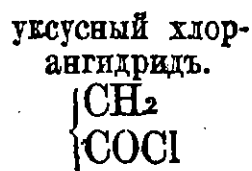
Такъ какъ радикалъ кислотъ имѣютъ вообще строе-
 ніе $\begin{Bmatrix} R' \\ CO \end{Bmatrix}$, то понятно, что строеніе вещества, произшед-
 шаго соединеніемъ двухъ такихъ радикаловъ между со-
 бою, вѣроятно, соотвѣтствуетъ формулѣ $\begin{Bmatrix} CO(R') \\ CO(R') \end{Bmatrix}$. — Что
 касается до превращеній этихъ веществъ, то извѣстно,
 что всѣ онѣ, при дѣйствіи щелочей, даютъ кислоту, ко-
 торой радикалъ подвергся удвоенію. Въ то же время,
 изъ бензоила получается бензойный альдегидъ (собствен-
 но—продуктъ превращенія этаго альдегида щелочью—
 бензойной алкоголь), а изъ дикуминила—куминовый
 альдегидъ. Изъ дибутирила, при дѣйствіи щелочи, про-
 исходитъ, вмѣстѣ съ бутириновой кислотой, какая-то
 особая жидкость—вѣроятно тоже продуктъ превраще-
 нія альдегида.—Относительно аналогіи съ кетонами по
 свойствамъ, описываемыя тѣла не изслѣдованы; замѣче-
 но только, что дибутирилъ не соединяется прямо съ
 двусѣрнистыми щелочными солями.—

223. Тіо-производныя альдегидовъ вообще извѣстны
 очень мало, а тіо-производныя кетоновъ вовсе неизслѣ-
 дованы. Даже тѣ вещества, которыя, судя по проис-
 хожденію и эмпирическому составу, могутъ быть при-
 числены къ первымъ, едва-ли представляютъ въ дѣй-
 ствительности альдегиды вымѣнявшіе на сѣру свой ки-
 слородъ; по крайней мѣрѣ, при окисленіи, онѣ не пе-
 реходятъ прямо въ тіокислоты, какъ это слѣдовало бы
 ожидать. Къ числу этихъ веществъ принадлежитъ *сульф-*
альдегидъ или *сѣрнистый эфилденъ* C_2H_4S —изомеръ
 сѣрнистаго эфилена, получаемый дѣйствіемъ сѣрководо-
 рода на альдегидъ (ср. § 219)—и два изомерныя или,

Тіо-произ-
 водныя аль-
 дегидовъ и
 кетоновъ.

быть можетъ, полимерныя между собою тѣла, происходящія изъ масла горькихъ миндалей и отвѣчающія простѣйшей формулѣ C_7H_6S . Величина ихъ частицы неизвѣстна. Одно изъ нихъ, несущее имя *сульфобензола*, получается двойнымъ разложениемъ хлоробензола C_7H_5Cl (происходящаго изъ бензойнаго альдегида при дѣйствіи PCl_5) съ сульфидомъ калия; другое—такъ называемый *водородистый сульфобензолъ* или *тиобензойный альдегидъ*—образуется изъ бензойнаго альдегида подъ вліяніемъ сѣрнистаго аммоніа.—Всѣ эти соединенія представляютъ твердыя, бѣлыя вещества. Изъ нихъ, сѣрнистый эфилиденъ летучъ, остальные два разлагаются при нагреваніи (ср. § 118).—

Галоидныя производныя альдегидовъ и кетоновъ вообще. 224. По химическому строенію альдегидовъ, уже прямо можно заключить, что случаи замѣщенія въ нихъ водорода галоидомъ распадаются на двѣ рѣзко различныя категоріи: замѣщенію можетъ подвергнуться или водородъ углеводородной группы, или водородъ группы CNO .—Въ первомъ случаѣ вещества должны сохранять альдегидный характеръ, и могутъ нести названіе собственно *охлоренныхъ, обромленныхъ альдегидовъ*; во второмъ—образуются *галоиданидrides кислотъ*—тѣла, представляющія галоидныя соединенія кислотныхъ радикаловъ (группъ, составляющихъ, въ соединеніи съ водородомъ остаткомъ, кислоты) въ томъ же смыслѣ, въ какомъ сами альдегиды представляютъ водородистыя соединенія этихъ радикаловъ. Такъ напр., при замѣщеніи въ уксусномъ альдегидѣ пая водорода хлоромъ, мыслимо образованіе двухъ тѣлъ:



Отношенія послѣднато къ уксусной кислотѣ и альдегиду, если обозначить чрезъ R группу $\begin{bmatrix} CH_3 \\ CO \end{bmatrix}$ (радикалъ *ацетиль*), будутъ:

гидратъ ацетила
(уксусная кислота).



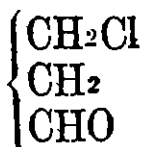
хлористый аце-
тилъ (хлоранги-
дридъ уксусный).



водородистый ацетилъ
(альдегидъ уксусный).

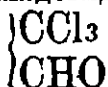


Само собою разумѣется, что кислотный галогид-ангидридъ, соотвѣтствующій каждому видоизмѣненію альдегида одноатомнаго (содержащаго однажды группу CHO)—напр. альдегиду бутириновому или альдегиду изобутириновому и т. п.—всегда долженъ быть одинаковъ, между тѣмъ какъ для охлоренныхъ альдегидовъ мыслимы случаи изомеріи, какъ скоро пай водорода въ углеводородной группѣ альдегида не всѣ одинаковы по своему химическому значенію. Такъ напр., возможно существованіе двухъ изомерныхъ видоизмѣненій одноохлореннаго пропіоноваго альдегида:



Производныя, представляющія одноатомный альдегидъ, въ которомъ замѣщено галогидомъ болѣе одного пая, водорода, могутъ являться, въ свою очередь, или альдегидомъ болѣе или менѣе охлореннымъ, или хлорангидридомъ охлоренной кислоты. Напр:

трехохлоренный
альдегидъ.



хлорангидридъ двухлоро-
уксусной кислоты.



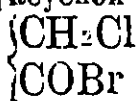
Изомерія подобныхъ веществъ, какъ той, такъ и другой категоріи, разумѣется мыслима, какъ скоро возможно различіе въ распредѣленіи паявъ галоида, замѣщающихъ водородъ углеводородной группы. Если же замѣщающіе галогиды различны, то является возможность и такихъ изомеровъ, въ которыхъ замѣщены одни и тѣ же пай водорода, но на томъ мѣстѣ, гдѣ, въ одномъ случаѣ, стоитъ хлоръ, въ другомъ—помѣщается бромъ.

Въ самомъ дѣлѣ, для галоидангидрида $C_2H_2Cl_2O$ возможенъ только одинъ случай химическаго строенія

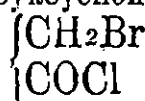


а для соотвѣтствующаго ему галоидангидрида C_2H_2ClBrO существуютъ два видоизмѣненія:

бромистый однохлоренный
ацетиль (бромангидридъ од-
но-хлороуксусной кислоты).



хлористый однобромленный
ацетиль (хлорангидридъ од-
но-бромоеуксусной кислоты).

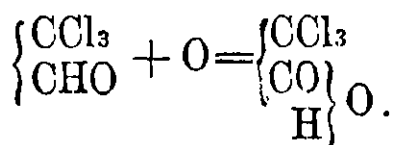


Разумѣется, что высказанныя здѣсь соображенія прилагаются и ко всякимъ другимъ замѣщеніямъ водорода въ альдегидахъ.

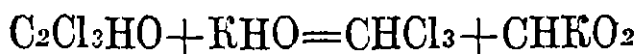
Что касается кетоновъ, то весь водородъ находится въ нихъ въ видѣ углеводородныхъ группъ, и замѣщенія поведутъ здѣсь, очевидно, къ образованію не двухъ, какъ у альдегидовъ, а одной категоріи веществъ, могущихъ представлять случаи изомеріи, легко предвидимые и не требующіе подробныхъ объясненій.

225. Веществъ, представляющихъ собственно замѣщенные альдегиды, и, слѣдовательно, сохраняющихъ группу CHO , извѣстно весьма мало. Изъ болѣе простыхъ соединений сюда относится, по видимому, *хлораль* или *треохлоренный альдегидъ* $\begin{cases} CCl_3 \\ CHO \end{cases}$ и, вѣроятно, аналогичный съ нимъ *бромаль* C_2HBr_3O . — Хлораль, впрочемъ, не полученъ еще прямо замѣщеніемъ водорода въ альдегидѣ, а приготовленъ продолжительнымъ дѣйствіемъ хлора на безводный эфирный алкоголь (Liebig). Онъ происходитъ также дѣйствіемъ соляной кислоты съ перекисью марганца на крахмалъ (Städeler). Хлораль представляетъ безцвѣтную тяжелую маслообразную жидкость, кипящую около 99° и обладающую ѣдкимъ запахомъ. Альдегидный его характеръ выражается въ способности соединяться съ двусѣрнистокислыми солями,

щелочныхъ металловъ и съ амміакомъ и въ превращеніи его, подѣ вліяніемъ окисленія, въ трехлороуксусную кислоту



При дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты, а иногда и самъ собою, хлораль переходитъ въ твердое, бѣлое—вѣроятно, полимерное—видоизмѣненіе, способное при нагрѣваніи опять превращаться въ хлораль—Съ водою, хлораль даетъ кристаллическое соединеніе $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{HO} + \text{H}_2\text{O}$, а со щелочами разлагается на хлороформъ и муравейную кислоту:



Другой представитель замѣщенныхъ альдегидовъ будетъ *нитробензойный альдегидъ* $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{O}$ —кристаллическое тѣло, получаемое дѣйствіемъ крѣпкой азотной кислоты, или, лучше, смѣси азотной и сѣрной кислотъ на бензойный альдегидъ.—При окисленіи, тѣло это переходитъ въ нитробензойную кислоту; особенно же легко превращается оно въ нее дѣйствіемъ алкогольнаго раствора ѣдкаго кали (Bertragnini), при чемъ, вѣроятно, образуется (Kolbe) и нитробензойный алкоголь.

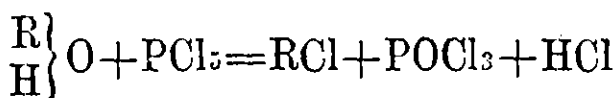
Замѣщенные продукты ацетона, содержащіе болѣе или менѣе галоида, могутъ быть получаемы прямымъ дѣйствіемъ галоида на ацетонъ. Изъ нихъ, богатые галоидомъ—кристалличны, и нѣкоторые имѣютъ способность соединяться съ водою.

226. Характеристичная черта въ химическомъ строеніи кислотныхъ галоидангидридовъ будетъ, какъ видно изъ сказаннаго выше (§ 224), содержаніе группы COCl , COBr или COI . Въ галоидангидридахъ одноосновныхъ кислотъ группа эта заключается одинъ—, а въ галоидангидридахъ кислотъ двуосновныхъ—два раза и т. д. Существованіе галоидангидридовъ многоосновныхъ кислотъ особенно интересно потому, что они являются замѣщенными представителями альдегидовъ еще не открытыхъ.—Изомерія кислотныхъ галоидан-

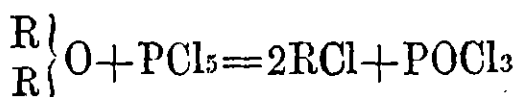
Галоидан-
гидриды ки-
слотъ.

гидридовъ очевидно можетъ условливаться изомеріею тѣхъ группъ, которыя соединены съ COCl , COBr или COJ .—

Галоидангидриды одноосновныхъ кислотъ могутъ образоваться, какъ уже было упоминаемо, или замѣщающимъ дѣйствіемъ галоида (хлора или брома) на альдегиды (§ 215), или синтетической реакціей—дѣйствіемъ COCl_2 на углеводороды или ихъ цинковыя производныя (ср. §§ 166 и 175); обыкновенно же всѣ галоидангидриды, какъ одноосновныхъ, такъ и многоосновныхъ кислотъ, приготавливаются дѣйствіемъ галоидныхъ соединений фосфора на кислоты, ихъ соли, или ихъ ангидриды. Вообще для кислоты $\text{R}\left\{\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}\text{O}$, хлорангидридъ можетъ быть, напр., полученъ одной изъ слѣдующихъ реакцій:

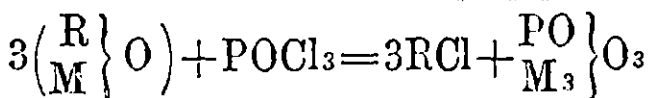


или



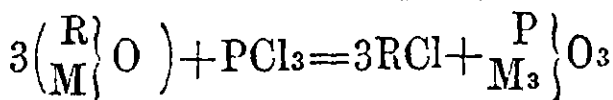
или

фосфорнокислая соль.



или

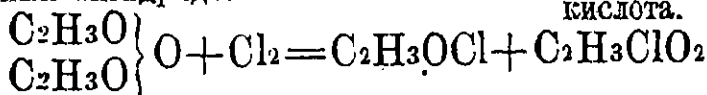
фосфористокислая соль



Наконецъ, кислотный хлорангидридъ можетъ произойти еще дѣйствіемъ галоида или галоидоводорода на ангидридъ кислоты. Такимъ образомъ получается хлор-ацетиль въ слѣдующихъ реакціяхъ (Gal):

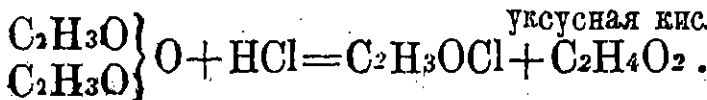
уксусный ангидридъ.

однохлороуксусная кислота.

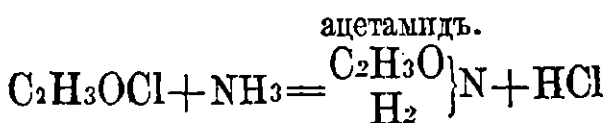
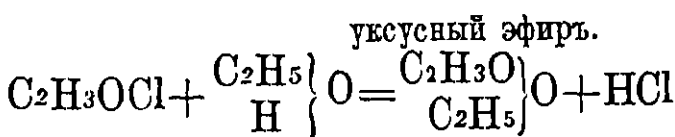
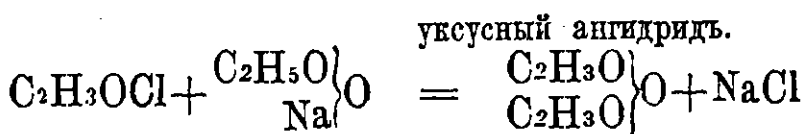
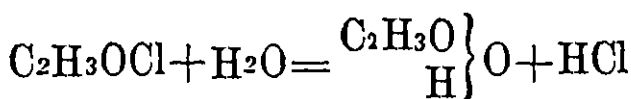


или

уксусная кислота.



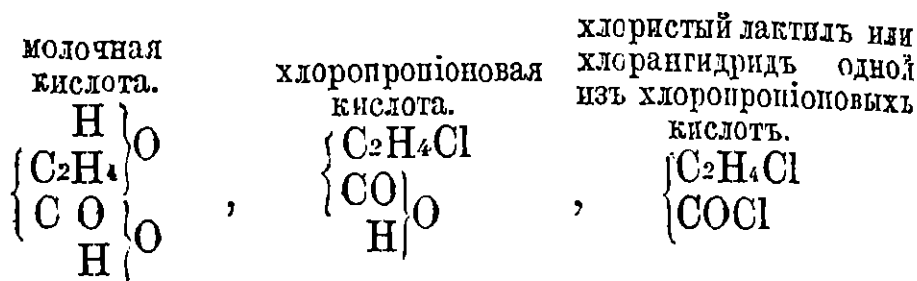
Галоидангидриды представляют обыкновенно жидкостями, одаренными сильным запахом и значительную плотностью. Больше простые из них летучи без разложения (хлористый ацетил кипит при $+56^{\circ}$). Съ водою дают они кислоту и, вообще, легко вступают въ двойныя разложенія, при чемъ кислотный радикаль, соединенный съ галоидомъ, вводится въ новыя частицы; напр.



Реакція ихъ съ цинкъ-радикалами алкогелей ведетъ къ образованію или кетонновъ, или третичныхъ алкогелей (ср. §§ 132 и 215).—

Галоидныя производныя кислотныхъ галоидангидридовъ, или, что все равно, галоидангидриды кислотъ охлоренныхъ, обромленныхъ и проч., могутъ получаться прямымъ замѣщающимъ дѣйствіемъ галоида на галоидангидридъ и, также, дѣйствіемъ галоидныхъ соединений фосфора на охлоренную, обромленную кислоту (или ея соль), или, наконецъ, дѣйствіемъ тѣхъ же соединений фосфора на кислоты, у которыхъ основность меньше, чѣмъ атомность. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, замѣщенію галоидомъ подвергаются всѣ водяные остатки, и произшедшее соединеніе можетъ разсматриваться, съ одной стороны, какъ полный галоидангидридъ взятой кислоты, съ другой—какъ галоидангидридъ галоиднаго производнаго кислоты съ меньшей атомностью. Напр. дѣйствіемъ PCl_5 на молочнокислую соль происходитъ *хлористый лактилъ* или охлоренный *хлористый пропионилъ*,

котораго отношенія видны изъ слѣдующихъ формулъ:



Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, при малой энергiи дѣйствiя, замѣщенiю галоидомъ подѣ влиянiемъ PCl_5 , можетъ подвергнуться одинъ только основной водяной остатокъ (ср. § 182).

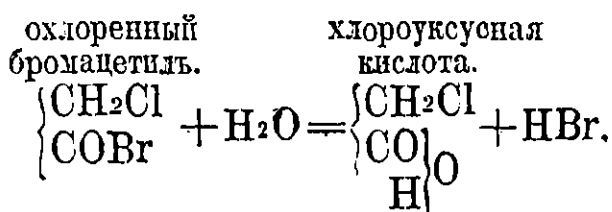
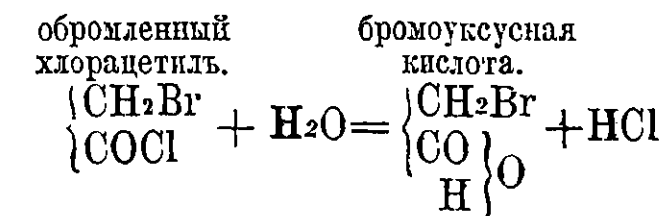
Единственный, извѣстный нынѣ, сполна охлоренный хлорангидридъ — *хлористый трихлорацетилъ* $\left\{ \begin{array}{c} \text{CCl}_3 \\ \text{COCl} \end{array} \right\}$ — полученъ распаденiемъ нѣкоторыхъ охлоренныхъ производныхъ при нагрѣванiи (см. §§ 213 и 237). Его не приготавливали еще прямо ни изъ трихлороуксусной кислоты, ни охлоренiемъ альдегида или хлористаго ацетила но, по всей вѣроятности, онъ можетъ быть образованъ и этими реакцiями. Вещество это представляетъ жидкость, кипящую при 118° — температурѣ одинаковой съ точкою кипѣнiя уксусной кислоты — и, съ водою, дающую трихлороуксусную кислоту.

Особый случай охлореннаго хлорангидрида представляетъ *хлорокись углерода* или *фосгеновый газъ* COCl_2 , получаемый прямымъ соединенiемъ хлора и окиси углерода при содѣйствiи свѣта или возвышенной температуры (Schiel). Вещество это представляетъ, съ одной стороны, хлорангидридъ угольной кислоты (ипотетическаго гидрата), съ другой — хлорангидридъ хлоромуравейной кислоты, которая, по видимому, не существуетъ самостоятельно. Замѣчательно, что для фосгена извѣстно соответствующее жидкое, сильно-пахучее тiопроизводное CSCl_2 , получаемое (Kolbe) слѣдующей реакцiей:



Изомерныя галоидныя производныя галоидангидридовъ, заключающiя два разныхъ галоида въ составѣ

(см. § 224), интересны по ясности и правильности, съ которою выражается, въ ихъ обмѣнныхъ разложеніяхъ, различное распредѣленіе галоидовъ. Примѣромъ могутъ служить слѣдующія реакціи:

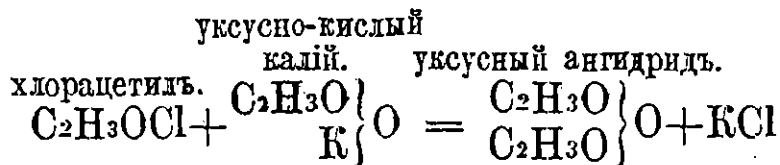


Нитрованные производныя, соотвѣтствующія галоидангидридамъ кислотъ—тѣла, гдѣ группа NO_2 должна быть соединена азотнымъ сродствомъ съ группой CO кислотнаго радикала—остаются еще неизвѣстными.

Группа 9. АНГИДРИДЫ КИСЛОТЪ ИЛИ ОКИСЛЫ ОКСИ-УГЛЕВОДОРОДНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

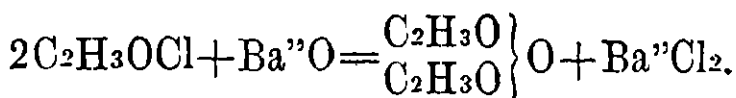
227. Вещества эти, представляющія въ отношеніи къ кислотамъ тоже, что эфиры въ отношеніи къ одноатомнымъ алкоголямъ, получаютъ преимущественно двойнымъ разложеніемъ кислотныхъ галоидангидридовъ съ солями (Gerhardt); напр.

Ангидриды одноатомныхъ кислотъ простые и смѣшанные.

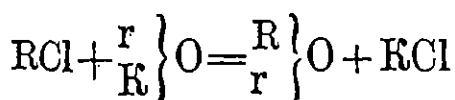


Такъ какъ хлорокись фосфора и трехлористый фосфоръ даютъ, съ солями кислотъ, хлорангидриды, то ангидриды кислотъ очевидно могутъ приготовляться прямо дѣйствіемъ этихъ фосфорныхъ соединений на избытокъ соли.

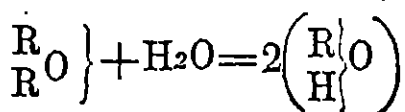
Ангидриды одноатомныхъ кислотъ образуются также при дѣйствіи хлорангидридовъ на безводный баритъ (Gal); напр:



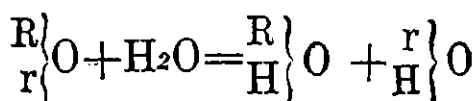
Если дѣйствуютъ хлорангидридъ и соль, принадлежащія различнымъ кислотамъ, то произойдетъ смѣшанный ангидридъ:



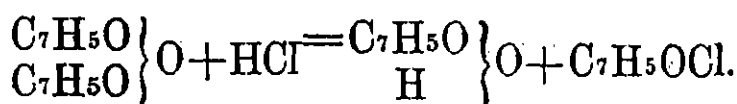
Ангидриды одноатомныхъ кислотъ представляютъ, при обыкновенной температурѣ, или тяжелыя жидкости (низшіе предѣльные гомологи и смѣшанные ангидриды низшихъ предѣльныхъ кислотъ съ ароматическими) или твердыя кристаллическія вещества (вышіе предѣльные гомологи и ароматическіе ангидриды). Какъ тѣ, такъ и другіе малорастворимы или не растворимы въ водѣ, но превращаются съ нею, мало по малу, въ кислоты. Нагрѣваніе способствуетъ такому превращенію; также способствуетъ ему и присутствіе щелочи, при чемъ, разумѣется, происходитъ соль. Вообще—



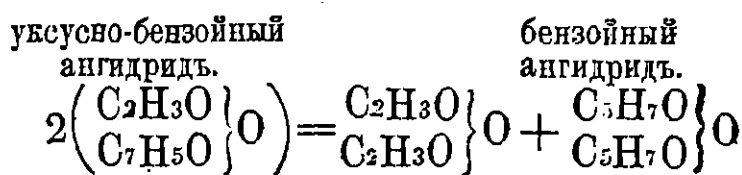
а смѣшанный ангидридъ даетъ двѣ кислоты:



Сухой хлороводородъ также можетъ дѣйствовать на ангидридъ кислоты: для бензойнаго ангидрида замѣчена, напр., слѣдующая реакція (Mosling):



Замѣчательно, что тѣ изъ ангидридовъ, которые летучи безъ разложенія, кипятъ при температурѣ, лежащей выше точки кипѣнія соотвѣтствующей кислоты: уксусный ангидридъ—при 138° (уксусная кислота при 118°), бензойный ангидридъ—около 310° (бензойная кислота при 250°). Между тѣмъ, одноатомные алкополи кипятъ сами при температурѣ болѣе высокой, чѣмъ ихъ эфиръ. Смѣшанные предѣльно-ароматическіе ангидриды вообще нелетучи безъ разложенія, и распадаются при перегонкѣ на ангидридъ предѣльной кислоты и ангидридъ ароматической кислоты. Напр:



Простѣйшій одноатомный кислотный ангидридъ—муравейный—неизвѣстенъ, и едва-ли существуетъ. Онъ былъ бы метамеренъ съ глюкисловой кислотой (см. §§ 181 и 245).

228. Сюда принадлежать, быть можетъ, нѣкоторыя Смѣшанные изъ веществъ, принимаемыхъ за нитропроизводныя кислоты, какъ напр. нитропропионовая и нитровалериановая кислоты и проч. (ср. § 204). Ихъ химическое строение было бы въ такомъ случаѣ—

Смѣшанные
неорганичес-
ко-органиче-
скіе ангид-
риды.



между тѣмъ какъ, считая ихъ за нитропроизводныя, подразумѣвается строение:

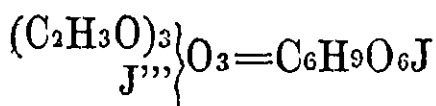


Съ чисто-теоретической точки зрѣнія, существованіе какъ тѣхъ, такъ и другихъ метамеровъ представляется возможнымъ.—

Сюда же принадлежит вещество, представляющее смѣшанный ангидридъ уксусной кислоты и кислоты хлорноватистой $\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$.

Вещество это, метамерное съ монохлороуксусной кислотой, можетъ быть рассматриваемо или какъ аналогъ солей, заключающій хлоръ вмѣсто металла, т. е. какъ продуктъ замѣщенія воднаго водорода уксусной кислоты хлоромъ, или какъ хлорноватистая кислота, въ которой водный водородъ замѣщенъ ацетиломъ. Этому послѣднему взгляду соответствуетъ напр. реакція этого вещества съ этиленомъ, при чемъ, прямымъ соединеніемъ, происходитъ (Schützenberger и Lippmann) *хлорацетинъ* $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \end{matrix} \text{O}$ (ср. § 160). Хлорноватисто-ук-

сусный ангидридъ получается (Schützenberger) взаимнодѣйствіемъ хлорноватистаго и уксуснаго ангидридовъ, при низкой температурѣ, и представляетъ жидкость, разлагающуюся, при обыкновенной температурѣ, мало по малу, а при нагреваніи—со взрывомъ. Съ водою онъ даетъ уксусную и хлорноватистую кислоты.—Если вѣрны наблюденія Schützenberger'a, то всего интереснѣе, что для іода существуетъ подобное соединеніе, въ которомъ пай этаго галоида, какъ и въ трехлористомъ іодѣ (ср. § 49), является трехатомнымъ и соединяетъ три остатка $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O}]$ въ одну частицу:



Тѣло это образуется (по Schützenberger'y) при пропусканіи хлорноватистаго ангидрида въ смѣсь іода съ уксуснымъ ангидридомъ, и представляетъ кристаллы, расплывающіеся на воздухѣ и взрывающіеся при нагреваніи.

Ангидриды 229. Между тѣмъ какъ частица ангидридовъ одно-
многoатом- атомныхъ кислотъ происходитъ не иначе, какъ изъ двухъ
ныхъ кис- частицъ кислоты,—ангидриды кислотъ двуатомныхъ (и,
вообще, четноатомныхъ) могутъ образоваться прямымъ
лотъ.

выдѣленіемъ воды изъ одной частицы кислоты, такъ какъ она содержитъ четное число атомовъ воднаго водорода, нужное для образованія частицы воды.—Происходящія такимъ образомъ ангидриды представляютъ, безъ сомнѣнія, вообще соединеніе радикала кислоты съ кислородомъ, т. е. содержатъ ту самую углеводородную группу, кака была въ кислотѣ, и столько же группъ CO, сколько въ ней было. Для выдѣленія воды, достаточно здѣсь, обыкновенно, просто одного нагрѣванія. Такимъ образомъ происходятъ какъ ангидриды двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ (содержащія 2 атома кислорода), такъ и ангидриды двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ (содержащія 3 атома кислорода). Примѣрами могутъ служить: образованіе *лактона* $C_3H_4O_2$ (=вѣроятно $\left\{ \begin{smallmatrix} C_2H_4 \\ CO \end{smallmatrix} \right\} O$) изъ молочной кислоты (см. § 179), *салицилида* изъ салициловой кислоты, *янтарнаго ангидрида* $\left(C_4H_4O_3 = \text{вѣроятно } \left\{ \begin{smallmatrix} CO \\ C_2H_4 \\ CO \end{smallmatrix} \right\} O \right)^*)$ изъ янтарной кислоты, *малеинового ангидрида* изъ кислотъ малеиновой и фумаровой (см. § 187), *камфарнаго* и *фталеваго ангидридовъ* изъ камфарной и фталевой кислотъ и проч. Сюда же можетъ отнестись образованіе угольнаго ангидрида (углекислоты) CO_2 , который, вмѣстѣ съ водою, является вездѣ, гдѣ можно было бы ожидать выдѣленія угольной кислоты $\begin{matrix} CO \\ H_2 \end{matrix} \left\{ O_2 \right.$.

Встрѣчаются, впрочемъ, для двуосновныхъ кислотъ, и исключенія: щавелевая кислота, теряя воду, не даетъ ангидрида, а разлагается; изъ гликолевой же кислоты еще не удалось получить ангидридъ (*гликолидъ*, изомерный съ глюкосаломъ и, вѣроятно, имѣющій химическое строеніе $\left\{ \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \right\} O$) прямымъ путемъ, но онъ образуется

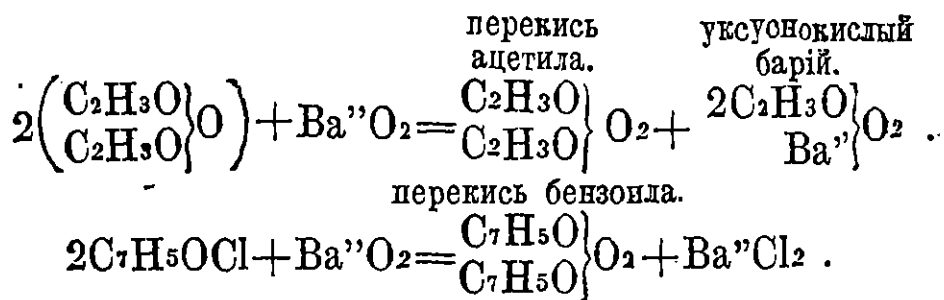
*) Теоретическая возможность существованія двухъ изомерныхъ лактидовъ, соответствующихъ двумъ изомернымъ молочнымъ кислотамъ—двухъ янтарныхъ ангидридовъ и проч.—сдѣлали требуетъ поясненія.

при нагрѣваніи тартроновой кислоты (Dessaignes) или одноклороуксуснокислого калия (Kekulé).—

Всѣ упомянутые многоатомные ангидриды суть твердыя тѣла, и обладаютъ способностью, соединяясь съ водою, переходить въ соотвѣтствующія кислоты.

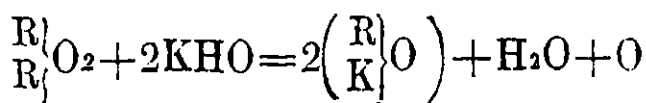
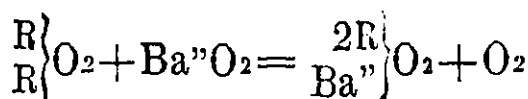
Перекиси
кислотныхъ
радикаловъ.

230. Особый и весьма интересный разрядъ углеродистыхъ соединеній представляютъ такъ-называемыя перекиси кислотныхъ радикаловъ, въ которыхъ эти радикалы являются соединенными съ числомъ паевъ кислорода вдвое большимъ, чѣмъ въ ангидридахъ. Неорганическими аналогами этихъ перекисей будутъ перекись водорода и двусѣрнистый водородъ, а изъ числа углеродистыхъ соединеній, онѣ соотвѣтствуютъ двусѣрнистымъ эфирамъ (см. § 213). Какъ тамъ, пай сѣры—, такъ здѣсь, пай кислорода, по всей вѣроятности, связаны взаимно, составляя двуатомную группу (ОО)". Перекиси одноатомныхъ кислотныхъ радикаловъ получаютъ (Brodie) осторожнымъ дѣйствіемъ ангидридовъ и хлорангидридовъ на гидратную перекись барія.—Въ однихъ случаяхъ (у предѣльныхъ кислотъ) реакція идетъ лучше съ ангидридами, въ другихъ (у ароматическихъ кислотъ) съ хлорангидридами:

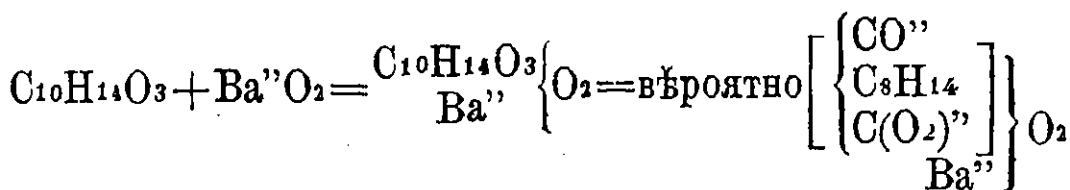


Предѣльныя перекиси представляютъ жидкости, а ароматическія—твердыя кристаллическія вещества. Всѣ онѣ обнаруживаютъ сильно-окисляющее дѣйствіе, подобно перекиси водорода, и разлагаются быстро при нагрѣваніи; нѣкоторыя (уксусная)—даже съ сильнымъ взрывомъ. Ароматическія перекиси вообще постоянно предѣльныхъ. Перекись бензоила даетъ, съ перекисью барія и щелочами, слѣдующія (имѣющія вѣроятно мѣсто

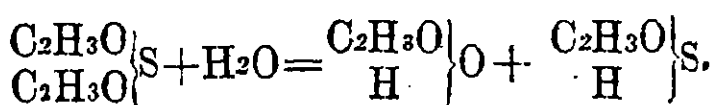
и для другихъ перекисей) реакціи, изъ которыхъ первая особенно интересна:



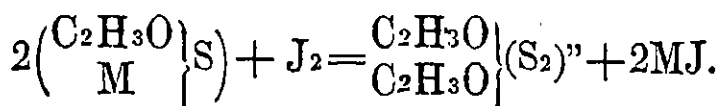
Для двуатомныхъ кислотъ (янтарной, молочной, камфарной) перекиси тоже существуютъ, но ближе было наблюдаемо (Brodie) только особое производное камфарной перекиси, болѣе постоянной, чѣмъ другія. Реакція, дающая начало этому производному, представляетъ прямое соединеніе: камфарный ангидридъ образуетъ съ перекисью барія вещество, являющееся камфарнокислымъ баріемъ, въ которомъ радикаль камфориль окисленъ выше:



231. Изъ числа кислотныхъ тіо-ангидридовъ извѣстно весьма мало представителей. Сюда относится *тіоангидридъ уксусный* $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \left\{ \text{S} \right.$ (Kekulé), получаемый дѣйствиемъ сѣрнистаго фосфора на уксусный ангидридъ и представляющій маслообразную жидкость. Сюда же, вѣроятно, принадлежитъ *сульфобензонль* Liebig'a и Wöhler'a — кристаллическое тѣло, полученное реакціей хлористаго бензоила съ сѣрнистымъ свинцомъ и представляющее, конечно, *тіоангидридъ бензойный* $\begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \end{array} \left\{ \text{S} \right.$. Первый изъ нихъ, съ водою, даетъ уксусную и тіо-уксусную кислоты:



Тио-производное, соответствующее, съ одной стороны, перекисямъ, съ другой— двусѣрнистымъ тио-эфирамъ— *двусѣрнистый ацетиль* $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{matrix} \bigg\} \text{S}_2$ —происходитъ (Kekulé и Linnemann) дѣйствіемъ іода на соли тио-уксусной кислоты (ср. § 213):

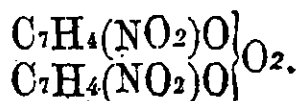


Двусѣрнистый ацетиль представляетъ кристаллическую массу, плавящуюся при $+20^\circ$; съ водою легко разлагается на тиоуксусную (тио-уксусную) кислоту и сѣру, причемъ, вѣроятно, происходитъ и уксусная кислота.

Соответствующее ему бензойное производное получается, по видимому, при нагреваніи бензойнаго ангидрида въ струѣ сѣроводорода (Mosling].—Къ кислотнымъ тио-ангидридамъ должна быть причислена также углесѣра CS_2 .

Галоидныя производныя кислотныхъ ангидридовъ мало извѣстны, но безъ сомнѣнія, легко могутъ быть приготовлены соответственными способами, что же касается нитропроизводныхъ, то извѣстны, напр., *нитробензойный ангидридъ* и смѣшанный *бензойно-нитробензойный ангидридъ*, представляющіе кристаллическія тѣла. Первый полученъ дѣйствіемъ хлорокиси фосфора на нитробензойнокислый натрій, второй—дѣйствіемъ хлористаго бензоила на ту же соль.

Перекись бензоила тоже можетъ нитроваться: при дѣйствіи на нее дымящейся азотной кислоты получается (Brodie) перекись нитробензоила:



Группа 10. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ИЛИ АЛКОГОЛЬНО-КИСЛОТНЫЕ АНГИДРИДЫ.

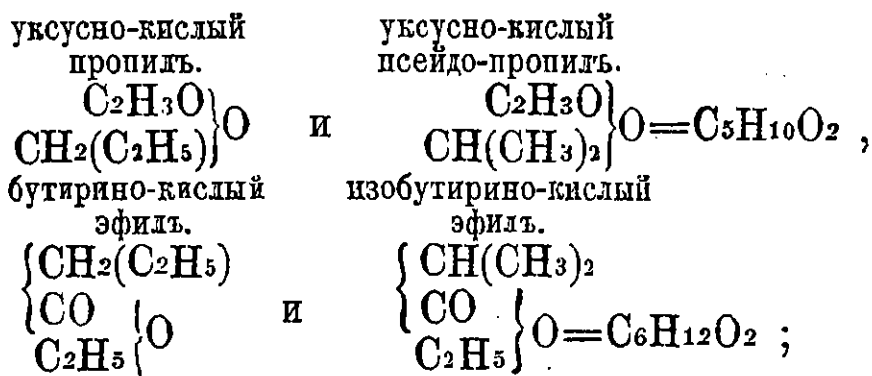
Общія отно- 232. Соображенія, высказанныя выше относительно
шенія слож- строенія ангидридовъ вообще (см. § 206), прилагаются
и къ сложнымъ эфирамъ. Число этихъ веществъ, при

всегдашнемъ различіи въ нихъ радикаловъ, связываемыхъ кислородомъ, очевидно, будетъ огромно: для всякой кислоты могутъ происходить сложные эфиры съ каждымъ изъ алкоголей и, наоборотъ, всякій алкоголь можетъ давать ихъ съ каждой кислотой. Кромѣ того, разумѣется, для многоатомной кислоты могутъ существовать эфиры, содержащіе нѣсколько различныхъ алкогольных радикаловъ, а многоатомный алкоголь способенъ дать сложные эфиры, гдѣ входятъ радикалы нѣсколькихъ различныхъ кислотъ.—Притомъ, кислотные радикалы, въ сложныхъ эфирахъ, могутъ принадлежать не только органическимъ, но и неорганическимъ кислотамъ.—Сопоставленные съ алкоголемъ или съ кислотой, отъ которыхъ они произошли, сложные эфиры могутъ быть рассматриваемы или какъ продукты замѣщенія воднаго водорода (ср. § 206) въ алкоголь радикаломъ кислоты, или какъ продукты такого же замѣщенія въ кислотѣ радикаломъ алкогольнымъ. Онѣ являются, съ этой точки зрѣнія, аналогами солей и дѣлаются отличнымъ пособіемъ для опредѣленія атомности алкоголя или атомности и основности кислоты (ср. §§ 122 и 163). Такое значеніе сложныхъ эфировъ увеличивается еще болѣе отъ того, что они почти всегда летучи, и это даетъ возможность, опредѣляя плотность ихъ пара, судить о величинѣ частицы; кромѣ того, нѣкоторые сложные эфиры интересны еще и потому, что кислоты, которымъ онѣ принадлежатъ, не существуютъ въ свободномъ состояніи (ср. § 106).—Не смотря на извѣстную аналогію сложныхъ эфировъ съ солями, необходимо однако имѣть въ виду, что рядомъ съ этой аналогіей стоятъ и рѣзкія различія: щелочь и кислота, взятая въ эквивалентныхъ количествахъ, всѣ сполна и немедленно входятъ въ реакцію,—алкоголь и кислота реагируютъ постепенно и только до извѣстныхъ предѣловъ (см. § 128); сильная кислота или сильная щелочь легко вытѣсняють слабую кислоту или щелочь изъ солянаго соединенія, но отнюдь не дѣлаютъ того же легко и быстро съ сложными эфирами, а между тѣмъ, при достаточной продолжительности прикосновенія и достаточно возвышенной температурѣ, обыкновенно, не только щелочи способны раз-

ныхъ эфировъ; ихъ изомерія и метамерія.

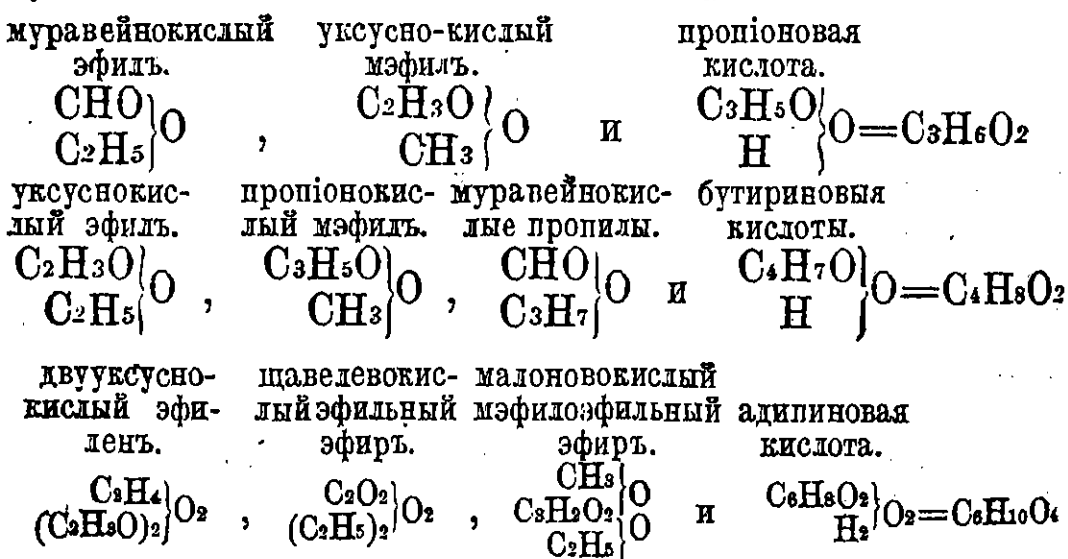
загаты (омылять) сложные эфиры, производя соль кислоты и выдѣляя алкоголь, но даже одна вода можетъ возрождать изъ нихъ кислоту и алкоголь т. е., присоединяясь къ ангидриду, давать соотвѣтствующіе гидраты. Далѣе, соли, способныя къ обмѣнному разложенію и взятые въ эквивалентныхъ количествахъ, взаимнодѣйствуютъ немедленно, и реакція оканчивается полнымъ превращеніемъ взятыхъ солей въ новыя, а эфиры, если и реагируютъ подобнымъ образомъ, то медленно, и реакція, не доходя до конца, останавливается на опредѣленной границѣ, подобно тому, какъ это бываетъ при взаимнодѣйствіи кислоты и алкоголя.

Многочисленность случаевъ изомеріи, метамеріи и полимеріи, для сложныхъ эфировъ, легко предвидѣть (ср. § 107). Изомерны могутъ быть сложные эфиры между собою, напр:



также изомерны двууксуснокислый эфилень и двууксуснокислый эфилиденъ (изъ альдегида) и проч.

Метамерны могутъ быть сложные эфиры, какъ между собою, такъ и съ кислотами; напр:



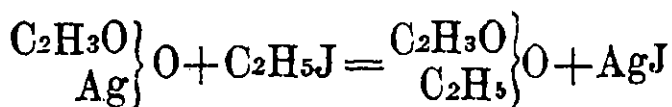
Тѣла втораго изъ приведенныхъ здѣсь изомерныхъ рядовъ полимерны съ альдегидомъ и окисью эфиленна.

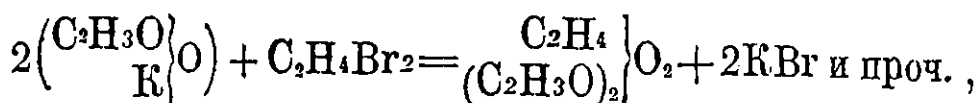
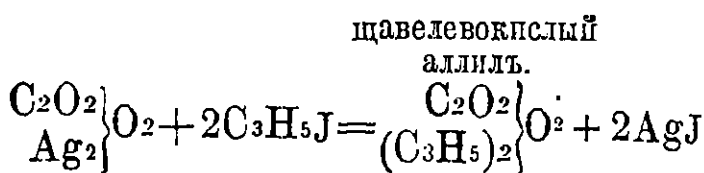
233. Посредственное соединеніе помощію кислорода, вообще происходитъ легче между радикалами разнородными—кислотными, съ одной стороны, и алкогольными съ другой—, нежели между радикалами однородными, будутъ-ли они кислотные или алкогольные. Въ самомъ дѣлѣ, напр. одноатомныя кислоты или алкоголи, будучи нагрѣваемы сами по себѣ безъ содѣйствія другихъ веществъ, не выдѣляютъ воды и не даютъ ангидридовъ, а если смѣшаны кислота и алкоголь, то, вообще, такая реакція происходитъ (см. § 106), и при нагрѣваніи, а иногда—въ особенности, при употребленіи нѣкоторыхъ сильныхъ минеральныхъ кислотъ—и безъ нагрѣванія, образуется сложный эфиръ. Послѣдній случай представляетъ напр. образованіе азотнокислаго эфила

Способы
образова-
нія слож-
ныхъ эфир-
овъ.

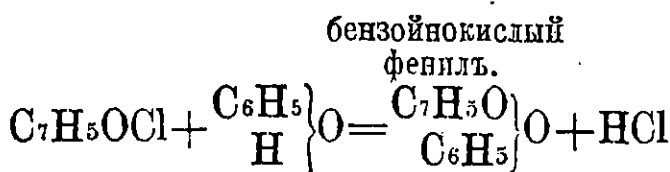
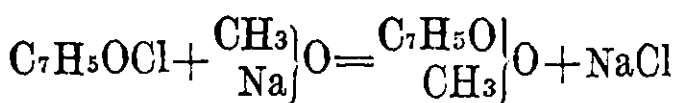
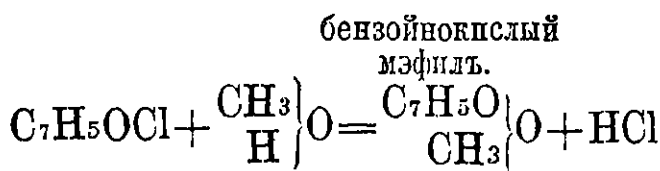
$\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NO}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}$ дѣйствіемъ самой крѣпкой азотной кислоты на алкоголь,—образованіе азотнокислаго глицерина $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ 3(\text{NO}_2) \end{matrix} \right\} \text{O}_3$ (моноина или, неправильно, нитроглицерина) дѣйствіемъ той же кислоты на глицеринъ и т. п. Присутствіе нѣкоторыхъ веществъ, поглощающихъ воду, естественно облегчаетъ образованіе сложныхъ эфировъ; его облегчаетъ также нахожденіе одного изъ тѣлъ, назначенныхъ къ взаимодѣйствію (обыкновенно—кислоты), въ состояніи выдѣленія. Такъ напр., вообще можно получать сложные эфиры кислоты, перегоняя ея соль съ кислотою сѣрной и съ алкоголемъ; можно получать ихъ также, дѣйствуя сухимъ хлороводородомъ на смѣсь кислоты съ алкоголемъ.—

Далѣе, сложные эфиры могутъ быть получаемы различными другими двойными разложеніями. Они происходятъ, напр., вообще при дѣйствіи галогидангидридовъ (преимущественно бром—и іодангидридовъ) алкоголей на (соли (особенно серебряныя) кислотъ; напр:

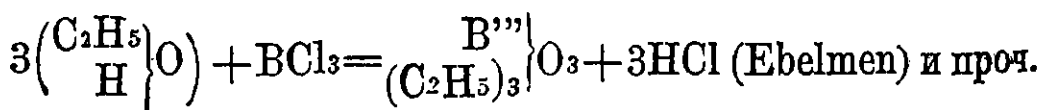
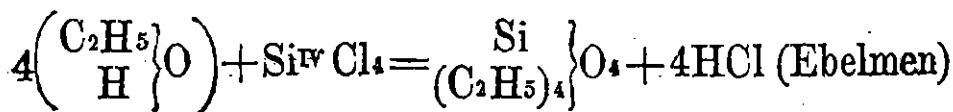
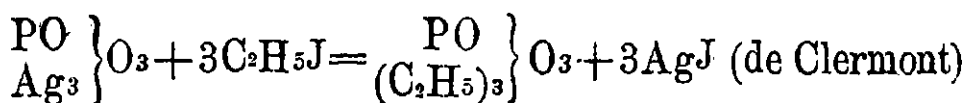
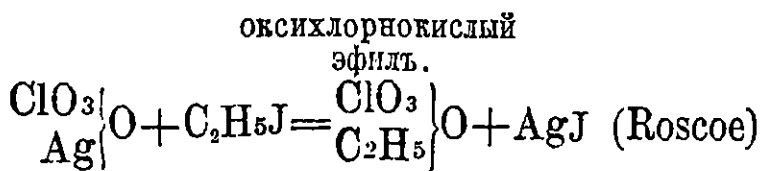




или—при дѣйствіи кислотныхъ хлор—и бромангидридовъ на алкоголи или ихъ металлическія производныя; напр.

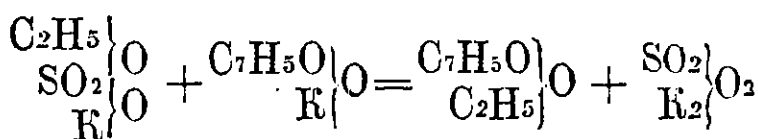


Такіе же случаи могутъ имѣть мѣсто и для эфировъ неорганическихъ кислотъ; напр:

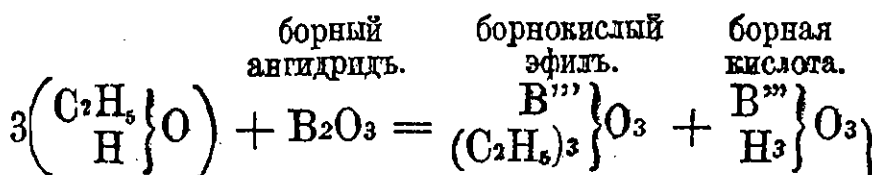
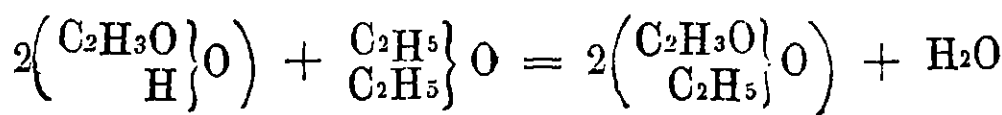
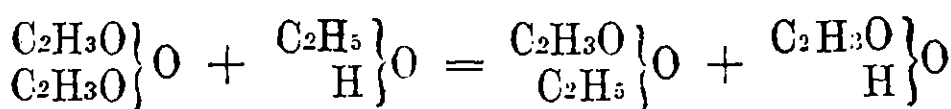


Двойнымъ разложеніемъ эфиро-сѣрновислой соли съ

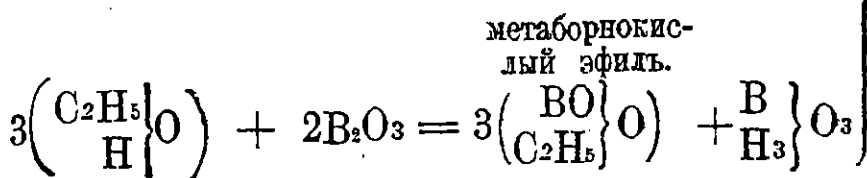
солью кислоты, радикаль которой хотятъ ввести въ соединеніе, сложные эфиры происходятъ также, напр.



Далѣе, ангидриды кислотъ, дѣйствуя на алкоголи—или ангидриды алкогольные (эфиры простые и смѣшанные), дѣйствуя на кислоты, тоже могутъ, при нагреваніи, образовать сложные эфиры, напр:



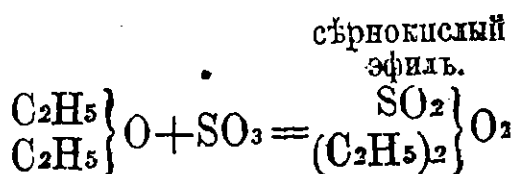
или, при избыткѣ ангидрида,—

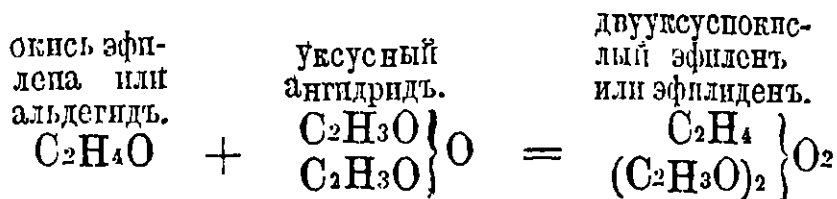


Schiff и

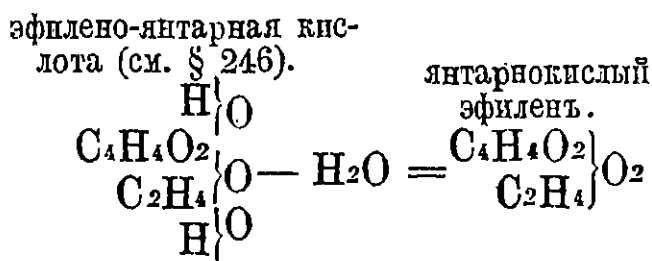
Bechi.

Взаимное соединеніе ангидридовъ кислотныхъ и алкогольныхъ можетъ также давать начало сложнымъ эфирамъ, напр:





Иногда встрѣчаются случаи образованія сложных эфировъ окисленіемъ алкоголей; такъ напр., изъ амилпаго алкоголя можетъ происходить валеріанокислый амилъ. Наконецъ, есть случаи образованія сложных эфировъ изъ ангидридо-гидратовъ потерю воды при нагрѣваніи, напр.



Слѣдуетъ замѣтить, что вообще эфиры съ многоатомными алкогольными и кислотными радикалами ($\text{R}'' \left. \vphantom{\text{R}''} \right\} \text{O}_2$, $\text{R}''' \left. \vphantom{\text{R}''} \right\} \text{O}_3$) образуются нелегко и ихъ извѣстно очень мало (ср. § 142).—

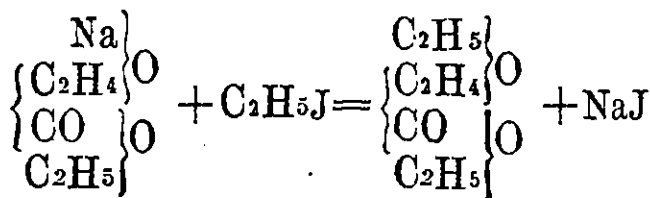
Сложные эфиры—преимущественно, имѣющіе значительный вѣсъ частицы—распространены въ природѣ (ср. §§ 131, 149 и 171).

Сложноэфир- 234. Въ кислотахъ, имѣющихъ атомность большую нныя веществ- основности, замѣщенію алкогольными радикалами мо- ва смѣшан- жетъ подвергаться какъ водородъ кислотныхъ (основ- наго харак- ныхъ)—, такъ и водородъ алкогольныхъ (атомныхъ) водя- тера. ныхъ остатковъ. Понятно, что эфиры, происходящіе такимъ образомъ, будутъ обладать, съ одной стороны, характеромъ алкогольныхъ ангидридовъ (простыхъ или смѣшанныхъ эфировъ), съ другой—характеромъ сложноэфирнымъ. Самые случаи образованія ихъ будутъ отвѣчать этой двойственности характера: замѣщеніе, въ кислотѣ, водорода кислотныхъ водяныхъ остатковъ во-

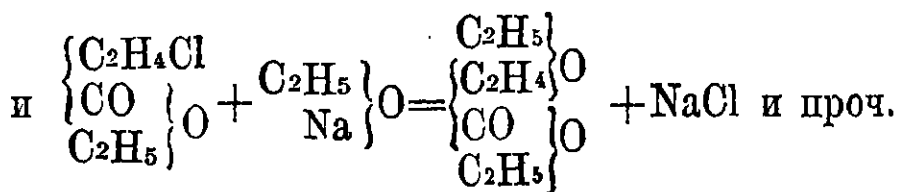
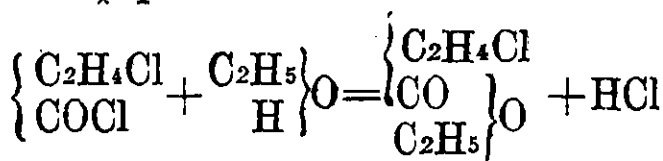
обще можетъ происходить при тѣхъ условіяхъ, при которыхъ образуются сложные эфиры, а замѣщеніе водорода алкогольныхъ водяныхъ остатковъ вообще совершается подѣ условіями образованія алкогольныхъ ангидридовъ. Получивъ, напр. молочнокислый эфилъный

эфиръ $\left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}$, перегонкою молочнокислой соли съ ал-

коголемъ и сѣрной кислотой, можно перейти, дѣйствіемъ натрія, сначала, къ металлическому производному, а потомъ, дѣйствіемъ іодистаго эфила, къ молочнокислому двуэфилъному эфиру:

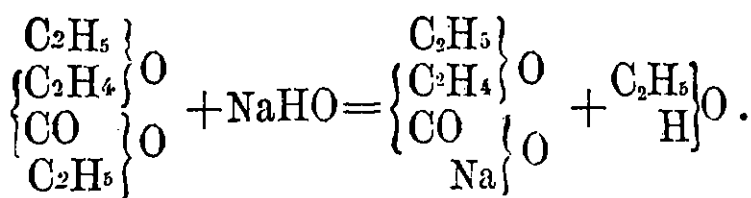


Далѣе, дѣйствуя хлористымъ лактиломъ (хлорангидридомъ хлоропропіоновой кислоты) на алкоголь, можно получить хлоропропіонокислый эфилъ, а изъ него, дѣйствіемъ алкоголята натрія, приготовить молочнокислый двуэфилъный эфиръ:

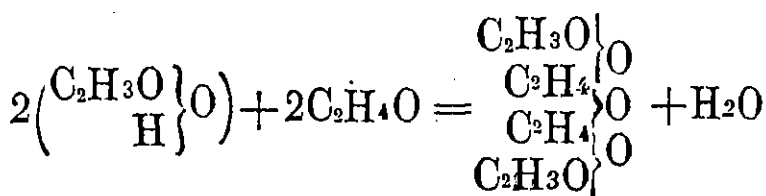


Разумѣется, что и отношеніе такихъ эфировъ къ щелочамъ будетъ соотвѣтствовать ихъ образованію: алкогольные ангидриды щелочами не разрушаются, а сложные эфиры разлагаются, образуя соль кислоты и алкоголь; согласно тому, напр., молочнокислый двуэфилъный эфиръ,

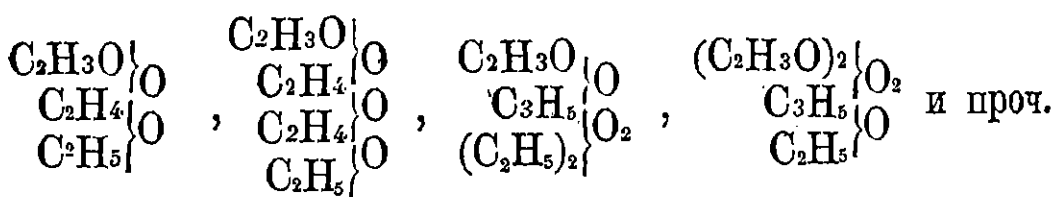
хотя бы щелочь взята была и въ избыткѣ, даетъ реакцію:



Другой родъ эфировъ съ двойственнымъ смѣшанно-сложнымъ характеромъ будетъ происходить, когда алкогольные радикалы—и въ томъ числѣ одинъ, по крайней мѣрѣ, многоатомный—вступаютъ въ посредственное соединеніе, помощію кислорода, съ одной стороны между собою, съ другой съ кислотными радикалами. Такъ напр., изъ уксусной кислоты съ окисью этилена можетъ произойти уксусный двуэтиленный эфиръ:

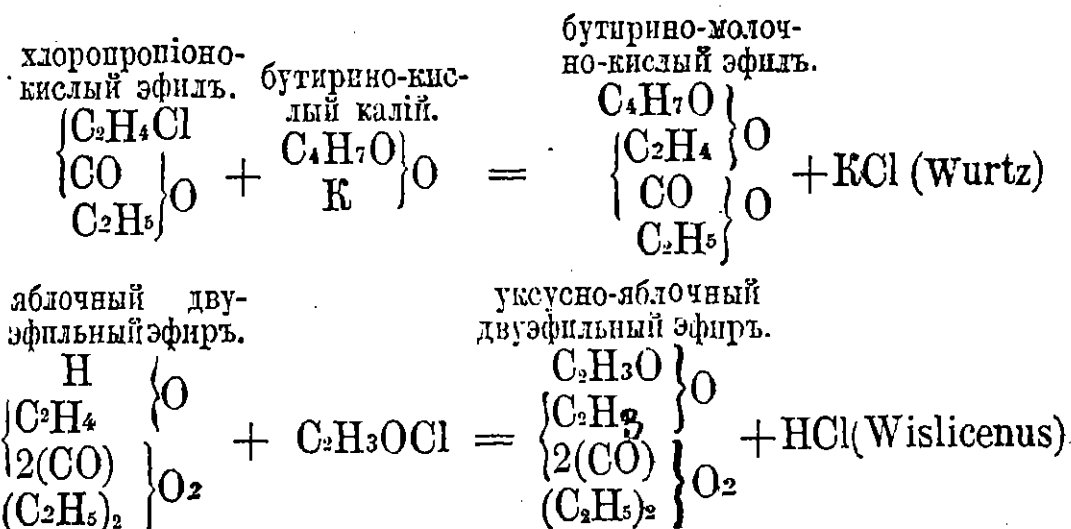


Соотвѣтственными способами можно также, безъ сомнѣнія, приготовить эфиры:

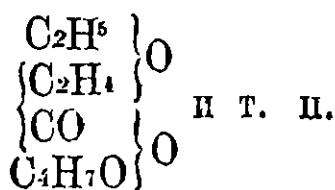


Сложно-эфирные ангидриды третьяго рода, относящіяся сюда, также соотвѣтствуютъ кислотамъ, въ которыхъ атомность больше основности, и происходятъ чрезъ замѣщеніе атомнаго водорода кислотъ радикаломъ *кислотнымъ*, между тѣмъ какъ алкогольный водородъ тѣхъ же кислотъ замѣщенъ алкогольнымъ радикаломъ. Такіе ангидриды—если не обращать вниманія на химическое строеніе радикала многоатомной кислоты, занимающей здѣсь мѣсто алкоголя, и не принимать въ расчетъ того, что этотъ радикалъ связанъ посредственно съ другимъ кислотнымъ радикаломъ, алкогольной своею

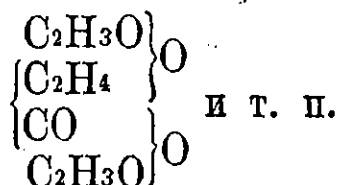
стороною — представляются какъ бы ангидридами кислотными и, въ то же время, сложными эфирами. Такъ какъ водный водородъ алкогольный замѣщается кислотными радикалами легче, чѣмъ алкогольными, то образованіе этихъ тѣлъ вообще можетъ быть легко достигаемо, и количество введенныхъ кислотныхъ радикаловъ служить отличнымъ мѣриломъ количества алкогольных водяныхъ остатковъ въ кислотѣ (ср. §§ 178, 191, 195 и 198). Образованіе это происходитъ двойными разложеніями, соотвѣтствующими приведеннымъ выше для сложныхъ эфировъ; напр.



Далѣе, тѣла, могущія быть причисленными къ сложнымъ эфирамъ, по ихъ происхожденію отъ кислотъ, но въ сущности соотвѣтствующія, съ одной стороны, эфирамъ смѣшаннымъ, съ другой — ангидридамъ кислотъ, — произойдутъ, если атомный водородъ кислоты замѣстится алкогольнымъ —, а кислотный водородъ кислотнымъ радикаломъ. Онѣ, очевидно, могутъ быть изомерны съ тѣлами, о которыхъ сей часъ было говорено, и содержатъ тѣ же самые замѣщающіе радикалы, но распределенные въ обратномъ порядкѣ. Таковъ былъ бы *бутирино-эффиломолочный ангидридъ*:



Наконецъ, принимая во вниманіе алкогольный характеръ кислотъ, имѣющихъ атомность большую основности, можно причислять къ сложнымъ эфирамъ—и, вмѣстѣ, къ ангидридамъ кислотнымъ—тѣ вещества, въ которыхъ всѣ замѣщающіе радикалы будутъ кислотные. Такъ напр. мыслимо существованіе *двуацетило-молочнаго ангидрида*:



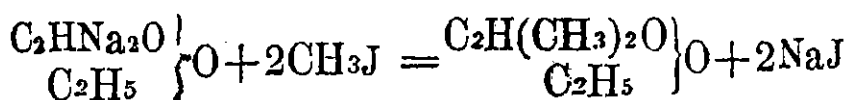
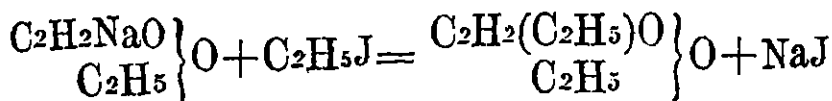
Легко видѣть, что тѣла, изъ которыхъ простѣйшія только—и въ самомъ легкомъ очеркѣ—затронуты въ этомъ параграфѣ, будутъ разнообразны почти до безконечности, и представляютъ безчисленные случаи изомеріи и метамеріи. При всемъ томъ, теорія ихъ строенія проста и ясна до такой степени, что всякія подробности были бы излишни.

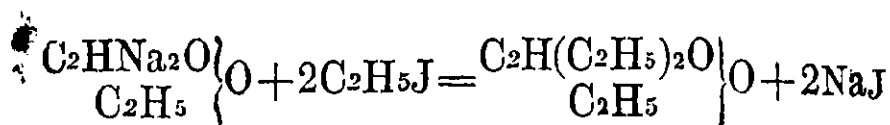
Свойства
сложныхъ
эфировъ.

235. Сложные эфиры съ низкимъ и среднимъ вѣсомъ частицы представляютъ болѣею частью удобоподвижныя жидкости, растворимыя до нѣкоторой степени въ водѣ, и бываютъ обыкновенно легче ея. Эфиры съ повышеннымъ вѣсомъ частицы часто бываютъ тверды и кристалличны, иногда-же аморфны. И здѣсь, какъ во многихъ другихъ случаяхъ, нѣкоторые простѣйшіе члены представляютъ интересное исключеніе, такъ напр. *щавелевокислый мѣфилъный* эфиръ твердъ и кристалличенъ при обыкновенной температурѣ, плавится при 51° и кипитъ при 160° , а щавелевый эфилъный эфиръ, несмотря на свою меньшую летучесть (кипитъ при 186°), жидковъ при обыкновенной температурѣ. Всѣ эфиры, происходящіе отъ безцвѣтныхъ кислотъ безцвѣтны. Большинство сложныхъ эфировъ летуче, если только частица ихъ не весьма сложна; летучестью обладаютъ даже напр. эфиры огнепостоянной кремневой кислоты, летучи также эфиры фосфорнокислые и борнокислые. Сложные эфиры—преимущественно, простаго состава—имѣютъ вообще пронидательные характеристическіе запахи, перѣдко напоминающіе

запахъ извѣстныхъ плодовъ. На этомъ основывается употребленіе нѣкоторыхъ изъ нихъ подѣ названіемъ искусственныхъ плодовыхъ эссенцій.—

Сложные эфиры предѣльные вообще не оказываютъ рѣзкихъ химическихъ свойствъ, и способны только къ двойнымъ разложеніямъ. Впрочемъ, тѣ изъ этихъ эфировъ, которые замѣчательны по своему богатству кислородомъ (оксихлорнокислый эфиръ, азотнокислые эфиръ и глицеринъ), хотя и могутъ быть перегоняемы, но въ сухомъ состояніи имѣютъ способность, при быстромъ нагрѣваніи или толкѣ, разлагаться со взрывомъ. Непредѣльные радикалы, легко вступающіе въ прямое соединеніе, вносятъ эту способность и въ свои эфиры.— Кромѣ общей большинству сложныхъ эфировъ склонности разлагаться съ водою и щелочами, при нагрѣваніи или просто, въ соотвѣтствующіе гидраты или ихъ производныя (соли кислотъ),—сложные эфиры обладаютъ способностью дѣйствовать на алкоголь: при нагрѣваніи сложнаго эфира съ алкоголемъ образуется частью сложный эфиръ этаго послѣдняго, а часть алкоголя, котораго радикалъ заключался въ сложномъ эфирѣ, дѣлается свободнымъ (Friedel и Crafts). Вѣроятно подобныя дѣйствія могутъ также имѣть мѣсто между кислотою и сложнымъ эфиромъ, и между двумя сложными эфирами. Въ послѣднемъ случаѣ изъ двухъ сложныхъ эфировъ должны бы образоваться четыре.—Галоидныя кислоты разлагаютъ сложные эфиры при нагрѣваніи, на галогидридъ алкоголя и свободную кислоту (Gal). — Металлическій натрій можетъ замѣщать водородъ кислотнаго радикала въ сложномъ эфирѣ (укусномъ), производя твердыя вещества, способныя далѣе вымѣнивать свой натрій на алкогольный радикалъ и производить синтетически эфиры новыхъ кислотъ (Frankland и Duppa). Такимъ образомъ получены наир. реакціи:

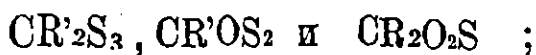




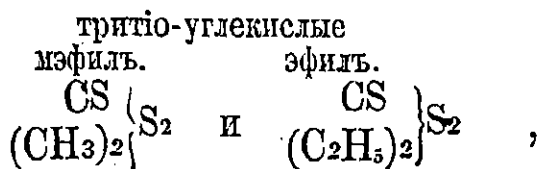
т. е. происходят эфиры одноатомныхъ кислотъ состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ и $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$. Первая изъ этихъ реакцій, даетъ начало *бутиринокислоте*—, а вторая *изобутиринокислоте* эфиру.

Хлоръ и бромъ дѣйствуютъ на сложные эфиры, какъ и вообще на органическія вещества замѣщая водородъ пай за пай (см. § 237).—

Тіо-произ- 236. Тіо-производныя сложныхъ эфировъ, если онѣ водныя слож- содержатъ кислородъ и сѣру, очевидно, могутъ быть ныхъэфировъ двухъ родовъ: сѣра можетъ находиться или въ радикалѣ кислоты, или служить связующимъ элементомъ между простыми радикалами. Такое различіе мыслимо и для тіо-кислотъ, но тамъ вовсе нѣтъ фактовъ, относящихся къ этимъ случаямъ строенія, а здѣсь, мѣсто сѣры въ частицѣ, хотя и не можетъ назваться достаточно опредѣленнымъ, но указывается съ нѣкоторою вѣроятностью самыми способами происхожденія веществъ. Такъ напр., сложный тіо-эфиръ, полученный (Тютчевъ) дѣйствіемъ хлористаго бензоила на меркаптидъ натрія, будетъ вѣроятно $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \left\{ \text{S} \right.$. Сложно-эфирныя тіо-производныя извѣстны преимущественно для углекислаго эфирнаго эфира— $\begin{matrix} \text{CO} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_3 \right.$ —и для сложныхъ эфировъ кислоты фосфорной. Первые будутъ имѣть эмпирическія формулы:

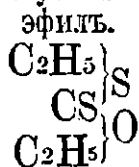


что же касается ихъ формулъ рациональныхъ, то для полныхъ тіо-производныхъ онѣ будутъ:



а для двухъ болѣе извѣстныхъ тио-производныхъ, содержащихъ кислородъ и сѣру, могутъ быть приняты или рациональныя формулы:

двутіо-углекислый



и

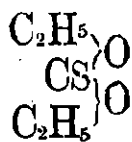
однотіо-углекислый



или формулы—



и

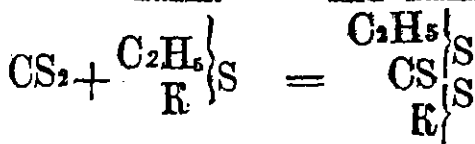


Эфиры эти, представляющіе желтыя жидкости, получаютъ, замѣняя металлъ (двойными разложеніями), въ калийныхъ соотвѣтствующихъ соляхъ, алкогольнымъ радикаломъ; соли же образуются слѣдующими реакціями:



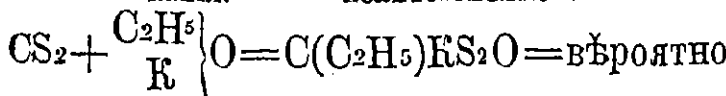
меркаптидъ
калія.

эфиро-три-
тіо-углекис-
лый калий.

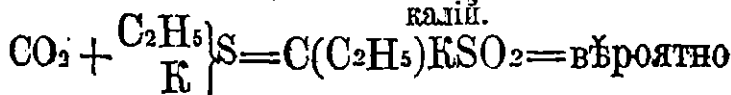


алкоголятъ
калія.

эфиро-двутіо-углекислый или
ксантогенокислый калий.

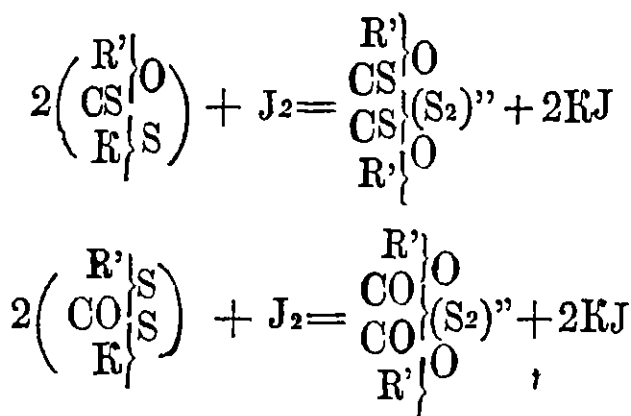


эфиро-однотіоуглекислый
калій.

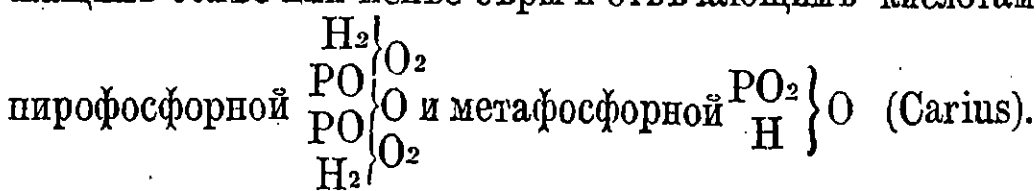


Интересно, что эфиро-тіо-углекислыя соли, подъ влія-

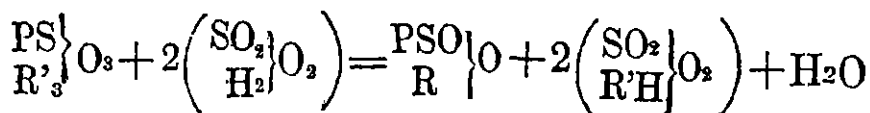
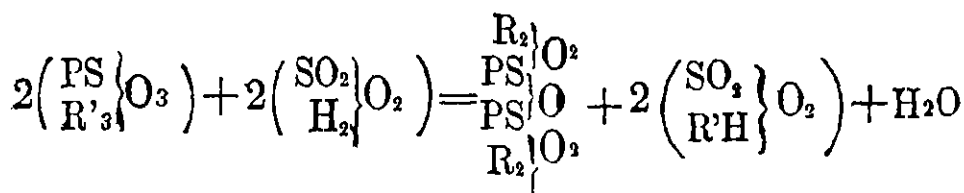
пиемъ іода, могутъ претерпѣвать реакцію совершенно аналогичную съ тѣми, при которыхъ образуются двутіо-эфиры и двутіо-ангидриды кислотъ (§§ 213 и 231); а именно:



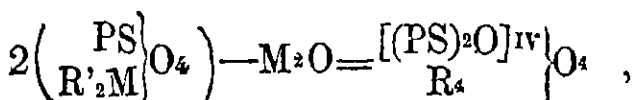
Тіо-фосфорнокислыхъ эфировъ, содержащихъ болѣе или менѣе сѣры вмѣсто кислорода, извѣстно довольно много (Carius), такъ что между $\begin{array}{c} \text{PO} \\ R_3 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O}_3 \end{array} \right.$ и $\begin{array}{c} \text{PS} \\ R_3 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{S}_3 \end{array} \right.$ имѣется цѣлый рядъ переходныхъ веществъ, заключающихъ и кислородъ, и сѣру.—Ихъ происхожденіе и химическія отношенія отвѣчаютъ способамъ образованія и отношеніямъ сложныхъ эфировъ вообще. Тіо-фосфорнокислые эфиры происходятъ дѣйствіемъ P_2O_5 или P_2S_5 и, также, дѣйствіемъ $POCl_3$ или $PSCl_3$ на алкоголи или меркаптаны, и представляютъ вообще жидкости болѣе или менѣе одаренныя чесночнымъ запахомъ. Здѣсь интересно то обстоятельство, что въ случаяхъ, гдѣ, судя по способу образованія, надо было бы ожидать происхожденія метамеровъ, напр. $\begin{array}{c} \text{PS} \\ R_3 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O}_3 \end{array} \right.$ и $\begin{array}{c} \text{PO} \\ R_3 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O}_2 \end{array} \right.$, на дѣлѣ образуются тѣла тождественныя (Carius). Интересно также, что отъ тіо-эфировъ, отвѣчающихъ ортофосфорной кислотѣ $\begin{array}{c} \text{PO} \\ H_3 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O}_3 \end{array} \right.$, можно переходить, дѣйствіемъ концентрированной сѣрной кислоты, къ тіо-эфирамъ, также содержащимъ болѣе или менѣе сѣры и отвѣчающимъ кислотамъ



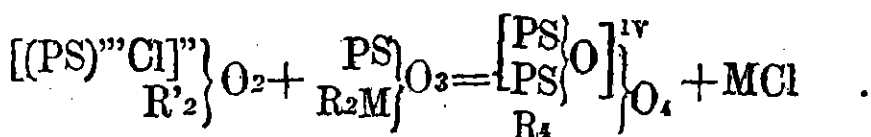
Такие переходы основываются на выдѣленіи изъ орто-тіо-фосфорныхъ эфировъ, элементовъ простаго эфира $\begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix} \{ O \}$, которые и даютъ съ сѣрной кислотой эфилосѣрную кислоту, напр:



Подобные же переходы могутъ совершаться, дѣйствіемъ сѣрной кислоты, отъ солей соотвѣтствующихъ эфилосѣрнотъ, напр.



или—двойнымъ разложениемъ галоидангидридовъ этихъ кислотъ съ ихъ солями, напр:

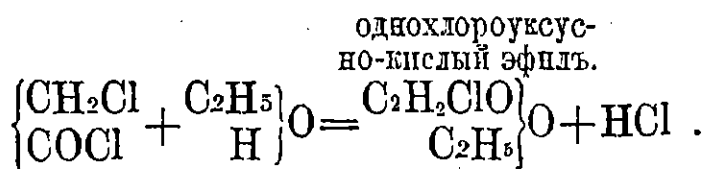


По аналогіи фосфора съ азотомъ, и для этаго послѣдняго элемента можно ожидать соединений соотвѣтствующихъ упомянутымъ. Въ самомъ дѣлѣ, опыты намекаютъ на существованіе бромангидрида $\left[\begin{smallmatrix} (NO)'''Br''' \\ R'_2 \end{smallmatrix} \{ O_2 \} \right]$, соотвѣтствующаго несуществующей самостоятельно орто-азотной кислотѣ $\begin{smallmatrix} NO \\ H_3 \end{smallmatrix} \{ O_3 \}$ (Лисенко). —

237. Галоидныя производныя или нитропроизводныя сложныхъ эфировъ, очевидно, могутъ распадаться на три категоріи — сообразно случаямъ замѣщенія. Замѣщеніе

Галоидныя производныя

и нитропро- можетъ произойти или въ кислотномъ радикалѣ, или ра-
изводныя сло дикалѣ алкогольномъ, или, наконецъ, въ обоихъ радика-
жныхъ эфи- лахъ. Между тѣлами этихъ категорій, разумѣется, воз-
ровъ. можны многочисленныя случаи изомеріи. На дѣлѣ, впро-
чемъ, галоидныхъ производныхъ сложныхъ эфировъ изу-
чено довольно мало, а нитропроизводныхъ—еще меньше.
Тѣ изъ нихъ, гдѣ участвуетъ только замѣщенный кис-
лотный радикалъ, получаютъ общими способами приго-
товленія сложныхъ эфировъ и, въ особенности, дѣйстви-
емъ галоидангидридовъ; напр.



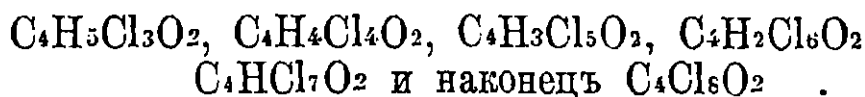
Пропуская хлороводородъ въ алкогольные растворы нитробензойной кислоты, получаютъ ея эфиры и проч.

Прямое дѣйствіе хлора или брома на сложные эфиры незамѣщенные, или на такіе, гдѣ уже есть замѣщенный кислотный радикалъ—даетъ возможность замѣщать и водородъ алкогольнаго радикала. При дѣйствіи хлора на незамѣщенный сложный эфиръ, замѣщенію вообще подвергается, по видимому, прежде водородъ алкогольнаго радикала; такимъ образомъ муравейноокислый и уксусноокислый эфиры даютъ сначала съ хлоромъ:



Что замѣщеніе произошло здѣсь не въ кислотномъ радикалѣ—доказывается образованіемъ изъ этихъ эфировъ, при дѣйствіи воды или щелочи, муравейной и уксусной кислотъ.—При дальнѣйшемъ дѣйствіи хлора можетъ совершиться и замѣщеніе водорода въ кислотномъ радикалѣ. Въ самомъ дѣлѣ, изъ муравейнокислаго мѣфила $\left\{ \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{O}$ можно получить $\left\{ \begin{array}{l} \text{CClO} \\ \text{CCl}_3 \end{array} \right\} \text{O}$, изъ муравейнокислаго эфира — $\left\{ \begin{array}{l} \text{CClO} \\ \text{C}_2\text{Cl}_5 \end{array} \right\} \text{O}$, изъ уксуснокислаго мѣфила — $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{Cl}_3\text{O} \\ \text{CCl}_3 \end{array} \right\} \text{O}$,

а для уксуснокислаго эфила извѣстенъ цѣлый рядъ производныхъ (Leblanc), изъ которыхъ въ послѣднемъ тоже вовсе нѣтъ водорода, а именно:



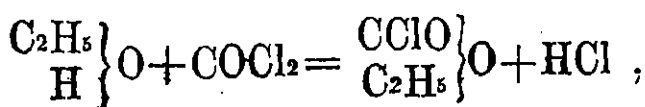
Химическое мѣсто хлора, въ тѣхъ членахъ этаго ряда, которые содержатъ водородъ, не достаточно извѣстно, но и здѣсь, вѣроятно, замѣщеніе простирается преимущественно на водородъ алкогольнаго радикала. По крайней мѣрѣ, *семи-охлоренное* производное этаго ряда (твердое и кристаллическое) не тождественно, а только изомерно съ *четыреохлореннымъ эфиромъ трихлороуксусной кислоты* $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{Cl}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{HCl}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$ (жидкимъ), получаемымъ

дѣйствіемъ хлора на трихлороуксуснокислый эфиръ, который, въ свой чередъ, метамеренъ съ *треохлореннымъ уксуснымъ эфиромъ*. Полнымъ охлореніемъ, отъ обонхъ этихъ матамеровъ съ 7-ю паями хлора, совершается, какъ и слѣдовало ожидать, переходъ къ одному и тому же тѣлу $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{Cl}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{Cl}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$.

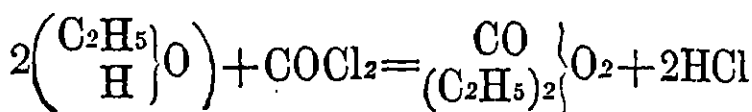
Въ тѣхъ сложныхъ эфирахъ, гдѣ радикалъ кислоты не заключаетъ водорода (углекислыхъ, щавелевокислыхъ), охлореніе идетъ тоже легко и можетъ простираться до полного замѣщенія.—

Двойными разложеніями, хлоръ сложныхъ эфировъ, содержащійся въ кислотномъ радикалѣ, можетъ быть замѣщаемъ іодомъ (см. § 202).—

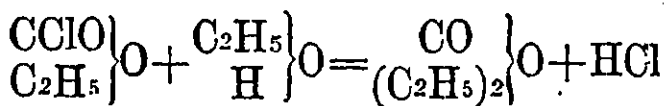
Вполнѣ замѣщенные продукты дѣйствія хлора на муравейнокислые эфиры интересны потому, что заключаютъ радикалъ, неизвѣстной въ отдѣльности, хлоромуравейной кислоты (ср. § 226). Эфиры съ тѣмъ же радикаломъ (хлороугольные) получаютъ при дѣйствіи избытка фосгена на алкоголи:



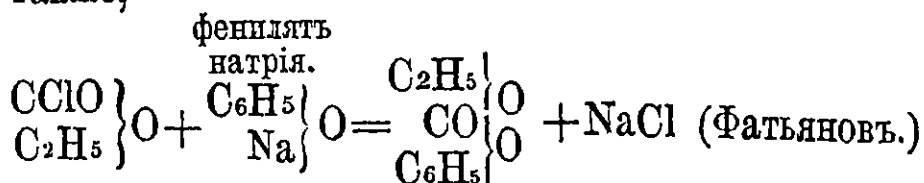
между тѣмъ какъ при избыткѣ алкоголя происходятъ съ фосгеномъ углекислые эфиры:



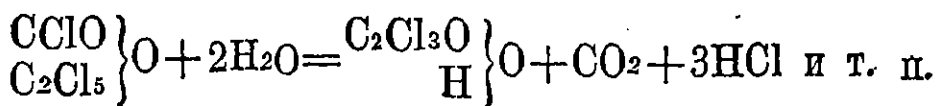
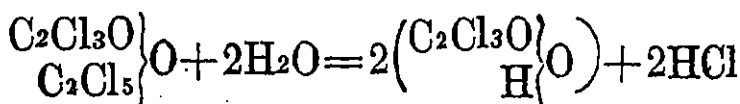
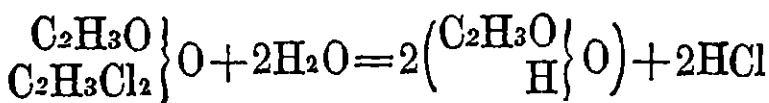
или



или, также,—



Извѣстныя въ настоящее время охлоренныя производныя сложныхъ эфировъ вообще жидки, но между содержащими значительное количество галоида есть и твердыя тѣла. Эфиры, гдѣ охлоренъ или обромленъ радикалъ кислоты, отличаются нерѣдко чрезвычайно острымъ, ѣдкимъ запахомъ (таковы: хлороугольные эфиры, однохлороугусные—,однобромоугусные эфиры) и бываютъ обыкновенно летучи безъ разложенія. Напротивъ, сложные эфиры съ охлореннымъ алкогольнымъ радикаломъ часто бываютъ мало прочны, и разлагаются легко водою, нагрѣваніемъ и т. п. Съ водою, они вообще даютъ двойное разложеніе, напр:



Изъ числа превращеній, происходящихъ при нагрѣваніи, интересны случаи перехода въ простѣйшіе полимеры.

Такимъ образомъ, полимерны между собою:

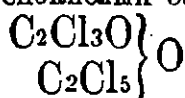
сполна охлоренный
муравейнокислый

эфиль.

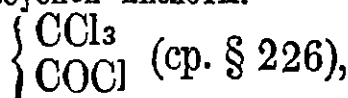


и, дѣйствительно, при пропускани паровъ этаго эфира чрезъ трубку нагрѣтую выше 300° , происходитъ фосгенъ.—Подобныя же отношенія—и способность болѣе сложнаго полимера превращаться (при 400°) въ болѣе простой—имѣютъ мѣсто для слѣдующихъ двухъ тѣлъ:

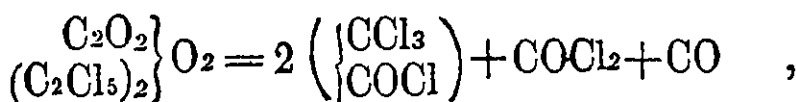
сполна охлоренный
уксуснокислый эфиль.



хлорангидридъ трихло-
роуксусной кислоты.



а *сполна-охлоренный щавелевокислый эфиль* даетъ при нагрѣваніи:



между тѣмъ какъ *сполна-охлоренный углекислый эфиль* производитъ:

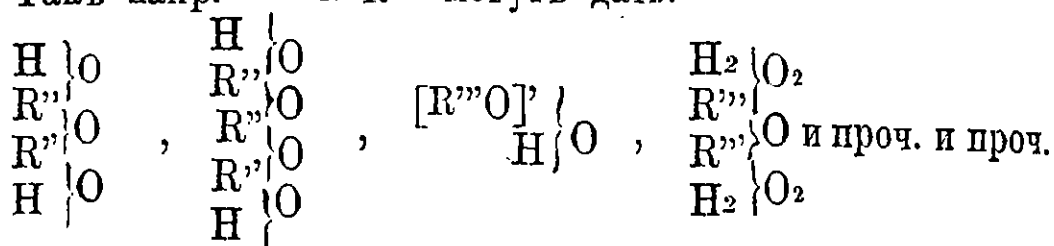


Группа 11-я. АНГИДРИДО-ГИДРАТЫ ИЛИ НЕПОЛНЫЕ АНГИДРИДЫ.

238. Для каждаго одноатомнаго простаго радикала R' возможно только существованіе или гидрата—соединенія съ HO—, или ангидрида—соединенія съ O, но какъ скоро радикаль многоатомень, то становятся возможными и промежуточные случаи—частицы, представляющія, съ одной стороны, окислы (ангидриды), съ другой—гидраты.

Общая характеристика ангидридо-гидратовъ.

Таѣъ напр: R'' и R''' могутъ дать:

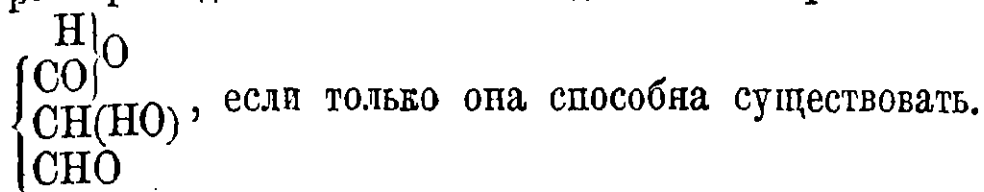


Таѣя ангидридо-гидратныя тѣла или неполные ангидриды многоатомныхъ радикаловъ, очевидно, должны быть чрезвычайно многочисленны и весьма разнообразны по количеству простыхъ радикаловъ, по ихъ эмпирическому составу и по количеству водяныхъ остатковъ. Если же принять во вниманіе, что химическое строеніе (раціональный составъ) простыхъ радикаловъ, въ свой чередъ, можетъ разнообразиться весьма значительно, и что строеніе это, вмѣстѣ со способами взаимнаго соединенія радикаловъ между собою и съ водяными остатками, опредѣляетъ химическій характеръ частицы, то понятною становится *теоретическая* возможность существованія почти безпредѣльнаго множества ангидридо-гидратныхъ частицъ—начиная съ довольно простыхъ и оканчивая весьма сложными—и возможность существованія, между ними, огромнаго числа изомеровъ, метамеровъ и полимеровъ. Дѣйствительныя границы такого разнообразія предстоитъ опредѣлить будущему, но и теперь нельзя сомнѣваться въ томъ, что эти границы весьма широки, и что извѣстное составляетъ здѣсь едва замѣтную долю того, что можетъ существовать.—Тѣмъ не менѣе, однакоже, общія отношенія ангидридо-гидратовъ могутъ быть разъяснены въ немногихъ словахъ и—опираясь на факты, изложенные въ предыдущихъ главахъ—предсказаны заранее. Водяной остатокъ, смотря потому соединенъ онъ съ окисленнымъ—или съ гидрогенизированнымъ (см. § 126) паемъ угля, условливаетъ характеръ веществъ кислотный или алкогольный; такое значеніе водяныхъ остатковъ будетъ, разумѣется, имѣть мѣсто и въ ангидридо-гидратахъ. Если тѣло, принадлежащее къ этой группѣ, содержитъ одинъ водяной остатокъ, то оно можетъ быть одарено или кислотнымъ или алкогольнымъ характеромъ; если же водяныхъ остатковъ въ

частицѣ болѣе одного, то они могутъ быть не только всѣ кислотные, или всѣ алкогольные, но также—частію кислотные, частію алкогольные. Съ другой стороны, въ ангидридо-гидратахъ, сверхъ угля окисленнаго и непосредственно соединеннаго съ водянымъ остаткомъ, присутствуетъ непременно еще кислородъ (ангидридный); кислородъ этотъ можетъ быть соединенъ или съ углеводородными простыми радикалами (какъ въ ангидридахъ алкогольных), или съ радикалами окси-углеводородными (какъ въ ангидридахъ кислотныхъ), или, на половину, съ тѣми и другими (одной единицей сродства съ углеводороднымъ—другой единицей—съ окси-углеводороднымъ радикаломъ, также какъ это бываетъ въ сложныхъ эфирахъ); онъ можетъ также заключаться въ частицѣ въ видѣ группы СО несоединенной съ водянымъ остаткомъ, (какъ въ кетонахъ) или въ группѣ СНО (какъ въ альдегидахъ). Если паевъ *ангидриднаго* кислорода въ частицѣ болѣе одного, то, разумѣется, могутъ имѣть мѣсто и разомъ нѣсколько упомянутыхъ случаевъ. Согласно всему сказанному, ангидридо-гидратъ пріобрѣтеть, слѣдовательно, или характеръ алкогольнаго ангидрида, или характеръ ангидрида кислотнаго, или характеры—сложно-эфирный, кетонный, альдегидный, или, наконецъ, будетъ обладать смѣшаннымъ характеромъ.

Такимъ образомъ химическій характеръ каждаго ангидридо-гидрата долженъ слагаться, *но крайней мѣрѣ* изъ двухъ—изъ характера, свойственнаго одному изъ разрядовъ гидратныхъ тѣлъ и характера, принадлежащаго одному изъ разрядовъ веществъ ангидридныхъ; но возможна, разумѣется, и большая смѣшанность характера: въ одной частицѣ ангидридо-гидратной могутъ быть соединены и характеры различныхъ гидратовъ, и характеры различныхъ ангидридовъ: мыслимо, напр. что ангидридо-гидратъ, по однимъ отношеніямъ, будетъ походить на алкоголи, потому что содержать алкогольные водяные остатки, по другимъ—на кислоты, потому что въ частицѣ есть группа $\begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$, по третьимъ—на альдегиды, потому что въ немъ заключается группа (СНО), непосредственно соединенная

съ углемъ другихъ группъ и т. д. Три упомянутые характера должны быть соединены напр. въ частицѣ



Далѣе, ангидридо-гидраты, какъ и ангидриды, могутъ представлять или цѣльныя частицы, гдѣ всѣ атомы угля соединены между собою непосредственно, или—частицы, гдѣ простые радикалы связаны только помощію атомовъ кислорода (ср. § 205). Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, имѣя, какъ и нецѣльнымъ частицамъ ангидридовъ, будетъ принадлежать способность распадаться на болѣе простыя тѣла, при помощи воды или другихъ частицъ, которыхъ элементы послужатъ для дополненія—для превращенія въ частицы—группы, составлявшихъ, при помощи связующихъ атомовъ кислорода, частицу ангидридо-гидрата.—

Понятно, что при безконечномъ разнообразіи химическаго строенія и химическаго характера ангидридо-гидратовъ, при постепенности переходовъ въ этомъ характерѣ и при сравнительно-малой изслѣдованности этихъ веществъ, трудно и бесполезно подвергать ихъ строгой классификаціи, а описывать сполна и особо каждую ихъ группу—совершенно невозможно.—При изслѣдованіи и номенклатурѣ этихъ веществъ, обыкновенно обращали вниманіе на одну, болѣе выдающуюся сторону свойствъ; такимъ образомъ, одни изъ ангидридо-гидратовъ называютъ кислотами, другіе—алкоголями, третьи—альдегидами, четвертые—сложными эфирами. Согласно тому, придется и здѣсь ограничиться указаніемъ на главныя черты *ангидридо-гидратовъ алкогольныхъ, кислотныхъ, альдегидныхъ и сложно-эфирныхъ*. Но при этомъ читатель пусть ставитъ на первомъ планѣ тѣ общія отношенія ихъ, которыя изложены въ этомъ параграфѣ.—

а) Ангидридо-гидраты алкогольные.

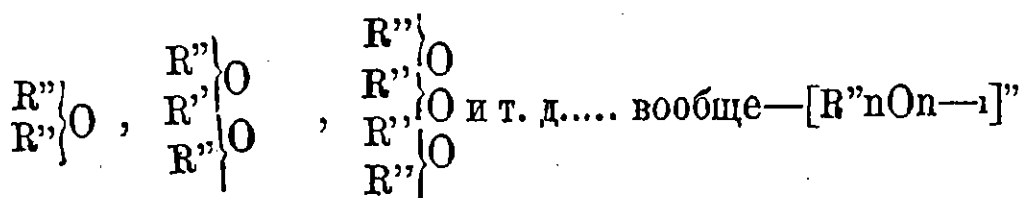
239. Въ простѣйшемъ изъ случаевъ, сюда относящихся, часть воднаго водорода въ многоатомномъ алкоголѣ замѣщена одноатомными алкогольными радика-

лами (ср. §§ 147, 148 и 212), а сохранившіеся водяные остатки еще придаютъ веществу характеръ алкоголя большей или меньшей атомности.—Примѣрами могутъ служить: *эфиринъ гликола*

$\text{C}_2\text{H}_5 \begin{array}{c} | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, *эфиринъ* и *дизэфиринъ* $\text{C}_2\text{H}_5 \begin{array}{c} | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \begin{array}{c} | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, *дву-эфиръ-маннитъ* и проч. и проч. Такія соединенія могутъ вообще происходить общими способами образованія сложныхъ эфировъ, напр.—дѣйствіемъ іодангидридовъ алкоголей

одноатомныхъ на многоатомные алкоголи или на ихъ металлическія производныя,—дѣйствіемъ галоидангидридовъ многоатомныхъ алкоголей на металлическія производныя алкоголей одноатомныхъ и т. п. Иногда эти ангидридо-гидраты находятся готовыми и въ природѣ (см. § 147).—

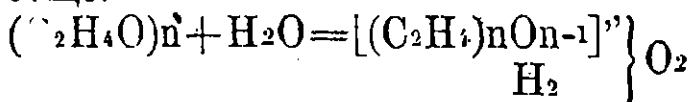
Далѣе является возможность неопредѣленнаго скопленія многоатомныхъ радикаловъ въ частицѣ ангидридо-гидратной; таковы такъ-называемые *поли-эфиренные алкоголи*, представляющіе неполные, болѣе или менѣе сложные ангидриды *эфир-гликола* (Wurtz, Lourenço), и *поли-глицеринныя производныя*. Что касается первыхъ, то, обозначая $\text{C}_2\text{H}_4=\text{R}''$, получится слѣдующій рядъ двуатомныхъ группъ:



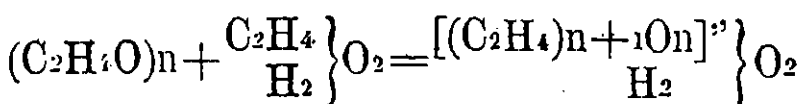
Каждая изъ этихъ группъ, въ соединеніи съ водяными остатками, представить двуатомное алкогольное вещество, способное давать, какъ всѣ алкоголи, рядъ опредѣленныхъ производныхъ, и могущее распасться на частицы, содержащія радикалъ *эфиренъ* одинъ только разъ. Образованіе *поли-эфиренныхъ* алкоголей, представляющихъ густоватыя жидкости, тѣмъ менѣе летучія, чѣмъ сложнѣе ихъ частица—имѣетъ мѣсто при соединеніи воды или *эфир-гликола* съ окисью *эфирена*, и при

дѣйстви бромистаго эфиленна на глицоль.

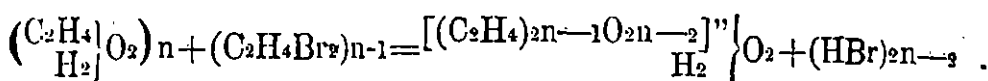
Степень усложненія поли-алкоголя опредѣляется количествомъ взаимнодѣйствующихъ частицъ, обыкновенно же, въ этихъ реакціяхъ, происходитъ сразу цѣлый рядъ поли-эфиленныхъ алкоголей различной сложности;—вообще:



или

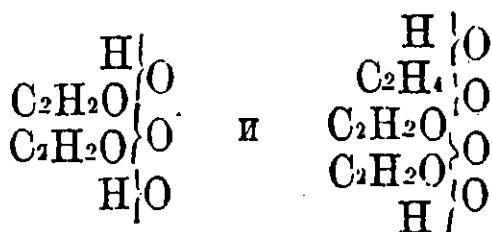


или



Всѣ поли-эфиленные алкоголи, хотя они и не получены изъ глицола прямою потерей воды, очевидно представляютъ п частицъ глицола безъ $n-1$ частицъ воды.—

При окисленіи, вещества эти могутъ вымѣнивать, болѣе или менѣе, свой водородъ на кислородъ и производить ангидридо-гидратныя кислоты: изъ дву-эфиленнаго и три-эфиленнаго алкоголя получены напр. дигликоловая и эфилено-дигликоловая кислоты (Wurtz):



Подобное же образованіе болѣе и болѣе сложныхъ ангидридо-гидратовъ достигнуто для глицерина, посредствомъ насыщенія его хлороводородомъ и нагрѣванія, или посредствомъ соединенія производныхъ глициды (см. ниже) съ глицериномъ.—Общій законъ образованія будетъ здѣсь тотъ же, какъ и для поли-эфиленныхъ алкоголей, но атомность поли-глицеринныхъ производныхъ должна, очевидно, увеличиваться по мѣрѣ усложненія.—Для образованія поли-алкоголя изъ п частицъ глицерина должно выдѣлиться $n-1$ частицъ воды, а такъ какъ каждая частица глицерина содержитъ три водяныхъ остат-

ка, и такъ какъ для образованія каждой частицы воды потребляется два водяныхъ остатка, то атомность полиглицериннаго производнаго (количество содержащихся въ немъ водяныхъ остатковъ), заключающаго n разъ радикалъ C_3H_5 , будетъ:

$$3n - 2(n-1) = n + 2.$$

Подобныя же усложненія—и еще съ большимъ разнообразіемъ—возможны, безъ сомнѣнія, и для алкоголей высшей атомности, по содержаніе ихъ въ этомъ отношеніи весьма мало изслѣдовано (см. ниже). Почти излишне прибавлять, что кромѣ поли-алкогольныхъ производныхъ, содержащихъ большее или меньшее число разъ одинъ и тотъ же радикалъ, возможны и такия, гдѣ радикалы эти различны.—Напр., при нагрѣваніи глицерина съ альдегидами (уксуснымъ, валеріановымъ, бензойнымъ, происходятъ, съ выдѣленіемъ воды, соедине-

нія состава $C_3H_5 \begin{matrix} H \\ | \\ O \\ | \\ R'' \end{matrix} O_2$ гдѣ R'' представляетъ углеводородную часть альдегидной частицы (C_2H_4 —для уксуснаго альдегида и т. д.). Соединенія эти получили названіе *ацетоглицерала, валероглицерала, бензоглицерала*, (Гарничъ-Гарницкій и Меньшуткинъ).

240. Хотя случаи образованія ангидридо-гидратовъ изъ алкоголей высшей атомности и остаются неизслѣдованными, но за то есть не мало примѣровъ обратнаго превращенія: нѣкоторыя вещества, находящіяся въ природѣ—и преимущественно, весьма распространенныя въ растеніяхъ—обладаютъ свойствомъ, присоединяя воду подъ извѣстными условіями, распадаться и производить сахаристые алкоголи, въ которыхъ, слѣдовательно, онѣ относятся какъ ангидриды. Имѣя способность, въ то же время, давать съ растворами нѣкоторыхъ солей металлическія производныя, а съ кислотами образовывать сложно-эфирныя производныя, (*) вещества

Сахаристые поли-алкогольные ангидридо-гидраты.

(*) Уксуснокислыя сложно-эфирныя производныя легко происходятъ, напр., при дѣйствіи на углеводы (крахмалъ, древесину и проч.) уксуснаго ангидрида (Schützenberger.)

эти, очевидно, содержать водяные остатки, и являются такимъ образомъ, ангидридо-гидратными тѣлами (ср. § 152). Одинъ изъ этихъ веществъ, нерастворимыхъ до тѣхъ поръ, пока онѣ не подверглись измѣненію, ни въ водѣ, ни въ большинствѣ другихъ реагентовъ, составляютъ твердый скелетъ растительныхъ тканей, вообще находясь въ нихъ въ организованной формѣ,—образуя стѣнки клѣточекъ, и отлагаясь въ клѣточкахъ и между клѣточками. Вещества эти называются *древесинными*. Соединяются ли подъ этимъ именемъ дѣйствительно много химическихъ видовъ (*целлюлозъ, парацеллюлозъ, фиброзъ, вазкулозъ, кутинъ*), какъ думаютъ нѣкоторые (Fremy), или будетъ это одно и то же вещество (*древесина, целлюлозъ*), получившее различное механическое сложеніе—вопросъ еще нерѣшенный. Собственно такъ называемый целлюлозъ растворяется легко въ амміакальномъ растворѣ окиси мѣди (Schweizer), а нѣкоторыя изъ видоизмѣненій, отъ него отличающихся, не растворяются въ этомъ реагентѣ вовсе или растворяются очень трудно (Fremy). Такое измѣненіе растворимости едва-ли однако достаточно для полного различенія веществъ, какъ самостоятельныхъ видовъ.—Къ древесинѣ стоитъ близко, по нерастворимости и другимъ свойствамъ, *тунницинъ* (C. Schmidt, Berthelot), интересный по нахожденію своему въ животномъ царствѣ,—составляющій покровы многихъ асцидій или туникатовъ (Tunicata).—

Другая группа тѣлъ, сюда относящихся, будутъ вещества *крахмалыстыя* и *камедистыя*. Къ числу первыхъ относятъ *крахмалъ, михенинъ, инулинъ, галиктонъ, парамилонъ*. Крахмалъ (Amylum, amidon), собственно такъ называемый, отлагается въ различныхъ частяхъ многихъ растений—въ зернѣ (преимущественно у злаковъ), клубняхъ картофеля и проч., а иногда—въ корняхъ и стебляхъ. Онъ является обыкновенно, въ видѣ зернышекъ болѣе или менѣе мелкихъ, и составляетъ питательный запасъ растений. Въ холодной водѣ и алкоголѣ крахмалъ не измѣняется; въ горячей водѣ, а также и въ холодной—при пособіи растиранія или нѣкоторыхъ реагентовъ—онъ разбухаетъ, образуя крахмальный клей-

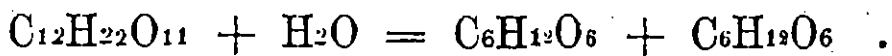
стеръ; при нагрѣваніи до 100° , переходитъ въ растворимое видоизмѣненіе, а при 160° —въ декстринъ см. ниже); различные реагенты тоже могутъ превращать его: сначала—въ растворимое видоизмѣненіе, потомъ—въ декстринъ, и наконецъ—въ декстрозъ. Съ іодомъ крахмалъ даетъ темносинее окрашеніе. *Лихениномъ* пазывается крахмалистое вещество, способное разбухать въ холодной водѣ, а съ горячей образовать слизистый растворъ, и находящееся во многихъ поростахъ. *Инулинъ* (*целенинъ*) встрѣчается въ корняхъ многихъ растений (*Jnula*, *цихорія*, *георгинъ* и проч.). Въ холодной водѣ онъ разбухаетъ, въ горячей—легко растворяется; растворъ вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво. *Гликогенъ* походитъ на инулинъ, но находится въ печени (*Cl. Bernard*) и въ плацентѣ человѣка и другихъ высшихъ животныхъ. *Парамилонъ* открытъ въ одной породѣ инфузорій (*Euglena viridis*); онъ не растворимъ въ водѣ, но растворяется въ щелочахъ.

Именемъ камедистыхъ веществъ называютъ вообще тѣла весьма распространенныя въ растительномъ царствѣ, въ сухомъ видѣ представляющія безформенныя прозрачныя хрупкія массы, съ водою разбухающія въ студенистую слизь, какъ напр. *бассоринъ*, *трапантъ*, *вишневая камедь*, или дающія клейкій растворъ, какъ напр. *аравійская камедь* (изъ разныхъ породъ акацій) и проч. Послѣднія двѣ камеди, по нѣкоторымъ наблюденіямъ, суть известковыя соли особыхъ слабыхъ кислотъ *камедной* (*ac. gummiqne*) и *метакамедной* (*ac. metagummiqne*), легко превращаемыхъ одна въ другую. Къ числу камедей причисляютъ еще вещество, образующееся, вмѣстѣ съ маннитомъ, при слизевомъ броженіи (см. § 155), и *декстринъ*—продуктъ превращенія крахмала. Послѣднее тѣло, встрѣчающееся, по видимому, и въ растеніяхъ, сильно вращаетъ плоскость поляризаціи вправо.

Къ числу *собственно-сахаристыхъ* ангидридо-гидратовъ принадлежатъ: *сахарозъ* (обыкновенный или тростниковый сахаръ), *лактозъ* (молочный сахаръ), *мелитозъ*, *мелезитозъ*, *трегалозъ* (*микозъ*). Вещества эти, находящіяся готовыми въ природѣ, вообще растворимы болѣе

или менѣе легко, способны кристаллизоваться, и всѣ вращаютъ, въ различной степени, плоскость поляризаціи вправо. Сахарозъ, кромѣ сахарнаго тростника, сахарнаго клена и свежловиды, содержится еще во множествѣ растеній, то въ стебляхъ (у многихъ злаковъ), то въ клубняхъ, то въ плодахъ—преимущественно въ недозрѣлыхъ и проч.; лактозъ отысканъ только въ молокѣ млекопитающихъ. О нахожденіи мелитоза и мелезитоза было говорено выше (§ 154), а трегалозъ найденъ Berthelot) въ такъ называемой *трегалъ* (особой восточной маниѣ, происходящей, какъ полагаютъ, отъ какого-то растенія рода *Echinops*)—и въ спорыньѣ (*Wiggers, Mitscherlich*).—

241. По отсутствію рѣзкихъ химическихъ свойствъ и по распространенію въ растеніяхъ, всѣ упомянутыя вещества—древесинныя, крахмалистыя, камедистыя и сахаристыя—называютъ иногда *индифферентными растительными*—или также *индифферентными безазотными* веществами, а по эмпирическому составу, даютъ имъ, вмѣстѣ съ глюкозами и нѣкоторыми другими сахарами (см. ниже въ этомъ §), имя *углеводовъ* (*Kohlenhydrate*). Въ самомъ дѣлѣ, во всѣхъ этихъ тѣлахъ, число паевъ водорода вдвое болѣе, чѣмъ кислорода, такъ что онѣ представляютъ какъ бы соединенія угля съ водою.—Всѣ частицы ангидридо-гидратныхъ углеводовъ вообще мало извѣстны. Для сахаристыхъ ангидридо-гидратовъ, освобожденныхъ отъ кристаллизаціонной воды, анализъ даетъ одинъ и тотъ же составъ $C_{12}H_{22}O_{11}$, и при аналогіи ихъ свойствъ и распаденій, можно полагать, что сахара эти дѣйствительно всѣ между собою изомерны или метамерны, а не полимерны. Дѣйствительно, всѣ они распадаются—одни легче, другіе труднѣе, при дѣйствіи разведенныхъ минеральныхъ кислотъ и нагрѣваніи, а сахарозъ также при дѣйствіи дрожжеваго настоя)—согласно уравненію:



Два члена второй половины этого уравненія различны (изомерны между собою) для различныхъ сахарис-

тыхъ ангидридо-гидратовъ: для сахара, это будетъ превращенный сахаръ (смѣсь частичныхъ количествъ декстроза и левюлоза), для мелитоза—*эйкаминъ* и глюкоза (вѣроятно декстрозъ), для лактоза—галактозъ, для мелезитоза и трегалоза, кажется,—декстрозъ (см. § 154). Интересно, что для сахара, соотвѣтствующее распаденіе имѣетъ мѣсто и при нагрѣваніи до 160° (Gelis) безъ воды; тогда происходятъ изъ него декстрозъ и левюлозанъ $C_6H_{10}O_5$ (см. § 154). Крахмалистыя, камедистыя и древесинныя вещества отвѣчаютъ болѣею частию простѣйшей формулѣ $C_6H_{10}O_5$, но частицы ихъ, безъ сомнѣнія—и, можетъ быть, значительно—сложнѣе. На это указываютъ ихъ превращенія: инулинъ, при дѣйствіи кислотъ, можетъ давать левюлозъ, а декстринъ и гликогенъ—декстрозъ, такъ что частицы этихъ крахмалистыхъ ангидридо-гидратовъ будутъ, вѣроятно, соотвѣтствовать, по крайней мѣрѣ, формулѣ $C_{12}H_{20}O_{10}$. Крахмалъ, подъ вліяніемъ діастаза (см. § 155), панкреатическаго сока, слюны и проч., даетъ въ свой чередъ, присоединяя воду, декстринъ и декстрозъ, такъ что для него становится вѣроятной частичная формула $C_{18}H_{30}O_{15}$. Превращеніе крахмала (происходящее при нагрѣваніи до 150° безъ воды) въ декстринъ явилось бы, въ такомъ случаѣ, простымъ распаденіемъ его частицы на трое. Древесина представляетъ, быть можетъ, случай еще большаго усложненія: при дѣйствіи нѣкоторыхъ реагентовъ (сѣрной кислоты, хлористаго цинка и проч.), изъ нея можетъ происходить сначала крахмало-подобное—потомъ декстрино-подобное вещество, наконецъ—какая-то глюкоза.

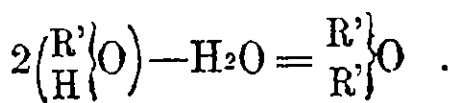
Всѣ вещества, о которыхъ идетъ здѣсь рѣчь, довольно легко окисляются, но—труднѣе, чѣмъ глюкозы. Продукты ихъ окисленія тѣ же, какъ и этихъ послѣднихъ: съ азотной кислотой, однѣ изъ нихъ тоже даютъ только щавелевую и сахарную кислоты, другіе—еще и слизевую кислоту (ср. §§ 154, 186 и 198). Винновоменныя кислоты могутъ также происходить изъ нихъ при окисленіи (ср. § 194). Къ числу сахаровъ принадлежатъ еще нѣкоторыя тѣла состава $C_6H_{12}O_6$: сорбинъ, добытый изъ сока ягодъ рябины (Pelouze), инозитъ,

найденный въ мускулахъ сердца (Scherer), въ легкихъ, почкахъ, селезенкѣ, печени (Cloetta), мозгѣ (Müller), и въ незрѣлыхъ турецкихъ бобахъ (Vohl),—*эйкалинъ* и различныя глюкозоподобныя вещества разнаго происхожденія. Натура этихъ веществъ вообще не достаточно извѣстна.—

Общая ха- 242. Когда частица гидратнаго вещества содержитъ
рактеристи- два водяныхъ остатка, то становится возможнымъ
ка образова- (ср. §§ 210 и 229) выдѣленіе воды изъ *одной* частицы
нія ангидри- этого вещества. Та же возможность существуетъ, разу-
довъ полныхъ мѣется, для гидратовъ болѣе чѣмъ двуатомныхъ, но
и неполныхъ, происходящее вещество можетъ тогда еще заключать
Глицидъ и его водяные остатки и являться ангидридо-гидратомъ. На-
аналоги. конецъ, поли-соединенія ангидридо-гидратныя тоже
могутъ выдѣлять воду изъ одной своей частицы, если
содержать для того достаточно водяныхъ остатковъ,
и тоже могутъ, если не всѣ эти остатки выдѣлятся,
производить новые ангидридо-гидраты.—Говоря вообще,
изъ *одной* частицы всѣхъ гидратовъ многоатомныхъ,
представляющихъ цѣльныя или нецѣльныя частицы, мо-
гутъ выдѣляться, на счетъ ихъ водяныхъ остатковъ (пря-
мымъ или косвеннымъ путемъ), элементы воды, при
чемъ изъ n (НО), бывшихъ въ частицѣ, выдѣляется
 $n/2$ (Н₂О), а $n/2$ паевъ кислорода остаются соединенными
въ происходящей новой частицѣ, содержащей то же ко-
личество угля, какое было въ гидратѣ. Изъ гидрата
четноатомнаго, при такомъ превращеніи, могутъ уйти
всѣ водяные остатки, и получится ангидридъ, но могутъ
выдѣлиться также, изъ одной частицы (за исключеніемъ
частицы дигидратовъ), не всѣ водяные остатки; тогда
произойдетъ ангидридо-гидратъ. Изъ одной частицы
нечетноатомнаго гидрата (за исключеніемъ одноатом-
ныхъ) могутъ выдѣлиться, въ видѣ элементовъ воды,
большее или меньшее число водяныхъ остатковъ, но
такъ какъ въ частицѣ долженъ сохраниться хотя одинъ
такой остатокъ, то произойдетъ всегда ангидридо-гид-
ратъ.—

Независимо отъ такихъ превращеній одной частицы
гидратовъ, всѣ гидраты съ цѣльными или нецѣльными

частицами могутъ выдѣлять воду изъ нѣсколькихъ частицъ сразу; тогда кислородъ связываетъ остатки частицъ, и происходитъ болѣе сложная частица, заключающая весь углеродъ, который былъ въ частицахъ вступившихъ въ реакцію. Изъ n частицъ гидрата при этомъ выдѣляется, по меньшей мѣрѣ, $n-1$ частицъ воды, и въ самомъ дѣлѣ, для связи n группъ, надо, по крайней мѣрѣ, $n-1$ атомъ кислорода. Выдѣленіе большаго чѣмъ $n-1$ количества частицъ воды здѣсь тоже возможно, если въ реакціи участвовали частицы гидратовъ многоатомныхъ, между тѣмъ какъ для частицъ одноатомныхъ гидратовъ возможенъ только одинъ случай —

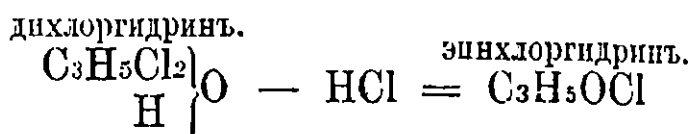


Результатомъ выдѣленія воды изъ нѣсколькихъ частицъ гидратнаго вещества, можетъ быть тоже или образованіе ангидрида—если ушли всѣ водяные остатки, или—ангидридо-гидрата—если часть водяныхъ остатковъ еще сохранилась въ новой усложненной частицѣ. Объ ангидридо-гидратныхъ полисоединеніяхъ было говорено выше, что же касается до ангидридо-гидратовъ, происходящихъ изъ одной частицы гидратнаго вещества, то онѣ вообще мало изслѣдованы, но, по видимому, всѣ алкоголи высшей атомности способны образовать легко или ихъ самихъ, или ихъ ближайшія производныя. Такъ, для глицерина, извѣстенъ цѣлый рядъ веществъ, представляющій замѣщенные производныя такъ-называемаго *глицерида*

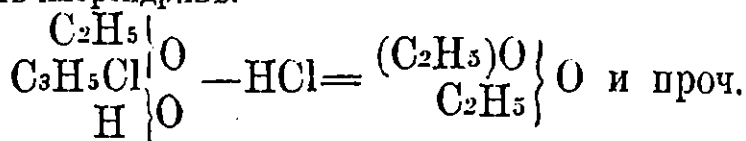
$$C_3H_6O_2 = \text{вѣроятно } \begin{smallmatrix} (C_3H_5)'''O \\ H \end{smallmatrix} \middle| O = \begin{smallmatrix} C_3H_5 \\ H_3 \end{smallmatrix} \middle| O_3 - H_2O ,$$

неизвѣстнаго въ видѣ самостоятельной частицы (Reboul). Сюда относятся: *эпихлоридринъ* или *хлорангидридъ глицерида* C_3H_5OCl , *эфиринъ глицерида* $\begin{smallmatrix} (C_3H_5)'''O \\ C_2H_5 \end{smallmatrix} \middle| O$ и проч. Всѣ эти вещества могутъ быть получаемы потерей HCl изъ соотвѣствующихъ неполныхъ, простыхъ или за-

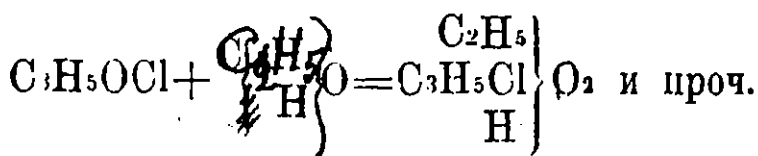
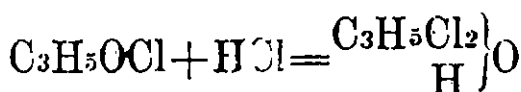
мѣщенныхъ хлорангидридовъ глицерина, дѣйствіемъ ѣд-
каго кали; напр.



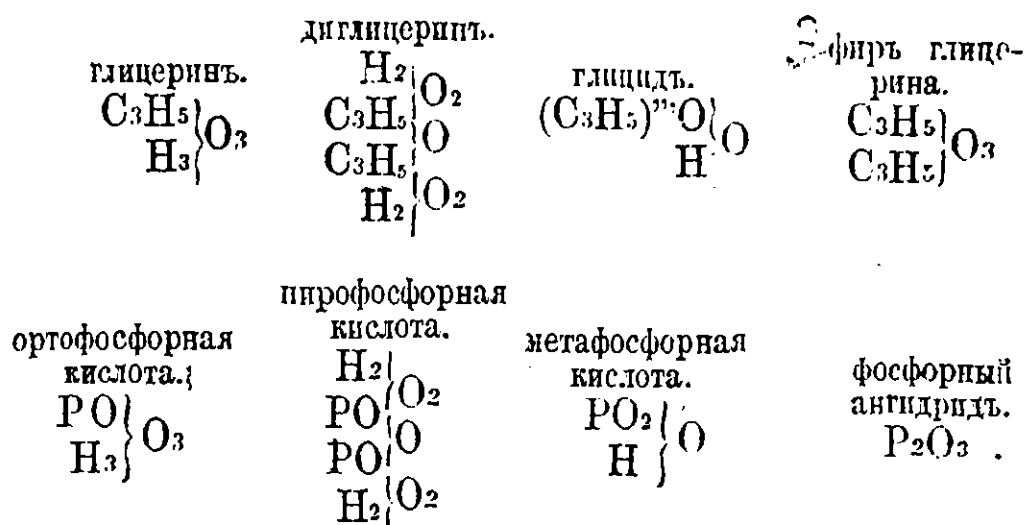
эфиль-хлоргидринъ.



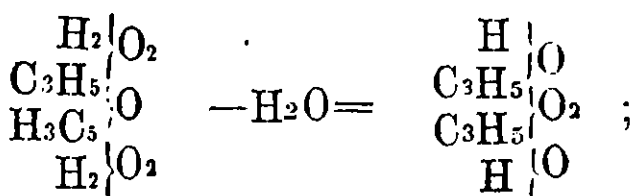
Производныя эти изомерны съ производными пропіо-
новой кислоты: эпихлоргидринъ—съ хлористымъ про-
піониломъ, эфил-глицидъ—съ пропіонокислымъ эфилемъ,
и эта изомерія, очевидно, указываетъ, что въ глицидныхъ
производныхъ, хлоръ и замѣщенный водяной остатокъ
связаны непосредственно не съ окисленнымъ углемъ.
Съ другой стороны, способность къ прямому соединенію,
которою эти вещества обладаютъ не смотря на то,
что онѣ по всей вѣроятности предѣльны—напоминаетъ
альдегиды и, быть можетъ, указываетъ на присутствіе
въ нихъ группы СНО.—Въ самомъ дѣлѣ, эпихлоргидринъ
можетъ давать съ хлороводородомъ дихлоргидринъ, съ
эфильнымъ алкоголемъ—эфил-хлоргидринъ и проч.



Стоитъ замѣтить, что глицериновые ангидриды явля-
ются совершенными аналогами ангидридовъ фосфорной
кислоты:

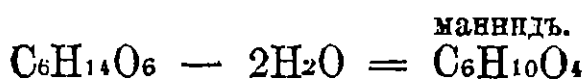
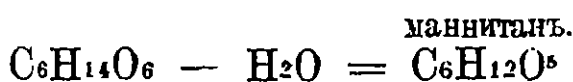


Для диглицерина, въ свой чередъ, извѣстенъ ангидридъ, происходящій потерей воды безъ усложненія (Lougeuco) и называемый *диглицидомъ*:



для триглицерина, можетъ существовать *триглицидъ* и. т. д.

Образованіе ангидридо-гидратовъ, потерей воды изъ одной частицы, извѣстно и для высшихъ алкоголей. Такъ, для маннита извѣстны *маннитанъ* и *маннидъ* (Berthelot):



Подобнымъ же образомъ, потерей одной частицы воды, происходятъ: изъ дульцита—*дульцитанъ*, изъ декстроза *глюкозанъ*, изъ левулоза—*левулозанъ*. Вещества эти вообще могутъ быть получаемы нагрѣваніемъ соотвѣтствующихъ гидратовъ (ср. § 153). Сюда относятся, быть можетъ также, синтетически-полученный *метиленитанъ* и нѣкоторые сахаристыя вещества углеводнаго состава, находящіяся въ природѣ: напр., *кверцитъ*, найденный

въ желудяхъ (Brasconnot)—*минитъ*, добытый изъ одной калифорнской сосны (Berthelot)—*изодулицитъ*, полученный распаденіемъ глюкозида кверцитрина (Hlasivetz и Pfaundler). Всѣ три послѣднія тѣла изомерны съ маннита-номъ и дульцитаномъ.—Вещества эти, содержа водяные остатки, разумѣется способны давать съ кислотами сложно-эфирныя соединенія.

б) Кислотные ангидридо-гидраты.

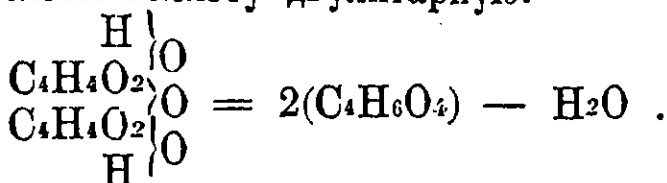
Поли-кис-

лоты.

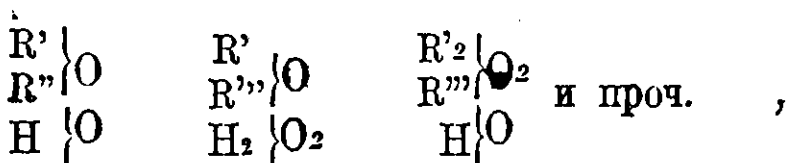
243. Случаи выдѣленія воды изъ кислотъ будутъ вполнѣ соотвѣтствовать такому же превращенію алкоголей, и ясно, что если реакція происходитъ надъ кислотой, содержащей одни кислотные водяные остатки, то и происходящій ангидридо-гидратъ будетъ содержать водяные остатки того же характера. Если же въ кислотѣ были водяные остатки алкогольные и кислотные (если атомность кислоты превосходила основность), то является возможность трехъ случаевъ: происходящій ангидридо-гидратъ будетъ содержать одни кислотные водяные остатки (будетъ кислотой)—если алкогольные остатки всѣ выдѣлились въ видѣ элементовъ воды—или онъ будетъ заключать одни алкогольные водяные остатки (будетъ алкоголемъ)—когда выдѣлились всѣ остатки кислотные—или, наконецъ, въ немъ будутъ находиться водяные остатки обоихъ характеровъ, и онъ представитъ кислоту, у которой атомность болѣе основности.—Такова теоретическая возможность, но опыты еще не вполнѣ провѣрили ее.

Далѣе, выдѣленіе элементовъ воды можетъ происходить или на счетъ нѣсколькихъ частицъ кислоты, остатки которыхъ свяжутся кислородомъ—и это будетъ образованіе полисоединеній—или превращенію можетъ подвергнуться одна только частица кислоты.—Что касается перваго случая, то здѣсь, конечно, могутъ связываться кислородомъ или тождественные остатки кислотныхъ частицъ, или остатки, принадлежащіе частицамъ различныхъ кислотъ. Для кислотъ, несодержащихъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ, случай образованія тѣхъ или другихъ ангидридо-гидратовъ остаются, впрочемъ, за недостаткомъ изслѣдованій, почти неизвѣстными.—По свидѣтельству

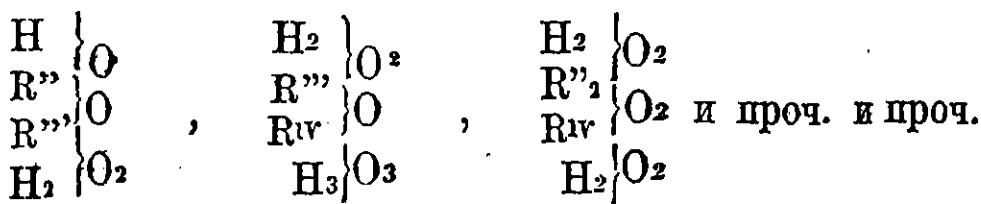
Schiff'a, нагрѣваніемъ можно, напр., получать изъ янтарной кислоты кислоту двуянтарную:



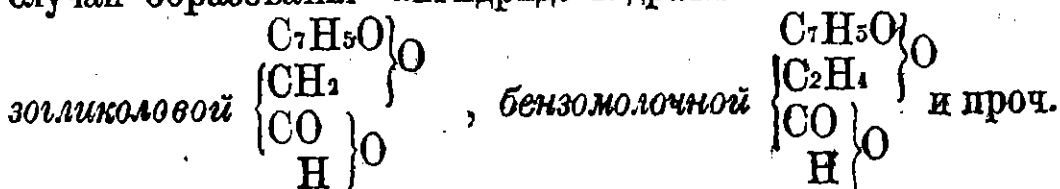
Разумѣется мыслимы также подобные ангидридо-гидраты, гдѣ входитъ радикалъ одноосновной кислоты, напр:



или—такіе, гдѣ участвуютъ только радикалы кислотъ значительной основности, напр:

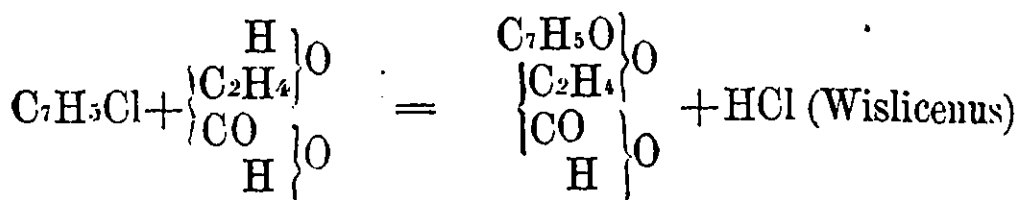
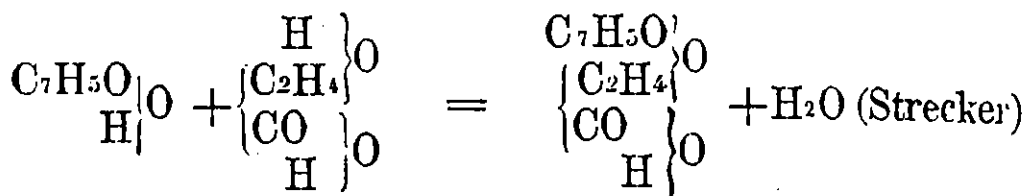


Болѣе склонности къ посредственному соединенію, помощію кислорода, является, по видимому, когда участвуютъ въ реакціи радикалы обладающіе сродствомъ, принадлежащимъ гидрогенизированному углю (радикалы кислотъ, имѣющихъ атомность большую основности).—По крайней мѣрѣ, случаи такого рода больше были наблюдаемы. Такъ какъ, вообще, образованіе сложныхъ эфировъ—гдѣ всегда соединяются, посредствомъ кислорода, гидрогенизированный уголь съ углемъ окисленнымъ—происходитъ съ особенною легкостью, то и здѣсь, по видимому, по преимуществу образуются соединенія, удовлетворяющія этому условію. Таковы напр. будутъ случаи образованія ангидридо-гидратныхъ кислотъ бен-

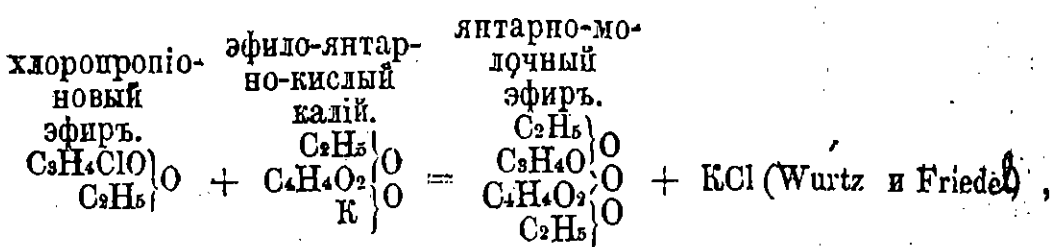


Кислоты эти могутъ быть легко приготовляемы, подобно сложнымъ эфирамъ, соответствующими двойными разложеніями: бензомолочная кислота получается, напр.,

нагрѣваніемъ молочной кислоты вмѣстѣ съ бензойной, или дѣйствиемъ хлористаго бензоила на молочную кислоту и т. п.



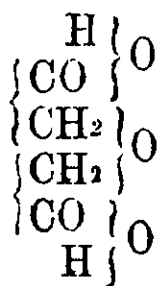
Сюда же отнесутся кислоты, въ которыхъ алкогольный водородъ замѣщенъ ацетиломъ и т. п. (ср. § 234). Очевидно, что такіе ангидридо-гидраты, при дѣйствии щелочей, должны легко распадаться на соли тѣхъ кислотъ, которыхъ радикалы находились въ частицѣ, и это отчасти затрудняетъ ихъ полученіе. Въ самомъ дѣлѣ, особенно легко получаютъ сложные эфиры этихъ ангидридо-гидратовъ; напр.



но замѣстить эфиръ водородомъ, дѣйствуя щелочью, и получить самый ангидридо-гидратъ не удастся: соединеніе распадается при этомъ, производя алкоголь, молочнокислую соль и янтарнокислую соль.—

Далѣе извѣстны также случаи, гдѣ, повидимому, связыванію кислородомъ подвергаются алкогольные стороны радикаловъ такихъ кислотъ, у которыхъ атомность больше основности. Сюда, вѣроятно, относится напр. кислота

дигликоловая, которой строение, судя по ея двусновности, должно быть:



Интересно, что вещество это (метамерное съ яблочной кислотой) можетъ образоваться окисленіемъ соотвѣтствующаго поли-алкоголя (ср. § 241), и кажется также—дѣйствіемъ хлороуксусной кислоты на азотнокислое серебро (Несчастливцевъ).—Величина основности и подробное строеніе частицы *двумолочной* кислоты (безводной мо-

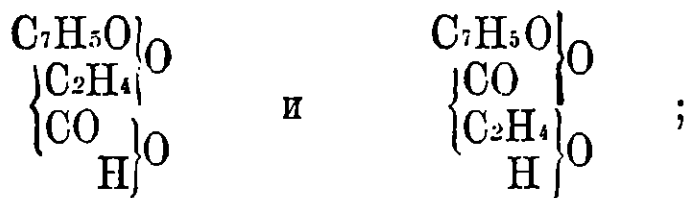
лочной кислоты Pelouze'a) $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{C}_3\text{H}_4\text{O} \{ \\ \text{C}_3\text{H}_4\text{O} \} \text{O} \\ \text{H} \} \text{O} \end{array}$ и *двувишникаменной*

кислоты (Schiff), получаемыхъ нагрѣваніемъ, остается неизвѣстнымъ, но существованіе ихъ указываетъ прилагательность общихъ законовъ къ кислотамъ.—

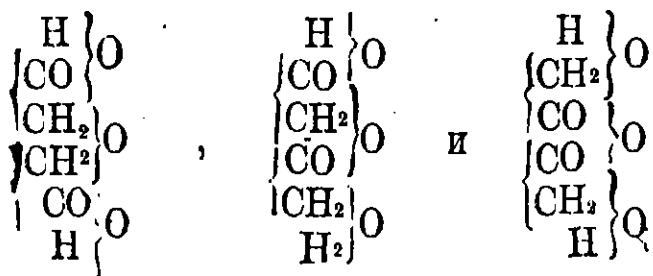
Существуетъ однако одно вещество, представляющее, по видимому, *анидриди-гидратъ*, но по составу, какой ему приписываютъ, являющееся загадкой—это кислота *гидракриловая* $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (Beilstein), происходящая легкимъ вліяніемъ окиси серебра и воды на видоизмѣненіе іодо-пропіоновой кислоты, получаемое изъ кислоты глицериновой дѣйствіемъ PJ_2 . Гидракриловая кислота, при нагрѣваніи ея солей, даетъ акриловую кислоту ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - 3\text{H}_2\text{O} = 4\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$), а при продолжительномъ кипяченіи съ окисью серебра или со щелочами—молочную кислоту $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} = 4\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Последнее уравненіе ясно указываетъ, что гидракриловая кислота относится къ молочной какъ поликислота, но для того, чтобы остатки четырехъ частицъ молочной кислоты связались кислородомъ нужно выдѣленіе изъ нихъ не одной—а, по крайней мѣрѣ, трѣхъ частицъ воды (ср. § 239), и должна бы произойти двусновная кис-

лота, между тѣмъ какъ соли гидракриловой кислоты, напр. серсбренная, заключаютъ три пая металла. Аномалія эта объясняется быть можетъ тѣмъ, что сама гидракриловая кислота есть ни что иное, какъ рыхлое соединеніе одной частицы двумолочной кислоты, содержащей одинъ кислородный водяной остатокъ съ 2-мя частицами кислоты молочной: $C_6H_{10}O_5 + 2C_3H_6O_3 = C_{12}H_{22}O_{11}$.—

Что для тѣхъ, о которыхъ говорится въ этомъ параграфѣ, видна теоретическая возможность существованія многочисленныхъ случаевъ изомеріи—это ясно само собою. Такъ напр. мыслимы два бензойномолочныхъ ангидридо-гидрата, одинъ съ кислотнымъ—, другой съ алкогольнымъ водянымъ остаткомъ:



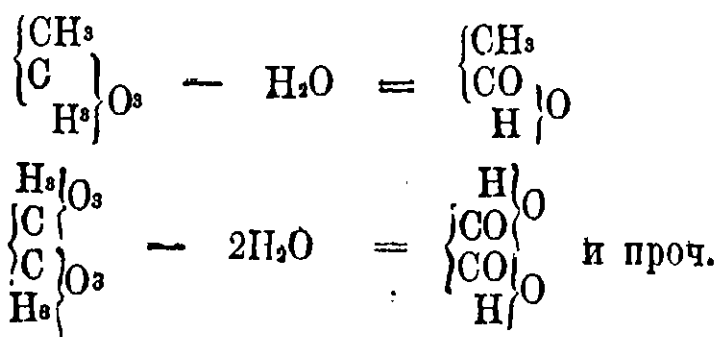
а дигликоловыхъ ангидридо-гидратовъ должно бы существовать три: одинъ двуосновный,—другой двуатомный одноосновный,—третій гдѣ оба водяные остатки имѣютъ алкогольный характеръ:



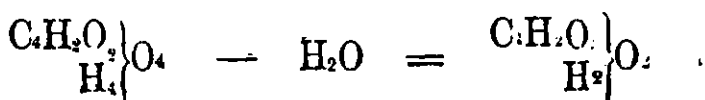
Кислотные
ангидридо-гидраты съ цѣльными частями.

244. Каждый гидратъ, представляющій цѣльную часть и содержащій кислородъ въ простомъ радикалѣ—кислородъ, соединенный съ углемъ обѣими единицами средства—можетъ быть разсматриваемъ, какъ ангидридо-гидратъ. Въ этомъ смыслѣ всѣ кислоты являлись бы ангидридо-гидратами, и дѣйствительно мыслимо происхожденіе ихъ потерей воды. Напр, формулы уксусной,

щавелевой и другихъ кислотъ могутъ быть произведены такимъ образомъ отъ особыхъ гидратовъ:

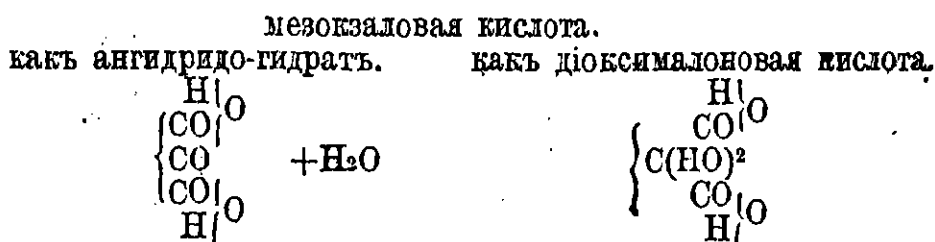


Но фактовъ, оправдывающихъ такое воззрѣніе, неизвѣстно, и, по отдѣленіи въ особую группу, подъ названіемъ кислотъ или гидратовъ съ окси-углеводородными радикалами, всѣхъ тѣхъ веществъ, гдѣ *весь радикальный* кислородъ частицы помѣщенъ въ группахъ $\left\{ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ — причислены здѣсь къ ангидридо-гидратамъ тѣ только вещества съ цѣльными частицами, которыя, не-включая группъ $\left\{ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, содержатъ кислородъ въ простомъ радикалѣ, или—тѣ, въ которыхъ есть радикальный кислородъ сверхъ находящагося въ группахъ $\left\{ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ (ср. § 162). Кислыя свойства будутъ, разумѣется, принадлежать только ангидридо-гидратамъ этаго послѣдняго разряда. Сюда, вообще, какъ и у алкоголей, могутъ отнестись нѣкоторыя тѣла, происходящія потерей воды изъ кислотъ, имѣющихъ атомность неменьшую трехъ; необходимо однако же имѣть въ виду и то обстоятельство (см. § 200), что выдѣленіе воды изъ кислотъ можетъ, повидимому, иногда происходить и на счетъ водорода радикальнаго, такъ что продуктами являются новыя не ангидридо-гидратныя кислоты.—Примѣромъ ангидридо-гидрата, происходящаго отъ одной частицы кислоты, прямою потерей воды при нагрѣваніи, могутъ служить два видоизмѣненія таеъ называемаго (неправильно) *ангидрида виннокаменнаго* $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$



Одно изъ этихъ видоизмѣненій, называемое *растворимымъ* или *тартреловой* кислотой можетъ давать соли и расплывается на воздухѣ, другое, получаемое болѣе продолжительнымъ и сильнымъ нагрѣваніемъ, не растворяется ни въ водѣ, ни въ алкогольѣ. Быть можетъ, отличие ихъ состоитъ именновъ томъ, что въ первомъ содержатся кислотные—, а во второмъ—одни алкогольные водяные остатки. Кромѣ того, извѣстно нѣсколько кислыхъ веществъ, которыя хотя не получаютъ прямо, потерю воды, изъ гидратовъ, но по отношенію между количествомъ кислорода въ нихъ содержащагося и ихъ основностью, должны быть причислены къ ангидридо-гидратамъ. Быть можетъ, нѣкоторые изъ нихъ, мало изслѣдованныя, были уже упомянуты между кислотами (см. §§ 181 и 195). Къ нимъ отнесется и пироглизиновая кислота, если въ ней, какъ думаютъ нѣкоторые, находится только одинъ водяной остатокъ. Далѣе, сюда будутъ принадлежать, вѣроятно, кислоты *мезокзаловая*, *аконовая* и *меллитовая*.

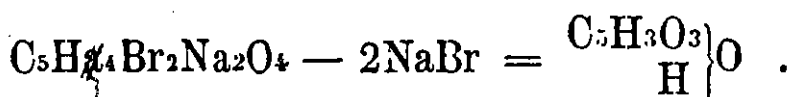
Мезокзаловая кислота $C_3H_2O_5 + H_2O$ или, быть можетъ, $C_3H_4O_6$, происходящая особыми превращеніями аллоксана (азотистаго соединенія, одного изъ замѣщенныхъ карбамидовъ) двуосновна и будетъ ангидридо-гидратомъ, если для нея справедлива первая формула, предполагающая присутствіе кристаллизационной воды (сохраняющейся, впрочемъ, и въ большинствѣ ея солей).—Привторой формулѣ, она можетъ считаться четырехатомной двуосновной (*диоксималоновой*) кислотой (Deichsel)



Продолжительнымъ дѣйствіемъ амальгамы натрія, мезокзаловая кислота переходитъ въ тартроновую (см. § 191).

Аконовая кислота $C_5H_4O_4$ непредѣльна, одноосновна и содержитъ, слѣдовательно, кислородъ сверхъ находящагося въ группѣ $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{O}$; она происходитъ (Kekulé)

выдѣленіемъ бромистаго натрія при кипяченіи растворовъ натронной соли кислоты ита-двубромопировиннокаменной (см. § 202):



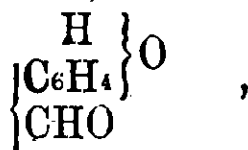
Меллитовая кислота $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$, замѣчательная по своему постоянству неразрушаемая ни хлоромъ, ни азотной кислотой—двуосновна $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$, и, слѣдовательно, по формулѣ, обладаетъ значительной непредѣльностью. Она, быть можетъ, содержитъ углеродные пай, связанные другъ съ другомъ большимъ количествомъ единицъ сродства, что и обуславливаетъ ея прочность. Меллитовая кислота — бѣлое кристаллическое тѣло, легко растворимое въ водѣ еще не получена искусственно; ея алюминіевая соль составляетъ минераль *меллитъ* (медовый камень), изъ котораго она и получена. По эмпирической формулѣ (но едва-ли въ дѣйствительности, по химическому строению) меллитовая кислота стоитъ въ простомъ отношеніи къ *мукобромовой* кислотѣ, (см. § 198) (*)

Наконецъ, къ числу ангидридо-гидратовъ могутъ, по видимому, быть причислены многочисленныя и мало постоянныя кислоты съ недостаточно опредѣленнымъ строеніемъ, (*карбоксиловая, кроконовая, родиононовая* и проч.), происходящія при различныхъ условіяхъ изъ соединенія калия съ окисью углерода. По эмпирической формулѣ и двуосновности могла бы быть отнесена также къ ангидридо-гидратамъ *графитовая* кислота (Brodie), которая однакоже, вѣроятно содержитъ углеродъ въ графитовомъ состояніи. Она получается продолжительнымъ окисленіемъ графита смѣсью хлорнокислаго калия съ азотной кислотой, имѣетъ эмпирическій составъ $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_6$ (Gottschalk) и отличается способностью разлагаться съ легкимъ взрывомъ при нагрѣваніи. Последнее обстоятельство, по видимому, указываетъ на содержаніе въ ней павъ кислорода непосредственно соединенныхъ между собою. —

(*) Распаденіе подъ вліяніемъ воды и брома, при которомъ происходитъ мукобромовая кислота приписано въ § 198 ошибочно слезовой кислотѣ: оно принадлежитъ не ей, а кислотѣ *пироклизевой*.

в) Ангидридо - гидраты альдегидные.

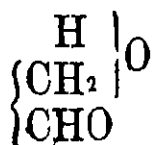
Альдегидные 245. Съ чисто-теоретической точки зрѣнія представляется возможнымъ существованіе многочисленныхъ веществъ, содержащихъ водные остатки и заключающихъ, въ то же время, группу СНО соединенную непосредственно съ углемъ—группу, которой присутствіе, въ этомъ состояніи, характеристично для альдегидовъ. — На дѣлѣ извѣстно правда весьма мало такихъ частицъ, но тѣмъ интереснѣе онѣ становятся. Эти извѣстныя нынѣ тѣла представляютъ цѣльныя частицы. — Въ альдегидныхъ ангидридо-гидратахъ, разумѣется, можетъ содержаться или алкогольный, или кислотный водяной остатокъ, и къ числу первыхъ, съ достовѣрностью можетъ быть причисленъ *альдегидъ салициловый (салицилистая или спироилистая кислота, водородистый салицилъ или спироилъ)*. Вещество это, метамерное съ бензойной кислотой и переходящее, прямымъ соединеніемъ съ паемъ кислорода, въ салициловую кислоту, должно имѣть строеніе:



и группа $\text{C}_6\text{H}_4(\text{НО})$, здѣсь заключающаяся, должна быть тождественна съ находящейся въ кислотѣ салициловой (ср. § 182). Хотя водный водородъ салициловаго альдегида довольно легко замѣщается металлами, при дѣйствіи щелочей (откуда—названіе кислоты), но обстоятельство это объясняется полукислотнымъ характеромъ воднаго водорода въ фенолѣ, котораго остатокъ здѣсь находится. Салицилистая кислота встрѣчается готовою въ природѣ, въ различныхъ травянистыхъ спиреяхъ и также получается окисленіемъ салигенина и салицина (ср. § 146). Она представляетъ маслообразную жидкость плотнѣе воды, кипитъ около 196° , имѣетъ запахъ свѣжей ивовой коры,

соединяется съ двусѣрнистокислыми щелочами и подвергается съ амміакомъ двойному разложенію, образуя подобно альдегидамъ особое производное—салицилгидрамидъ $C_{21}H_{18}O_3N_2 = [(C_7H_5)'''NO]'''_3N_2$; съ трехлористымъ желѣзомъ салицилистая кислота даетъ фіолетовое—, а съ ѣдкими щелочами—желтое окрашиваніе; съ хлоромъ, бромомъ и азотной кислотой, подобно другимъ тѣламъ, заключающимъ фенильную группу, она легко переходитъ въ оклоренныя, обромленныя или нитрованныя производныя.

Для каждой кислоты, у которой атомность больше основности, мыслимы подобныя же ангидридо-гидратные альдегиды, заключающіе алкогольные водяные остатки; для гликолевой кислоты имѣлся бы, такимъ образомъ, *гликоловый* или *окси-уксусный* альдегидъ, метамерный съ уксусной кислотою:



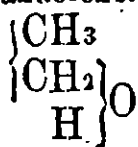
Если вѣрны наблюденія Church'a, то вещество, имѣющее это строеніе, можетъ происходить, вмѣстѣ съ гликолевой кислотой, при дѣйствіи цинка и сѣрной кислоты на щавелевую кислоту.

Сюда же отнесется *фурфуроль* $C_5H_4O_2$ —альдегидъ пироксизевоѣ кислоты, если сама кислота эта двуатомна; если же она представляетъ ангидридо-гидратъ и содержитъ одинъ только водяной остатокъ, то фурфуроль явится альдегидомъ, заключающимъ радикальный кислородъ сверхъ помѣщающагося въ группѣ CHO. Фурфуроль получается (Döbereiner) при перегонкѣ отрубей (преимущественно пшеничныхъ), муки, камеди или древесины, съ сѣрной кислотой или хлористымъ цинкомъ. Онъ представляетъ безцвѣтное масло плотнѣе воды, кипитъ при 162° , имѣетъ особый ароматическій запахъ, съ двусѣрнистокислыми щелочами соединяется, а съ амміакомъ даетъ, двойнымъ разложеніемъ, *фурфурамидъ*

$(C_2H_4O)^2N_2$, способный переходить, при нагреваніи, въ изомерную щелочь *фурфуринъ* (ср. § 218).

Альдегидный ангидридо-гидратъ, содержащій настоящій кислотный водяной остатокъ, представляетъ, вѣроятно, *глюксовая* кислота $C_2H_2O_3 = \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ (ср. §§ 181 и 222). Кромѣ полученія окисленіемъ виннаго спирта и глюксала (Debus), она можетъ происходить (если вѣрно наблюденіе Church'a) изъ щавелевой кислоты, дѣйствиємъ амальгамы натрія. Глюксовая кислота, представляющая легко-растворимое, сиропообразное вещество—одноосновна. Она можетъ соединяться съ двусѣрнистыми кислотами; возстановляющими вліяніями переводится въ гликоловую кислоту, а окисляющими—въ щавелевую; въ самомъ дѣлѣ, взаимныя отношенія этихъ трехъ кислотъ отвѣчаютъ отношеніемъ алкоголя, альдегида и кислоты.

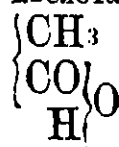
эфильный
алкоголь.



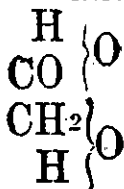
уксусный
альдегидъ.



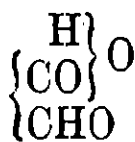
уксусная
кислота.



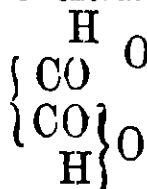
гликоловая
кислота.



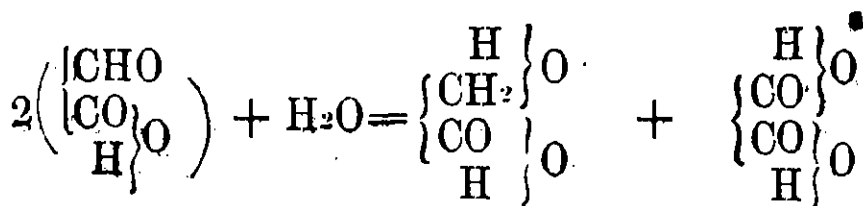
глюксовая
кислота.



щавелевая
кислота.



Превращеніе глюксовой кислоты, при дѣйствии щелочей, также соотвѣтствуетъ упомянутымъ отношеніямъ: она даетъ при этомъ кислоту гликоловую и щавелевую:



Соли глюкисловой кислоты, за исключеніемъ амміакальной, всё удерживаютъ воду и представляютъ $C_2HMO_3 + H_2O$, подобно солямъ мезоксальной кислоты. Даже глюкислосеребро (серебряныя соли почти всегда безводны) имѣетъ составъ $C_2HAgO_3 + H_2O$.

г) Сложно-эфирные ангидридо-гидраты.

246. Сложный эфиръ вообще представляетъ частицу, состоящую изъ радикаловъ кислотныхъ и алкогольныхъ, связанныхъ посредствомъ кислорода, и ясно, что если одинъ или нѣсколько изъ этихъ радикаловъ многоатомны, то они могутъ удерживать еще водяные остатки. Очевидно также, что водяные остатки сложно-эфирнаго ангидридо-гидрата могутъ—смотря потому съ чѣмъ они непосредственно соединены въ частицѣ—быть одарены алкогольнымъ или кислотнымъ характеромъ, или одни изъ нихъ могутъ быть алкогольными, другіе кислотными.

Веществъ, принадлежащихъ къ тому, другому или третьему изъ этихъ разрядовъ, извѣстно довольно много, и всё онѣ, разумѣется, не представляютъ цѣльныхъ частицъ. Примеромъ сложно-эфирныхъ ангидридо-гидратовъ съ кислыми свойствами (съ кислотнымъ водянымъ остаткомъ) могутъ служить такъ называемыя эфиро-кислоты, происходящія отъ кислотъ многоосновныхъ неорганическихъ или органическихъ. Такимъ об-

разомъ извѣстны напр. *эфиро-сѣрные* кислоты $\begin{matrix} R' \\ \text{SO}_2 \\ H \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{matrix}$

(гдѣ R' = одноатомному алкогольному радикалу), легко происходящія при смѣшеніи концентрированной сѣрной кислоты съ алкоголями (ср. § 109), *эфиро-фосфорныя*

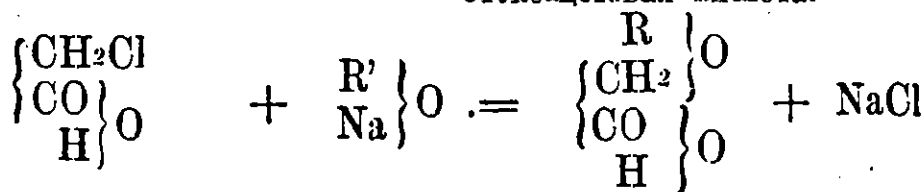
кислоты $\begin{matrix} R' \\ \text{PO} \\ H_2 \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{O}_2 \end{matrix}$ и *двуэфиро-фосфорныя* кислоты $\begin{matrix} R' & R' \\ \text{PO} & \text{PO} \\ & H \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} & \text{O}_2 \\ | & | \\ \text{O}_2 & \end{matrix}$

—*эфиро-щавелевыя* кислоты, *эфиро-виннокаменныя* кислоты и проч. Вообще тѣмъ эти летучи и легко

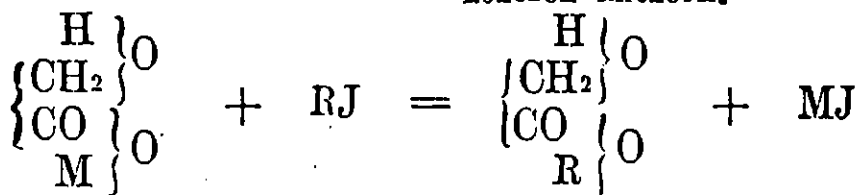
даютъ со щелочами соли, обыкновенно легко растворимыя. Избытокъ щелочи или даже простое нагрѣваніе съ водою, выдѣляетъ изъ нихъ алкогольный радикалъ въ видѣ алкоголя.—

Другой родъ сложно-эфирныхъ ангидридо-гидратовъ происходитъ отъ кислотъ, содержащихъ алкогольные водяные остатки. Здѣсь является возможность сохраненія водяныхъ остатковъ того и другаго характера. Дѣйствуя напр. алкоголятомъ натрія на хлороуксусную кислоту, съ одной стороны, и алкогольнымъ іодангидридомъ на соль гликоловой кислоты, съ другой—получаютъ два тѣла (ср. §§ 162 и 178), изомерныя между собою и метамерныя съ кислотами молочнаго ряда:

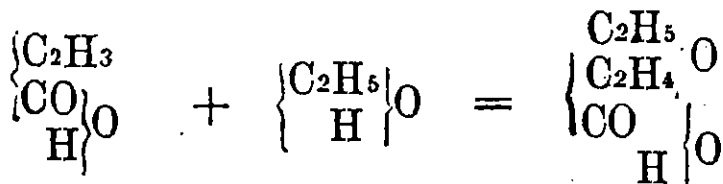
эфило-гликоловая или
этоксацетовая кислота.



сложный эфиръ гли-
коловой кислоты.

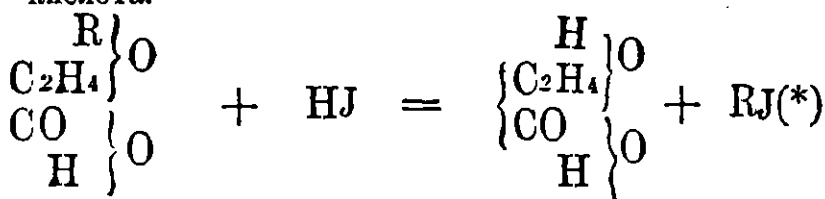


Кромѣ различныхъ двойныхъ разложеній, подобныя вещества могутъ, кажется, получаться и прямыми соединеніями непредѣльныхъ веществъ: такъ, кислота акриловая и алкоголь могутъ, по видимому, подъ какими-то еще не достаточно опредѣленными условіями, соединяться, образуя эфилло-молочную кислоту (Бутлеровъ):

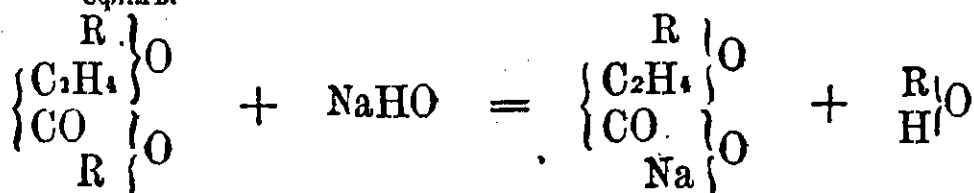


Эфилогликоловые и эфилломолочныя кислоты имѣютъ кислыя свойства, и щелочь не выдѣляетъ изъ нихъ алкогольнаго радикала, какъ не выдѣляетъ его изъ алкогольныхъ ангидридовъ, но этотъ радикалъ можетъ быть выдѣленъ йодоводородомъ, который и съ алкогольными ангидридами даетъ йодангидриды. Между тѣмъ, изомерныя съ эфило-кислотами, собственно-такъ-называемые сложные эфиры кислотъ гликоловой, молочной и проч. легко разлагаются щелочами, выдѣляя радикалъ R' въ видѣ алкогоя. Такимъ образомъ, напр., для производныхъ молочной кислоты будутъ имѣть мѣсто слѣдующія реакціи:

эфило-молочная
кислота.



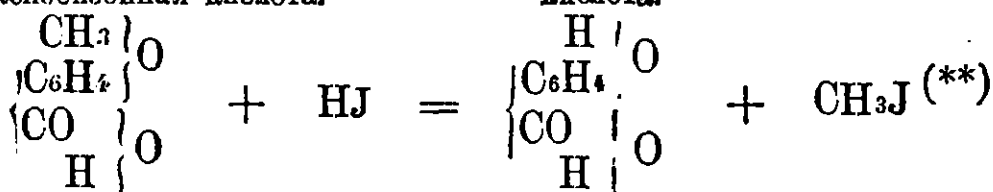
эфило-молочный
эфиль.



Подобныя же отношенія существуютъ и въ ароматическихъ веществахъ, напр.

анисовая или мѣфило-параоксибензойная кислота.

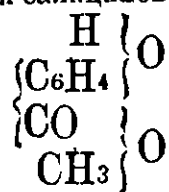
параксибензойная
кислота.



(*) Само собою разумѣется, что при избыткѣ HJ образуется кислота проионовая (ср. § 166.)

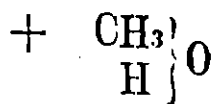
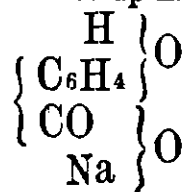
(**) Подобною же реакцію обнаружено присутствіе мѣфила связаннаго кислородомъ въ креозотѣ и также—недавно (Erlenmeyer)—въ эйгенолѣ (ср. § 47).

масло гольтерін (мэфиль-
ный салициловый эфирь).

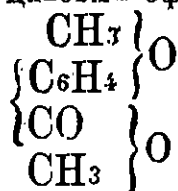


+ NaHO =

салицилоксильный
натрій.

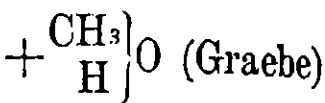
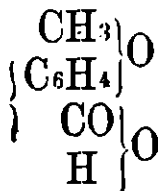


двумэфильный сали-
циловый эфирь.



+ NaHO =

мэфило-салицило-
вая кислота.



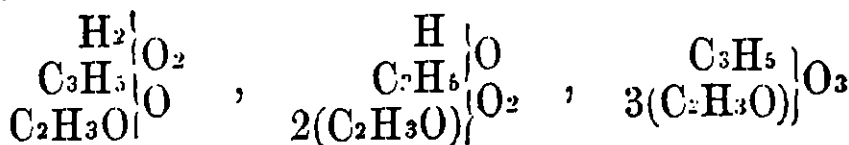
Предѣльные вещества въ этомъ разрядѣ всѣ вообще жидки, а у ароматическихъ тѣлъ, эфилокислоты (анисовая или мэфило-параоксибензойная, мэфило-салициловая) тверды и кристалличны, между тѣмъ какъ напр. масло гольтеріи и двумэфильный салициловый эфирь представляютъ тяжелыя маслообразныя жидкости.—Замѣщенный алкогольный водяной остатокъ (съ мэфиломъ вмѣсто водорода) сохраняется и во многихъ производныхъ этихъ веществъ. Такъ, масло гольтеріи и анисовая кислота—теряя, при сухой перегонкѣ со щелочами, углекислоту—даютъ *анизоль* (смѣшанный мэфило-фенильный эфирь), а отъ анисоваго алкоголя, представляющаго, конечно, одномэфильное производное особаго гликола (ср. § 146), можно даже перейти къ ціанистому производному и, далѣе, къ кислотѣ *омоанисовой* (Canniz-заго), представляющей ближайшій гомологъ анисовой кислоты и также, безъ сомнѣнія, содержащей мэфиль вмѣсто водорода алкогольнаго водянаго остатка.

Сложно-

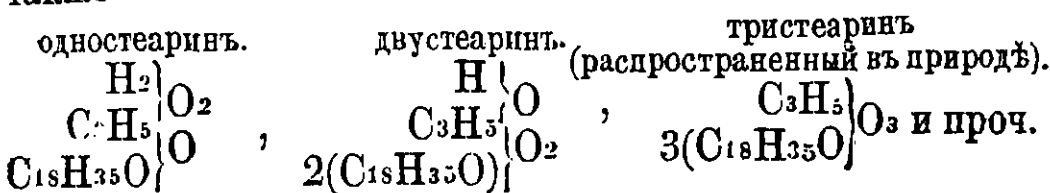
эфирныя про-
изводныя мно-
гоатомныхъ
алкоголей.

247. Если многоатомный алкоголь производитъ слож-
но-эфирный ангидридо-гидратъ съ кислотою однооснов-
ною, то водяные остатки, сохранившіеся въ частицѣ,
разумѣется, будутъ алкогольныя; тоже будетъ, если ки-
слота многоатомна и одноосновна, и если ея радикаль
вошелъ въ соединеніе своей кислотной стороною. По-
добныя же случаи мыслимы, далѣе, и для кислотъ ос-

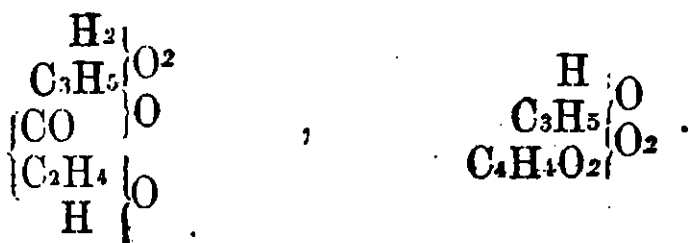
новности большей, но не превышающей атомность алкоголя (ср. §§ 142 и 148). Такимъ образомъ, напр., для глицерина могутъ имѣть мѣсто слѣдующіе производныя:



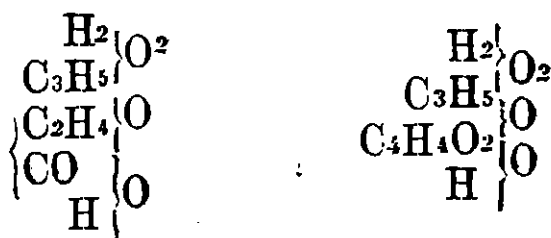
— вещества, принадлежащія къ числу жировъ, приготовленныхъ искусственно (Berthelot); далѣе существуетъ также—



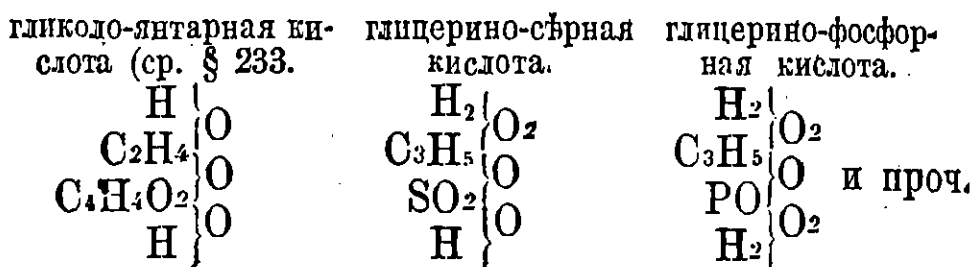
Сюда же отнесутся многіе сложно-эфирныя производныя сахаристыхъ алкоголей съ одноатомными кислотами, содержащія радикалы кислоты въ количествѣ не насыщающемъ всю атомность алкоголя. Вещества эти, подобно предыдущимъ, вообще получаютъ взаимодѣйствіемъ кислоты и алкоголя, при возвышенной температурѣ, и часто обладаютъ характеристичнымъ горькимъ вкусомъ. Для глицерина съ молочной и съ янтарной кислотою мыслимы слѣдующіе ангидридо-гидраты, содержащіе одни алкогольныя водяные остатки:



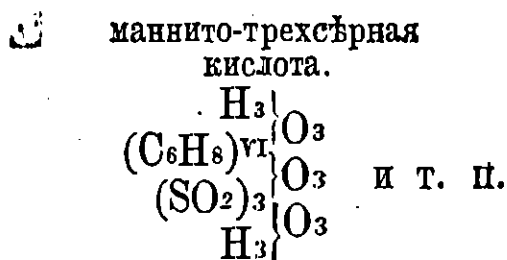
Но за тѣмъ, для глицерина съ тѣми же двумя кислотами, какъ и вообще для многоатомнаго алкоголя съ многоатомной кислотой, видится возможность существованія и такихъ ангидридо-гидратовъ, въ которыхъ есть и алкогольныя и кислотныя водяные остатки, а именно:



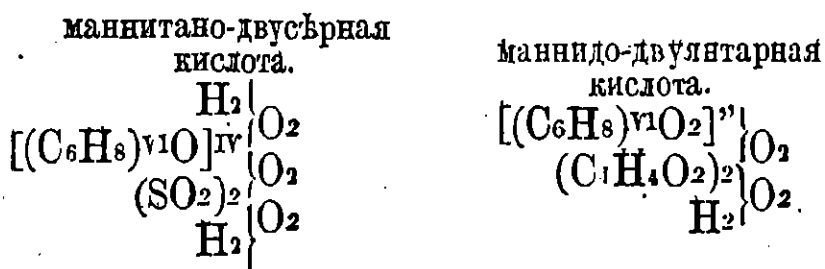
Къ числу такихъ, происходящихъ отъ многоатомныхъ алкогелей, ангидридо-гидратовъ, заключающихъ какъ алкобольные такъ и кислотные водяные остатки, принадлежать нѣкоторыя вещества, несовсѣмъ правильно называемыя кислотами, напр:



— тѣла, легко приготовляемыя взаимно - дѣйствіемъ кислотъ и алкогелей. Первое вещество изъ приведенныхъ здѣсь, очевидно, будетъ содержать одинъ алкобольный и одинъ кислотный водяной остатокъ, второе—два алкобольныхъ и одинъ кислотный—, а третье—два алкобольныхъ и два кислотныхъ водяныхъ остатка. Сюда же отнесется напр:



Разумѣется, что изъ частицы такихъ ангидридо-гидратовъ, содержащихъ нѣсколько водяныхъ остатковъ, могутъ происходить, потерей воды, новые ангидридо-гидраты съ меньшимъ числомъ этихъ остатковъ; напр:



по-эфирные—весьма распространены въ природѣ. Есть гидраты въ много веществъ, встрѣчающихся особенно въ растеніяхъ и живущихъ за нейтральныя, по способныхъ вымѣнивать часть своего водорода на нѣкоторые металлы, подобно высшимъ алкоголямъ, или называемыхъ кислотами, хотя основность ихъ далеко не отвѣчаетъ большому количеству содержащагося въ нихъ водорода. Такія вещества, получающія обыкновенно чисто-эмпирическія названія—*флоридзинъ* (ср. § 139), *салицинъ* (ср. § 146), *арбутинъ* (ср. § 147), *атамантинъ* и *пейцеданинъ* (ср. § 147), *маклюринъ* и *кверцитринъ* (ср. § 149), *эритринъ* (ср. § 150), *таннинъ* (ср. § 193), *амигдалинъ* (ср. § 217, и проч. и проч.)—почти всегда обладаютъ способностью, подъ извѣстными условіями (при содѣйствіи кислотъ, щелочей и проч), вступать въ двойное разложеніе съ водою-и распадаться на два или нѣсколько болѣе простыхъ веществъ, обнаруживая такимъ образомъ свои ангидридные свойства и нецѣльность своей частицы. Продукты ихъ распада обыкновенно бываютъ одарены болѣе опредѣленными химическими свойствами, кислотными или алкогольными, иногда же, въ свой чередъ, могутъ распадаться снова при пособіи элементовъ воды, и являются, слѣдовательно, опять нецѣльными ангидридо-гидратными частицами. Особенно часто, между продуктами распада такихъ природныхъ сложныхъ ангидридо-гидратовъ, находятся глюкозы (см. § 152). Въ животныхъ организмахъ ангидридо-гидраты встрѣчаются, по видимому, также: сюда относятся напр., вѣроятно, безазотныя кислоты (*холевая, иохолевая* и проч.), происходящія распаденіемъ азотистыхъ кислотъ, находящихся въ желчи высшихъ животныхъ и т. п. Когда различныя группы, посредственно соединенныя между собою, способны подвергаться опредѣленнымъ правильнымъ превращеніемъ, то верѣдко, и не выходя изъ соединенія, онѣ могутъ испытывать эти измѣненія. Такимъ образомъ, является тогда возможность полученія, изъ извѣстнаго сложнаго ангидридо-гидрата, цѣлаго ряда производныхъ, происшедшихъ чистыми реакціями—производныхъ, которыя всѣ сохраняютъ способность распаденія съ выдѣленіемъ напр. одного тѣла, тождественнаго съ получа-

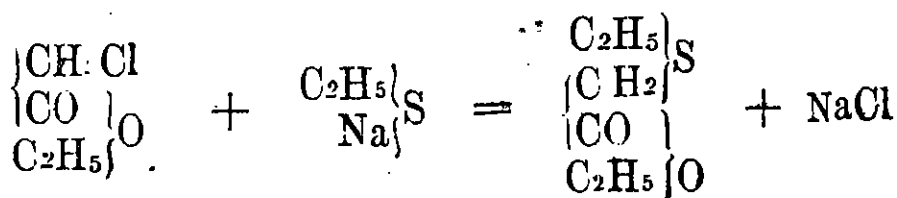
емымъ при распаденіи первоначальнаго ангидридо-гидрата, и—другаго, представляющаго продуктъ опредѣленнаго превращенія, совершившагося въ частицѣ ангидридо-гидрата до его распаденія.—

Иногда, частица природнаго вещества не распадается вовсе при помощи воды, но другіе реагенты тѣмъ не менѣе бываютъ способны обнаружить ея нецѣльность.— Таковы будутъ напр. случаи выдѣленія изъ извѣстныхъ веществъ (ср: § 247) мѣфила, въ видѣ $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, и замѣщенія его водородомъ при дѣйствіи HJ —случаи указывающія на то, что хотя мѣфилъ и былъ связанъ съ остальнымъ составомъ частицы помощію O , но связанъ съ алкогольною, а не съ кислотною стороною этаго состава (ср. § 246).

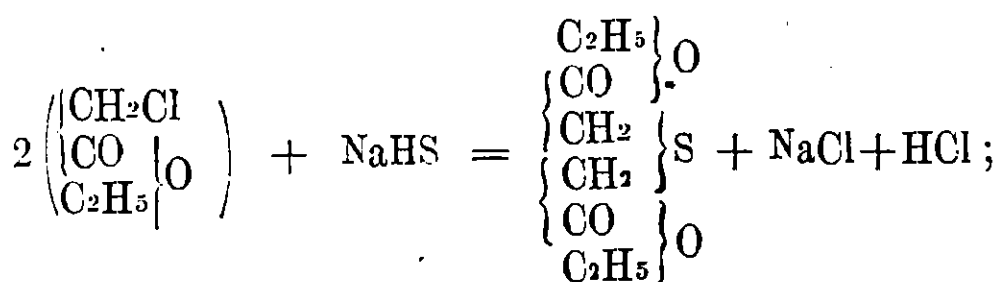
Извѣстные нынѣ природные ангидридо-гидраты весьма многочисленны, но они не представляютъ достаточно интереса въ теоретическомъ отношеніи для того, чтобы стоило здѣсь войти въ подробности о нихъ.—

Тіо—,галондо—и нитро-производныя ангидридо-гидратовъ,

249. Изъ отношеній между гидратами и тіо-производными, которыя были указаны въ предыдущихъ группахъ, легко заключить, что тіо-производныя ангидридо-гидратовъ могутъ быть весьма многочисленны, и составить заранѣе понятіе о способахъ, которыми тѣ или другіе изъ этихъ производныхъ могутъ быть приготовлены. Правда, факты сюда относящіеся не многочисленны, но ихъ существуетъ достаточно для того, чтобы ручаться за прилагаемость общихъ правилъ къ ангидридо-гидратнымъ тіо-производнымъ. Напр: монохлороуксусный эфиръ съ эфил-меркаптидомъ натрія даетъ эфиръ *этсульфацетовой* кислоты, или, что все равно, *дву-эфильный эфиръ однотоликоловой кислоты*, изъ котораго, безъ сомнѣнія, можно приготовить и самую эфил-кислоту (Erlenmeyer и Лисенко):



Далѣе, получено вещество, соотвѣтствующее *доуэффи-*
ленному *алкоголю* и содержащее одинъ пай сѣры вмѣ-
сто кислорода (Carius). Дѣйствуя однохлороуксуснокис-
лымъ эфиромъ на алкогольный растворъ сульфидрата
калія или натрія, получаютъ (Heintz, Wislicenus) эфиръ
однотіо-дигликоловой кислоты, а изъ него и самую ки-
слоту:



реакціей энихлоргидрина съ сульфидратомъ калия
можно получить (Reboul) *однотіо-глицидъ* $\left(\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)'''\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$
и проч. и проч.

Всѣ эти тіо-частицы соотвѣтствуютъ общимъ зако-
намъ химическаго строенія.—

То, что сказано о тіо-производныхъ ангидридо-гид-
ратовъ, можно повторить и о галоидныхъ и нитрован-
ныхъ ихъ производныхъ. Составъ и способы полученія
этихъ веществъ легко предвидѣть изъ всего изложенна-
го выше, но, обращая здѣсь вниманіе преимущественно
на теоретическую сторону науки, нѣтъ причины вхо-
дить о нихъ въ подробности.

Стоитъ замѣтить однакоже, что замѣщеніе водорода
группой NO₂ можетъ происходить и въ ангидридо-ги-
дратахъ углеводовъ. Такой случай представляетъ по-
лученіе болѣе или менѣе нитрованныхъ древесинъ (*ни-*
роксиллинъ, *фульмикотонъ*, *нитроцеллюлоза*), изъ кото-
рыхъ однѣ отличаются значительной взрывчивостью,
другія—способностью растворяться въ спиртѣ и эфирѣ,
образуя клейкую жидкость (*коллодіумъ*). Сюда же от-
несутся *ксилоидинъ* (нитрованный крахмалъ), *нитро-*
декстринъ, *нитроинозитъ* и проч. Впрочемъ, легко

можетъ быть, что здѣсь, какъ и въ такъ называемомъ нитроглицеринѣ, замѣщенію группой NO_2 подвергся водный водородъ, и что упомянутыя тѣла представляютъ, слѣдовательно, не настоящіе нитропродукты, а сложно-эфирныя производныя азотной кислоты.

Классъ III. УГЛЕРОДИСТЫЯ СОЕДИНЕНІЯ, СОДЕРЖАЩІЯ ТРЕХ—И БОЛѢЕ—АТОМНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ.

250. Изъ числа углеродистыхъ соединений, содержащихъ элементы значительной атомности наиболѣе изслѣдованы азотистыя вещества. Многочисленные представители этого класса, получаются не только искусственно, но также играютъ весьма важную роль въ организмахъ, преимущественно животныхъ.

Общій
очеркъ угле-
родистыхъ со-
единеній, со-
держащихъ
азотъ.

Въ предъидущихъ отдѣлахъ этой книги, читатель познакомился съ нѣкоторыми веществами, заключающими окисленный азотъ, то присоединенный къ углю радикаловъ прямо своимъ сродствомъ (въ нитропроизводныхъ), то связанный съ нимъ посредствомъ кислорода (въ азотисто—и азотнокислыхъ эфирахъ и проч.). Во всѣхъ этихъ, уже упоминавшихся, тѣлахъ, группа состоящая изъ азота и кислорода, является одноатомною, и, слѣдовательно, многоатомная натура азотныхъ паевъ не можетъ условливать скопленіе въ частицѣ большаго или меньшаго числа радикаловъ.—Въ значительномъ числѣ азотистыхъ соединений, помѣщаемыхъ ниже, азотъ является, напротивъ, подобно кислороду въ ангидридахъ, причиной извѣстнаго усложненія частицъ. Въ то же время онъ опредѣляетъ здѣсь, въ значительной степени, химическій характеръ веществъ, подобно тому, какъ опредѣляетъ его напр. кислородъ въ гидратахъ тѣмъ, что вводитъ за собой водородъ,—въ альдегидахъ тѣмъ, что заключается въ нихъ въ видѣ характеристичной группы CHO ,—въ перекисяхъ кислотныхъ радикаловъ тѣмъ, что содержится тутъ въ особой формѣ—въроятно, въ видѣ группы (OO) и проч. Въ самомъ дѣлѣ, и азотистыя соединенія, точно также, какъ кислородныя, могутъ быть раздѣлены, смотря по способу помѣщенія азота въ частицѣ, на характеристическіе разряды, члены которыхъ болѣе или менѣе рѣзко отличаются другъ отъ друга по своимъ химическимъ отношеніямъ.—Руководясь этими отноше-

ный азотъ (см. выше), всѣ остальные азотистыя органическія вещества могутъ быть распредѣлены въ слѣдующіе разряды: 1., тѣла, содержащія азотъ *амміакальный*, связывающій въ одну частицу большее или меньшее количество радикаловъ и элементарныхъ паевъ, подобно тому, какъ связываетъ онъ пай водорода въ амміакъ, или—пай водорода и различные другіе пай, или остатокъ, въ соляхъ аммонія; 2., *цианистыя* соединенія, которыя близки, во многихъ отношеніяхъ, къ амміакальнымъ органическимъ производнымъ, и часто легко переходятъ въ эти послѣднія, или образуются изъ нихъ, но содержатъ азотъ въ соединеніи съ углемъ, въ видѣ группы (CN)', извѣстной подъ именемъ *циана* или *синерода*; 3., *азопроизводныя*—тѣла, натура которыхъ весьма мало извѣстна, но которыя тѣмъ не менѣе характеризуются и способами происхожденія (см. § 126) и свойствами; 4., *дизо-производныя*, гдѣ пай азота всегда присутствуютъ попарно и придаютъ веществамъ особыя весьма характеристическія свойства.

Первый изъ этихъ разрядовъ, состоящій изъ веществъ болѣе или менѣе аналогичныхъ съ безуглеродными амміакальными производными—повторяющихъ, болѣе или менѣе рѣзко, типъ амміака NH_3 , хлористаго аммонія NH_4Cl и т. п.—охватываетъ значительное большинство извѣстныхъ нынѣ и хорошо изслѣдованныхъ углеродистыхъ соединеній, содержащихъ азотъ.

Общій
очеркъ стро-
енія углероди-
стыхъ амміа-
кальныхъ про-
изводныхъ.

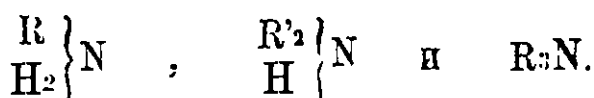
251 Руководясь общими понятіями о строеніи частицъ (ср. § 37), а также соображеніями и фактами, относящимися къ строенію ангидридовъ и ангидридогидратовъ (см. §§ 206 и 239), нетрудно сдѣлать выводы и о тѣхъ случаяхъ строенія, которые являются возможными при усложняющемъ вліяніи многоатомнаго азотнаго пая, когда, въ углеродистой частицѣ, принадлежитъ ему та же роль, какъ въ амміакѣ и его производныхъ. Если усложняющее значеніе двуатомнаго кислороднаго пая ведетъ къ образованію огромнаго количества тѣлъ, то понятно, что соотвѣтствующее вліяніе азота, имѣющаго болѣшую атомность, будетъ причиною

существованія частицъ еще болѣе многочисленныхъ и разнообразныхъ.

Въ самомъ дѣлѣ, если для пая кислорода O'' , одноатомнаго радикала R и водорода, является возможнымъ существованія гидрата и ангидрида:

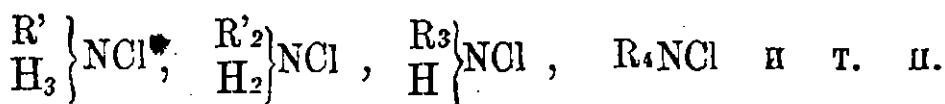


то для азота, дѣйствующаго тремя единицами сродства, получаютъ случаи:



Каждый изъ нихъ можетъ быть разсматриваемъ или какъ случай замѣщенія водорода въ аммиакъ радикаломъ R'' или—какъ случай замѣщенія водорода той частицы, остатокъ которой R' представляетъ, остатками аммиака. Если напр: $R=CH_3$, то первая изъ трехъ частицъ является какъ бы продуктомъ замѣщенія водорода въ CH_4 , или водянаго остатка въ мѣфильномъ алкоголѣ и т. п., одноатомнымъ остаткомъ $(NH_2)'$, вторая—какъ замѣщеніе $2H$ въ $2CH_4$ двуатомнымъ остаткомъ $(NH)''$, третья—какъ замѣщеніе $3H$ въ $3CH_4$ посредствомъ N''' и т. д.

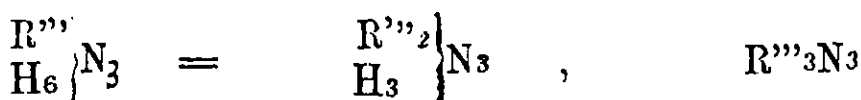
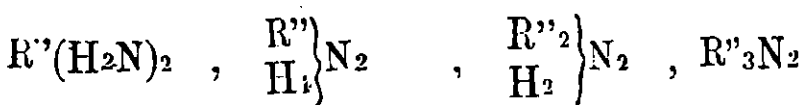
Такъ какъ азотъ можетъ дѣйствовать и пятью единицами сродства—преимущественно при томъ условіи, чтобы одна изъ этихъ единицъ насыщалась или галогидомъ (какъ въ NH_4Cl и его аналогахъ), или кислородомъ связаннымъ съ кислотнымъ радикаломъ (какъ въ кислородныхъ аммонійныхъ соляхъ)—то, обыкновенно, бываютъ возможны еще случаи:



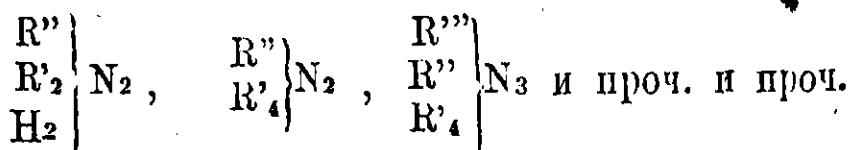
Каждое изъ такихъ производныхъ можно разсматривать или какъ продуктъ замѣщенія H въ H_4NCl , или—какъ продуктъ замѣщенія пая въ 1-й, 2-хъ, 3-хъ или

4-хъ органическихъ частицахъ группами $(\text{H}_3\text{NCl})'$, $(\text{H}_2\text{NCl})''$, $(\text{HNCl})'''$ и $(\text{Cl})^{iv}$ — Какъ амміакъ, по отношенію къ хлористому аммонію и различнымъ солямъ своимъ, представляетъ вещество непредѣльное, дающее эти соли прямымъ присоединеніемъ кислотъ, такъ и органическія производныя амміакальнаго типа могутъ обыкновенно, такими же присоединеніями, переходить къ типу аммонійныхъ солей. — Всѣ эти органическія соединенія — смотря потому представляютъ они случай замѣщенія 1-го, 2-хъ или 3-хъ паевъ водорода амміакальнаго — а слѣдовательно, и смотря потому сколько содержится въ нихъ еще паевъ водорода, непосредственно соединеннаго съ азотомъ — получаютъ названіе *первичныхъ*, *вторичныхъ* или *третичныхъ*.

Если амміакальныя органическія производныя образуются при участіи радикала двуатомнаго, трехатомнаго или радикала высшей атомности, то, очевидно, можетъ явиться и несравненно большее разнообразіе строенія частицъ, напр:

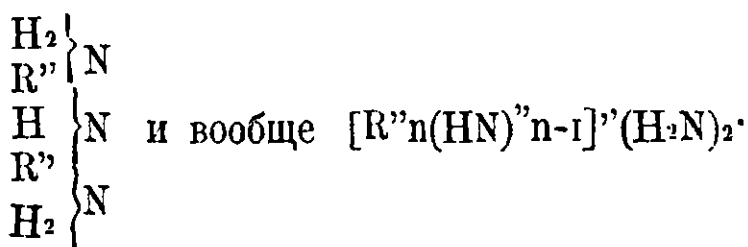


Для каждой изъ этихъ формулъ мыслимы производныя типа солей аммонія, а для тѣхъ, которыя содержатъ водородъ — еще и такія производныя, гдѣ вмѣсто большаго или меньшаго числа водородныхъ паевъ, стоитъ эквивалентное количество радикаловъ меньшей атомности (ср. § 219), напр:



Если въ частицѣ находится болѣе одного многоатом-

наго радикала, то является возможным существованіе и такихъ производныхъ, въ которыхъ количество атомовъ амміакальнаго азота превышаетъ, болѣе или менѣе значительно атомность радикаловъ; напр., для двуатомныхъ радикаловъ, эти производныя будутъ:



Скучиваніе радикаловъ, азота и водорода въ частицѣ отвѣчаетъ здѣсь, очевидно, образованію поли-алкоголей.

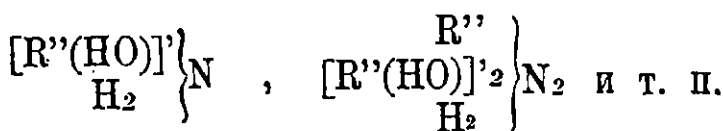
Потомъ, для радикаловъ многоатомныхъ, возможно, разумѣется, и существованіе производныхъ амміакальныхъ съ однимъ атомомъ азота или, вообще—съ количествомъ азота меньшимъ противу атомности радикала; напр:



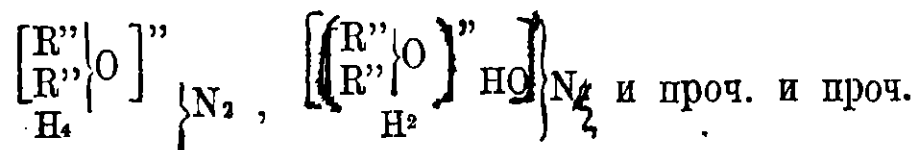
Въ свой чередъ, натура радикаловъ обазываетъ извѣстное вліяніе на характеръ амміакальныхъ производныхъ. Тѣ изъ нихъ, которые заключаютъ углеводородные (алкогольные) радикалы, обыкновенно отличаются щелочными свойствами, какъ самъ амміакъ, и несутъ вообще названіе *аминовъ*; тѣ же, въ которыхъ находятся одни кислотные (окси-углеводородные радикалы) обнаруживаютъ большею частію лишь слабое стремленіе къ соединенію съ кислотами, или даже вовсе не имѣютъ его, и называются *амидами*. Между аминами и амидами, разумѣется, возможны многочисленные переходы—тѣла, заключающія и алкогольные и кислотные радикалы вмѣстѣ. Амины и амиды будутъ главными—такъ сказать, центральными группами въ числѣ органическихъ веществъ съ амміакальнымъ азотомъ въ составѣ ср. § 80).

Съ другой стороны, предѣльность или непредѣльность радикаловъ можетъ условливать предѣльность или непредѣльность азотистыхъ частицъ, и придавать имъ способность къ тѣмъ или другимъ извѣстнымъ превращеніямъ.

Далѣе, понятно, что усложненіе частицы амміакальных производныхъ, заключающихъ многоатомные радикалы, можетъ вызываться, въ одно время, и азотомъ, и кислородомъ. Вліяніе послѣдняго будетъ здѣсь то же, какъ въ группахъ веществъ, описанныхъ выше. Иногда кислородъ выходитъ въ составъ аминовъ и амидовъ въ видѣ водяныхъ остатковъ съ тѣмъ или другимъ характеромъ, напр:



Отсюда—существованіе *гидратаминовъ* и *гидратамидовъ* (ср. §§ 80 и 220). Иногда кислородъ можетъ—также, какъ это, бываетъ въ ангидридахъ—связывать самые радикалы, присутствующіе въ амміакальномъ производномъ (ср. § 44); напр:

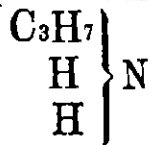


Группа I-я АМИНЫ ИЛИ АММІАКАЛЬНЫЯ ПРОИЗВОДНЫЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

252. Всѣ амины, независимо отъ атомности радикаловъ и количества азота въ нихъ содержащагося, обнаруживаютъ много общаго по составу, по способамъ происхожденія и по свойствамъ.

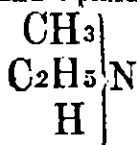
Для всѣхъ аминовъ вообще возможны многочисленныя случаи изомеріи и метамеріи. Первая будетъ имѣть мѣсто преимущественно при одинаковомъ количествѣ амміакальнаго водорода, и при изомеріи радикаловъ, (напр. *пропиламинъ* и *псейдопропиламинъ*), вторая—при различномъ количествѣ амміакальнаго водорода, и при различіи количества и состава радикаловъ, вошедшихъ въ частицу амина; напр:

пропиламинъ.

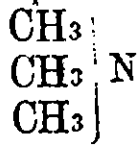


или

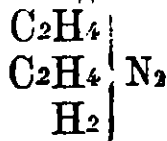
мэфиль-эфиламинъ.



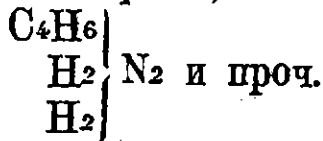
тримэфиламинъ.



діэфилен-діаминъ.



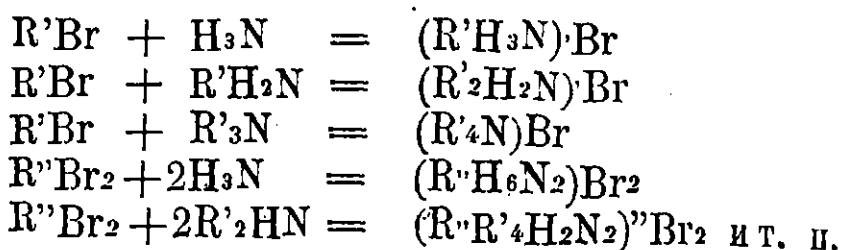
кротонилеп-діаминъ
(еще не открытый).



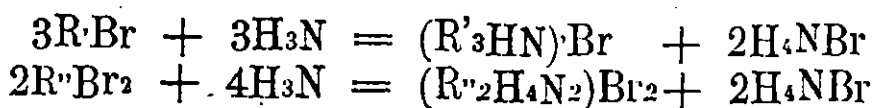
Огромность разнообразія аминовъ весьма осязательно обнаруживается въ слѣдующихъ цифрахъ: для пятнадцати одноатомныхъ алкогольныхъ радикаловъ, если считать ихъ первичные, вторичные, третичные амины и соединенія формулы $\text{R}'_4\text{Cl}$, возможны 3875 производныхъ (Berthelot); а для 52-хъ одноатомныхъ алкогольныхъ радикаловъ съ 32-мя двуатомными радикалами, число однихъ возможныхъ триаминовъ (съ 3-мя паями амміакальнаго азота въ составѣ) простирается до 35,000 миллионовъ (Broughton).

Общій способъ происхожденія всѣхъ аминовъ заключается въ дѣйстви амміака (въ водномъ—или, лучше, въ алкогольномъ растворѣ и нагрѣваніемъ въ закрытыхъ сосудахъ) или аминовъ на галоидныя соединенія алкогольныхъ радикаловъ (A. W. Hofmann). Если въ

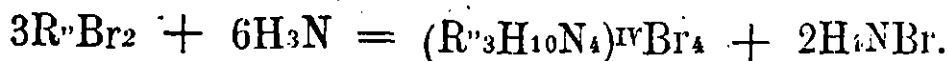
дѣйствию входитъ одна только частица алкогольнаго галоидангидрида, то реакція имѣетъ видъ прямого соединенія; если же реагируютъ нѣсколько частицъ галоидангидрида, то происходитъ двойное разложеніе, при которомъ, кромѣ соли замѣщенного аммонія, образуется еще галоидная соль аммонія простаго, напр:



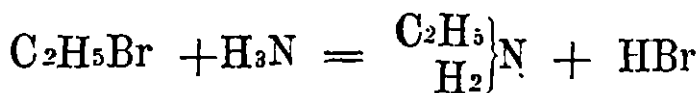
и далѣе



или также (въ случаѣ происхожденія поли-соединенія, см. выше):



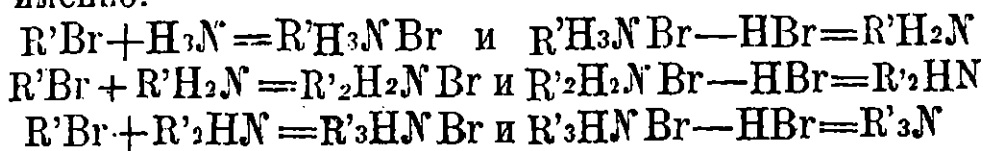
Въ сущности, и тѣ реакціи, гдѣ оба реагирующія вещества остаются соединенными въ происходящей частицѣ, представляютъ двойныя разложенія. Въ самомъ дѣлѣ, бромъ галоидангидрида, бывшій въ немъ прямо соединеннымъ съ углемъ, связанъ, въ частицѣ происходящаго бромистаго замѣщенного аммонія, съ азотомъ. Если дѣйствуютъ C_2H_5Br и H_3N , то, собственно говоря, тутъ имѣютъ мѣсто двѣ фазы превращенія:



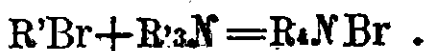
и



Само собою разумѣется, что, на дѣлѣ, различныя реакція, выраженный выше-приведенными уравненіями, идутъ одновременно, такъ что продуктъ представляетъ вообще смѣсь различныхъ галоидныхъ солей. Когда въ этихъ послѣднихъ заключается аммоній неполнѣ-замѣщенный, то, при дѣйствіи на нихъ ѣдкихъ щелочей, выдѣляется галоидоводородная кислота и, при перегонкѣ, получаютъ амины, содержащіе радикалы, заключавшіеся въ частицѣ замѣщенного аммонія: изъ *бромистаго діэфиламмонія* получится напр. *діэфиламинъ*, изъ *бромистаго тримэфиламмонія* или *бромистаго тетраэфиламмонія*—*тримэфиламинъ*, изъ *бромистаго мэфиламмонія*—*мэфил-эфил-амиламинъ*, и т. д. Такимъ образомъ, подвергая аминъ дѣйствію алкогольнаго галоидангидрида, потомъ—дѣйствію щелочи, и обрабатывая полученный новый аминъ опять алкогольнымъ галоидангидридомъ, можно переходить къ аминамъ все бѣльшей и бѣльшей замѣщенности, а именно:

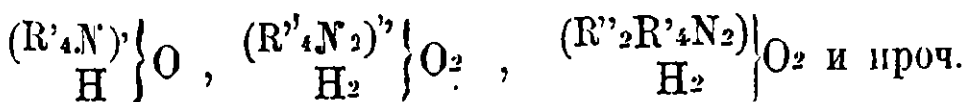


и наконецъ:



Разумѣется, что въ каждой изъ такихъ частицъ радикалы R' могутъ быть или тождественны, или различны въ бѣльшей или меньшей степени.

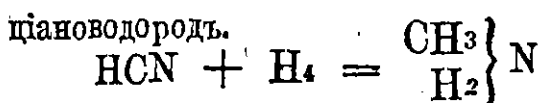
Галоидныя соли, принадлежащія вполнѣ замѣщеннымъ аммоніямъ (напр. *бромистый тетраэфиламмоній*, *бромистый діэфилен-тетраэфиламмоній* и т. п.) неизмѣняются при дѣйствіи ѣдкой щелочи, но могутъ разлагаться, въ водныхъ растворахъ, окисью серебра, и результатомъ этаго превращенія бывають гидраты вполнѣ замѣщенныхъ аммоніевъ—совершенные аналоги ѣдкихъ щелочей (щелочныхъ металлическихъ гидратовъ: напр.



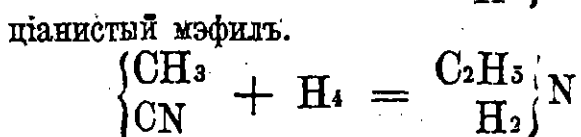
При разительномъ сходствѣ аминовъ и ихъ производныхъ съ амміакомъ и его производными, существованіе этихъ гидратовъ служить доказательствомъ аналогіи аммоніевъ со щелочными, металлами и восполняетъ пробѣлъ, оставляемый несуществованіемъ гидрата незамѣщенного аммонія— $(\text{NH}_4)'\text{HO}$.—

Для аминовъ ароматическихъ, общимъ способомъ происхожденія будетъ дѣйствіе нѣкоторыхъ возстановляющихъ реагентовъ на нитропроизводныя углеводородовъ. Превращеніе состоитъ здѣсь вообще въ переходѣ группы NO_2 въ одноатомный алкогольный остатокъ NH_2 (Зининъ, см. § 126). Изъ нитробензола $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)$ можетъ получиться, такимъ образомъ, фениламинъ или *анилинъ* (кристаллинъ, кіанолъ, бензидамъ) $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}_2\text{N}$, изъ нитронафталина—*нафтиламинъ* (*нафтамидамъ*) $(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{H}_2\text{N}$, изъ дунитробензола—*фенилендіаминъ* $(\text{C}_6\text{H}_4)''\text{H}_4\text{N}_2$ и т. п.—

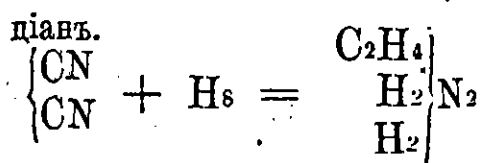
Довольно общимъ способомъ происхожденія аминовъ является также, по видимому, присоединеніе водорода къ ціанистымъ соединеніямъ. Оно можетъ происходить или при дѣйствіи цинка и соляной кислоты (Mendius, Fairley), или при пропусканіи сухой смѣси паровъ ціанистаго вещества и водорода чрезъ нагрѣтую трубку, наполненную порошкомъ платины (Debus). Реакція эта интересна тѣмъ, что даетъ возможность переходить отъ низшихъ алкогелей къ аминамъ алкогелей высшихъ: ціановодородъ даетъ, этимъ способомъ, *мэфиламинъ*, ціанистый мэфилъ—*эфиламинъ*, ціанъ производитъ *эфиллен-діаминъ*, ціанистый эфилень даетъ одинъ изъ *бутилендіаминовъ*:

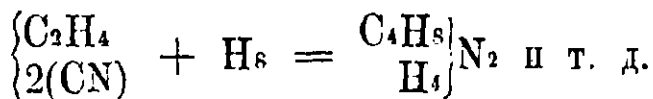


ціанистый мэфилъ.



ціанъ.

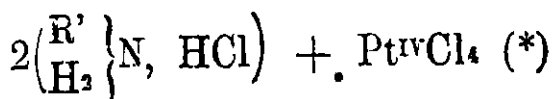




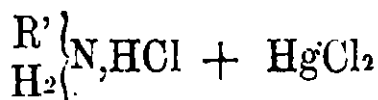
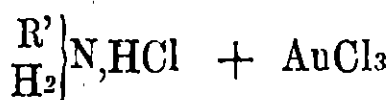
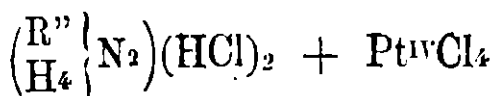
Наконецъ, разнообразныя летучія углеродистыя щелочи происходятъ при сухой перегонкѣ различныхъ азотистыхъ веществъ; напр. цѣлый рядъ аминовъ находится въ такъ-называемомъ маслѣ оленьяго рога (*Oleum animale Dippelii*). Вообще можно сказать, что если известное азотистое тѣло способно производить амміакъ при опредѣленномъ превращеніи, то производное этаго тѣла, содержащее болѣе или менѣе алкогольнаго радикала вмѣсто того водорода, который выдѣляется въ видѣ амміака, даетъ, при соотвѣтствующемъ превращеніи, аминъ этаго радикала. Слѣдую такому взгляду, можно по составу соединений, дающихъ амины, при какихъ либо условіяхъ, дѣлать заключеніе о составѣ тѣхъ веществъ, отъ которыхъ эти соединения могутъ считаться происшедшими, чрезъ замѣщеніе амміакальнаго водорода углеводородистыми радикалами.

253. Менѣе сложные амины различной атомности, вообще жидки; а тѣ, которые содержатъ радикалы значительной сложности бываютъ иногда тверды и кристалличны. Почти всѣ амины способны улетучиваться безъ разложенія. Гидраты сполна замѣщенныхъ аммоніевъ представляютъ, напротивъ, всегда нелетучія вещества, большей частію легко растворимыя въ водѣ и способныя иногда кристаллизоваться. Галоидныя и кислородныя соли замѣщенныхъ аммоніевъ обыкновенно тоже тверды и кристаллизуются. Первые изъ нихъ особенно легко входятъ въ двойныя соляныя соединенія съ четырехлористой платиною, и способны образовать подобныя же соединенія съ трехлористымъ золотомъ и двухлористой ртутью. Составъ этихъ солей отвѣчаетъ вообще слѣдующимъ формуламъ:

Свойства
аминовъ и
ихъ произ-
водныхъ во-
обще.



(*) Pt=197,4; Au=197; Hg=200.—



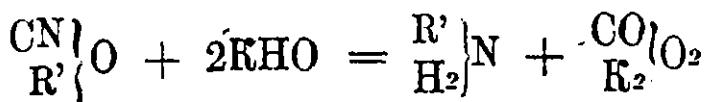
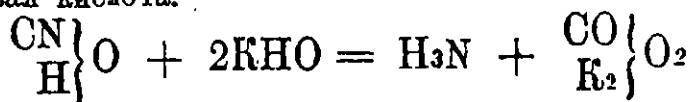
Платиновые соли, обыкновенно довольно трудно растворимы и, часто, легко кристаллизующіяся, преимущественно употребляются какъ матеріалъ для элементарныхъ анализовъ и для опредѣленія величины частицы амина.

Амины, по всѣмъ своимъ химическимъ отношеніямъ, оказываютъ разительное сходство съ амміакомъ, и вообще могутъ входить вмѣсто него почти во всѣ реакціи, образуя замѣщенные производныя, отличающіяся отъ образующихся съ амміакомъ тѣмъ, что въ нихъ, вмѣсто простаго амміакальнаго остатка, содержится остатокъ замѣщенный — такой, въ которомъ, вмѣсто части или всего амміакальнаго водорода, содержатся углеводородные радикалы. Частица діаминовъ часто играетъ въ подобныхъ случаяхъ роль 2-хъ паевъ амміака, а частица тріаминовъ — роль 3-хъ паевъ амміака. Гидраты сполна замѣщенныхъ аммоніевъ, съ своей стороны, вполне сходны съ гидратомъ калия и натрія, растворы ихъ почти столько же щелочны и ѣдки и, также какъ ѣдкое кали и натръ, способны омылять жиры, осаждаютъ металлическіе окислы и т. п. Дѣйствіемъ іодистаго эфила или мѣфила, они далѣе не измѣняются. — Рѣзкое различіе, существующее между этими гидратами и аминами, и различное отношеніе галогидныхъ солей аммоніевъ вполне замѣщенныхъ, съ одной стороны, и солей аммоніевъ, содержащихъ еще амміакальный водородъ (см. предыд. §) съ другой — вмѣстѣ съ легкостью, съ которой можетъ совершаться замѣщеніе этаго водорода, при дѣйствіи CN_3J или C_2H_5J — доставляетъ удобный способъ опредѣлять степень замѣщенности различныхъ аминовъ. Количество мѣфила и эфила, которое нужно ввести въ изслѣдуемый аминъ для того, чтобы получить соль вполне

замѣщепнаго аммонія, дающую съ AgO гидратъ этаго послѣдняго—указываетъ количество амміакальнаго (прямо соединеннаго съ азотомъ) водорода, бывшаго въ аминѣ (A. W. Hofmann). Подобное же замѣщеніе можетъ служить для разрѣшенія вопроса о томъ — будетъ ли изслѣдуемое тѣло аминъ или діаминъ, и для опредѣленія вѣса его частицы. Если простѣйшая эмпирическая формула амина найдена, то можетъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, возникнуть вопросъ о томъ, будетъ ли это *монаминъ*, или формула должна быть удвоена и тѣло представляетъ *діаминъ* полимерный съ тѣмъ моноаминомъ, за которой его можно счесть, не зная величины частицы. (*) Эфилированіе или мѣфилированіе (замѣщеніе амміакальнаго водорода эфилломъ или мѣфилломъ) можетъ отвѣтить на этотъ вопросъ, потому что для монамина можно перейти только къ солямъ R'_2H_2NJ , R'_3HNJ и, наконецъ, къ R'_4NJ , а для діамина, кромѣ случаевъ замѣщенія паровъ водорода попарно $R''R'_2H_4N_2J_2$, $R''R'_4H_2N_2J_2$ и $R''R'_6N_2J_2$, можно еще получить случай образованія соли $R''R'_2HN_2J_2$ (A. W. Hofmann).

254. Изъ всѣхъ аминовъ болѣе изслѣдованы предѣльные и ароматическіе монамины. Кромѣ общихъ способовъ образованія, упомянутыхъ выше, для предѣльных аминовъ существуетъ и много другихъ. Изъ нихъ, первичныя, или—какъ называютъ ихъ еще—*амидныя* щелочи, происходятъ при дѣйствіи ѣдкихъ щелочей на сложные эфиры такъ-называемой *ціановой* кислоты, и этой реакціей были онѣ получены впервые (Wurtz):

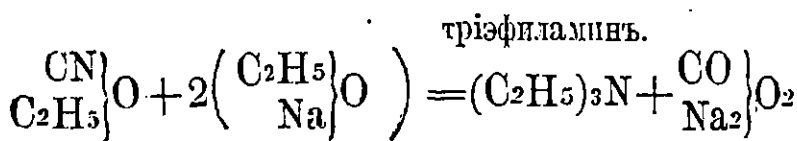
ціановая кислота.



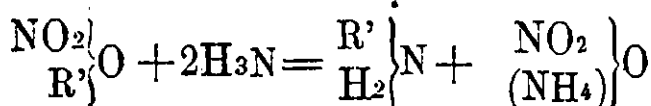
(*) Подобное отношеніе существуетъ, напр., между *виниламиномъ* $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3 \\ | \\ \text{H}_2 \end{array} \text{N} = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ и *диэфилендіаминомъ* $\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_4) \\ | \\ \text{H}_2 \end{array} \text{N}_2 = \text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$.—

Такимъ же образомъ содержатся и эфиры *циануровой* кислоты $(\text{CN})_3\text{O}_3$, полимерной съ ціановой кислотою.

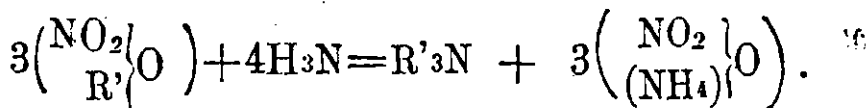
Дѣйствуя алкоголятомъ натрія на ціановые эфиры, можно получать третичный аминъ (A. W. Hofmann), напр.



Двойное разложеніе сложныхъ эфировъ—особенно, азотнокислыхъ—съ амміакомъ при нагрѣваніи, часто ведетъ къ образованію какъ первичныхъ, такъ и вторичныхъ (*амидныхъ*) и третичныхъ (*нитрильныхъ*) аминовъ (Juncadella, Carey Lea); напр:



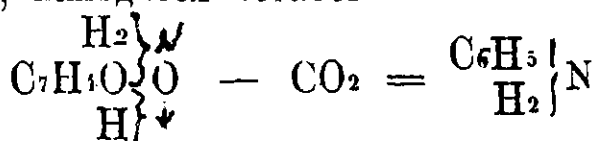
или



Дѣйствіе алкогольныхъ іодангидридовъ на металлическія амміакальныя производныя (напр.—на соединенія *меркураммонія*) можетъ также вести къ образованію аминовъ (Müller. Sonnenschein).

Непредѣльные амины съ радикалами $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$ могутъ получаться тѣмъ же способомъ, какъ и предѣльные: *аллиламинъ* образуется напр. дѣйствіемъ щелочи на ціанокислый аллиль, а соли аллиламиновъ различной степени замѣщенія—въ особенности іодистый *тетрааллиламмоній* — происходитъ при дѣйствіи іодистаго аллила на водный амміакъ, даже при обыкновенной температурѣ (A. W. Hofmann и Cahours). Кромѣ того, есть случаи образованія непредѣльных аминовъ потерю галоидоводородной кислоты изъ галоидныхъ производныхъ аминовъ предѣльных: амины, содержащіе радикалъ $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})$ даютъ, напр., подъ вліяніемъ щелочей, соотвѣтствующіе непредѣльные амины, заключающіе непредѣльный радикалъ виниль (C_2H_3) .

Представителемъ ароматическихъ аминовъ можетъ считаться наиболѣе изслѣдованный изъ нихъ *бензил-аминъ* (*анилинъ*) $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{N}$. Кромѣ полученія общимъ способомъ — возстановленіемъ нитробензола — тѣло это образуется при дѣйствіи фенола на амміакъ, — при сухой перегонкѣ нѣкоторыхъ амидо-кислотъ, потерю углекислоты и проч. Происхожденіе его изъ амидокислотъ совершенно отвѣчаетъ образованію бензола изъ бензойной кислоты, или — фенола изъ салициловой кислоты. Этимъ способомъ анилинъ полученъ изъ кислоты *амидобензойной* (бензаланина) и кислоты *антраниловой*, изъ которыхъ первая представляетъ оксibenзойную, а вторая — салициловую кислоту, гдѣ, вмѣсто алкогольнаго водянаго остатка, находится остатокъ амміакальный (ср. § 182):



Подобными же способами могутъ получаться и болѣе сложные гомологи анилина, для которыхъ, притомъ, имѣютъ мѣсто случаи изомеріи, соотвѣтствующіе изомеріи самихъ алкоголей. Такъ, *толуидину*, получающемуся изъ толуола и способному кристаллизоваться, отвѣчаетъ жидкій изомеръ *бензиламинъ*, происходящій отъ бензильнаго алкоголя.

Физическія свойства монаминовъ достаточно уясняются слѣдующими фактами: *мѣфиламинъ*, при обыкновенной температурѣ, газообразенъ, пахнетъ весьма сходно съ амміакомъ, чрезвычайно растворимъ въ водѣ (около 1000 об. въ 1-мъ об. воды) и, разъ зажженный, продолжаетъ горѣть въ воздухѣ; *тримѣфиламинъ* жидокъ, кипитъ около $+ 4^\circ$ и обладаетъ непріятнымъ запахомъ сельдянаго рассола (въ которомъ, также какъ и въ нѣкоторыхъ растеніяхъ, онъ дѣйствительно содержится); *эффиламинъ* кипитъ около 19° ; *діэфиламинъ* — около 57° , *мѣфил-эфил-амиламинъ* — около 135° ; *діэфил-амиламинъ* — около 154° , *амил-аминъ* — около 94° , а *тріамиламинъ* — около 257° . Запахъ всѣхъ послѣднихъ аминовъ болѣе или менѣе аммоніакаленъ и характеристиченъ. Изъ этого видно, что точка кипѣнія аминовъ

возвышается по мѣрѣ усложненія частицы—зависитъ ли оно отъ того, что присутствуютъ радикалы болѣе сложные, или отъ того, что число радикаловъ въ частицѣ увеличивается. Въмѣстѣ съ усложненіемъ измѣняется консистенція и уменьшается растворимость въ водѣ; напр: *трицетиламинъ* ($C_{16}H_{33}$)з N твердъ, кристаллическъ, не растворимъ въ водѣ и плавится при 39° . *Анилинъ* маслообразенъ, тяжеле воды, кипитъ при $184,8^{\circ}$, а гомологи его еще труднѣе летучи и частию кристалличны; также тверды и кристалличны *дифэтиламинъ*, *нафтиламинъ*.

Кромѣ общей аминамъ способности—играть въ реакціяхъ роль амміака (между прочимъ, напр., образовывать съ мѣдными, ртутными, платиновыми соединениями производныя, соотвѣтствующія амміакальнымъ), нѣкоторымъ изъ нихъ принадлежатъ еще особыя превращенія. Такъ, азотистая кислота (или азотная кислота и окись азота, или азотистокислосое серебро съ соляной кислотой) въ *водномъ растворѣ* даетъ съ анилиномъ феноль, т. е. производитъ замѣщеніе амміакальнаго остатка воднымъ (ср. § 139), а съ предѣльными аминами идетъ дальнѣйшая реакція и получаютъ азотистокислые эфиры.

Іодистыя соединения сполна-замѣщенныхъ предѣльныхъ одноатомныхъ аммоніевъ обладаютъ интересною способностью соединяться еще съ 2-мя или 4-мя атомами іода (Weltzien), образуя трех-іодистые, или пяти-іодистые, такъ называемые *поли-іодиды* R'_4NJ_3 и R'_4NJ_5 , представляющіе кристаллическія тѣла чернофіолетоваго или чернозеленаго цвѣта. Окраска эта уже намекаетъ на рыхлость присоединенія іода въ нихъ заключеннаго.

Соли ароматическихъ аминовъ, и аминовъ еще болѣе непредѣльныхъ, вообще трудно растворимы въ водѣ и легко кристаллизуются. —Амины эти, какъ напр. анилинъ, нафтиламинъ, имѣютъ еще характеристическую способность, при нѣкоторыхъ окисляющихъ вліяніяхъ (при дѣйствіи сулемы, хлорной извести, мышьяковой кислоты, четырехлористаго олова и проч.) производить окрашенныя вещества, представляющія, по видимому вообще, болѣе-или менѣе-сложные многоатомные амины.

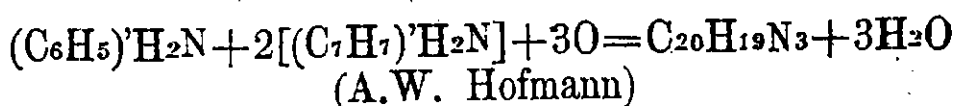
Соединенія сполпа замѣщенныхъ аммоніемъ отличаются вообще нелетучестью: при нагрѣваніи, іодистый тетрэфиламмоній даетъ, напр., тріэфиламинъ и іодистый эфилъ, а гидратъ этаго аммонія распадается на тріэфиламинъ, эфилень и воду.

255. Многоатомные амины, называемые вообще, смотря по количеству амміакальнаго азота, *диаминами*, *триаминами*, *тетраминами*—кромѣ происхожденія общими способами—образуются еще двойными разложеніями нѣкоторыхъ веществъ, содержащихъ кислородъ (альдегидовъ и т. п. см. §§ 211, 219, 221, 222) съ амміакомъ. Они получаютъ далѣе при различныхъ превращеніяхъ другихъ тѣлъ—реакціями весьма разнообразными. Напр., одинъ изъ простѣйшихъ триаминовъ *гуанидинъ* CH_5N_3 (быть можетъ $= \text{Civ} \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{N})'^2 \\ (\text{HN})'' \end{smallmatrix} \right\}$)

Многоатомные амины.

приготовленъ окисленіемъ *гуанина* (Strecker) (ср. § 260), *мѣфилураминъ* $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3$, представляющій, вѣроятно, *мѣфил-гуанидинъ* $\text{CH}_4(\text{CH}_3)\text{N}_3$, происходитъ (Dessaigues) при слабомъ окисленіи *креатина* (см. § 262); *меланинъ* $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$ и *менафтиламинъ* образуются дѣйствіемъ газообразнаго хлорціана на анилинъ и нафтиламинъ (ср. § 274); *цианѣфинъ* $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3$ (быть можетъ $= (\text{C}_3\text{H}_5)'''^3\text{N}_3$) происходитъ (Frankland и Kolbe) при дѣйствіи калия на ціанистый эфилъ, а *циафенинъ* $(\text{C}_7\text{H}_5)_3\text{N}$ —при дѣйствіи хлористаго бензоила на ціанокислый калий (Cloeze). Окисленіемъ анилина, смѣшаннаго съ *толуидиномъ* $(\text{C}_7\text{H}_7)'\text{H}_2\text{N}$, получается *розанилинъ*

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$ (быть можетъ $= \left. \begin{smallmatrix} (\text{C}_6\text{H}_4)'' \\ (\text{C}_7\text{H}_6)''^2 \\ \text{H}_3 \end{smallmatrix} \right\} \text{N}_3$ (A. W. Hofmann) или $= (\text{C}_2\text{H}_3)''' [\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}]^3$ (Wanklyn). Образование розанилина имѣетъ, вѣроятно, мѣсто въ силу реакціи:



Далѣе, возстановленіемъ *тринитрофенола* происходитъ (Lautemann) производное *пикротриаминна* $(\text{C}_6\text{H}_3)'''(\text{H}_2\text{N})_2$

(ср. § 161), а возстановленіемъ *тринитронафталина* и *тетранитронафталина* образуются (Laute-
mann и d'Aguiar) подобныя же щелочныя производныя
съ 3-мя и 4-мя паями амміакальнаго азота въ составѣ
и проч. и проч.

При полученіи многоатомныхъ аминовъ общимъ спо-
собомъ, изъ алкогольныхъ галоидангидридовъ, ходъ об-
разованія ихъ выясняется гораздо лучше, если для ре-
акціи берется не амміакъ, а одноатомныя амины зна-
чительнаго замѣщенія. Въ самомъ дѣлѣ, ясно, что чѣмъ
замѣщеніе аминъ, реагирующій на многоатомный га-
лоидангидридъ, тѣмъ менѣе можетъ произойти разно-
образныхъ (по степени замѣщенія) аминовъ, заключаю-
щихъ остатки этаго галоидангидрида.

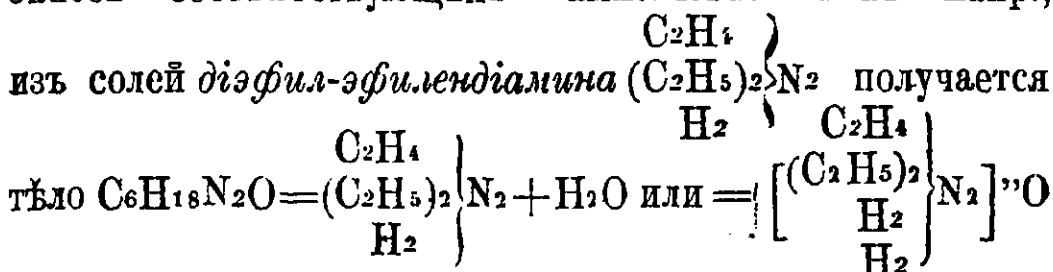
Физическія свойства многоатомныхъ аминовъ столько
же—или, даже, болѣе разнообразны, чѣмъ физическія
свойства аминовъ одноатомныхъ: здѣсь есть и жидко-
сти, какъ напр. *эфиленамины* различнаго замѣщенія и
ихъ *эфилированныя производныя*,—есть и твердыя кри-
сталлическія вещества, какъ большинство ароматичес-
кихъ многоатомныхъ аминовъ.—Замѣчательно, что нѣ-
которымъ изъ этихъ послѣднихъ принадлежитъ особая
яркая окраска, обуславливающая ихъ техническое при-
ложеніе: *розанилинъ* обладаетъ краснымъ цвѣтомъ, *трех-*
фенилированный розанилинъ—голубымъ, *трехэфилиро-*
ванный розанилинъ—фіолетовымъ цвѣтомъ и т. д.

Со стороны химическихъ свойствъ, стоить замѣтить,
что у нѣкоторыхъ многоатомныхъ аминовъ, степень
кислотности (количество частицъ одноосновной кислоты,
насыщаемое частицей амина) не отвѣчаетъ количеству
содержащагося въ нихъ амміакальнаго азота, напр.
гексамефиленаминъ (ср. § 210) и гуанидинъ оба одно-
кислотны, хотя первый содержитъ 4, а второй 3 пая
азота. Другіе амины и въ особенности тѣ, въ кото-
рыхъ количество паявъ амміакальнаго азота превышаетъ
атомность радикаловъ, связывающихъ амміакальныя
остатки въ частицѣ (см. § 251)—могутъ давать соли,
какъ однокислотныя, такъ и многокислотныя. Напр.

візфилентріаминъ $\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_2\text{N}) \\ \text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_2\text{N}) \end{array} \right] \text{HN}$ соединяется съ

1-й, 2-мя и 3-мя частицами HCl (A. W. Hofmann).— Весьма вѣроятно, что подобныя явленія условливаются несимметричностью химическаго расположенія паевъ азота въ частицѣ, вслѣдствіе которой амміакальный характеръ удерживается этими паями не въ равной степени.

Интересно также то обстоятельство, что многоатомные амины иногда выдѣляются щелочами изъ своихъ производныхъ, въ видѣ соединенія съ водою (кристаллизационною), или, быть можетъ, въ видѣ безводныхъ окисей соотвѣствующихъ аммоніевъ. Такъ напр.,

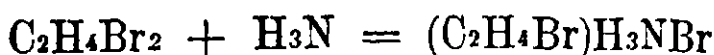


Вещество это, способное кристаллизоваться, разлагается, при превращеніи въ паръ, на частицу амина и частицу воды: въ самомъ дѣлѣ, безводный баритъ, введенный въ паръ этаго тѣла, поглощаетъ его ровно на половину (A. W. Hofmann).

256. Прямымъ дѣйствіемъ хлора или брома, галоид-
 нныя производныя аминовъ были получаемы только въ
 рѣдкихъ случаяхъ. По видимому, галоиды вообще не
 даютъ съ аминами чистой реакціи: при дѣйствіи хлора
 на анилинъ образуется, напр., *трихлоранилинъ*, но въ
 то же время происходитъ еще и трехохлоренный фе-
 ноль. Однако же извѣстны галоидныя производныя
 аминовъ, получаемыя различными другими реакціями.
 Амины, содержащіе обромленный эфилъ $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})'$, по-
 лучаются (A. W. Hofmann), напр., въ одно время съ
 эфиленаминами, въ силу дѣйствія бромистаго эфиленна
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ на одну частицу амміака. Образованіе ихъ
 составляетъ, такъ сказать, первую фазу реакціи, между
 тѣмъ, какъ второй фазой будетъ происхожденіе діами-
 новъ эфиленныхъ. Въ самомъ дѣлѣ, напр., бромгид-
 ратъ амина бромэфиленнаго, образовавшись сначала и
 соединяясь потомъ съ частицей амміака, даетъ бром-

Галоидныя
 производныя
 и нитропро-
 изводныя ами-
 новъ.

гидратъ эфиленамина:



а



Если, вмѣсто амміака, берется третичный одноатомный аминъ, то реакція останавливается на фазѣ, выражаемой первымъ уравненіемъ, и двуатомнаго амина не образуется вовсе. Бром-эфиламины, при дѣйствіи щелочи (напр. $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBr}$ при дѣйствіи амміака), теряя HBr изъ группы $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})'$, переходятъ въ непредѣльные амины винильные. Изъ бромгидратовъ бромэфиламинныхъ легко выдѣляется, при двойныхъ разложеніяхъ, одинъ только пай брома, и получающіяся производныя сохраняютъ обромленный эфилъ въ своемъ составѣ; при дѣйствіи окиси серебра и воды можетъ однако же элиминироваться и пай галоида изъ группы $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$; онъ замѣщается въ такомъ случаѣ водянымъ остаткомъ и происходятъ гидратамины,—ампы одноатомной группы $[(\text{C}_2\text{H}_4)'\text{HO}]$ (*окси-эфила*). Дѣйствіе галоидныхъ соединений фосфора на эти послѣдніе, усложняя замѣщеніе водяныхъ остатковъ галоидомъ, даетъ возможность опять получать различныя галоидныя производныя аминовъ.

Рядъ превращеній, совершенно соответствующихъ описанному, имѣетъ мѣсто также, напр., при дѣйствіи іодистаго мѣфиленна на тримэфиламинъ, при чемъ могутъ быть получены амины, заключающіе группу $(\text{CH}_2\text{J})'$. Заставляя далѣе дѣйствовать бромистый эфилень или другіе многоатомные алкогольные галоидангидриды на діамины (напр. эфиленные), можно получить также соответствующія реакціи и произвести болѣе сложныя формы галоидопроизводныхъ аминовъ.

Изъ числа непредѣльныхъ веществъ, относящихся сюда же, болѣе извѣстны галоидныя производныя анилина, получаемые вообще изъ галоидныхъ производныхъ *изатина*, дѣйствіемъ ѣдкаго кали, между тѣмъ какъ самъ *изатинъ* (продуктъ окисленія индиго) даетъ, при тѣхъ же условіяхъ, анилинъ (ср. § 280).—

Относительно свойствъ галоидопроизводныхъ аминовъ, стоитъ замѣтить, что, по мѣрѣ увеличенія количества галоида въ радикалъ амина, щелочныя его свойства ослабѣваютъ, такъ напр. трихлоранилинъ и триброманилинъ вовсе не способны соединяться съ кислотами, а щелочныя свойства однохлоранилина весьма слабы.

Нитровальные амины (ароматическіе) происходятъ при неполной редукціи многонитрованныхъ производныхъ углеводовъ, и, при дальнѣйшей редукціи, могутъ переходить въ многоатомные амины. Такимъ образомъ изъ двунитробензола можно получить *нитранилинъ*, а изъ этого послѣдняго *фенилендіаминъ*. Точно также, отъ *двунитранилина* можно перейти къ *нитрофенилендіамину*.—Довольно интересно то обстоятельство, что параллельно существованію двухъ однонитрованныхъ производныхъ фенола, извѣстно и два изомерныхъ нитранилина, редукція которыхъ ведетъ къ двумъ изомернымъ между собою фенилендіаминамъ.

Реакція возстановленія группы NO_2 можетъ, кажется, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, оставаться недовершенною, такъ что получаютъ нитрозопроизводныя аминовъ, съ группою NO въ составѣ, вмѣсто NO_2 . Такъ напр. двунитронафталинъ, подъ извѣстными условіями, можетъ давать *нитрозонфталинъ* или *нинафталинъ* $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})] \cdot \text{H}_2\text{N}$ (Wood и Hofmann).—

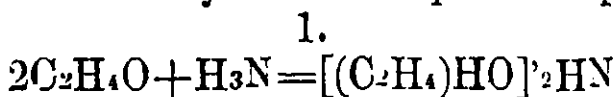
Кромѣ того, нитропроизводныя аминовъ могутъ, по видимому, происходить и по общимъ способамъ: при дѣйствіи хлорангидрида тринитрофенольнаго на амміакъ, получается такъ называемый *никрамидъ*, который, по всей вѣроятности, есть ни что иное, какъ *тринитранилинъ*.

Группа 2-я. ГИДРАТАМИНЫ.

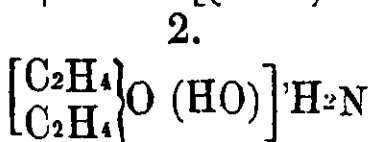
257. Кромѣ только-что упомянутаго образованія гидратаминовъ изъ галоидныхъ производныхъ, вещества эти происходятъ дѣйствіемъ окисей алкогольныхъ (двуатомныхъ) радикаловъ на амміакъ, а также, по видимому, и дѣйствіемъ альдегидовъ (см. §§ 210 и 220). По наружному виду, эти реакціи представляются какъ

Гидратамины вообще.

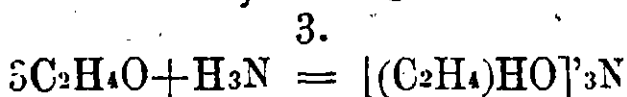
бы прямыми соединеніями, но въ сущности, во время ихъ имѣеть мѣсто образованіе водяныхъ остатковъ на счетъ кислорода окисла и водорода амміака. Въ присутствіи водяныхъ остатковъ—напр. въ щелочахъ, получаемыхъ съ окисью эфилена—нельзя сомнѣваться; за него ручается тожество нѣкоторыхъ изъ этихъ щелочей съ гидратаминами, приготовленными изъ галоидныхъ производныхъ,—и возможность замѣстить НО галоидомъ, при дѣйствіи галоидныхъ соединеній фосфора. Кромѣ случаевъ соединенія частицы амміака съ 1-й, 2-мя и 3-мя частицами окиси эфилена, извѣстны также реакціи, гдѣ участвуетъ большее число частицъ окиси. Обстоятельство это удобно объясняется подвижностью кислорода окиси, связывающаго большее или меньшее число двуатомныхъ радикаловъ; такое толкованіе указываетъ вмѣстѣ и на то, что здѣсь должны встрѣчаться многочисленныя случаи метамеріи. Напр.



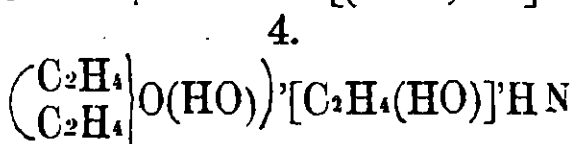
и



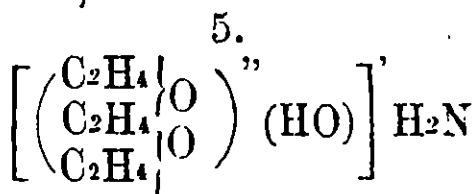
или



и



и наконецъ



Такимъ образомъ вообще гидратамины, заключающій нѣсколько—и даже неопредѣленно-большое число радикаловъ R", можетъ тѣмъ не менѣе быть аминомъ первичнымъ или вторичнымъ, содержащимъ радикалъ опредѣленнаго поли-алкоголя. Напр., изъ числа приведенныхъ формулъ, формула 1 представляла бы вторичный гидратаминъ эфилена-трикола, формула 2—первичный и-

дратаминъ двуэфиленаго алкоголя, формула 3—третичный гидратаминъ эфиленаго, формула 4—вторичный смѣшанный гидратаминъ эфиленаго и двуэфиленаго алкоголя, а формула 5—первичный аминъ три-эфиленаго алкоголя.

Само собою разумѣется, что для алкогольныхъ радикаловъ большей атомности, должны имѣть мѣсто подобныя же отношенія, имѣющія болѣе сложныя формы, но всегда подчиняющіяся тѣмъ же простымъ законамъ.

Изъ гидратаминовъ изслѣдованы лучше другихъ (Wurtz) эфиленные, легко получаемые смѣшиваніемъ окиси эфилена съ воднымъ амміакомъ, при чемъ скоро обнаруживается сильная реакція. Гидратамины эти представляютъ сильно щелочныя, нелетучія, сиропообразныя жидкости и способны давать кристаллизующіяся соли.

Къ числу гидратаминовъ принадлежитъ тоже, конечно, такъ-называемый *ишцераминъ* $\text{C}_3\text{H}_5\left\{\begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{N} \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}\right\}\text{O}_2$, получен-

ный дѣйствиемъ амміака и воды на дибромгидринъ глицерина. Къ нимъ же относятся, безъ сомнѣнія, вещества, получаемыя двойнымъ разложеніемъ амміака съ тѣми альдегидными тѣлами, которыя заключаютъ водяной остатокъ. Таковъ будетъ вѣроятно такъ-называемый *идросалициламидъ* или *сальгидрамидъ*, образующійся изъ салициловаго альдегида (см. § 254). Наконецъ, гидратамины могутъ, повидимому, получаться иногда и способами, соотвѣтствующими образованію аминовъ; напр., при сухой перегонкѣ амидосалициловой кислоты (представляющей салициловую кислоту, въ радикалѣ которой пай водорода замѣненъ остаткомъ H_2N) происходитъ (Schmitt), потерю углекислоты, аминъ, содержащій кислородъ, и представляющій, безъ

сомнѣнія, *окси-анилинъ* $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{N} \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}\right\}$. —

относятся щелочныя вещества растительнаго царства, называемыя вообще *алкалоидами*. Все что извѣстно объ этихъ веществахъ достаточно подтверждаетъ полную приложимость къ нимъ законовъ, выведенныхъ изъ знакомства съ превращеніями различныхъ, искусственно приготовляемыхъ аминовъ. Не смотря однако же на многочисленныя изслѣдованія, которымъ подвергались многіе изъ алкалоидовъ, между ними нѣтъ тѣлѣ, химическое строеніе которыхъ могло бы считаться вполнѣ разъясненнымъ. Причиною этаго, съ одной стороны, можетъ считаться значительная сложность частицы большинства растительныхъ щелочей, съ другой—и преимущественно—недостатокъ знакомства съ такими реагентами и реакціями, которые дозволяли бы элиминировать азотъ, и замѣщая его одноатомными паями—выдѣлять всѣ группы, бывшія связанными азотомъ, не разрушая ни одну изъ нихъ,—не разрушая даже и тогда, когда бы онѣ были нецѣльныя, а состояли изъ другихъ группъ, соединенныхъ кислородомъ.

Въ алкалоидахъ, какъ и въ искусственныхъ аминахъ, кислотность—большею частію, но не всегда—отвѣчаетъ количеству азота въ частицѣ. Нѣкоторые изъ алкалоидовъ (*кокиинъ*—алкалоидъ цикуты, *никотинъ*—алкалоидъ табака и проч.) не содержатъ кислорода, и такіе безкислородные алкалоиды обыкновенно бываютъ летучи; значительное же большинство алкалоидовъ (алкалоиды опиума—*морфинъ*, *кодеинъ*, *папаверинъ* и проч., алкалоиды хины—*хининъ*, *цинхонинъ* и проч., алкалоиды стрихниновыхъ растеній—*стрихнинъ*, *бруцинъ* и проч. и проч.) имѣетъ кислородъ въ составѣ, и отличается нелетучестью, подобно гидратаминамъ. Нѣтъ однако же ни какой причины предполагать, чтобы всѣ алкалоиды, содержащіе кислородъ, заключали его въ видѣ водяныхъ остатковъ. Не говоря уже о томъ, что нѣкоторыя изъ этихъ тѣлѣ могутъ представлять окиси или гидраты замѣщенныхъ аммоніевъ, присутствіе кислорода въ тѣлахъ амміакальнаго типа мыслимо и въ самыхъ замѣщающихъ радикалахъ, гдѣ онъ можетъ находиться какъ составная часть цѣльнаго радикала, или какъ элементъ связывающій различныя части радика-

ловъ пецѣльныхъ. Въ самомъ дѣлѣ, хотя амміакальныя производныя съ радикалами, заключающими кислородъ (амиды—см. выше) вообще и не обнаруживаютъ явственно щелочныхъ свойствъ, но есть и исключенія—особенно тамъ, гдѣ кромѣ радикаловъ окси-углеводородныхъ, присутствуютъ и радикалы углеводородные,—гдѣ, слѣдовательно, тѣла становятся между настоящими аминами и настоящими амидами.—Такъ какъ въ причисленіи веществъ къ числу алкалоидовъ руководились и руководятся еще обыкновенно ихъ способностью насыщать кислоты—образовать соли, то понятно, что между такъ называемыми алкалоидами есть много смѣшанныхъ амино-амидныхъ веществъ.

Степень замѣщенности многихъ алкалоидовъ нынѣ извѣстна, благодаря способу эфилірованія, и результаты, сюда относящіеся, принадлежатъ, конечно, къ числу наиболѣе раціональныхъ, извѣстныхъ нынѣ данныхъ, касающихся растительныхъ щелочей. Иногда щелочи встрѣчаются и въ животныхъ организмахъ; таковы *холинъ* $C_{10}H_{13}NO$, найденный въ желчи (Strecker) и представляющій, быть можетъ, ни что иное, какъ первичный гидратаминъ амиленный $(C_5H_{10})NO \begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{N} \end{matrix}$. —

Группа 3-я. АМИДЫ ИЛИ АММІАКАЛЬНЫЯ ПРОИЗВОДНЫЯ ОКСИ-УГЛЕВОДОРОДНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

Настоящіе
первичные
амиды.

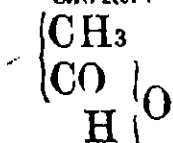
259. Изъ числа амидовъ извѣстны, по преимуществу, первичные и, притомъ, содержащіе количество наевъ амміакальнаго остатка, отвѣчающее *основности* кислоты, которой радикалъ находится въ частицѣ амида. — Это будутъ, слѣдовательно, тѣла формы:



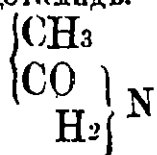
гдѣ R' содержитъ однажды группу CO, R'' заключаетъ дважды —, а R''' — трижды ту же группу. Такъ какъ въ кислотахъ, обладающихъ такими радикалами и имѣющихъ, слѣдовательно, основность равную атомности, водяные остатки удерживаются въ частицѣ именно сродствомъ, принадлежащимъ окисленному углю (углю группъ CO), то понятно, что то же самое сродство будетъ, въ упомянутыхъ амидахъ, удерживать амміакальные остатки.

Такіе амиды могутъ считаться *настоящими* (нормальными) амидами, и разсматриваться, по отношенію къ кислотамъ, какъ продукты замѣщенія водяныхъ остатковъ остатками амміакальными; напр.

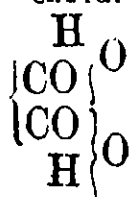
уксусная кислота.



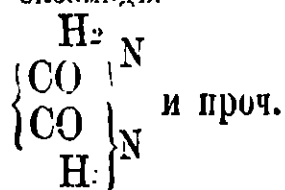
ацетамидъ.



щавелевая кислота.



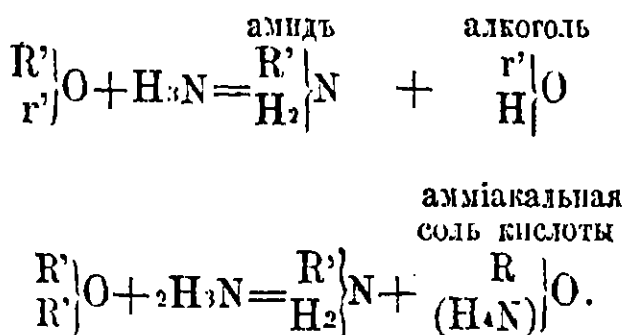
оксамидъ.



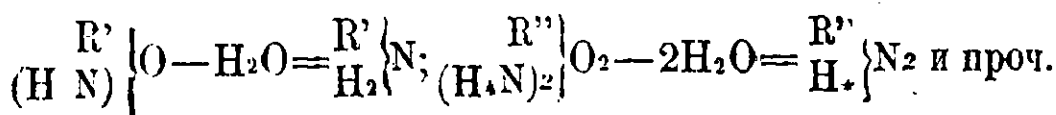
и проч.

Настоящіе амиды могутъ получаться двойными разложеніями хлорангидридовъ (кислотныхъ) съ амміакомъ, подобно тому какъ получаютъ амины. Кромѣ того, они легко могутъ образоваться и двойнымъ разложеніемъ амміака съ сложными эфирами или съ кислотными ангидридами. Если R' радикалъ кислоты, то об-

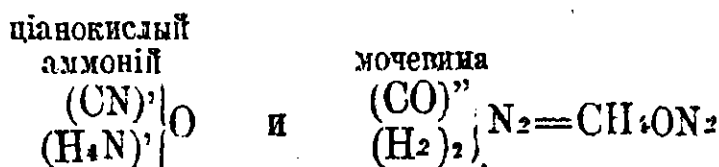
ція реакцій, имѣющія мѣсто въ этихъ случаяхъ, будутъ:



Реакція, выраженная первымъ уравненіемъ, особенно удобна въ практикѣ, и происходитъ вообще, хотя медленно, уже при обыкновенной температурѣ; быстрее совершается она при нагрѣваніи. Далѣе, амиды вообще могутъ быть получаемы нагрѣваніемъ сухихъ амміакальных *среднихъ* солей, при чемъ выделяется вода:



Совершенно особый случай образованія амида, вследствие измѣненія химическаго строенія частицы, представляетъ происхожденіе *карбамида* (*мочевины*, Urea) изъ *ціанокислаго аммонія*:



Если происходитъ двойное разложеніе, долженствующее дать амміакальную соль *ціановой кислоты*, (напр. *ціанокислаго калия съ сѣрникоислымъ аммоніемъ*), то соль эта дѣйствительно образуется, но растворъ, только въ первое время послѣ приготовленія, обнаруживаетъ ея присутствіе. Способность его—давать двойными разложеніями другія *ціанокислыя соли*, издавать запахъ *ціановой кислоты* отъ прилітія сильныхъ кислотъ—скоро утрачивается, и при выпариваніи получается *мочевина* (ср. § 3), тождественная съ происходящей дѣйствіемъ

фосгена или углекислыхъ эфировъ на амміакъ (Nathan-son) и съ находящейся въ мочѣ.

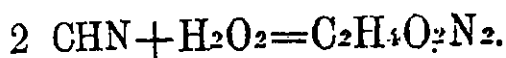
Большинство амидовъ—предѣльныхъ и непредѣльныхъ, одноатомныхъ и многоатомныхъ—представляетъ твердыя кристаллическія вещества, обыкновенно растворимыя болѣе или менѣе въ водѣ. Исключеніе составляетъ простѣйшій амидъ—муравейный (*формамидъ*), имѣющій видъ жидкости, кипящей нѣсколько выше 190° но подвергающейся при этомъ отчасти разложенію (A. W. Hofmann, Login). Нѣкоторые изъ твердыхъ амидовъ съ незначительнымъ вѣсомъ частицы тоже способны перегоняться; такъ напр. *ацетамидъ*, плавящійся при 78° , кипитъ при 222° , *бензамидъ*, плавящійся при 115° , улетучивается не разлагаясь при высокой температурѣ, *оксамидъ* способенъ частію возгоняться и проч.

Нѣкоторые изъ амидовъ обнаруживаютъ слабо-щелочной характеръ и, подобно аминамъ, могутъ соединяться съ кислотами; напр. съ HCl, образуя тѣла типа аммонійныхъ солей. Количество кислоты, присоединяющейся къ амиду, можетъ и не соответствовать количеству амміакальнаго азота. Такъ напр. мочевины, способная давать съ сильными кислотами (хлороводородной, азотной, щавелевой) опредѣленные соляныя соединенія, требуетъ для насыщенія только одну частицу одноосновной кислоты (*). Съ другой стороны, водородъ амидовъ обыкновенно довольно легко можетъ замѣщаться металлами (въ ацетамидѣ, наприм. ртутью, серебромъ) при дѣйствіи металлическихъ окисловъ. Съ металлическими солями амиды тоже нерѣдко способны соединяться, производя такимъ образомъ соли аммоніаго типа, заключающія металлъ вмѣсто части водорода.

Съ водою при нагрѣваніи—а особенно при содѣй-

(*) Отношеніе это намѣкаетъ, можетъ быть, на то, что атомы азота въ мочевины расположены не симметрично, и что она не представляетъ настоящаго карбамида. Въ самомъ дѣлѣ, эмпирической формулы $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ можетъ отвѣчать не только строеніе $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{H}_4 \end{array} \text{N}_2$, но также—строеніе $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{[C (HO)]} \\ | \\ \text{H}_2 \end{array} \text{N} \text{---} \text{N} \text{---}$

ствіи щелочей—амиды претерпѣваютъ превращеніе прямо противоположное ихъ происхожденію изъ амміакальных солей: принимая воду, они переходятъ въ эти соли, которые, разумѣется—если присутствуетъ сильное основаніе—выдѣляютъ амміакъ, производя соль металла, находившагося въ этомъ основаніи.—На оборотъ, при дѣйствіи веществъ отнимающихъ воду (напр. фосфорнаго ангидрида)—а иногда и просто, при нагреваніи въ сухомъ видѣ—амиды теряютъ воду, которая происходитъ на счетъ кислорода группъ CO , находящихся въ радикалѣ кислоты. Результатомъ такого превращенія бывають такъ-называемые *нитрилы* кислотъ (см. § 267), представляющіе ни что иное какъ ціанистыя соединенія тѣхъ группъ, съ которыми, въ кислотѣ, соединена была группа $\begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$. Такимъ образомъ, нитриломъ уксуснымъ (*ацетонитриломъ*) будетъ ціанистый мѣфилъ, нитрилъ пропіоновый (*пропіонитрилъ*)—представитъ ціанистый эфилъ и т. д. Точно также нитриломъ муравейнымъ (*формонитриломъ*) является ціановодородъ (синильная кислота) CNH , а нитриломъ щавелевымъ—ціанъ $\begin{matrix} \text{CN} \\ | \\ \text{CN} \end{matrix}$. Принимая воду, нитрилы могутъ иногда обращаться въ амиды: примѣромъ этаго превращенія служитъ интересный переходъ ціана въ оксамидъ (*). Неменѣе интересенъ и фактъ образованія оксамидовъ изъ синильной кислоты съ перекисью водорода (Attfield):



Нѣкоторые многоатомные амиды могутъ, при нагреваніи, выдѣлять амміакъ. Подобно выдѣленію воды при образованіи ангидридовъ, частица выдѣляющагося амміака можетъ произойти на счетъ одной или болѣе час-

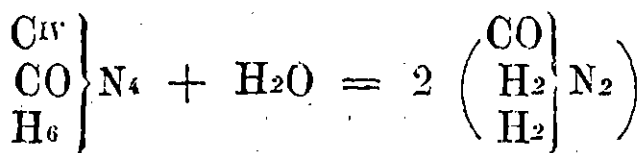
(*) Для такого превращенія ціана въ водяномъ растворѣ нужно почему-то присутствіе уксуснаго альдегида, который впрочемъ, по видимому, не участвуетъ въ реакціи.

лотныхъ (Зининъ, Moldenhauer) ; напр.—*актило-мочевина*, *бутирило-мочевина*, *валерило-мочевина*, отъ-
чающія вообще формулѣ
$$\left. \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{R}' \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_2$$
, гдѣ R' представля-
етъ радикалъ кислоты.

Къ числу замѣщенныхъ мочевины принадлежитъ, да-
лѣе, многочисленная группа тѣлъ, извѣстныхъ вообще
подъ названіемъ *мочевыхъ* производныхъ. Вещества эти,
благодаря продолжительнымъ недоумѣніямъ относитель-
но ихъ дѣйствительной природы, получили болѣею ча-
стію эмпирическія названія. Исходной точкой для нихъ
служить *мочевая* кислота (Harnsäure, Ac. uricum)
 $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$, открытая еще Scheele. Тѣло это играетъ
важную фізіологическую роль, какъ одинъ изъ главныхъ
эдуктовъ животнаго организма, и находится, въ сво-
бодномъ состояніи или въ видѣ солей, въ мочѣ млеко-
питающихъ, въ изверженіяхъ птицъ, гадовъ, насѣко-
мыхъ,—представляетъ иногда также болѣзненные отло-
женія (подагрическія—въ суставахъ,—нѣкоторые моче-
вые камни и проч.). Несмотря на многочисленныя из-
слѣдованія разнообразныхъ продуктовъ превращеній мо-
чевой кислоты (Liebig и Wöhler, Schlieper и др.), толь-
ко въ недавнее время уяснены Baeyer'омъ химическія
отношенія веществъ, сюда принадлежащихъ. Хотя и
теперь химическое строеніе многихъ изъ нихъ остается
не вполне опредѣленнымъ, но простота ихъ взаимныхъ
отношеній и законы превращеній одного тѣла въ дру-
гое выяснились уже достаточно. (*) Однѣ изъ мочевыхъ
производныхъ (*біуреиды*), какъ и сама мочевая кисло-
та, содержатъ 4 атома азота, и могутъ вообще разсма-
триваться какъ продукты замѣщенія водорода радика-
ломъ CO и нѣкоторыми другими кислотными радика-

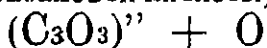
(*) Это обстоятельство позволяетъ нынѣ поставить мочевыя прои-
зводныя не въ особой группѣ, а на мѣстѣ болѣе рациональномъ—
между амидами высшаго замѣщенія (ср. § 80). Нѣкоторыя изъ нихъ,
правда, могли бы быть отнесены къ гидратамидамъ, но это нарушило
бы цѣльность группы и разрознило бы тѣла, близко связанныя про-
исхожденіемъ.

ламп, въ еще-неоткрытомъ аминѣ $\text{C}_{17}(\text{H}_2\text{N})_4 = \text{CH}_3\text{N}_4$; другія мочевины производныя (*уреиды*) содержатъ только два атома азота, и представляютъ мочевины, гдѣ часть водорода также замѣщена кислотнымъ радикаломъ. Біуреиды, при содѣйствіи воды или нѣкоторыхъ другихъ веществъ, вообще могутъ разлагаться на мочевины и на соотвѣтствующій уреидъ, содержащій тѣ же радикалы, которые были въ біуреидѣ. Если не обращать вниманія на натуру этихъ радикаловъ и ихъ присутствіе въ частицѣ и, для простоты, замѣнить ихъ водородомъ, то превращеніе это можетъ быть выражено слѣдующей схемой:

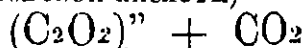


Иногда, вмѣстѣ съ распаденіемъ біуреида на мочевины и уреидъ, происходитъ и измѣненіе самыхъ замѣщающихъ радикаловъ. На оборотъ, изъ двухъ частицъ уреида можетъ иногда образоваться частица біуреида. Радикалы, присутствующіе въ уреидахъ и въ біуреидахъ, вообще распадаются на двѣ категоріи: одни изъ нихъ принадлежатъ кислотамъ съ 3-мя атомами угля—, другіе—кислотамъ съ 2-мя атомами угля въ составѣ. Радикалы первой категоріи, подъ извѣстными вліяніями, преимущественно — окисляющими, иногда могутъ переходить (въ нѣдрахъ самой частицы, ихъ заключающей) въ радикалы второй категоріи, при чемъ выдѣляется атомъ угля, обыкновенно—въ видѣ CO_2 ; напр.

мезоксалилъ (радикалъ
мезоксальной кислоты)



оксалилъ радикалъ
щавелевой кислоты)

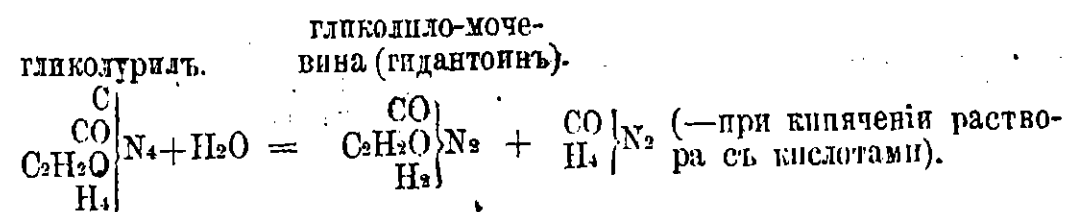
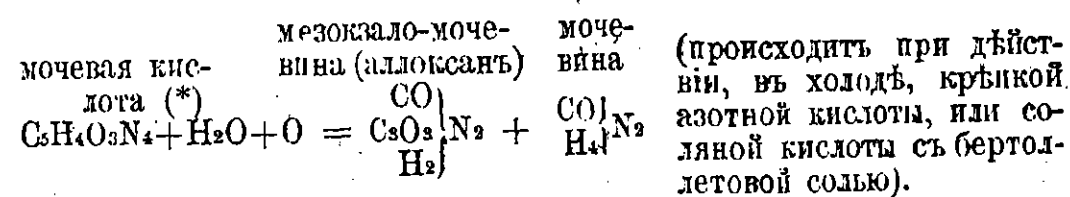


Далѣе, тѣ же радикалы, и тоже не выходя изъ состава частицы (ср. § 248), могутъ обыкновенно подвергаться возстановленію или окисленію. Возстановленіемъ, изъ опредѣленнаго біуреида или уреида можетъ, такимъ образомъ, происходить біуреидъ или уреидъ съ тѣмъ же количествомъ угля, но содержащій болѣе водорода или

закрывающій менѣе кислорода или, наконецъ, претерпѣвшій оба эти измѣненія вмѣстѣ. Окисленіе производитъ обратные переходы. Подобнымъ же образомъ радикалы могутъ подвергаться и другимъ превращеніямъ; напр.—замѣщенію части водорода галогеномъ, водянымъ остаткомъ, амміакальнымъ остаткомъ или нитрованію. Тѣ же радикалы, будучи вообще двуатомны, вѣроятно обуславливаютъ способность многихъ уреидовъ присоединять воду, производя вещества съ кислыми свойствами. Это послѣднее превращеніе можетъ вообще рассматриваться какъ $R'' + H_2O = [R''(HO)]' + H$; двѣ единицы сродства, насыщавшіяся въ уреидѣ двуатомнымъ радикаломъ, послѣ этаго превращенія, могутъ оставаться насыщенными одноатомной группой $[R''(HO)]$ и паемъ Н. Наконецъ, уреиды ивогда могутъ, при пособіи элементовъ воды, распадаться на мочевины и кислоту, которой радикалъ замѣцалъ водородъ мочевины. Распаденіе это отвѣчаетъ превращенію амидовъ въ амміакъ и кислоту т. е. въ амміакальную соль.

Къ описаннымъ, довольно простымъ отношеніямъ сводятся почти всѣ превращенія мочевыхъ производныхъ. — Примѣрами различныхъ родовъ превращеній, свойственныхъ мочевымъ производнымъ, могутъ служить слѣдующіе (выраженные или эмпирическими, или неполными раціональными формулами) случаи:

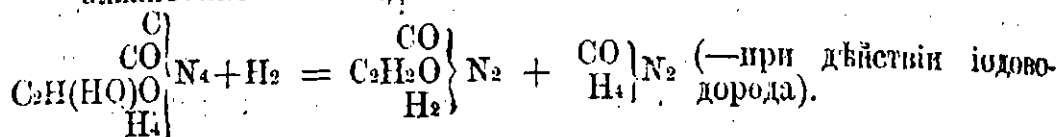
- 1.) Распаденіе біуреида на уреидъ и мочевины, съ измѣненіемъ радикаловъ или безъ измѣненія:



(*) Мочевая кислота, быть можетъ, представляетъ біуреидъ, гдѣ H_2 замѣщенъ радикаломъ $(C_2HO_2)'''$ гарттроповой кислоты.

аллантоиннъ.

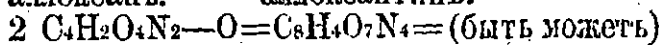
гидантоиннъ.



2.) Образованіе біуреида изъ уреида:

аллоксанъ.

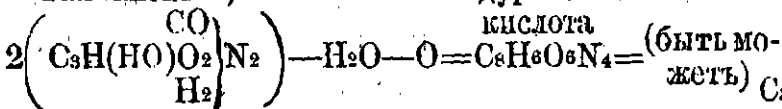
аллоксантиннъ.



(—при дѣйствіи сѣрководорода въ холодѣ, при чемъ отдѣляется сѣра, или при дѣйствіи цинка съ кислотою).

гидро-триотронило-мочевина (діалуровая кислота).

гидуриловая кислота



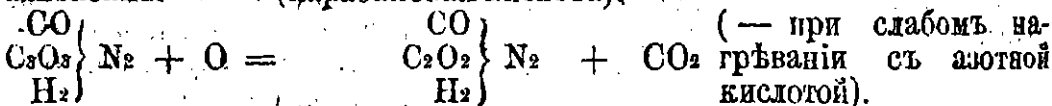
(—при нагреваніи съ глицериномъ, при чемъ образуется амміачная соль гидуриловой кислоты).

3.) Переходъ отъ тѣлъ мезокзальной группы (содержащихъ кислотные радикалы съ 3 паями углерода) къ тѣламъ щавелевой группы (заклѣвающимъ радикалы кислотъ съ двумя паями углерода въ составѣ)

окзалило-мочевина

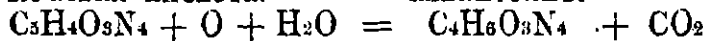
(парабановая кислота).

аллоксанъ.



мочевая кислота.

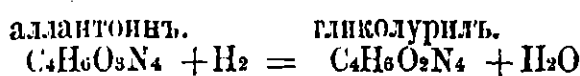
аллантоиннъ.



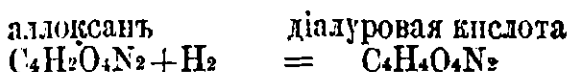
(— при кипяченіи съ водою и перекисью свинца).

4.) Превращеніе одного кислотнаго радикала въ дру-

гой, возстановленіемъ, внутри самой частицы соединенія:

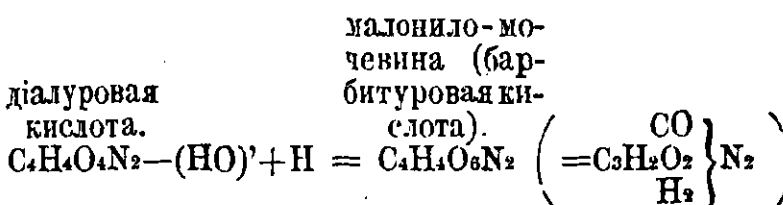


(—при дѣйствіи амальгамы натрія, при чемъ (НО)' оксигликолила замѣщается Н и образуется гликолилъ).



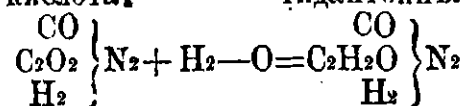
(—при нагреваніи съ возстановляющими веществами, при чемъ мезоксидилъ превращается въ гидро-тартронилъ (оксигликолилъ) (ср. § 191).

діалуровая
кислота.



(происходитъ не прямымъ возстановленіемъ, а замѣщеніемъ Br въ двубромобарбитуровой кислотѣ, получаемой напр. распаденіемъ гидуриловой кислоты подъ влияніемъ брома).

парабановая
кислота.

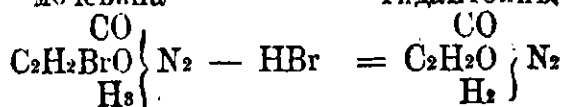


(реакція эта еще не произведена, но, безъ сомнѣнія, возможна также, какъ превращеніе щавелевой кислоты въ гликоловую).

5.) Обратное предыдущему превращеніе радикаловъ окисленіемъ; напр: переходъ діалуровой кислоты въ аллоксантъ.

6.) Измѣненіе радикаловъ замѣщеніемъ и т. п.

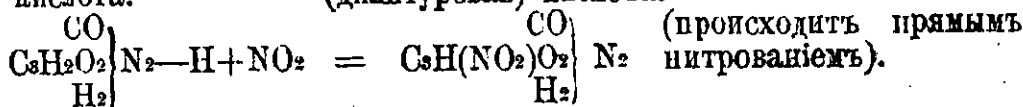
бромацетило-
мочевина



(превращеніе это совершается, при дѣйствіи амміака, надъ бромацетило-мочевинной, приготовленной изъ обромленнаго бромацетила и мочевины).

барбитуровая
кислота.

нитро-барбитуровая
(дилитуровая) кислота.



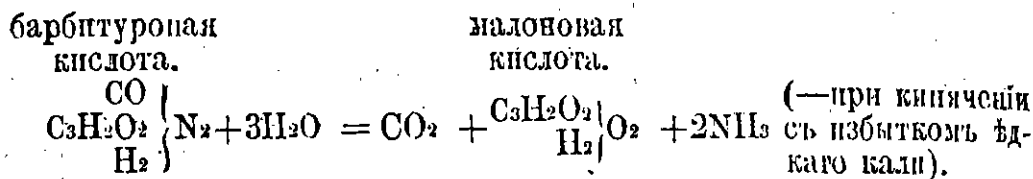
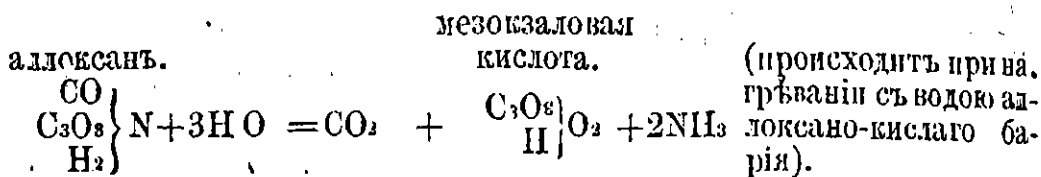
дилитуровая
кислота.

амидобарбитуровая
кислота (урацилъ).

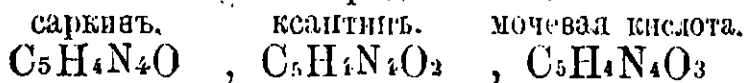


7.) Образованіе кислотъ присоединеніемъ воды; напр. переходъ, при дѣйствіи щелочей, аллоксана въ аллоксановую кислоту, — гидантоина въ гидантоиновую кислоту и проч.

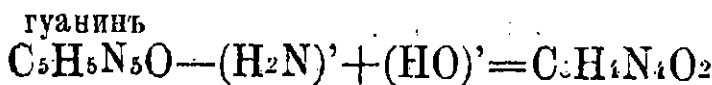
8.) Распаденіе на амміакъ и на кислоту, которой радикалы заключались въ частицѣ.



Въ близкомъ отношеніи къ мочевымъ производнымъ находятся еще нѣкоторыя вещества, частью встрѣчающіяся въ природѣ, частью приготовленныя искусственно. Сюда принадлежатъ: *гипоксантинъ* или *саркинъ*, *ксантинъ* и *гуанинъ*, представляющіе твердые трудно-растворимыя тѣла. Первые два изъ нихъ, найденныя въ различныхъ частяхъ организма высшихъ животныхъ, отличаются отъ мочевой кислоты и другъ отъ друга только количествомъ кислорода:



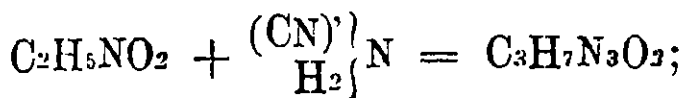
Они, быть можетъ, представляютъ біурейды, заключающіе кислотные радикалы, менѣе богатые кислородомъ, чѣмъ радикалы мочевой кислоты. — Гуанинъ добывается изъ гуано и представляетъ продуктъ замѣщенія амміакальнымъ остаткомъ: этому взгляду отвѣчаетъ его содержаніе къ азотистой кислотѣ, при дѣйствіи которой онъ даетъ ксантинъ (Strecker):.



Съ другой стороны, превращеніе гуанина, при окисленіи, въ парабановую кислоту и гуанидинъ (ср. § 255) указываетъ на его родство съ мочевыми производными:



Два тѣла, полученные искусственно (Strecker) и близкія къ біурендамъ, но содержащія N₃, суть *гликоціаминъ* и *гликоціамидинъ*. Первый образуется соединеніемъ гликокола (ср. § 264) съ ціанамидомъ:

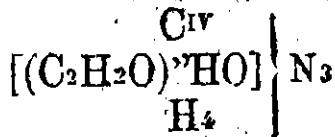


второй происходитъ изъ перваго потерей воды, при дѣйствіи сухаго хлороводорода. Превращеніе это представляетъ реакцію, обратную переходу аллоксана въ аллоксаловую кислоту. Гликоціаминъ и гликоціамидинъ могутъ быть разсматриваемы какъ продукты замѣщенія водорода въ гуанидинъ остатками гликоловой кислоты. Тогда отношенія ихъ выразятся слѣдующимъ образомъ:

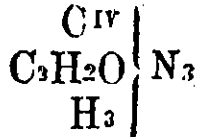
гуанидинъ.



гликоціаминъ.



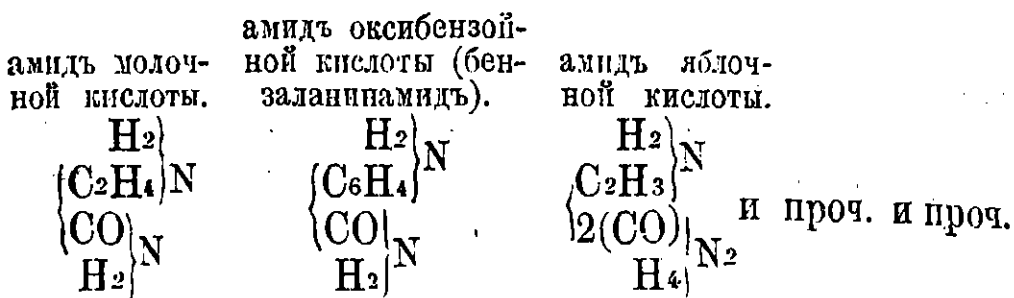
гликоціамидинъ.



Всѣ упомянутыя вещества вообще способны соединяться съ сильными кислотами, а съ металлическими солями—давать осадки, вымѣнивая часть водорода на металлъ, или соединяясь и производя тѣла аммонійнаго типа.

261. Амины характеризуются присутствіемъ въ част- Амино-амм-
тицѣ амміакальнаго азота, непосредственно соединен- ды.
наго съ гидрогенизированнымъ углемъ, а амиды—при-
сутствіемъ того же азота, связаннаго съ окисленнымъ

углемъ. Согласно этому, кислоты, содержащія какъ кислотные, такъ и алкогольные водяные остатки, при полномъ замѣщеніи этихъ остатковъ остатками амміакальными, производятъ амиды смѣшаннаго, amino-амиднаго характера. Таковы будутъ напр.:



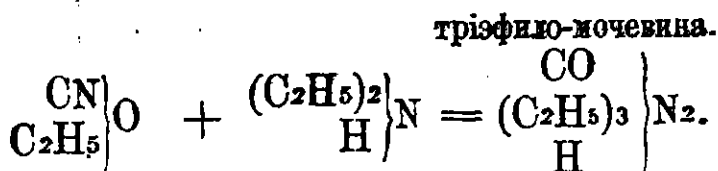
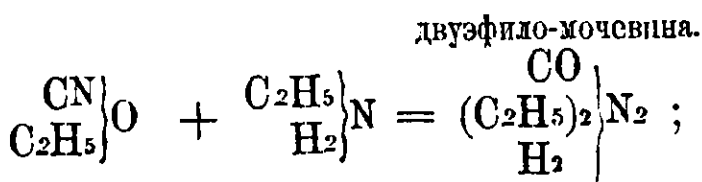
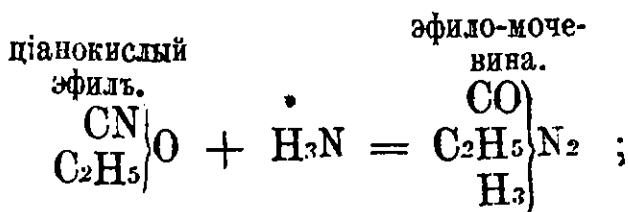
Амидовъ этаго рода приготоовлено пока еще очень мало; изъ трехъ, приведенныхъ здѣсь, извѣстенъ нынѣ только одинъ бензаланинамидъ, полученный возстановляющимъ дѣйствиемъ сѣрнистаго аммонія на нитробензамидъ

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \\ \{ \text{CO} \} \text{N} \\ \text{H}_2 \end{array}$$

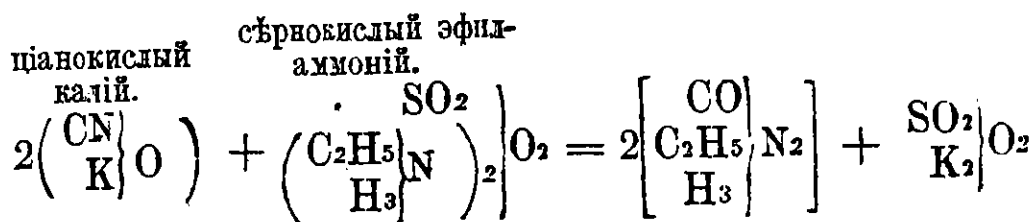
Смѣшанный характеръ будетъ принадлежать также амміакальнымъ производнымъ, представляющимъ продуктъ замѣщенія водорода въ амміакѣ, частью алкогольными—, частью кислотными радикалами. Вещества эти, какъ по натурѣ радикаловъ, такъ и по сложности частицы, очевидно, могутъ быть чрезвычайно разнообразны, и въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ—вліяніемъ многоатомныхъ радикаловъ—происходитъ соединеніе въ одну частицу остатковъ отъ нѣсколькихъ частицъ аминовъ или амидовъ, строеніе происходящихъ тѣлъ можетъ быть очень запутаннымъ, не смотря на то, что остается въ сущности правильно подчиняющимся опредѣленному простому закону.—

Аmino-амидныя производныя послѣдняго рода происходятъ вообще очень легко, реакціями вполне соответствующими, образованію аминовъ или амидовъ, если

при нихъ, вмѣсто амміака, употребляется амміакъ замѣщенный. Напр. мѣфиламинъ, эфиламинъ, діэфиламинъ дадутъ съ сложными эфирами или съ хлорагидридами кислотъ мѣфилированные, эфилитрованные, или двуэфилитрованные амиды, анилинъ произведетъ фенилированные амиды (анилиды); такіе же амиды получаютъ потерею воды изъ анилинныхъ солей и проч. Съ другой стороны, дѣйствіе галоидангидридовъ алкогольных на амиды можетъ вести тоже къ большому или меньшему замѣщенію водорода амидовъ алкогольными радикалами. Наконецъ, случаи, соотвѣтствующие образованію мочевины изъ ціанокислаго амміака, здѣсь существуютъ также:



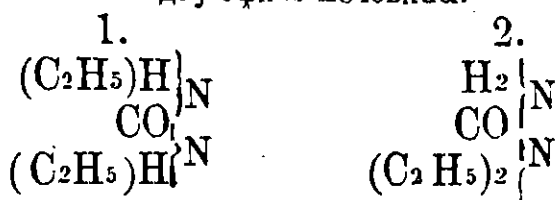
Эфило-мочевину и т. п. можно получить также изъ ціанокислой соли и соли замѣщенного амміака, напр.



Подобнымъ же разложениемъ съ двуэфиламмоніей солью можетъ быть приготовлена дву-эфиломочевина метамерная, а не тождественная съ упомянутой выше

двуэфиломочвиной (Volhard). Метамерию эту легко предвидѣть и объяснить, принявъ въ соображеніе, что, въ одномъ случаѣ, вводятся въ частицу два пая эфила, соединенные — каждый съ отдѣльнымъ паемъ азота, а въ другомъ — два пая эфила, связанные съ однимъ и тѣмъ же паемъ азота:

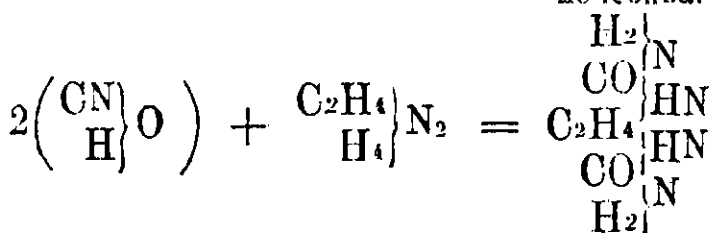
дву-эфило-мочевины.



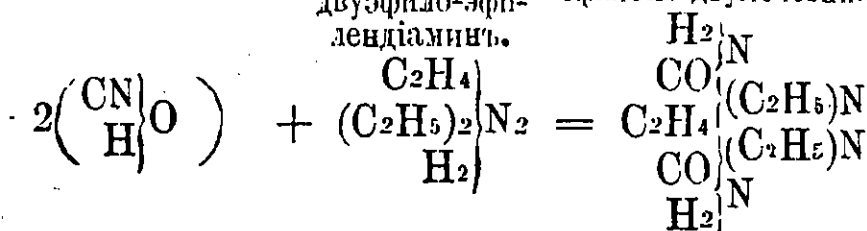
Естественно, что первая изъ нихъ, при дѣйствіи щелочей, распадается на углекислую соль и эфиламинъ, вторая — на углекислую соль, амміакъ и двуэфиламинъ.

Замѣщенные и удвоенныя мочевины (заключающія остатки 2-хъ частицъ мочевины), получаемыя при участіи эфилена-діамина, обнаруживаютъ подобныя же отношенія метамеріи въ болѣе сложной формѣ (Volhard):

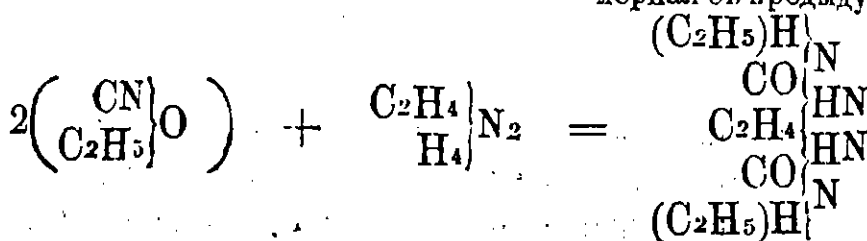
эфилено-дву-мочевина.



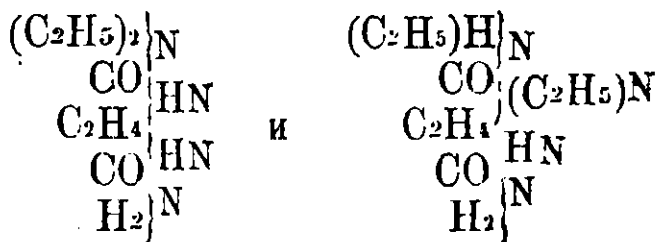
двуэфилированная эфилено-двумочевина.



двуэфилированная эфилено-двумочевина (метамерная съ предыдущей).



Со щелочами, первая изъ этихъ мочевиныхъ, содержащихъ эфилентъ, даетъ, кромѣ углекислоты, амміакъ и эфилентіаминъ; вторая — углекислоту, амміакъ и двуэфил-эфилентіаминъ, третья — углекислоту, эфиламинъ и эфилентіаминъ. — Рѣзультетъ, должны существовать и еще двуэфилированные эфиленто-двумочевинны метамерныя съ обѣими предыдущими, а именно:

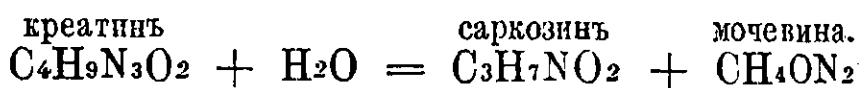


Изъ нихъ первая должна производить, при распаденіи, амміакъ, діэфиламинъ и эфилентіаминъ, вторая — амміакъ, эфиламинъ и одно-эфило-эфилентіаминъ.

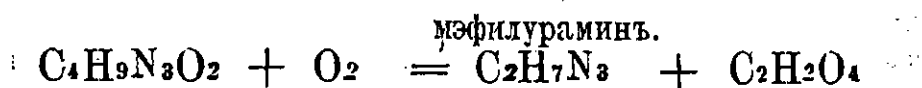
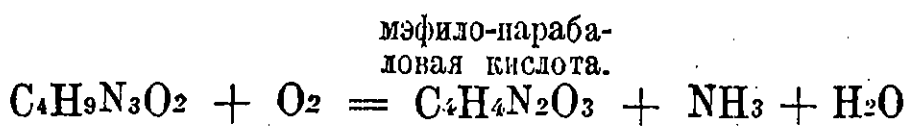
Замѣчательно, что эфиры ціановой кислоты, соединяющіеся, какъ указано выше, съ вторичными аминами, не дѣйствуютъ на амины третичныя (Wurtz, A. W. Hofmann). Обстоятельство это объясняется, вѣроятно, слѣдующими соображеніями: когда ціанокислый эфиръ и амміакъ, или аминъ неполнаго замѣщенія, соединяются въ мочевины, то азотъ ціановой кислоты, насыщавшійся углемъ и не бывшій вовсе соединеннымъ съ водородомъ — оставляя часть уголь ціана — вступаетъ въ непосредственное взаимодѣйствіе съ водородомъ амміака или амина: водородъ амміакальный, бывшій связаннымъ съ однимъ паемъ азота, распродѣляется тогда, въ образующейся мочевины, между 2-мя паями азота, и это стремленіе азота ціановой кислоты къ соединенію съ водородомъ можетъ служить причиной образованія новой частицы; если же взять третичный аминъ, то въ немъ нѣтъ другаго водорода, кромѣ соединеннаго съ углемъ, и азотъ такого амина насыщенъ углероднымъ сродствомъ, — здѣсь нѣтъ, слѣдовательно, водорода, могущаго перейти къ азотному паю ціана, а вмѣстѣ съ тѣмъ, нѣтъ и причины, чтобы нѣкоторыя единицы сродства этаго азотнаго пая перестали дѣйствовать на углеродный пай ціана для того, чтобы вой-

ти во взаимодействіе съ углемъ алкогольныхъ радикаловъ, заключающихся въ третичномъ аминѣ.—

Мочевымъ производнымъ и веществамъ, которыя близки къ нимъ соотвѣтствуютъ также нѣкоторыя замѣщенные производныя, содержащія алкогольные радикалы, вмѣсто части амміакальнаго водорода. Такимъ образомъ, *креатинъ*, найденный въ мускулахъ, мочѣ, мозгѣ, и *креатининъ*, встрѣчающійся вмѣстѣ съ креатиномъ, образующійся изъ него потерей частицы воды (при дѣйствіи кислотъ) и снова въ него переходящій (дѣйствіемъ щелочей) — представляютъ, по всей вѣроятности, одномѣтилированные гликоціаминъ и гликоціамидинъ (см. предыдущій §) или, что все равно,—гуанидинъ, въ которомъ 2 пая водорода замѣщены гликолиломъ и одинъ—мѣфиломъ. По эмпирической формулѣ креатинъ является гомологомъ гликоціамина, а креатининъ—гомологомъ гликоціамидина; и въ самомъ дѣлѣ, превращенія той и другой пары веществъ другъ въ друга совершенно соотвѣтственны въ обоихъ случаяхъ. Что въ креатинѣ и креатининѣ присутствуетъ мѣфилъ—это доказывается ихъ превращеніями: при кипяченіи съ баритовой водой креатинъ даетъ мочевины и *саркозинъ*, который есть ни что иное, какъ продуктъ замѣщенія пая амміакальнаго водорода въ гликоцилѣ мѣфиломъ, и который можетъ быть полученъ искусственно, реакціей соотвѣтствующей этому отношенію—



При окисленіи, креатинъ можетъ давать или мѣфилированную парабановую кислоту, или мѣфилаураминъ (мѣфилированный гуанидинъ) и щавелевую кислоту:

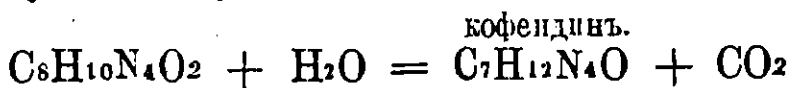


Креатинъ и креатининъ оба тверды, кристаллизуются, и одарены щелочными свойствами. Для послѣдняго, характеристична способность образовать съ хлористымъ цинкомъ особое труднорастворимое соединеніе.

Къ числу подобныхъ же замѣщенныхъ производныхъ принадлежатъ *теоброминъ*, находящійся въ какао, и *теинъ* или *кофеинъ*, присутствующій въ чаѣ, кофе и нѣкоторыхъ другихъ растеніяхъ. Оба они по эмпирической формулѣ гомологичны съ ксантиномъ:



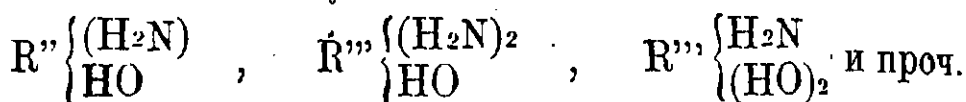
Кофеинъ представляетъ собственно мѣфилированный теоброминъ, и можетъ дѣйствительно получиться изъ этого послѣдняго замѣщеніемъ (Strecker). Теоброминъ, въ свой чередъ, тоже содержитъ мѣфилъ, такъ что въ кофеинѣ присутствуютъ собственно $2CH_3$. Это послѣднее обстоятельство доказывается полученіемъ изъ кофеина, окисляющимъ дѣйствіемъ хлора и воды, *двумѣфилированного аллоксантина* (*амалиновой кислоты*) и *двумѣфилированной парабановой кислоты* (*холестрофана*), которая можетъ происходить и дѣйствительнымъ замѣщеніемъ водорода мѣфиломъ въ парабановую кислоту (Strecker), при дѣйствіи іодистаго мѣфила на ея серебряное производное, заключающее Ag вмѣсто H , и образующееся при обработкѣ раствора парабановой кислоты азотнокислымъ серебромъ и небольшимъ количествомъ амміака. — Превращенія эти доказываютъ и родство кофеина и теобромина съ мочевыми производными. Кромѣ того, для кофеина существуетъ еще превращеніе, напоминающее переходъ аллоксана въ парабановую кислоту:



По эмпирической формулѣ теоброминъ могъ бы быть двумѣфилированнымъ ксантиномъ, но этотъ послѣдній приготовленъ дѣйствительно, и оказался только изомернымъ съ теоброминомъ (Strecker). —

Группа 4-я. ГИДРАТАМИДЫ.

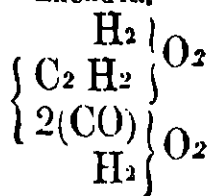
Химическое строение гидратамидовъ вообще. 262. Частица гидратамидовъ состоитъ вообще изъ многоатомнаго кислотнаго радикала, насыщеннаго частью амміакальными—, частью водными остатками; напр.



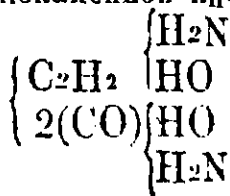
Радикалы $R'' R'''$, разумѣется, могутъ быть или цѣльными или состоящими изъ нѣсколькихъ простыхъ радикаловъ, связанныхъ кислородомъ. — Далѣе, для каждаго гидратамида, заключающаго группы H_2N и HO могутъ существовать соотвѣтствующія производныя, гдѣ, вмѣсто части—или всего воднаго или амміакальнаго водорода, стоятъ новые радикалы. Эти послѣдніе, въ своей чередѣ, если они многоатомны, могутъ вводить за собой новые водяные или амміакальные остатки, увеличивая такимъ образомъ, въ большей или меньшей степени, усложненіе частицы.—

Такъ какъ многоатомные кислотные радикалы могутъ обладать или только сродствомъ, принадлежащимъ окисленному углю, или сродствомъ, принадлежащимъ частью окисленному—, частью гидрогенизированному углю, то водяные остатки, присутствующіе въ гидратамидахъ, являются одаренными, смотря по тому съ какимъ паемъ угля они соединены, или алкогольнымъ или кислотнымъ характеромъ. Точно также, амміакальные остатки гидратамидовъ—и по той же причинѣ—могутъ придавать частицѣ или характеръ амидный или характеръ аминный. При достаточно большой атомности радикала могутъ, конечно, присутствовать въ гидратамидѣ остатки водяные и амміакальные различныхъ характеровъ. Такъ напр. изъ виннокаменной кислоты (или ея изомеровъ) вѣроятно можно приготовить гидратамидъ, въ которомъ соединятся всѣ упомянутые характеры:

виннокаменная
кислота.



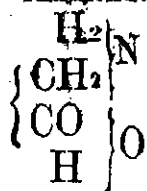
одинъ изъ гидратамидовъ
виннокаменной кислоты.



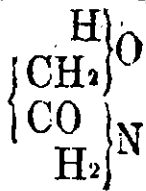
Четырехатомный радикалъ кислоты находился бы здѣсь въ соединеніи 1, съ однимъ ~~алкогольнымъ~~ водян-нымъ остаткомъ, 2, съ однимъ кислотнымъ водянымъ остаткомъ, 3, съ однимъ аминнымъ амміакальнымъ остаткомъ и 4, съ однимъ амиднымъ амміакальнымъ остаткомъ. — Въмѣсто водорода каждаго изъ этихъ остатковъ могли бы, далѣе, вставлять разныя группы, производя частицы бѣльшей сложности.

Возможность различія характера, принадлежащаго водян-нымъ и амміакальнымъ остаткамъ въ частицѣ гидратамидовъ, должна, очевидно, вести къ многочисленнымъ случаямъ изомеріи: частицы, содержащія тождественные радикалы и одинаковое число остатковъ водян-ныхъ и остатковъ амміакальныхъ, будутъ въ этомъ случаѣ различны потому только, что остатки различно размѣщены; наир.:

гликоколь или
глицинъ.



гликозамидъ.



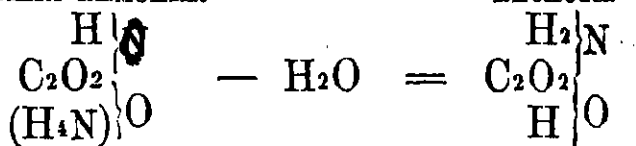
Подобная изомерія совершенно отвѣчаетъ изомеріи хлористаго обромлеянаго ацетила съ бромистымъ охла-реннымъ ацетиломъ (см. § 224).

263. Настоящіе гидратамиды будутъ собственно тѣ Аминовыя вещества, гдѣ амміакальный остатокъ — или нѣсколько кислотъ и амміакальныхъ остатковъ соединены съ углемъ окис-ихъ замѣ-леннымъ. Тѣ изъ нихъ, которые, происходя отъ много-щенные про-основныхъ кислотъ, содержатъ еще кислотные водяные-изводныя. остатки, называются вообще *аминовыми* кислотами. Ме-жду аминовыми кислотами и кислыми амміакальными со-

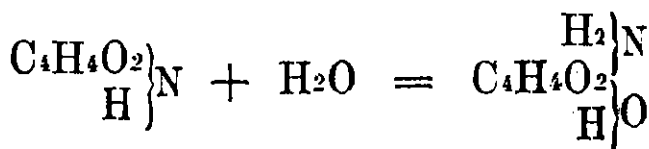
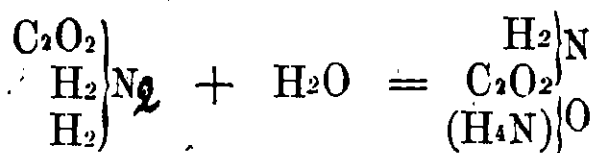
лями существуетъ такое же отношеніе, какъ между средними амміакальными солями и амидами: теряя воду при нагрѣваніи, кислая амміакальная соль можетъ давать аминую кислоту. Таковъ случай образованія *оксаминовой кислоты*:

кислый щавелево-
кислый аммоній.

оксаминовая
кислота.

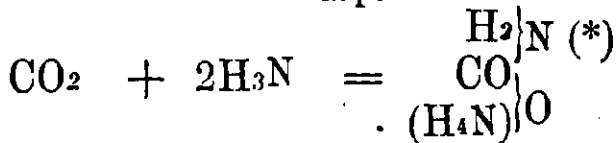


Аминовые кислоты (въ видѣ солей) могутъ происходить также изъ амидовъ, присоединеніемъ воды при дѣйствіи щелочи. Такимъ образомъ оксамидъ, при кипяченіи съ водою и амміакомъ, даетъ оксаминоокислый амміакъ (Toussaint), а сукцинимидъ, при слабомъ нагрѣваніи съ баритовой водою, производитъ сукцинаминоокислый барій (Teuchert):



Дѣйствіемъ ангидрида кислоты на сухой амміакъ тоже можетъ образоваться амміакальная соль аминовой кислоты; напр:

карбаминоокислый аммоній.



Первыя двѣ изъ упомянутыхъ аминовыхъ кислотъ

(*) Совершенно соотвѣтствующая реакція имѣетъ мѣсто между сѣрнымъ ангидридомъ и амміакомъ.

представляютъ кристаллическія тѣла; послѣдняя (карбаминовая) кислота въ отдѣльномъ состояніи не извѣстна.

Если вмѣсто амміакальной соли взята соль амина, или вмѣсто амміака употребленъ аминъ, то образуются соотвѣтствующія замѣщенные производныя. Такъ напр. могутъ существовать *эфилоксаминовая* кислота

$$\begin{array}{c} (C_2H_5) \text{H} \left\{ \begin{array}{l} N \\ C_2O_2 \\ H \end{array} \right\} O \end{array}$$

и *двуэфилоксаминовая* кислота

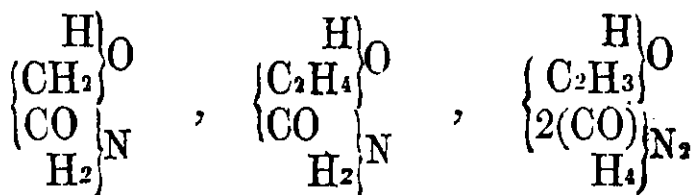
$$\begin{array}{c} (C_2H_5)_2 \text{H} \left\{ \begin{array}{l} N \\ C_2O_2 \\ H \end{array} \right\} O \end{array}$$

и т. п. Первое изъ этихъ тѣлъ будетъ *метамерно* съ эфирнымъ эфиромъ оксаминовою кислоты (*оксамета-*

номъ) $\begin{array}{c} H_2 \left\{ \begin{array}{l} N \\ C_2O_2 \\ C_2H_5 \end{array} \right\} O$, а второе—съ *эфилоксаминокислымъ*

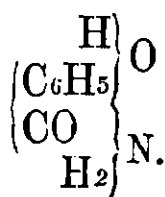
эфиломъ. Подобное же отношеніе должно имѣть мѣсто между *мэфилоксаминовой* кислотой и оксаминокислымъ *мэфиломъ* (*оксаметиланомъ*), — между замѣщенными карбаминовыми кислотами и эфирами карбаминовой кислоты — такъ называемыми *уретанами*.

264. Отъ кислотъ, содержащихъ какъ кислотные, такъ и алкогольные водяные остатки, происходятъ гидратамиды двухъ родовъ. Тѣ изъ нихъ, въ которыхъ остались одни алкогольные водяные остатки — между тѣмъ, какъ вмѣсто кислотныхъ водяныхъ остатковъ встали остатки амміакальные—называются обыкновенно просто амидами. Таковы будутъ напр: такъ называемые *гликоламидъ*, *лактамидъ*, *маламидъ*, происходящіе отъ гликоловой, молочной, яблочной кислотъ:



Сюда же отнесутся изомерные между собою — *оксибензамидъ*, *оксидрациламидъ* и *нефсамидъ* (не-

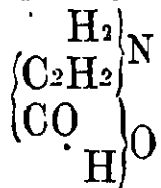
правильно — оксибензаминовая —, оксидрациламиновая — и салициламиновая кислоты):



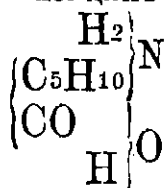
Тѣла эти получаютъ общими способами происхожденія амидовъ, и способны подвергаться вообще превращеніямъ, характеризующимъ амиды; напр., при дѣйствіи щелочей, они, выдѣляя амміакъ, даютъ соль кислоты. Разумѣется, что кромѣ того они способны обнаруживать и тѣ реакціи, которыя могутъ вообще происходить на счетъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ частицы.

Гидратамиды другаго разряда, изомерные съ первыми, содержащіе только одни кислотные водяные остатки, называются амидокислотами. Примѣромъ болѣе простыхъ изъ нихъ могутъ служить: амидо-уксусная кислота (гликоколъ, глицинъ, клеевой сахаръ), амидо-пропіоновая кислота (аланинъ), амидо-валеріановая кислота (бутиранинъ), амидо-капроновая кислота (лейцинъ, аносепединъ), амидо-бензойная кислота (бензаминовая кислота, бензаламинъ) соотвѣтствующая, по помѣщенію амміакальнаго остатка въ частицѣ, оксибензойной кислотѣ, — антрахиловая кислота, изомерная съ предыдущей и соотвѣтствующая салициловой кислотѣ и проч. (*)

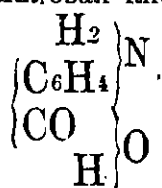
гликоколъ



лейцинъ

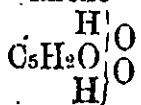


амидо-бензойная и антрахиловая кислоты.

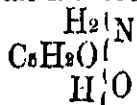


(*) Сюда же относится, по видимому, карбонироловая кислота, примыкающая къ кислотѣ пироглишевой (если только эта послѣдняя двуатомна) и дающая, выдѣленіемъ углекислоты, щелочь пиррола:

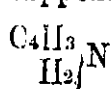
пироглишевая
кислота.



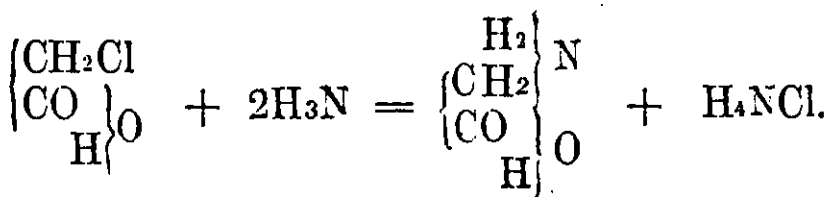
карбонироло-
вая кислота.



пирролъ.

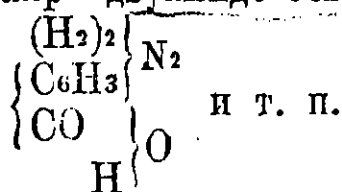


Кромѣ замѣчательнаго синтетическаго способа образованія изъ альдегидовъ (ср. §§ 179 и 220), предѣльные амидокислоты (*глицины*) вообще могутъ быть получаемы чистой реакціей — двойнымъ разложеніемъ одноклоренной или однобромленной кислоты съ амміакомъ; напр.:



Кромѣ того, глицины могутъ образоваться изъ сложныхъ азотистыхъ веществъ животнаго происхожденія: гликоколль образуется напр. изъ клея, при продолжительномъ нагрѣваніи съ кислотами или щелочами, а лейцинъ, подобнымъ же образомъ, можетъ происходить изъ рога и проч. Въ различныхъ органахъ, вещества эти, (особенно послѣднее) находятся и въ готовомъ состояніи.—

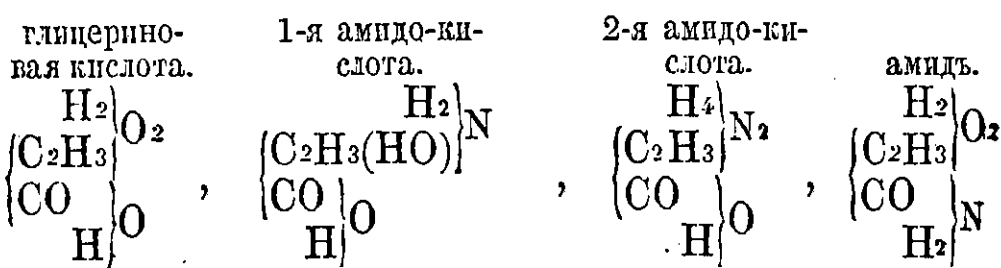
Ароматическія амидокислоты могутъ получаться реакціей соотвѣствующихъ нитрокислотъ, происходящей вообще подъ тѣми же условіями, какъ напр. образованіе анилина изъ нитробензола. Изъ двунитрокислотъ этимъ послѣднимъ способомъ могутъ быть получаемы и двуамидо-кислоты, какъ напр. двуамидо-бензойная кислота:



Какъ предѣльные, такъ и ароматическіе глицины представляютъ твердыя кристаллизующіяся вещества, растворимыя въ водѣ. Они одарены вообще сладковатымъ вкусомъ. По химическому строенію частицы—по содержанію въ ней амміакальнаго остатка съ аминнымъ характеромъ и воднаго кислотнаго остатка—глицины (совершенно согласно тому, что можно предсказать уже *a priori*) относятся къ кислотамъ какъ щелочи, а къ щелочамъ—какъ кислоты. Съ первыми, они, подобно амміаку и аминамъ, соединяются прямо, со

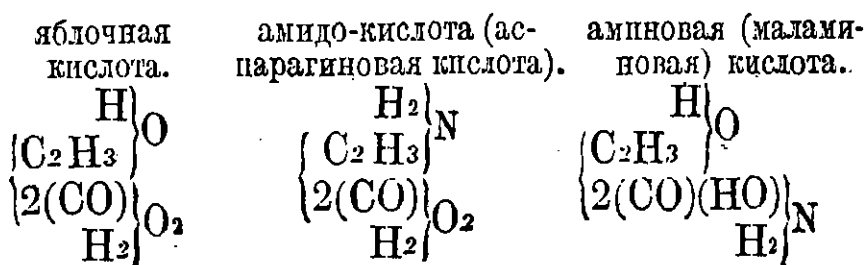
вторыми даютъ соли, вымѣнивая водородъ на металлъ. Глицины соединяются также съ металлическими солями, производя соединенія типа аммонійныхъ солей. Общія химическія превращенія глициновъ довольно правильны: съ азотистой кислотой и водой, всѣ они даютъ соответствующія двуатомныя одноосновныя кислоты (см. §§ 179 и 182); при быстромъ нагреваніи глициновъ самихъ по себѣ, или при нагреваніи со щелочами — происходятъ амины: изъ гликокола образуется мѣфиламинъ, изъ аланина — эфиламинъ, изъ антраниловой кислоты анилинъ (ср. § 254). Слабымъ окисленіемъ получаютъ изъ глициновъ (исключая гликокола) соответствующіе альдегиды. —

Для кислотъ съ большимъ количествомъ водяныхъ остатковъ, между которыми есть и алкогольныя, является, конечно, возможность существованія гидратамидовъ съ болѣе сложными формами и въ большемъ числѣ. Трехатомной одноосновной глицериновой кислотѣ должны, напр., отвѣчать двѣ амидокислоты и одинъ амидъ:

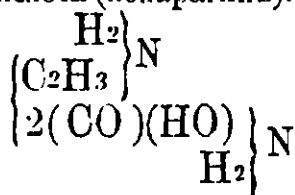


Кислота съ однимъ амміакальнымъ остаткомъ (1-я) извѣстна, по видимому, подъ именемъ *серина*, какъ продуктъ особой обработки шелка. Въ самомъ дѣлѣ, дѣйствіемъ азотистой кислоты, серинъ даетъ кислоту глицериновую (Cramer).

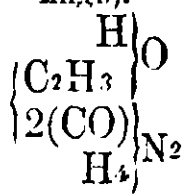
Для трехатомной двуосновной яблочной кислоты тоже существуетъ соответственный рядъ слѣдующихъ гидратамидовъ:



амидо-аминовая
кислота (аспарагинъ).



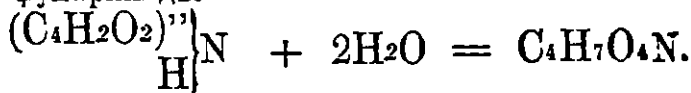
амидъ (мала-
мидъ).



Два изъ этихъ веществъ — *маламиновая* кислота и *маламидъ* — получаютъ способами вполне отвѣчающими тѣмъ реакціямъ, которыя, вообще, даютъ начало амидамъ: оба онѣ происходятъ или потерю воды—первое изъ кислой—, а второе изъ средней амміакальной яблочнокислой соли, или — дѣйствіемъ амміака на яблочнокислый эфиръ. Въ послѣднемъ случаѣ образуется маламидъ, когда реакція происходитъ въ алкогольномъ растворѣ и — маломинонокислый эфиръ, если дѣйствовать на яблочный эфиръ сухимъ амміакомъ. —

Аспарагинъ встрѣчается готовымъ въ молодыхъ росткахъ разныхъ растений (спаржи, бобовъ, гороха и проч.), а аспарагиновая кислота (оптически-дѣятельное видоизмѣненіе) происходитъ изъ него подъ вліяніемъ щелочей. Другое (недѣйствующее на поляризованный лучъ) видоизмѣненіе аспарагиновой кислоты приготовлено присоединеніемъ воды къ *фумаримиду* (см. § 268).

фумаримидъ.

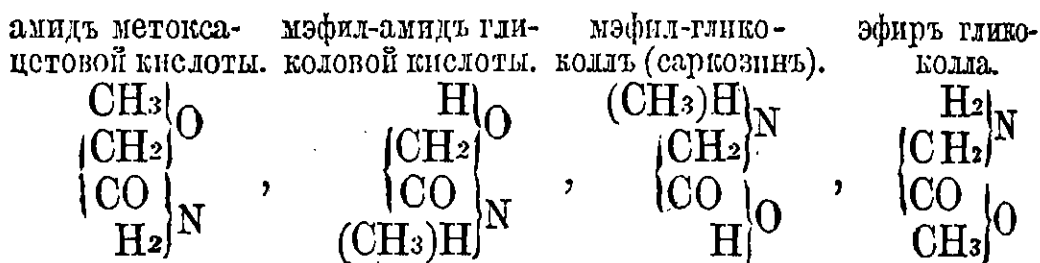


Превращеніе аспарина въ аспарагиновую кислоту совершенно отвѣчаетъ общему превращенію амидовъ: оно основывается на выдѣленіи амиднаго (соединеннаго съ окисленнымъ углемъ) амміакальнаго остатка и замѣщеніи его водянымъ остаткомъ. Также отвѣчаетъ общимъ законамъ превращенія переходъ аспарина и видоизмѣненій аспарагиновой кислоты въ яблочную, дѣйствіемъ азотистой кислоты. Недѣйствующее (оптически) видоизмѣненіе аспарагиновой кислоты даетъ при этомъ недѣйствующую яблочную кислоту (ср. § 191).

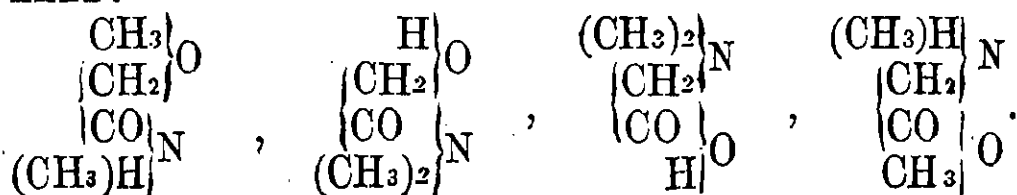
Приведенные здѣсь примѣры относящіеся къ веще-

ствамъ наиболѣе изслѣдованнымъ, достаточно указываютъ прилагасмость общихъ законовъ къ амміакальнымъ производнымъ кислотъ, имѣющихъ атомность бѣльшую двухъ. — Очевидно, что при болѣе значительной атомности и основности кислотъ (напр. для кислотъ виннокаменной, лимонной и т. п.) увеличивается и число возможныхъ амміакальныхъ производныхъ.

Замѣщенные производныя амидокислотъ. 265. Замѣщеніе амміакальнаго или воднаго водорода амидо-кислотъ и такъ-называемыхъ амидовъ, содержащихъ алкогольныя водяныя остатки, различными группами — даетъ начало новымъ безчисленнымъ производнымъ. Для каждаго амміакальнаго остатка можетъ существовать два случая замѣщенія—обмѣнъ одного или обоихъ паевъ водорода; далѣе, случаи замѣщенія будутъ различаться, смотря потому въ какомъ амміакальномъ или водномъ остаткѣ — соединенномъ съ окисленнымъ или съ гидрогенизированнымъ углемъ — произошло замѣщеніе. Все это, очевидно, должно условливать огромное разнообразіе происходящихъ веществъ и многочисленныя случаи изомеріи между ними. — Для гликокола и для гликоламида, напр. при замѣщеніи въ нихъ мѣфилломъ водорода амміакальнаго или воднаго, могутъ происходить слѣдующія производныя, изомерныя или метамерныя между собою:

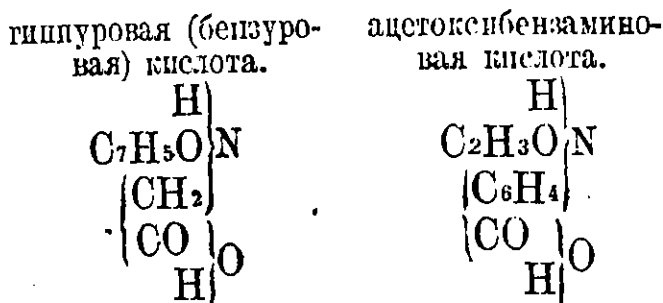


При замѣщеніи эфилломъ вмѣсто мѣфила, произойдутъ такіе же метамеры, которые, кромѣ того, будутъ метамерны и съ слѣдующими двумѣфилированными производными:



Подобныя вещества вообще легко получаютъ соотвѣтственными реакціями: одиѣ изъ нихъ происходятъ при употребленіи мѣфиламина или димѣфиламина вмѣсто амміака, другіе — двойными разложеними незамѣщенного гидратамида или его металлическаго производнаго съ CH_3J и т. п. Напр. саркозинъ (ср. § 261) полученъ (Vohlhard) дѣйствіемъ мѣфиламина на одноклоруюксусную кислоту. — Такія же отношенія существуютъ, безъ сомнѣнія, и для ароматическихъ веществъ; напр. *тирозинъ*, полученный (Liebig) при дѣйствіи расплавленнаго ѣдкаго кали на творожину и на другія подобныя вещества, находимый также иногда въ нѣкоторыхъ животныхъ организмахъ — представляетъ, вѣроятно, одно изъ эфилированныхъ производныхъ амидодрациловой (амидопараоксибензойной) кислоты.

Понятно, что замѣщенные производныя, соотвѣтствующія упомянутымъ, могутъ содержать и кислотные радикалы вмѣсто алкобольныхъ, и что для нихъ тоже должны существовать случаи метамеріи. Между такими производными болѣе извѣстны такъ называемая *гиппуровая* кислота и соотвѣтствующія ей кислоты *тиопуровая*, *куминуровая* и проч. Вещества эти вообще представляютъ гликоколъ, въ которомъ, вмѣсто пая амміакальнаго водорода, находится радикалъ одноосновной ароматической кислоты. Въ гиппуровой кислотѣ — это радикалъ бензоилъ. Вещество метамерное съ гиппуровой кислотой — кислота *ацетоксибензаминовая* (Foster) — представляетъ, такъ сказать, обратный случай. Это — бензаланинъ, въ которомъ, вмѣсто пая амміакальнаго водорода, находится радикалъ уксусной кислоты:



Гиппуровая кислота находится преимущественно въ

мочѣ травоядныхъ животныхъ, и вообще появляется въ мочѣ, если принимать бензойную кислоту. Подобнымъ же образомъ толуиловая и куминовая кислоты, проходя чрезъ организмъ, выдѣляются съ мочою въ видѣ кислотъ толуровой и куминуровой. — Превращенія гиппуровой кислоты представляютъ хорошій примѣръ различныхъ направленій, по которымъ можетъ распадаться частица, смотря по различію вліяній на нее дѣйствующихъ. Кислоты разлагаютъ гиппуровую кислоту, при помощи элементовъ воды, на бензойную кислоту и гликоколъ; подобнымъ же образомъ дѣйствуютъ щелочи; азотистая кислота даетъ съ ней бензогликоловую кислоту; при нагрѣваніи съ перекисью свинца и водою, гиппуровая кислота производитъ бензамидъ. Дѣйствіемъ хлора или азотной кислоты, гиппуровая кислота можетъ охлоряться или нитроваться, и это замѣщеніе происходитъ въ фенилѣ бензоила, обладающемъ, какъ извѣстно, вообще способностью легко вымѣнивать свой водородъ. Отъ *нитрогиппуровой* кислоты можно переходить далѣе, возстановленіемъ, къ болѣе сложному гидратамиду, *амидогиппуровой* кислотѣ. — Ацетоксибензаминовая кислота можетъ получаться нагрѣваніемъ бензаланина съ крѣпкой уксусной кислотой. — Вмѣсто ароматическаго радикала, разумѣется, можетъ входить въ подобныя соединенія и радикалъ предѣльной кислоты. Такова

(C_2H_3O)N
кислота *ацетуровая* $\left\{ \begin{array}{l} CH_2 \\ CO \\ H \end{array} \right\}^N_O$, получаемая дѣйствіемъ

хлористаго ацетила на серебряное производное гликобола (Kraut и Hartmann).

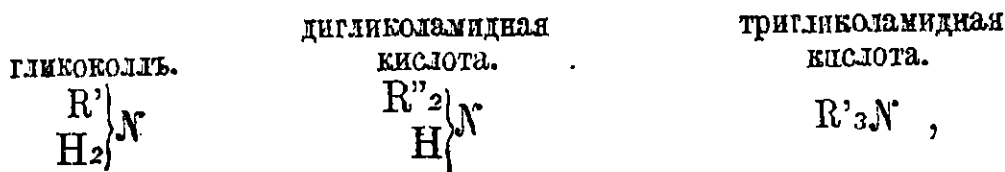
Салициловая и анисовая кислоты, проходя чрезъ организмъ, могутъ, въ свой чередъ, претерпѣвать превращеніе въ *салицилуровую* и *анисуровую* кислоты, представляющія болѣе сложныя формы. Въ самомъ дѣлѣ, вещества эти соотвѣтствуютъ гиппуровой кислотѣ, но вмѣсто простаго ароматическаго радикала, въ первой изъ нихъ содержится гидратная группа $\left[\begin{array}{l} C_6H_4(NO) \\ CO \end{array} \right]^N$

а во второй—пещельная группа $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CO} \end{array} \middle| \text{O} \right]'$, представляющія салициловую и анисовую кислоты безъ кислотнаго воднаго остатка. Притомъ, въ обѣихъ этихъ формулахъ, группа C_6H_4 не одна и та же, такъ какъ анисовая кислота соотвѣтствуетъ не салициловой, а параоксибензойной кислотѣ (см. § 246).—

Всѣ урочныя кислоты хорошо кристаллизуются и не улетучиваются безъ разложенія.

Къ кислотамъ этимъ, по способности производить гликолы и кислоту, распадался при помощи элементовъ воды—приближаются кислоты значительной сложности: *гликохолевая* $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{N}\text{O}_6$ и *дигликохолевая* $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{N}\text{O}_5$. Та и другая, въ видѣ натронной соли, находятся въ желчи; первая—преимущественно въ бычачьей, вторая—въ свиной. Упомянутымъ распаденіемъ, кромѣ гликокола, изъ первой происходитъ *холевая кислота* $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_5$ а изъ второй—*иохолевая кислота* $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_4$ (ср. § 248).—

Примѣромъ гидратамидовъ еще болѣе сложной формы, но подчиняющихся, относительно строенія, тѣмъ же общимъ простымъ законамъ, могутъ служить *дигликоламидная* и *тригликоламидная* кислоты (Heintz,) представляющія продукты дѣйствія монохлороуксусной кислоты на амміакъ, и образующіяся въ этой реакціи вмѣстѣ съ гликоколомъ. Если смотрѣть на гликоболъ какъ на первичный амидъ, то двѣ названныя кислоты являются вторичнымъ и третичнымъ амидомъ:



гдѣ $\text{R}' = \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \middle| \text{O} \right]'$. Понятно, что дигликоламидная кислота двусловна, тригликоламидная—трехословна. Первая изъ нихъ способна еще соединяться съ кислотами,

подобно гликоколу; въ послѣдней, способность эта ослаблена—вѣроятно, присутствіемъ сравнительно большаго количества кислорода.

Интересный случай изомеріи съ дигликоламидною кислотой представляетъ дигликоламиновая кислота, существованіе которой совершенно отвѣчаетъ апріорическому выводу. Кислота эта представляетъ первичное амміакальное производное одной изъ дигликоловыхъ кислотъ (ср. §§ 44 и 243), т. е. будетъ $R'H^2N$, гдѣ

$$= \left[\left(\begin{array}{c} C_2H_2O \\ C_2H_2O \end{array} \right) O \right]''HO \text{ } .-$$

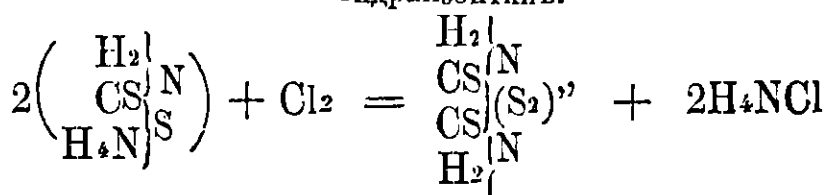
Тіопроизвод-
ныя гидрат-
амидовъ.

266. Различныя амміакальныя производныя, содержащія сѣру вмѣсто части—или всего кислорода, изслѣдованы сравнительно мало. Примѣромъ ихъ могутъ служить тіокарбамидныя соединенія, относящіяся къ углесѣрѣ также, какъ соотвѣтствующія имъ кислотныя тѣла относятся къ углекислотѣ. Тіо-мочевина (тіо-карбамидъ) остается пока неизвѣстною: между тѣмъ какъ ціанокислый аммоній непостояненъ, и всегда стремится перегруппироваться въ мочевины (ср. § 259), соотвѣтствующая ему тіо-соль—роданистый или сѣроціанистый аммоній $\begin{array}{c} CN \\ H_4N \end{array} \} S$ — напротивъ, представляетъ частицу сохраняющую свое строеніе. Извѣстны однако замѣщенныя производныя тіо-мочевины—напр. фенильное, аллильное—*фенил-тіо-карбамидъ* (*тіо-карбанимидъ*) *аллил-тіо-карбамидъ* (*тіо-синнаминъ*), образующіеся совершенно аналогично замѣщеннымъ мочевинамъ (см. § 261) при дѣйствіи амміака на сѣроціанистый фениль $\begin{array}{c} CN \\ C_6H_5 \end{array} \} S$ и сѣроціанистый аллиль (летучее масло горчицы) $\begin{array}{c} CN \\ C_3H_5 \end{array} \} S$.

Другія тіо-карбамидныя соединенія отвѣчаютъ болѣе или менѣе кислороднымъ: дѣйствіемъ амміака на углесѣру происходитъ *дитіокарбаминокислый аммоній*, изъ котораго сама *дитіокарбаминовая кислота* можетъ быть

получена въ видѣ желтаго, легко разлагающагося масла. Хлоръ, дѣйствуя на двутіо-карбаминохислый аммоній, подобно тому какъ іодъ—на меркаптиды и проч., отнимаетъ аммоній, и образуетъ особое бѣлое кристаллическое порошковатое двутіо-соединеніе—*гидранзотинъ*:

гидранзотинъ.

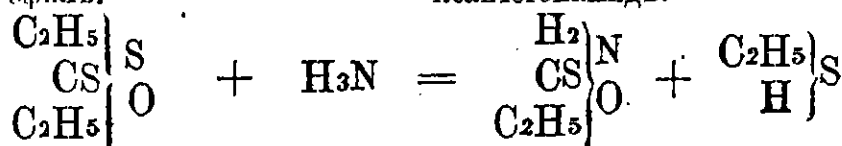


На присутствіе въ гидранзотинѣ группы (S₂)'' указываетъ и его способность легко выдѣлять свободную сѣру.—При дѣйствіи амміака на сложные эфиры двутіоугольной кислоты (ср. § 286) происходятъ тѣла, являющіяся, съ одной стороны, сложными эфирами тіокарбаминовой кислоты, съ другой—амидами эфиро-двутіоугольных кислотъ, напр:

двутіоуглекислый
(ксантогенохислый

эфиръ.

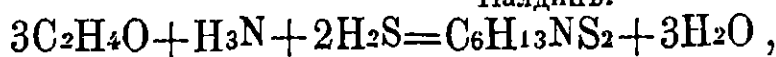
ксантогенамидъ.



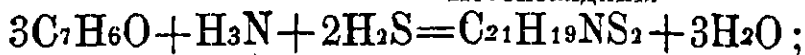
Къ числу амидныхъ тіопроизводныхъ принадлежитъ, вѣроятно, также *цистинъ* C₃H₇O₂SN, встрѣчающійся изрѣдка въ мочѣ и въ мочевыхъ камняхъ у человѣка, и представляющій серинъ (амидоглицериновую кислоту), въ которомъ, вмѣсто одного атома кислорода, находится пай сѣры.

Сюда же относятся, вѣроятно, кристаллическія тѣла—*тіалдинъ*, *тіобензалдинъ*, *карботіалдинъ* и *карботіацетонинъ*. Первые два изъ этихъ тѣлъ происходятъ изъ соотвѣтствующихъ альдегидовъ, дѣйствіемъ амміака и сѣроводорода:

тіалдинъ.

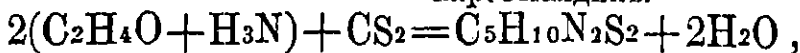


тіобензалдинъ.



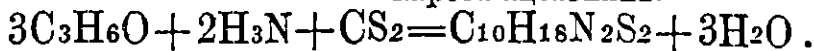
третье изъ названныхъ веществъ получается изъ альдегид-амміака подѣ влияніемъ углесѣры:

карботіалдинъ.



а четвертое образуется изъ ацетона съ амміакомъ и углесѣрою:

карботіацетонинъ.



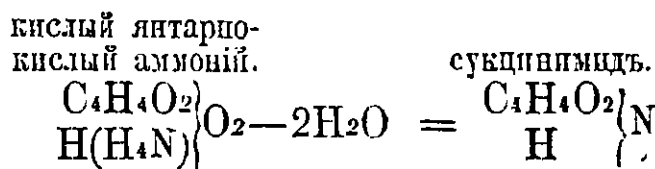
Группа 5-я. ИМИДЫ И НИТРИЛЫ.

Общіе отно-
шенія ими-
довъ и нит-
риловъ.

267. Названіемъ *имидовъ* обозначаются преимуще-
ственно тѣла представляющія соединенія двуатомныхъ
кислотныхъ радикаловъ съ двуатомнымъ амміакальнымъ
остаткомъ (HN)"', а нитрилами называются амміакаль-
ныя производныя кислотъ несодержащія ни кислорода,
ни амміакальнаго водорода, и представляющія, слѣдо-
вательно, соединеніе углеводороднаго остатка кислот-
ныхъ радикаловъ (кислотный радикалъ потерявшій ки-
слородъ) съ азотомъ.—Такъ какъ средство, которымъ
дѣйствуютъ кислотные радикалы принадлежитъ углю
группы CO, то, слѣдовательно, когда кислородъ кислот-
наго радикала выдѣляется, во взаимодѣйствіе съ сред-
ствомъ азота вступаетъ именно углеродный пай, быв-
шій окисленнымъ. Ясно, что здѣсь происходитъ, такимъ
образомъ, группа CN т. е. ціанъ, и нитрилъ является
ціанистымъ соединеніемъ той группы, которая въ ра-
дикалѣ кислоты была въ соединеніи съ группой CO.—
Съ чисто-теоретической точки зрѣнія мыслимы однако же
и такіе случаи, гдѣ нитрилъ не заключалъ бы ціана: та-
кой случай имѣлъ бы, очевидно, мѣсто, если бы кисло-
родъ въ радикалѣ кислоты, отъ которой нитрилъ про-
изошелъ, былъ связанъ не съ однимъ, а съ двумя различ-
ными паями угля.—

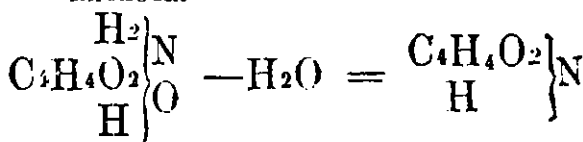
Какъ амиды такъ и нитрилы, подобно амидамъ и
аминовымъ кислотамъ, находятся въ опредѣленномъ от-
ношеніи къ амміакальнымъ солямъ кислотъ. Первые

представляют кислую соль, потерявшую воды вдвое болѣе, чѣмъ нужно для образованія аминокислоты, или—что тоже—они представляют аминую кислоту, выдѣлившую въ видѣ воды водяной остатокъ и часть амміакальнаго водорода. Нитрилы, съ своей стороны, являются средними амміакальными солями, выдѣлившими воды вдвое болѣе, чѣмъ нужно для образованія амида, или—амидами потерявшими воду. Напр:



или

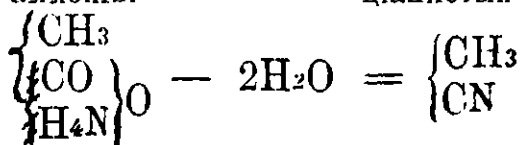
сукцинимидовая
кислота.



и далѣе

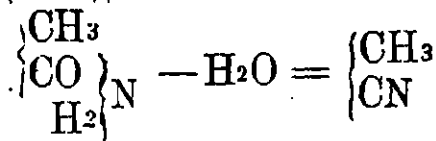
уксуснокислый
аммоній.

ацетонитрилъ или
ціанпестый метилъ.



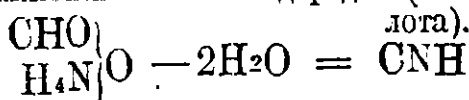
или

ацетамидъ.



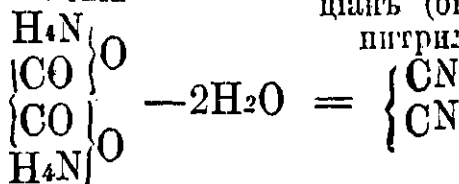
муравейнокислый
аммоній.

формонитрилъ или ціано-
водородъ (синильная кис-
лота).

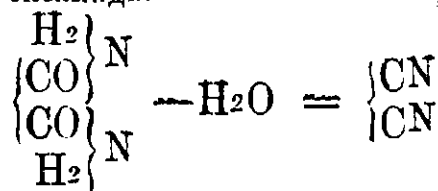


щавелево-кислый
аммоній

ціанъ (оксало-
нитрилъ).



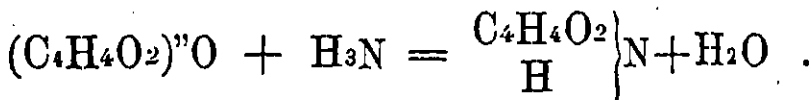
ОКСАМИДЪ.



Такое образованіе имидовъ и нитриловъ (ср. § 259), изъ амміакальныхъ солей или амидовъ, происходитъ на самомъ дѣлѣ, и всѣмъ имъ свойственны, съ другой стороны, обратныя превращенія, совершающіяся при участіи элементовъ воды.—

Имиды.

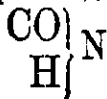
268. Имидовъ вообще извѣстно немного. Наиболѣе изслѣдованнымъ представителемъ ихъ можетъ считаться *сукцинимидъ*, получаемый или нагрѣваніемъ сукцинамида, или, также, дѣйствіемъ амміака на янтарный ангидридъ:



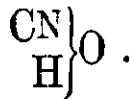
Сукцинимидъ представляетъ кристаллическое тѣло, способное улетучиваться безъ разложенія. Его амміакальный водородъ, при дѣйствіи азотнокислаго серебра, можетъ замѣщаться серебромъ (ср. § 260).

Карбимидомъ можетъ, по нѣкоторымъ превращеніямъ, считаться ціановая кислота (см. ниже). Необходимо однако имѣть въ виду, что оба названія эти предполагаютъ различное строеніе частицы:

карбимидъ.



ціановая
кислота.



Далѣе стоить еще замѣтить такъ-называемые *фумаримидъ*, *салицилимидъ*, *лейцинимидъ* и *параимидъ* (мелитимидъ).

При нагрѣваніи кислаго яблочнокислаго аммонія—потерею воды въ большемъ количествѣ, чѣмъ нужно бы для образованія малимида (до сихъ поръ неизвѣстнаго)—

происходитъ *фумаримидъ* $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{N} \right.$. Вещество это мо-

жетъ представлять однако и яблочный нитрилъ $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)'''\text{N}$. Въ первомъ предположеніи, оно должно быть непредѣльно, во второмъ—предѣльно. При продолжительномъ нагрѣваніи съ соляной кислотой, фумаримидъ, принимая воду, переходитъ въ оптически-недѣятельную аспарагиновую кислоту (ср. §§ 191 и 264), и превращеніе это говорить скорѣе въ пользу первого предположенія. *Салицилимидъ*

$\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_4\text{O} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{N} \right.$ происходитъ при нагрѣваніи такъ называемый *салициламиновой* (см. § 264) кислоты, получаемой дѣйствіемъ амміака на масло гольтеріи.

Лейцинимидъ $\begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})'' \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{N} \right.$, называемый иногда также *лейциновымъ нитриломъ*, образуется при нагрѣваніи лейцина, вслѣдствіе потери воды (Kohler).

Такъ-называемый *параимидъ* готовится нагрѣваніемъ меллитокислаго аммонія. Онъ представляетъ, вѣроятно *меллитимидъ* $\begin{matrix} \text{C}_6\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{N} \right.$. Незная положительно

вѣса частицы тѣла, можно считать его впрочемъ, какъ имидомъ, такъ (удвоивъ формулу) и вторичнымъ амидомъ:



Это замѣчаніе прилагается и къ параимиду, представляющему аморфное, порошковатое, нерастворимое въ водѣ и нелетучее тѣло.

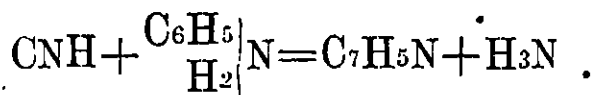
Къ амидамъ относятся вѣроятно также *карбостирилъ* представляющій, быть можетъ, *цимтимидъ* $\begin{matrix} \text{C}_9\text{H}_6\text{O} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{N} \right.$ и происходящій потерей (непрямою) воды изъ амидоокричной кислоты.

269. Изъ амміакальныхъ солей или изъ амидовъ различныхъ кислотъ образуются нитрилы, потерей воды, ихъ замѣщен

Нитрилы и

ныя произ- болѣе или менѣе легко. Иногда, для превращенія до-
водных. статочно просто продолжительнаго нагрѣванія; напр.
бензонитрилъ или ціанистый фениль происходитъ при
перегонкѣ бензойнокислаго амміака; иногда же нужно
содѣйствіе веществъ, отнимающихъ воду: такъ вообще,
нитрилы предѣльныхъ кислотъ получаются, если амміа-
кальвая соль или амидъ перегоняются съ фосфорнымъ
ангидридомъ.—Отъ алкоголей къ нитриламъ можно пе-
реходить различными двойными разложеніями: нитрилы
получаются, напр., при нагрѣваніи ціанистаго калия въ
алкогольномъ растворѣ съ іодангидридами алкоголей,
или—при сухой перегонкѣ ціанистаго калия съ эфиро-
сѣрноокислыми солями.

Бензонитрилъ образуется еще, вмѣстѣ съ различными
продуктами, при пропусканіи паровъ анилина сквозь
раскаленную трубку (A. W. Hofmann). Такъ какъ здѣсь
получается, между прочимъ, и синильная кислота, то
это происхожденіе бензонитрила, вѣроятно, имѣетъ мѣ-
сто въ силу реакціи:



Нѣкоторые нитрилы происходятъ при окисленіи азо-
тистыхъ веществъ животнаго происхожденія: клея, бѣл-
ка и т. п.

Два простѣйшіе нитрилы—муравейный и щавелевый
(ціановодородъ и ціанъ)—получаются еще и особыми ре-
акціями (см. § 270). За исключеніемъ этихъ двухъ
нитриловъ, газообразныхъ при обыкновенной температу-
рѣ, остальные представляютъ вообще жидкости, болѣе
или менѣе летучія и сильно пахнущія.

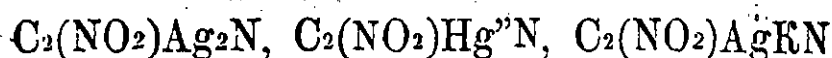
Со щелочами нитрилы легко переходятъ въ соль ки-
слоты, съ бромомъ могутъ соединяться, присоединяя
 Br_2 (Engler), съ хлористыми соединеніями различ-
ныхъ металлоидовъ и металловъ они тоже способны
вступать въ соединеніе.

Къ нитриламъ приближаются довольно многочислен-
ныя соединенія ціана съ различными углеродистыми
группами, получаемыя вообще двойными разложеніями

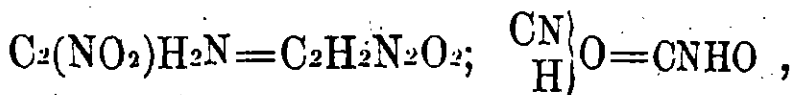
Хлористый ацетиль, при нагреваніи съ цианистымъ серебромъ, производитъ *цианистый ацетиль* $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}(\text{CN}) \end{Bmatrix}$ — жидкость, кипящую около 93° (Hübner). Со щелочами вещество это не выдѣляетъ амміака, какъ это дѣлаютъ нитрилы, но даетъ (также какъ и съ водою), подобно галоидангидридамъ, уксусную кислоту и циановодородъ. При сохраненіи, и, особенно, въ присутствіи сухаго фѣкаго кали, цианистый ацетиль удвѣяется и даетъ полимеръ — *дициандіацетиль* — кристаллическое тѣло, кипящее около 208° .—Дѣйствуя обромленнымъ бромацетиломъ на цианистое серебро, можно получить два изомера (ср. § 226) $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2(\text{CN}) \\ \text{COBr} \end{Bmatrix}$ и $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CO}(\text{CN}) \end{Bmatrix}$ (Hübner). Оба эти соединенія кристалличны; первое изъ нихъ гораздо труднѣе втораго растворяется въ эфирѣ, и со щелочами даетъ амміакъ и малоновую кислоту (ср. § 184), между тѣмъ какъ второе, теряя цианъ въ видѣ циановодорода, производитъ бромоуксусную кислоту. Между содержаніемъ ціана соединеннаго съ алкогольпой стороной группы $\left(\begin{Bmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{Bmatrix} \right)$ и ціана, соединеннаго съ кислотной стороной той же группы, существуетъ, слѣдовательно, рѣзкая разница: первый относится въ реагентамъ какъ цианъ нитриловъ, второй содержится подобно галоидамъ кислотныхъ галоидангидридовъ.—Примѣромъ цианистыхъ соединеній, содержащихъ и водяной остатокъ, могутъ служить ціангидринъ глицола, ціаноуксусная кислота и ціанопріоновая кислота—вещества интересныя по превращеніямъ, но почти неизвѣстныя въ чистомъ видѣ (ср. §§ 179 и 184).

Для нѣкоторыхъ нитриловъ—въ особенности для ацетонитрила (цианистаго мѣфила)—извѣстны охлоренныя и нитрованныя производныя: напр., трихлороуксуснокислый амміакъ, при перегонкѣ съ фосфорнымъ ангидридомъ, даетъ треххлоренный ацетонитрилъ $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{N}$. Бензонитрилъ съ азотной кислотой можетъ прямо переходить въ кристаллическое одонитрованное производное, а различные нитропроизводныя ацетонитрила по-

лучаются (Шишковъ) изъ такъ-называемыхъ *гремучекислой* ртути и *гремучекислаго* серебра. Оба послѣднія вещества приготовляются раствореніемъ металловъ въ избытокъ азотной кислоты, и нагреваніемъ этаго раствора съ прибавкой виннаго спирта. Они представляютъ бѣлосѣроватые, труднорастворимые, мелкіе кристаллы, разлагающіеся при нагреваніи, ударѣ или треніи, съ чрезвычайно сильнымъ взрывомъ. Въмѣсто ртути и серебра могутъ находиться въ гремучекислыхъ соединеніяхъ и другіе металлы; напр., вліяніемъ мѣди и цинка на ртутное производное, получаютъ гремучекислал мѣдь и гремучекислый цинкъ, а при дѣйствіи на цинковое соединеніе ѣдкаго кали, магнезіи, барита, или—на серебряное соединеніе—хлористыхъ щелочныхъ металловъ, происходятъ растворимыя кристаллическія тѣла, заключающія, на половину, цинкъ или серебро и калий, барій или магній.—Всѣ эти металлическія производныя представляютъ *одонитрованный ацетонитрилъ*, въ которомъ водородъ замѣщенъ металломъ; напр.



Дѣйствіемъ азотной кислоты на баритокалійное соединеніе, можно, далѣе, получить $\text{C}_2(\text{NO}_2)\text{AgHN}$; а дѣйствіемъ брома на гремучекислое серебро происходитъ $\text{C}_2(\text{NO}_2)\text{Br}_2\text{N}$.—Одонитрованный ацетонитрилъ въ самостоятельномъ видѣ не извѣстенъ; онъ былъ бы полимеръ съ ціановой кислотой:



и дѣйствительно, гремучекислые металлы разсматривались прежде съ этой точки зрѣнія, и считались не нитрованными производными, а солями особой гремучей кислоты.

При кипяченіи гремучекислой ртути съ хлористыми или іодистыми соединеніями щелочныхъ металловъ, происходитъ кристаллическое, легко-растворимое вещество,

названное *изоціануровой* или *фульминуровой* кислотой $C_3H_3O_3N_3$ (Шинковъ, Liebig). Тѣло это, по эмпирической формулѣ, тоже полимерно съ ціановой кислотой, но, безъ сомнѣнія, содержитъ группу NO_2 . При дѣйствіи смѣси азотной и сѣрной кислотъ, изоціануровая кислота производитъ *тринитроацетонитрилъ* $C_2(NO_2)_3N$, а этотъ послѣдній, съ сѣроводородомъ, даетъ тѣло, представляющее амміакальную соль *двунитроацетонитрила* $C_2(NO_2)_2(H_4N)N$, изъ котораго, сѣрною кислотю, выдѣляется самый двунитроацетонитрилъ. Оба нитрованные ацетонитрилы представляютъ кристаллическія, легкоплавкія тѣла. Двунитроацетонитрилъ содержится какъ кислота: его водородъ легко замѣщается металлами при дѣйствіи щелочей. Тринитроацетонитрилъ, съ водою или спиртомъ—особенно при нагрѣваніи—разлагается на углекислоту и амміакальную соль нитроформа $C(H_4N)(NO_2)_3$ (ср. § 126), изъ которой, далѣе, можетъ быть приготовленъ самый нитроформъ и, потомъ—новымъ нитрованіемъ—четырехнитрованный болотный газъ (Шинковъ).

Группа 6-я. ЦІАНИСТЫЯ СОЕДИНЕНІЯ.

270. Группа $(CN)'$ —*ціанъ* (*синеродъ*)—представляетъ по преимуществу углеродистый радикалъ, въ прежнемъ смыслѣ этого слова. Ціанъ дѣйствительно аналогиченъ въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ съ элементами, а именно—съ галоидами. Въ свободномъ или отдѣльномъ состояніи, онъ представляетъ частицу $(CN)_2=Cu_2$, подобно частицамъ Cl_2 , Br_2 , и, точно также какъ галоиды, способенъ вступать въ реакціи прямо; напр., калий можетъ сгорать въ атмосферѣ ціана, производя ціанистый калий. Нѣкоторые изъ ціанистыхъ металловъ, до извѣстной степени, дѣйствительно аналогичны съ галоидными соединеніями: ціанистый калий кристаллизуется въ кубахъ, подобно хлористому калию, а ціанистое серебро, также какъ и хлористое, получается въ видѣ бѣлаго творожистаго осадка, нерастворимаго въ водѣ.

Примыкая такимъ образомъ къ элементамъ, ціанъ,

Характеръ
ціанистыхъ
соединеній
вообще.

въ то же время, способны давать производныя съ значительнымъ вѣсомъ частицы и, вообще, вызывать явленія весьма сложныя и характеристичныя. — Эти послѣднія отношенія обуславливаются многоатомностью составныхъ частей ціана и способностью его частицы разлагаться въ извѣстныхъ случаяхъ, при чемъ углеродъ ціана поступаетъ въ новую углеродистую —, а азотъ въ новую азотистую частицу. Распаденія эти совершаются преимущественно при пособіи воды, при чемъ кислородъ, или кислородъ и часть водорода даютъ, съ углемъ ціана, частицу углеродистую болѣе или менѣе окисленную, между тѣмъ какъ водородъ съ азотомъ выдѣляются въ видѣ амміака. Такой родъ превращеній сближаетъ ціанистыя соединенія съ амміакальными производными, позволяя напр. рассматривать ціанъ какъ оксалонитрилъ, ціановодородъ — какъ формонитрилъ, ціановую кислоту (по эмпирической формулѣ) — какъ карбимидъ. Разложеніямъ этимъ отвѣчаетъ и особый родъ образованія ціанистыхъ соединеній, потерей воды изъ амміакальныхъ производныхъ, примѣромъ котораго могутъ служить нитрилы. Въ самомъ дѣлѣ, какъ скоро въ частицѣ азотистаго органическаго вещества происходитъ превращеніе, при которомъ три единицы сродства, принадлежащаго наю азота насыщаются сродствомъ углероднаго *наю*, то образующееся соединеніе является содержащимъ ціанъ. Такое воззрѣніе очевидно предполагаетъ, что единица сродства группы $(CN)'$ принадлежитъ углю, т. е. $(CN)' = (C^I N''')$, и дѣйствительно, принимая во вниманіе возможность образованія нитриловъ двойнымъ разложеніемъ алкогольнаго галогидантрида съ ціанистымъ металломъ, и переходя изъ нитриловъ въ кислоты, гдѣ всѣ наю угля несомнѣнно прямо связаны между собою — нельзя сомнѣваться, что $(CN)'$ можетъ дѣйствовать углероднымъ сродствомъ. Съ другой стороны однако же, нельзя отвергать и возможность дѣйствія, со стороны ціана, сродствомъ азотнымъ. Въ этихъ случаяхъ, ціанъ могъ бы рассматриваться какъ $(CN)' = (C^I N^I)'$. Быть можетъ, это различіе связыванія сродствомъ угля или сродствомъ азо-

та и обуславливаетъ двойственное состояніе металловъ въ сложныхъ ціано-металлическихъ соединеніяхъ.

Другая особенность ціана и его соединеній, ставящая ихъ среди органическихъ веществъ наиболѣе сложнаго характера, состоитъ въ существованіи полимерныхъ группъ ($CnNn$), имѣющихъ атомность п т. е. равняющуюся количеству п атомъ ціана, изъ которыхъ группа произошла. Къ этой способности близко примыкаетъ другая: образованіе такихъ сложныхъ металлическихъ ціанистыхъ производныхъ, въ которыхъ часть металла находится въ состояніи совершенно отличномъ отъ состоянія другой его части (см. ниже).

271. Ціанистыя соединенія или, правильнѣе, ціанъ Ціанъ и соединенія его съ одновалентными элементами.

въ нихъ находящійся, происходитъ не только изъ азотистыхъ органическихъ соединеній болѣе или менѣе сложныхъ, но можетъ также образоваться, если свободные уголь и азотъ взаимодѣйствуютъ при возвышенной температурѣ, въ присутствіи щелочи: при пропусканіи азота или атмосфернаго воздуха чрезъ раскаленную смѣсь угли съ калиемъ, или съ жидкимъ кали, съ углекислымъ калиемъ или съ баритомъ, получаютъ ціанистый калий или ціанистый барій. Безуглеродныя соединенія азота, дѣйствуя на безазотныя углеродистыя соединенія тоже могутъ производить ціанъ: ціанистый калий образуется, напр., при выпышкѣ смѣси селитры съ солями нѣкоторыхъ органическихъ кислотъ, — при пропусканіи амміака чрезъ раскаленную смѣсь углекислаго калия съ углемъ, или при нагреваніи нашатыря съ тою же смѣсью, и также — при прокаливаніи азотистаго бора съ углекислымъ кали. Съ другой стороны, при пропусканіи амміака чрезъ раскаленный уголь, или при прохожденіи смѣси амміака съ окисью углерода, сквозь раскаленную губчатую платину, образуется ціанистый аммоніи. При дѣйствіи азотной кислоты на различныя органическія тѣла тоже можетъ образоваться группа CN . Вообще, ціанистыя соединенія получаютъ всегда если щелочь, уголь и азотъ — свободные, или въ соединеніяхъ — встрѣчаются при высокой температурѣ.

Ціанъ свободный $\begin{cases} \text{CN} \\ \text{CN} \end{cases}$ (оксалонитрилъ), кромѣ про-

исхожденія изъ щавелевокислаго амміака, получается распаденіемъ ціанистаго серебра или ціанистой ртути, при нагрѣваніи. При обыкновенной температурѣ онъ представляетъ безцвѣтный газъ съ особымъ одуряющимъ запахомъ; при -25° сгущается въ жидкость; зажженный—сгораетъ въ воздухѣ характеристическимъ лиловымъ пламенемъ. Ціанъ растворимъ нѣсколько въ водѣ; растворъ этотъ скоро разлагается, образуя преимущественно щавелевокислый амміакъ; въ присутствіи альдегида изъ него происходитъ оксамидъ (ср. § 259).

Съ сѣроводородомъ (съ одной или двумя частицами) частица ціана даетъ особыя желтыя кристаллическія соединенія.—

При полученіи ціана изъ ціанистой ртути или серебра происходитъ еще полимерный съ ціаномъ *парацианъ*—бурый порошокъ, способный, при нагрѣваніи, сполна переходить въ ціанъ.

Ціановодородъ (синильная кислота, формонитрилъ, *Ac. borussicum*) получается обыкновенно двойнымъ разложениемъ ціанистыхъ щелочныхъ металловъ, или ихъ двойныхъ солей, съ кислотами соляной или сѣрной. Ціановодородъ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при $+ 26,5^{\circ}$, застывающую при -15° , способную смѣшиваться съ водою во всѣхъ пропорціяхъ. Запахъ его, въ сильно-разведенномъ состояніи, напоминаетъ горькій миндаль, въ болѣе концентрированномъ—онъ удушливъ, непріятенъ и характеристиченъ. Ціановодородъ способенъ горѣть фіолетовымъ пламенемъ; какъ въ жидкомъ, такъ и газообразномъ видѣ, онъ обнаруживаетъ страшную ядовитость. Ціановодородъ очень непостояненъ: въ сухомъ видѣ скоро разлагается на амміакъ и бурое порошковатое вещество, а съ концентрированной соляной кислотой даетъ тотчасъ нашатырь и муравейную кислоту; въ водномъ растворѣ, синильная кислота превращается частью въ муравейнокислый амміакъ. Щелочи способствуютъ этому превращенію, а прибавка кислотъ его замедляетъ. Съ бромоводородомъ, іодоводородомъ, хлористымъ ацетиломъ и различными хлористыми

металлами, ціановодородъ способенъ давать кристаллическія соединенія. Соединенія эти могутъ быть разсматриваемы какъ представляющія типъ пашатыря. Вступая въ двойное разложеніе съ металлическими окислами, ціановодородъ производитъ ціанистые металлы. При дѣйствіи хлора въ низкой температурѣ, изъ него происходитъ особое тѣло $C_3N_3Cl_2H = (CN)_3Cl_2H$, которое можетъ быть разсматриваемо какъ продуктъ охлоренія утроенной частицы ціановодорода.

Соединенія ціана съ галоидами происходятъ не прямымъ взаимодѣйствіемъ этихъ веществъ, а образуются при вліяніи галоидовъ на нѣкоторые ціанистыя соединенія. Формулѣ $CNCl$ отвѣчаютъ два тѣла—одно газообразное при обыкновенной температурѣ, другое—жидкое. *Газообразный хлористый ціанъ* получается дѣйствіемъ хлора на слабую синильную кислоту,—на растворъ ціанистой ртути, или ціанистаго калия ($K_2Cu + Cl_2 = CuCl + KCl$), а *жидкій хлористый ціанъ* происходитъ при дѣйствіи окиси ртути на только-что описанное тѣло $(CN)_3Cl_2H$. Первый сгущается въ жидкость около -12° и застываетъ при -18° , второй кипитъ при $+15,5^\circ$ и застываетъ около -6° ; оба могутъ переходить, утраиваясь, въ *твердый хлористый ціанъ* $C_3N_3Cl_3 = (CN)_3Cl_3$. Послѣдній получается также вліяніемъ хлора на сухую синильную кислоту при содѣйствіи солнечнаго свѣта. За равенство частицы газообразнаго и жидкаго хлористыхъ ціановъ ручается удѣльный вѣсъ газа этихъ веществъ (Wurtz, Salet). Странная ихъ изомерія, можетъ быть, объясняется тѣмъ, что въ одномъ изъ нихъ хлоръ соединенъ съ углемъ, а въ другомъ—съ азотомъ ціана.—Газообразный хлористый ціанъ является хлорангидридомъ ціановой кислоты $\left. \begin{smallmatrix} CN \\ H \end{smallmatrix} \right\} O$, а твердый, хлорангидридомъ ціануровой кислоты $\left. \begin{smallmatrix} (CN)_3 \\ H_3 \end{smallmatrix} \right\} O_3$:

съ жидкимъ кали, первый даетъ ціанокислый и хлористый калий, а второй—ціануроокислый и хлористый калий. Соотвѣтственно этому превращенію, и при кипяченіи съ водою, получаютъ изъ твердаго хлористаго ціана

на ціануровая кислота и хлороводородъ. Всѣ частицы *бромистаго* и *іодистаго ціана* неизбѣстны. Оба они кристалличны и происходятъ дѣйствіемъ галоидовъ на ціанистые металлы; бромистый ціанъ плавится при $+4^{\circ}$ и улетучивается при $+15^{\circ}$, а іодистый улетаетъ при $+45^{\circ}$. Съ бѣлымъ кали вещества эти даютъ не ціанокислый, а ціанистый калий, производя въ то же время, кромѣ бромистаго или іодистаго калия, бромокислую или іоднокислую соль.

Ціанистые

металлы.

272. Соединенія ціана съ различными металлами обладаютъ весьма различнымъ постоянствомъ: одни изъ нихъ (ціанистые щелочные металлы) легко разлагаются кислотами, выдѣляя ціановодородъ; другіе противустоятъ этому разложенію; въ однихъ—присутствіе опредѣленнаго металла легко можетъ быть обнаружено обыкновенными реагентами, въ другихъ—находящійся металлъ не даетъ своихъ характеристическихъ реакцій до тѣхъ поръ, пока частица не разрушена, напр. сильнымъ прокаливаніемъ и т. п. (ср. § 269). Ціанистые металлы легко соединяются между собою (преимущественно—щелочные съ тяжелыми), производя опредѣленные двойныя соли. Различное постоянство ціанистыхъ металловъ выражается и въ этихъ двойныхъ соляхъ: одни изъ нихъ кислотами сполна разлагаются, выдѣляя весь ціанъ въ видѣ ціановодорода, другіе выдѣляютъ одинъ изъ ціанистыхъ металловъ, третьи, не разрушаясь, только вымѣниваютъ на водородъ свой щелочной металлъ. Тѣла послѣдняго рода могутъ входить легко въ обмѣнное разложеніе и съ различными солями, при чемъ щелочной металлъ ціанистаго соединенія замѣщается металломъ взятой соли.—Вообще, слѣдовательно, при этихъ обмѣнныхъ разложеніяхъ, одинъ изъ металловъ двойной ціанистой соли и весь ея ціанъ переносятся въ новыя частицы, т. е. группы изъ нихъ состоящія какъ бы играютъ роль особыхъ сложныхъ радикаловъ. Таковы будутъ напр. группы извѣстныя подъ именемъ *ферроціана* и *ферриціана*. Замѣчательно, что соли этихъ и подобныхъ группъ не ядовиты, между тѣмъ какъ ціанистые металлы, сполна и легко

разлагаемые кислотами, ядовиты почти на столько же, какъ и ціановодородъ.

Впрочемъ, различное содержаніе металловъ, находящихся въ двойныхъ ціанистыхъ соляхъ, едва ли можно объяснить однимъ вліяніемъ натуры этихъ металловъ: есть случаи, гдѣ въ соли находится одинъ только металлъ, и одна часть его вымѣнивается легко, другая вовсе не способна подвергаться обмѣнному разложению (см. ниже въ этомъ § и ср. § 270).

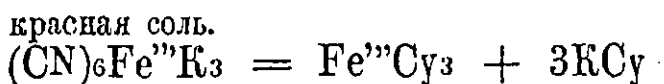
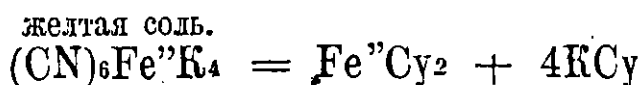
Примѣромъ простыхъ ціанистыхъ металловъ могутъ служить ціанистый калий, ціанистая ртуть, ціанистое серебро и проч. Соединенія ціанистой ртути и ціанистаго серебра съ ціанистыми щелочными металлами—напр. $\text{HgCy}_2 + \text{KCy}$, $\text{AgCy} + \text{KCy}$ —тѣла легко растворимы и кристаллизующіяся, принадлежатъ къ числу двойныхъ солей сполна разлагаемыхъ соляной кислотой, между тѣмъ какъ напр. азотная кислота, въ холодѣ, выдѣляетъ изъ нихъ HgCy_2 и AgCy т. е. разлагаетъ только одну изъ составныхъ частей двойной соли—ціанистый калий.

Двойныхъ ціанистыхъ солей, въ которыхъ можетъ быть принимаема за радикалъ группа состоящая изъ ціана и металла, извѣстно довольно много. Въ металло-содержащемъ радикалѣ такихъ солей можетъ заключаться кобальтъ, (*) хромъ, марганецъ, платина и пр., но особенно видное мѣсто занимаютъ между ними: *ферроціанистый калий* (желтисто-синеродистый калий, желтая кровавая соль, желтое сине-кали, *Kali borussicum flavum*) (**) и *ферриціанистый калий* (желто-синеродистый калий, красная кровавая соль). Принимая желѣзо $\text{Fe} = 56$ какъ двуатомное (Fe'') въ закисномъ

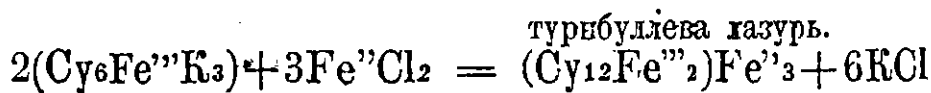
(*) Никкель, однако же, не даетъ соединеній съ подобнымъ характеромъ: двойная соль ціанистаго никкеля съ ціанистымъ калиемъ выдѣляется, при дѣйствіи кислотъ, ціанистый никкель. На этомъ основанъ способъ отдѣленія никкеля отъ кобальта ціанистымъ калиемъ.

(**) Желтое сине-кали составляетъ обыкновенный матеріалъ для приготовленія всѣхъ ціанистыхъ соединений.—Въ кристаллизованномъ состояніи оно содержитъ $3\text{H}_2\text{O}$ кристаллизаціонной воды.

состояніи, и какъ трехатомное (Fe''') въ окисномъ—, составъ этихъ солей выразится слѣдующими формулами:



Онѣ могутъ быть разсматриваемы какъ соединенія полимерной съ ціаномъ группы $(\text{C}_6\text{N}_6)^{\text{VI}}$, частію, съ желѣзомъ окиснымъ или закиснымъ, частію—съ калиемъ. Окисляющія вліянія легко переводятъ желтую соль въ красную, возстановляющіе реагенты—особенно въ щелочныхъ растворахъ—условливаютъ обратное превращеніе; кислоты замѣщаютъ въ этихъ соляхъ калий водородомъ, производя кристаллическія, такъ-называемыя *ферроціановодородную* и *ферриціановодородную* кислоты. Съ солями различныхъ металловъ, кровяныя соли вступаютъ въ двойное разложеніе, обмѣнивая свой калий на эквивалентное количество другаго металла. Такой обмѣнъ можетъ происходить и съ солями желѣза: желтое синь-кали съ солями окиснаго желѣза, а красное синь-кали съ солями закиснаго желѣза—даютъ темносиніе осадки. Первый изъ нихъ—*берлинская лазурь*—представляетъ *ферроціанистое окисное* желѣзо, а второй—*турбуллева лазурь*—*ферриціанистое закисное* желѣзо:



При дѣйствіи ѣдкаго кали, обѣ лазури выделяютъ то желѣзо, которое вошло въ нихъ на мѣсто калия, и снова превращаются въ соотвѣтствующія кровяныя соли (ср. предыд. §). Извѣстно также не мало веществъ, представляющихъ соединеніе ферро—или ферриціана съ нѣсколькими металлами разомъ. Нѣкоторые изъ этихъ

соединеній указываютъ въ особенности на то, что частица кровяныхъ солей имѣетъ по меньшей мѣрѣ ту величину, какая выражена приведенными формулами. Изъ числа этихъ смѣшанныхъ случаевъ достаточно указать на слѣдующіе:

натронно-калійная ферроціанистая соль.
 $(\text{Cy}_6\text{Fe}''')^{\text{IV}} \text{K}_3\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$

желѣзисто-калійная ферроціанистая соль.
 $(\text{Cy}_6\text{Fe}''')^{\text{IV}} \text{Fe}''\text{K}_2$

желѣзисто-желѣзная ферроціанистая соль (Пелузова зелень).
 $(\text{Cy}_6\text{Fe}''')^{\text{IV}} \text{Fe}''_2\text{Fe}''_3$

Обработка желтой кровяной соли азотной кислотой (Playfair), или — красной кровяной соли азотноватымъ ангидридомъ (Bunge) даютъ начало особому роду солей *нитрозоферроціанистыхъ* или *нитропруссидныхъ*, отличающихся характеристичною способностью производить яркое, фіолетовое, скоропреходящее окрашеніе съ растворимыми сѣрнистыми металлами. Наиболѣе извѣстная изъ этихъ солей — натронная — имѣетъ составъ $\text{Cy}_6\text{Fe}''(\text{NO})\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ и представляетъ красные легко растворимые кристаллы.

273. Простѣйшему кислородному соединенію ціана — *ціановой кислотѣ* $\begin{matrix} \text{CN} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ — отвѣчаетъ нѣсколько полимеровъ: *диціановая кислота* $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_2 \\ | \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{O}_2$, *триціановая* или *ціануровая кислота* $\begin{matrix} \text{C}_3\text{N}_3 \\ | \\ \text{H}_3 \end{matrix} \text{O}_3$ и *ціамелидъ* съ неизвѣстной (но вѣроятно высокой) частицей. Первое изъ этихъ тѣлъ весьма непостоянно и легко переходитъ въ одно изъ двухъ послѣднихъ. На оборотъ, всѣ полимеры, при нагрѣваніи, даютъ ціановую кислоту, и на этомъ основывается способъ ея полученія. Кромѣ того, ціамелидъ можетъ быть превращенъ въ ціануровую кислоту, если его нагрѣвать съ крѣпкой сѣрною кислотой. Ціановая кислота жидка, летуча и обладаетъ осо-

бытъ острымъ запахомъ, похожимъ на уксусный. Собранная въ сильно-охлажденномъ пріемникѣ, она, какъ только температура нѣсколько повысится, начинаетъ мутиться, выдѣлять теплоту, кипѣть и переходитъ въ ціамелидъ—бѣлую, аморфную, нерастворимую массу, похожую на фарфоръ. Съ водою, ціановая кислота даетъ углекислоту и амміакъ (ср. § 268). — Диціановая кислота (ср. § 269), представляющая безцвѣтные кристаллы, получается дѣйствіемъ азотистой кислоты на

ціанокарбамидъ $\left. \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO} \\ \text{N}_3 \end{matrix} \right\} \text{N}_2$, происходящій въ реакціи ю-

дистаго ціана на мочевины (Roensgen). Ціануровая кислота, кромѣ образованія изъ твердаго хлористаго ціана (ср. § 270) и ціамелида, можетъ получаться превращеніемъ ціановой кислоты въ моментъ ея выдѣленія изъ солей; она находится также между продуктами, происходящими при нагреваніи мочевоы кислоты, мочевины и ея хлороводородной соли. Дѣйствіемъ хлора на расплавленную мочевины тоже происходитъ ціануровая кислота.

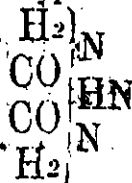
Соли ціановой кислоты легко образуются окисленіемъ ціанистыхъ металловъ; ціанистый калий служитъ (при высокой температурѣ) сильно-возстановляющимъ реагентомъ, вслѣдствіе стремленія своего переходить въ ціанокислую соль. При дѣйствіи кислотъ, изъ ціанокислыхъ солей могутъ иногда выдѣляться слѣды ціановой кислоты, обнаруживающіеся запахомъ, въ то же время получается или ціануровая кислота, или ціамелидъ, или (съ участіемъ воды) углекислота и амміакъ. — Содержась въ однихъ случаяхъ какъ особое ціанистое соединеніе, въ другихъ—какъ карбимидъ, ціановая кислота, по видимому, легко можетъ измѣнять свое строеніе (ср. § 268), и замѣчательно, что существуютъ дѣйствительно эфилло-замѣщенные производныя, изомерныя между собою и отвѣчающія, быть можетъ, обоимъ этимъ случаямъ. Такъ называемый ціанокислый эфилл, жидкій и летучій, получаемый перегонкой смѣси ціанокислаго и эфилло-замѣщеннаго калия, обладаетъ способ-

постью образовывать жидкія соединенія съ HCl , HBr (Gal), и со щелочами дастъ углекислоту и аминъ (см. § 258), а изомерное съ нимъ летучее тѣло *цианэтолинъ*, приготовляемое дѣйствіемъ хлористаго ціана на эфилалкоголь натрія, производитъ съ ѣдкимъ кали алкоголь и ціанокислый калий, переходящій тутъ же въ ⁴²⁴² ~~диан~~кислую соль, а съ хлороводородомъ—хлористый эфилъ и ціануровую кислоту (Gal). Если эти наблюденія вѣрны, то есть вѣроятность, что тѣло, извѣстное подъ именемъ ціанокислаго эфила (*) имѣетъ строеніе $\text{C}_2\text{H}_5\left\{\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right\}$

т. е. представляетъ эфил-карбимидъ, а ціанэтолинъ, заключая, напротивъ, эфилъ связанный съ ціанистой группой не азотомъ, а кислородомъ—будетъ настоящимъ сложнымъ эфиромъ ціановой кислоты.

Соотвѣтственно существованію эфировъ, происходящихъ отъ ціановой кислоты и представляющихъ замѣщенные карбимиды, могутъ, при помощи ея, получаться и тѣла болѣе сложные, но тоже представляющія аминныя производныя углекислоты. Таковы соединенія, извѣстныя подъ названіемъ *аллофановыхъ* эфировъ и солей и *тригеновой* кислоты. Аллофановые эфиры происходятъ при дѣйствіи паровъ ціановой кислоты на алкоголь, а тригеновая кислота—при дѣйствіи ихъ на альдегидъ. Всѣ тѣла эти ~~находятся~~, по видимому, въ близкомъ отношеніи въ біурету (см. § 259): тригеновая кислота представляетъ біуретъ, гдѣ H_2 замѣщенъ альдегидной группой C_2H_4 , а аллофановыя соединенія—біуретъ, заключающій замѣщенный водяной остатокъ, вмѣсто одного изъ остатковъ амміакальныхъ:

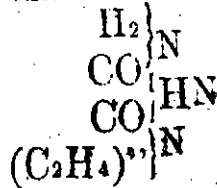
біуретъ.



аллофановые
эфиры.



тригеновая
кислота.



При помощи радикаловъ многоатомныхъ могутъ про-

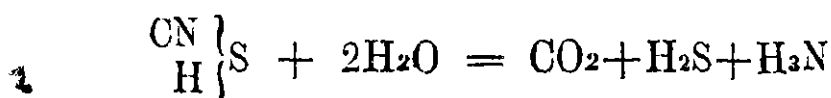
(*) Другія вещества, считаемыя эфирами ціановой кислоты (ціанокислеме—эфилъ, феилъ, пафилъ), по свойствамъ, аналогичны съ этимъ эфирнымъ соединеніемъ.

исходить аллофановыя соединенія болѣе сложныя; напр: при дѣйствіи ціановой кислоты на эфилглицоль, образуется эфиръ, соотвѣтствующій вышеприведенной формулѣ, но гдѣ $R' = \left[\begin{smallmatrix} C_2H_4 \\ H \end{smallmatrix} \middle| O \right]$ (Baeyer), а въ реакціи ціанокислаго калия на однохлороуксуснокислый эфиръ получается аллофановое соединеніе гдѣ $R' = \left[\begin{smallmatrix} C_2H_2O \\ C_2H_3 \end{smallmatrix} \middle| O \right]$ (Зайцевъ 2-й).

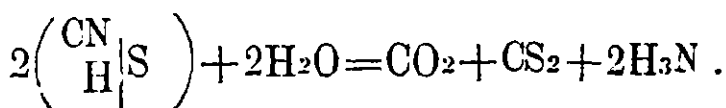
Ціановой кислотѣ отвѣчаетъ тіо-производное, извѣстное подъ именемъ *спроціановодородной* или *родановодородной* кислоты $\begin{smallmatrix} CN \\ H \end{smallmatrix} \middle| S$. — Металлическія производныя этаго тѣла—аналоги ціанокислыхъ солей—получаются прямымъ присоединеніемъ сѣры къ ціанистому металлу, или взаимнодѣйствіемъ ціанистыхъ и сѣрнистыхъ соединеній. Такимъ образомъ, ціанистый калий (или желтое синь-кали, дающее, при накаливаніи, ціанистый калий), при плавленіи съ сѣрою, производитъ *спроціанистый* или *роданистый* калий $\begin{smallmatrix} CN \\ K \end{smallmatrix} \middle| S$ — легко растворимое тѣло, кристаллизующееся въ безцвѣтныхъ призмахъ. Роданистый аммоній $\begin{smallmatrix} CN \\ H_4N \end{smallmatrix} \middle| S$ (ср. § 266) получается при дѣйствіи синильной кислоты на сѣрнистый аммоній, и происходитъ также въ реакціи амміака на тритіо-углекислый эфиръ, при чемъ образуется вмѣстѣ меркаптанъ $\begin{smallmatrix} CS \\ (C_2H_5)_2 \end{smallmatrix} \middle| S_2 + 2H_3N = 2 \left(\begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ H \end{smallmatrix} \middle| S \right) + \begin{smallmatrix} CN \\ H_4N \end{smallmatrix} \middle| S$ (Husemann).

Отъ спроціанистаго калия, двойными разложеніями, можно переходить къ другимъ роданистымъ металламъ, изъ которыхъ соединеніе окислаго желѣза отличается темно-кровяно-краснымъ, почти чернымъ, цвѣтомъ. Кислоты выдѣляютъ изъ роданистыхъ металловъ кислоту $\begin{smallmatrix} CN \\ H \end{smallmatrix} \middle| S$, представляющую безцвѣтную жидкость, съ запахомъ похожимъ на уксусный. Въ сухомъ видѣ, родановодородная кислота легко разлагается на такъ-назы-

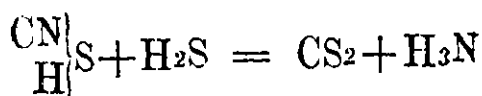
ваемую *ксантано-водородную* кислоту $\text{CNHS}_3 = (\text{вѣро-}$
ятно) $\text{CN} \left\{ \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{H} \end{array} \right\} (\text{S}_3)''$ и на ціановодородъ, а съ водою, осо-
бенно при нагрѣваніи, даетъ, кромѣ того, углекислоту,
углестѣру, сѣроводородъ и амміакъ:



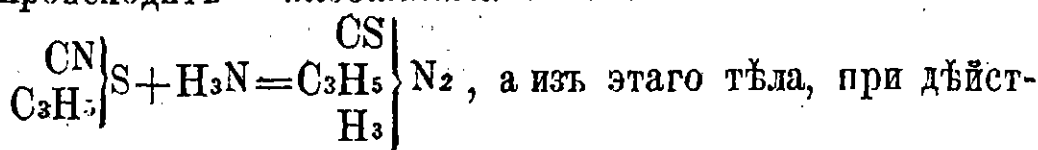
и



Съ сѣроводородомъ происходитъ разложеніе совер-
шенно соотвѣтствующее распаденію ціановой кислоты
съ водою:



Превращеніе сѣроціанистыхъ металловъ—въ особен-
ности при нагрѣваніи—даетъ начало новымъ слож-
нымъ тѣламъ (*меламу, меллону* и проч.), принадлежа-
щимъ, по видимому, къ числу амміакальных производ-
ныхъ ціана (см. слѣд. §). Перегонкой сѣроціанистаго
балія съ эфилосѣрноокислыми солями, или посредствомъ
другихъ двойныхъ разложеній, получаютъ жидкіе силь-
но-пахнущіе сѣроціановые эфиры. Изъ нихъ, сѣроціа-
новый аллилъ встрѣчается въ природѣ, въ различныхъ
растеніяхъ (преимущественно—въ семействѣ крестоцвѣт-
ныхъ), и составляетъ главную часть летучаго масла гор-
чицы, образующагося распаденіемъ особаго, сложнаго,
глюкозиднаго производнаго (*миронокислаго* балія), нахо-
дящагося въ ея сѣмянахъ. Дѣйствіе амміака на сѣро-
ціанистый аллилъ ведетъ къ образованію особыхъ за-
мѣщенныхъ мочевиныхъ: прямымъ соединеніемъ обоихъ тѣлъ
происходитъ *тіосиннаминъ* или *аллилотіомочевина*



віи гидратной окиси свинца, происходитъ, вслѣдствіе выдѣ-
ленія H_2S , *синнаминъ* или *аллилоціанамидъ* $\text{C}_3\text{H}_5\left\{\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right.$. Съ

другой стороны, вліяніемъ гидратной окиси свинца на съ-
роціанистый аллиль, образуется *синаполминъ*, получаемый
также дѣйствіемъ воды на ціанокислый аллиль $\left(2\left(\text{C}_3\text{H}_5\left\{\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{O} \end{smallmatrix}\right.\right)\right)$

$+\text{H}_2\text{O}=\left(\text{C}_3\text{H}_5\right)_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{N}_2 \end{smallmatrix}\right.+\text{CO}_2$) и представляющій ни что

иное какъ *двуалло-мочевину*.

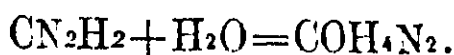
Ангидрида ціановой кислоты неизвѣстно, но для съ-
роціановой кислоты существуетъ соотвѣтствующій тіо-
ангидридъ $\text{CN}\left\{\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{S} \end{smallmatrix}\right.$ —*сѣрнистый ціанъ*, происходящій при
дѣйствіи іодистаго ціана на роданистое серебро, и пред-
ставляющій безцвѣтное кристаллическое летучее тѣло.

Амміакаль-
ными произво-
дными ціана.

274. Подобно другимъ углеродистымъ радикаламъ,
ціанъ можетъ соединяться съ амміакальными остатками,
или—что все равно—замѣнять водородъ въ амміакѣ. Его
полимеры, въ свой чередъ, даютъ амидныя производ-
ныя, которыя въ особенности многочисленны для ради-
кала ціануроваго $(\text{C}_3\text{N}_3)^{''}$. Вслѣдствіе многоатомности
этого радикала, является здѣсь возможность образования
гидратамидныхъ веществъ. Если же онъ входитъ въ
частицу болѣе одного раза, то возможнымъ становится
еще образованіе тѣлъ, заключающихъ остатки болѣе
чѣмъ трехъ частицъ амміака. Все это условливаетъ зна-
чительное разнообразіе амміакальныхъ производныхъ,
содержащихъ радикалъ $(\text{C}_3\text{N}_3)^{''}$.—

Изъ простѣйшихъ амміакальныхъ производныхъ ціана,
извѣстны лучше *ціанамидъ* $\text{CN}\left\{\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}\right.\text{N} = \text{C}^{\text{IV}}\left\{\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}\right.\text{N}$, получае-
мый двойнымъ разложеніемъ сухаго амміака съ газооб-
разнымъ хлористымъ ціаномъ. Ціанамидъ кристаллическъ,
плавится при $+40^\circ$ и расплывается въ влажномъ воз-
духѣ. При прибавленіи къ его водному раствору мала-

го количества азотной кислоты, онъ, принимая воду, даетъ мочевиу:

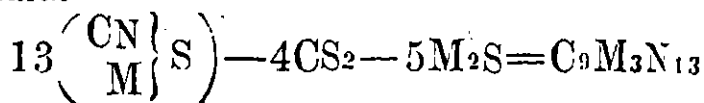


При слабomъ нагрѣваніи раствора ціанамида съ прибавкой амміака, онъ переходитъ (Naag) въ *диціандіамидъ* (парамъ) $\text{C}_2\text{N}_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{N}_2 \\ \text{H}_4 \end{smallmatrix} \right\}$. То же тѣло образуется дѣйствіемъ углекислоты на натрій-амидъ NaNH_2N (Beilstein и Genthner). Диціандіамидъ бѣлъ, кристалличенъ, плавится около 205° и разлагается при нагрѣваніи; съ водою, при содѣйствіи кислотъ, претерѣваетъ превращеніе въ слабо щелочное тѣло *диціандіамидинъ* $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$. Превращеніе это аналогично переходу ціанамида въ мочевиу.

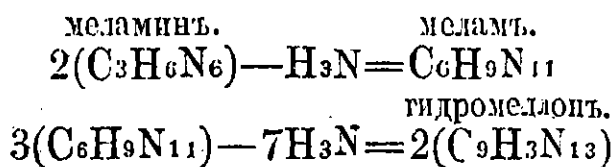
При выпариваніи въ водномъ растворѣ, или при нагрѣваніи до 150° , ціанамидъ превращается въ утроенный полимеръ—*меламинъ* (*триціантриамидъ* или *ціанур-амидъ*) $\text{C}_3\text{N}_3 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{N}_3 \\ (\text{H}_2)_3 \end{smallmatrix} \right\}$ легко кристаллизующійся, одаренный щелочными свойствами и способный давать съ кислотами кристаллическія соединения.

Къ производнымъ, гдѣ число атомовъ амміакальнаго азота превышаетъ атомность радикала C_3N_3 , принадлежатъ: *меламъ* $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_{11} = \text{C}_3\text{N}_3 \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{C}_3\text{N}_3)_2 \\ \text{H}_9 \end{smallmatrix} \right\} \text{N}_5$ и такъ-называемый *гидромеллонъ* или *мелюноводородная* кислота $\text{C}_9\text{H}_3\text{N}_{13} = \text{C}_3\text{N}_3 \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{C}_3\text{N}_3)_3 \\ \text{H}_3 \end{smallmatrix} \right\} \text{N}_4$. Меламъ происходитъ нагрѣваніемъ смѣси роданистаго калия съ нашатыремъ, и представляетъ бѣлое порошковатое тѣло. Гидромеллонъ въ отдѣльномъ видѣ извѣстенъ мало, но изслѣдованы его металлическія производныя, такъ называемыя меллонистые металлы. Наиболѣе изучены изъ этихъ послѣднихъ три калийныя соединенія— $\text{C}_9\text{H}_2\text{KN}_{13}$, $\text{C}_9\text{HK}_2\text{N}_{13}$ и $\text{C}_9\text{K}_3\text{N}_{13}$ —представляющія труднорастворимыя, бѣлыя, кристаллическія вещества. Соединенія эти получаютъ превращеніемъ разлчныхъ амміакальных производныхъ ціана и

образуются также, различными вліяніями, изъ родани-
стыхъ металловъ, вслѣдствіе потери углерода и сѣрни-
стаго металла:

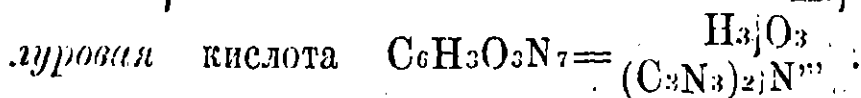
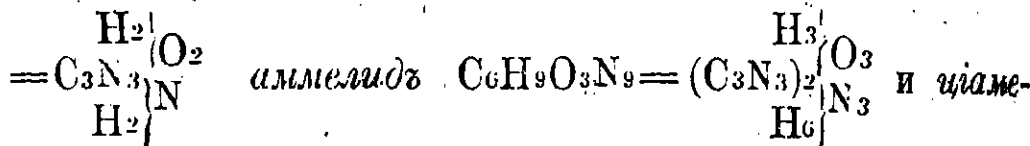
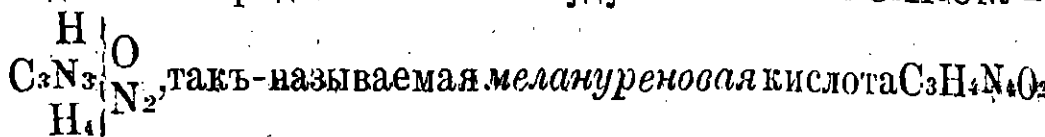


Отношеніе между упомянутыми амміакальными произ-
водными радикала C_3N_3 и возможность перехода одно-
го изъ нихъ въ другое—видны изъ слѣдующихъ урав-
неній:



Главнѣйшими ціанистыми гидратно-амміакальными произ-

водными съ радикаломъ C_3N_3 будутъ: аммелинъ $\text{C}_3\text{H}_3\text{ON}_5 =$

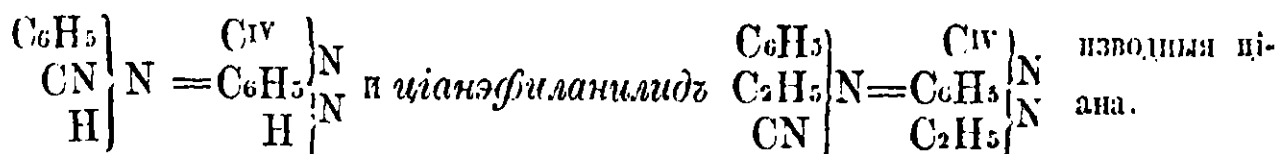


Мелануреновая кислота—бѣлое порошковатое тѣло,
нерастворимое въ водѣ—образуется вмѣстѣ съ ціану-
ровой кислотой при продолжительномъ нагрѣваніи мо-
чевины, а остальные три соединенія—тоже бѣлыя твер-
дые вещества—происходятъ особыми превращеніями, то
подъ вліяніемъ кислотъ, то подъ вліяніемъ щелочей, изъ
мелама, меламина или меллонистыхъ соединеній. Амме-
линъ и аммелидъ имѣютъ слабо-щелочныя свойства,
а ціамелуровая кислота способна давать металлическія
производныя.

Замѣщен-

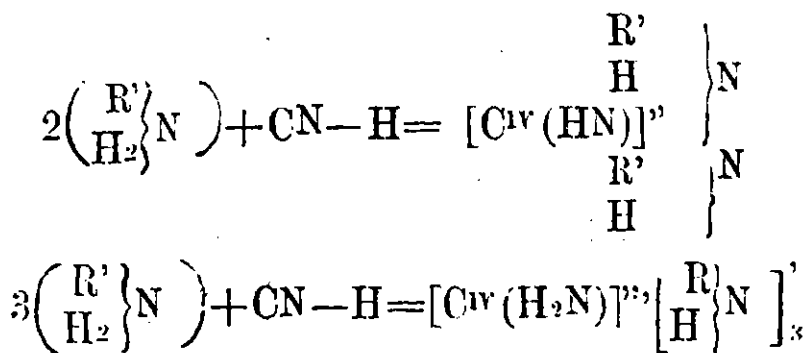
ныя амміа-
кальныя про-

275. Ціанамиду отвѣчаютъ нѣкоторые вещества, со-
держащія, вмѣсто простаго амміакальнаго остатка (H_2N),
остатокъ замѣщенный ($\text{R}'\text{HN}$) или (R_2N). Таковы будутъ,
напр., кромѣ упомянутаго выше синнамина, *ціанатилидъ*



получаемыя дѣйствіемъ хлористаго ціана, въ холодѣ, на растворъ анилина или эфиланилина въ эфирѣ. Вторыя изъ приведенныхъ формулъ, указывающія химическое строеніе этихъ тѣлъ, обнаруживаютъ ихъ родство съ аминами. Это — амины, въ составѣ которыхъ находится четырехатомный пай угля, условливающий усложненіе частицы — содержаніе въ ней двухъ паевъ азота. Въ самомъ дѣлѣ, ціан-эфиланилинъ обладаетъ способностью производить съ кислотами соли, но такъ какъ пай угля остается здѣсь соединеннымъ съ 3-мя единицами азотнаго сродства, то частица, содержа группа (CN), является и настоящимъ ціанистымъ соединеніемъ. Присоединяя элементы воды, подобно ціанамиду, ціананилидъ можетъ давать фенило-мочевину.

Съ другой стороны, ціанъ, вводя въ амміакальныя производныя пай C^{IV} , можетъ, вліяніемъ этаго пая, условливать и большее усложненіе аминной частицы — большее накопленіе въ ней паевъ азота. Въ этомъ случаѣ, разумѣется, пай угля не можетъ присутствовать въ видѣ группы CN, обладающей одной только единицей свободнаго углероднаго сродства и, потому, неспособной связывать въ одну частицу, дѣйствіемъ этаго сродства, двѣ или три группы. — Если же допустить, что при замѣщеніи водорода въ аминахъ ціаномъ, азотъ этаго послѣдняго вступаетъ во взаимодѣйствіе съ амміакальнымъ водородомъ амина, между тѣмъ какъ углеродный пай дѣйствуетъ на сродство паевъ азота, находящагося въ аминѣ, то усложненія становятся понятными, и могутъ быть выражены, напр., слѣдующими схемами:

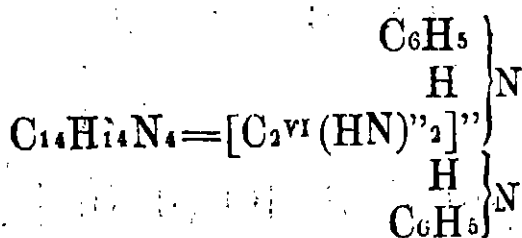


Первому изъ приведенныхъ уравненій отвѣчаетъ образованіе триаминовъ—щелочей *меланилина* и *менафталидина*—дѣйствіемъ хлористаго ціана на анилинъ или вафталидинъ при нагреваніи.

Усложняющая роль углероднаго пая становится еще яснѣе, если принять во вниманіе, что прямымъ замѣщеніемъ 4-хъ паявъ амміакальнаго водорода паяемъ угля, при дѣйствіи четырехлористаго углерода на анилинъ, можетъ быть полученъ (А. W. Hofmann) аналогъ меланилина *карботрифенилтриаминъ*. Отношенія обоихъ аминовъ, вѣроятно, могутъ быть выражены слѣдующимъ образомъ:



Съ другой стороны, понятно, что аналогомъ этихъ же веществъ и простѣйшимъ ихъ представителемъ является гуанидинъ съ своими замѣщенными производными (ср. § 255).—Подобные же случаи усложненія могутъ быть вызваны и въ различныхъ другихъ реакціяхъ, гдѣ участвуютъ ціанистыя соединенія. Такъ, при дѣйствіи ціанокислаго эфира на алкогольъ натрія, происходитъ, между прочимъ, *карботріэфилтриаминъ* (А. W. Hofmann), а при дѣйствіи ціана (свободнаго) на анилинъ получается *ціананилинъ* и т. п. Последняя реакція, хотя и представляетъ по наружности прямое соединеніе двухъ частицъ анилина съ частицей ціана, но ціананилинъ обладаетъ вѣроятно строеніемъ—



Этому строгію отвѣчаетъ и возможность полученія изъ него амміакальных производныхъ, заключающихъ радикалъ щавелевой кислоты.

Къ той же категоріи принадлежитъ, безъ сомнѣнія, образованіе гликоціамина, соединеніемъ ціанамида съ гликоколомъ (ср. § 260). Наконецъ, съ изложенной точки зрѣнія, понятно и родство всѣхъ этихъ тѣлъ съ мочевыми производными и веществами къ нимъ примыкающими, — понятна и возможность происхожденія изъ нихъ, съ одной стороны, ціанистыхъ соединеній, съ другой —, при содѣйствіи элементовъ воды, — мочевины или ея производныхъ. (*)

Къ веществамъ, примыкающимъ къ амміакальнымъ производнымъ ціана, можетъ быть отнесенъ *триціанистый* фосфоръ, являющійся представителемъ неизвѣстнаго триціанамида или триціанистаго азота:

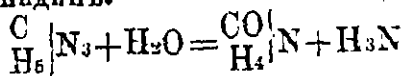
триціанамидъ.
(CN)₃N

ціанистый фосфоръ.
(CN)₃P

Триціанистый фосфоръ получается нагрѣваніемъ ціанистаго серебра съ трехлористымъ фосфоромъ (Hübner и Wehrhane). Онъ представляетъ бѣлое, кристаллическое, летучее вещество и, подобно нѣкоторымъ другимъ простѣйшимъ соединеніямъ ціана, напоминаетъ аналогію этаго радикала съ галогенами: ціанистый фосфоръ съ водою быстро разлагается, подобно трехлористому фосфору, и производитъ ціановодородъ и фосфористую кислоту.

(*) Сюда же относятся, безъ сомнѣнія, слѣдующія реакціи:

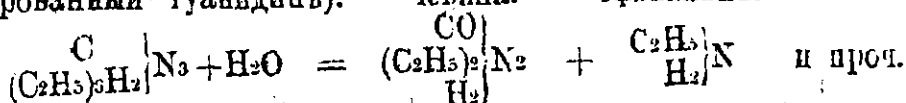
гуанидинъ.



карботриэфиламинъ (трех-
эфиллированный гуанидинъ).

двуэфиломо-
чевина.

эфиламинъ.



Группа 7-я. АЗОСОЕДИНЕНИЯ.

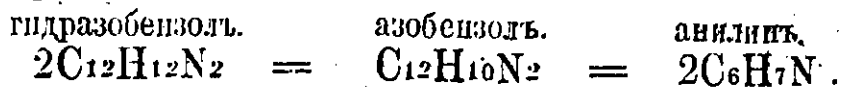
Общія отно- 276. Азопроизводныя, какъ и діазопроизводныя, сос-
шенія азо- тавляющія послѣдующую группу, найдены только для
производ- веществъ ароматическихъ и для тѣхъ еще болѣе не-
ныхъ. предѣльныхъ. Быть можетъ, онѣ только для нихъ и су-
ществуютъ. Уже было указано, что главный способъ
образованія азопроизводныхъ основывается на возста-
новленіи нитропроизводныхъ амальгамою натрія (см. §
126),— что образованіе это всегда соединяется съ удво-
еніемъ частицы, и что, для каждаго нитропроизводнаго,
существуютъ три азопродукта, происходящіе послѣ-
довательнымъ возстановленіемъ. Двѣ частицы нитропро-
изводнаго, выдѣляя 2O, даютъ сначала *азоксинпроизвод-*
ное, дальнѣйшимъ выдѣленіемъ 2O происходитъ *азопроиз-*
водное и, наконецъ, присоединеніемъ къ послѣднему 2H,
получается *гидразопроизводное*.

Азопроизводное, если взять половину его частицы и
сравнить съ тѣмъ первоначальнымъ тѣломъ, которое
подверглось нитрованію, является какъ бы продуктомъ
замѣщенія *одного* пая водорода въ частицѣ этаго тѣла
однимъ паемъ азота; напр.

бензолъ.
 C_6H_6

азобензолъ
(полчастицы.)
 C_6H_5N

Подъ именемъ гидразопроизводныхъ могутъ, пови-
димому, быть подразумѣваемы два рода веществъ изо-
мерныхъ между собою, но существенно отличныхъ другъ
отъ друга. При болѣе слабомъ возстановленіи происхо-
дятъ гидразопроизводныя (изъ азобензола — *гидразобензолъ*,
A. W. Hofmann), легко отдающія, съ переходомъ опять
въ азопроизводное, принятой ими водородъ, и способ-
ныя, при нагрѣваніи, распадаться на азопроизводное и
амидопроизводное; напр:



Въ тѣлахъ этаго рода, азотъ и присоединившійся во-

дородъ не условливаютъ рѣзкихъ, опредѣленныхъ химическихъ свойствъ, и такія именно тѣла, какъ кажется, должны быть признаны настоящими гидразопроизводными, способными получаться изъ всѣхъ азосоединеній. При восстановленіи болѣе энергичномъ, а также превращеніемъ гидразопроизводнаго перваго рода (изъ гидразобензола—дѣйствіемъ кислотъ), можетъ происходить иногда соединеніе того же эмпирическаго состава, но, по свойствамъ, очевидно принадлежащее къ числу производныхъ амміакальных. Таковъ будетъ, по крайней мѣрѣ, бензидинъ (дифенилдіаминъ, ксенилендіаминъ)—изомеръ гидразобензола, представляющій, какъ показало эфиллированіе, первичный діаминъ радикала ($C_{12}H_8$)^{дифениль.}
 $=C_{12}H_{10}-H_2$.

Химическое строеніе азоксипроизводныхъ, азопроизводныхъ и настоящихъ гидразопроизводныхъ остается еще неразъясненнымъ, и, за недостаткомъ фактовъ, едва-ли можно предложить относительно этаго вопроса какую либо гипотезу, имѣющую достаточныя основанія. Въ виду соображеній, заставляющихъ принять въ діазо-производныхъ непосредственное соединеніе другъ съ другомъ двухъ паевъ азота, и принимая въ соображеніе рѣзкое различіе въ свойствахъ, существующее между діазо—и азосоединеніями, трудно рѣшиться приписывать непосредственному взаимодѣйствію азотныхъ паевъ удвоеніе частицы азовеществъ, а между тѣмъ, способность настоящихъ гидразопроизводныхъ—распадаясь, производить изъ одной своей частицы двѣ частицы тѣла съ амміакальнымъ остаткомъ въ составѣ—противорѣчить до нѣкоторой степени предположенію, что азосоединенія обладаютъ цѣльной частицей.—Напротивъ, изомерный съ гидразобензоломъ бензидинъ имѣетъ, безъ сомнѣнія, цѣльную частицу: онъ можетъ получаться изъ дунитрованнаго дифенила (см. § 118) восстановленіемъ (Fittig).

Независимо отъ присутствія тѣхъ паевъ азота, которые характеризуютъ азосоединенія и придаютъ имъ опредѣленныя химическія черты, азовещества могутъ заключать и другія различныя группы, условливающія дру-

гую сторону ихъ химическаго характера. На эту другую сторону характера, азотные пары, по видимому, вліяють мало. Такъ, азосоединенія, берушія свое начало отъ бензола, вообще не имѣють, какъ и самъ бензолъ и нитробензолъ, рѣзкаго химическаго характера; *азоксибензойная* кислота (Griess), *азобензойная* и *гидразобензойная* кислоты (Strecker) обладаютъ, подобно бензойной и нитробензойной кислотамъ, опредѣленно-кислыми свойствами (и, вслѣдствіе удвоенія частицы—двуосновностью); *гидразоанилинъ* (Naaghaus) щелоченъ, подобно самому анилину; также щелочны азопродукты, представляющіе азобензолъ, въ которомъ одинъ или два атома водорода замѣщены водяными остатками.

Способы образования и превращенія азопроизводныхъ. 278. Вліяніемъ амальгамы натрія на нитропродукты получено большинство азовеществъ; таковы, кромѣ производныхъ бензола и бензойной кислоты: *азоанисовая* кислота (Алексѣевъ), *азотолуидъ* и *азокситолуидъ* (Яворскій, Вериге), *азоцимидъ*, *азоксимидъ* (Вериге), *азоксинафталидъ* (Яворскій), *гидразоанилинъ* и проч. Но нѣкоторыя азотѣла происходятъ и другими путями: *азоксибензолъ* (*азоксибензидъ*) можетъ быть приготовленъ дѣйствіемъ алкогольнаго раствора ѣдкаго кали на нитробензолъ (Зининъ); тѣмъ же путемъ получена *азоксибензойная кислота* изъ нитробензойной (Griess). Самый азобензолъ былъ приготовленъ впервые перегонкой нитробензола съ алкогольнымъ щелокомъ кали (Mitscherlich). Далѣе, изъ нитробензила $C_{14}H_9(NO_2)O_2$, получаемого вліяніемъ азотной кислоты на дезоксибензоинъ (см. § 220) происходитъ (Зининъ), при дѣйствіи того же щелока, *азобензойная кислота*, тождественная или изомерная съ получаемой изъ кислоты нитробензойной. Во всѣхъ этихъ реакціяхъ, возстановленіе совершается, по видимому, на счетъ алкоголя, который переходитъ въ альдегидъ. Оно можетъ имѣть мѣсто и при другихъ обстоятельствахъ: при перегонкѣ нитробензола съ желѣзомъ и уксусной кислотой тоже образуется азобензолъ (Noad); при пропусканіи сѣроводорода въ алкогольный, насыщенный аммиакомъ растворъ азобензола, получается настоящій *гидразобензолъ* (A. W. Hofmann), а если об-

работка тѣми же реагентами совершается при нагрѣваніи, то изъ азобензола, или азоксибензола происходитъ изомерный съ гидразобензоломъ *бензидинъ*. Далѣе, азобензойная кислота можетъ получаться дѣйствіемъ цинка на амміакальный растворъ нитробензойной кислоты (Siebert).—Наконецъ, щелочныя азопроизводныя, представляющія азобензолъ и азонафталидъ, къ которыхъ най водорода замѣщенъ амміакальнымъ остаткомъ—тѣла, получившія названіе *амидодифенилимида* (Griess и Martius), *амидодинафтилимида* (Martius)—образуются окисляющимъ вліяніемъ, но уже, разумѣется, не изъ нитропроизводныхъ, а изъ анилина и нафтиламина. Онѣ происходятъ дѣйствіемъ азотистой кислоты, при нагрѣваніи, на алкогольный растворъ солей упомянутыхъ щелочей, или нагрѣваніемъ ихъ водныхъ растворовъ съ оловянно-кислымъ натріемъ. Вмѣстѣ съ азовеществами получаютъ, въ этихъ реакціяхъ, соотвѣтствующіе алкохолы—фенолъ и алкохолъ нафтильный.

279. Азопроизводныя вообще представляютъ кристаллическія, довольно трудно растворимыя тѣла. Азотѣла и азокситѣла бываютъ обыкновенно окрашены въ болѣе или менѣе желтый, а нѣкоторые—и въ красный цвѣтъ. Къ послѣднимъ принадлежитъ азобензолъ и его гомологи; гидразосоединенія, напротивъ, часто бываютъ безцвѣтны. Азобензолъ съ своими гомологами, амидодифенилимидъ, гидразоанилинъ и проч.—летучи безъ разложенія; напротивъ, азоксибензолъ и его аналоги—и также, вообще, азопроизводныя кислоты—неспособны перегоняться. Легкая потеря водорода при окисленіи свойственна, по видимому, вообще настоящимъ гидразопроизводнымъ; ее испытываетъ не только гидразобензолъ, но и гидразобензойная кислота и проч. Для тѣхъ же гидразопроизводныхъ характеристично распаденіе на амидированное тѣло и азовещество: упомянутая выше гидразобензойная кислота, уже при кипяченіи съ крѣпкой соляной кислотой, производитъ амидобензойную кислоту (бензаламинъ) и азобензойную кислоту. Распаденіе другаго рода, тоже какъ будто указывающее на нецѣльность

частицы, имѣетъ мѣсто для амидодифенилимида (амидо-азобензола), при дѣйствіи олова съ соляной кислотой; реакція эта даетъ начало анилину и одному изъ изомерныхъ фенилендіаминовъ (см. § 266)—*парафенилендіамину*:



Два пая азота въ азопроизводныхъ, быть можетъ, находятся въ различныхъ состояніяхъ; по крайней мѣрѣ, азобензойная кислота, при прокаливаніи со щелочами, выдѣляетъ въ видѣ амміака только половину своего азота (Strecker).—

Оставаясь по прежнему удвоенными частицами и сохраняя свой азотъ, азосоединенія могутъ подвергаться опредѣленнымъ измѣненіямъ. Такъ напр., нитрованіемъ, изъ азоксибензида получены два изомерныхъ одно-нитрованныхъ продукта—*нитразоксибензидъ* и *изонитразоксибензидъ*, изъ которыхъ второй растворимъ въ алкоголь гораздо легче перваго (Зининъ). Изъ азобензола также получаютъ *нитразобензолъ* и *двинитразобензолъ*. Всѣ эти нитропродукты, при восстановленіи, могутъ давать щелочи; изъ нитразобензола вѣроятно происходитъ *амидодифенилимидъ* а изъ динитразобензола получена щелочь $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2(\text{NH}_2)_2$, названная *дифениномъ* (Laurent и Gerhardt).

Особаго рода интересныя отношенія, свойственныя, вѣроятно, и нѣкоторымъ другимъ азосоединеніямъ, замѣчены (Вериге) для азотолуида. Вещество это съ бромомъ $(\text{Br})_2$ можетъ соединяться прямо, какъ и азобензидъ; но если взять его въ сыромъ нечистомъ состояніи, и приливать бромъ къ эфирному его раствору, то происходитъ бѣлое кристаллическое тѣло $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Br}_4 = \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2 + \text{H}_2 + 4\text{HBr}$, представляющее бромистоводородное соединеніе особаго, бромъ-содержащаго діаминна $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2$, и способное; согласно тому, легко обмѣнивать два пая брома. Дѣйствуя хлоромъ, можно, по видимому, получить соотвѣтствующее хлористое соединеніе.

280. Кромѣ азотистыхъ веществъ, достаточно изученныхъ и описанныхъ въ предыдущихъ отдѣлахъ, существуютъ еще нѣкоторыя азотистыя тѣла, бывшія предметомъ многихъ изслѣдованій, но, до сихъ поръ, не поддающіяся попыткамъ судить объ ихъ химическомъ строеніи. Можно однако же положительно утверждать, что онѣ принадлежатъ къ одному изъ описанныхъ главныхъ разрядовъ азотистыхъ соединений, или составляютъ совершенно особые разряды, но ни въ какомъ случаѣ не примыкаютъ къ діазопроизводнымъ, о которыхъ говорится ниже.—Однѣ изъ этихъ тѣлъ, сравнительно-простаго состава, находятся въ близкомъ отношеніи къ нѣкоторымъ ароматическимъ веществамъ и тѣсно связаны между собою по своимъ превращеніямъ. Ихъ исходною точкою служитъ *индиго* (кубовая краска). Другой разрядъ составляютъ вещества, имѣющія огромную важность по своему фізіологическому значенію,—являющіяся главными составными частями организмовъ животныхъ и постоянно присутствующія, въ нѣкоторомъ количествѣ, въ растеніяхъ. Эти послѣднія, кромѣ угля, водорода, кислорода и азота, содержатъ обыкновенно въ своемъ составѣ сѣру, а иногда и другіе элементы. Онѣ вообще довольно близки по своимъ свойствамъ, обладаютъ несомнѣнно весьма высокимъ вѣсомъ частицы и отличаются измѣнчивостью. Измѣнчивость эта выражается и въ способности ихъ переходить въ гніеніе, т. е. подвергаться распаденію на различныя, болѣе простые (часто—вонючіе) продукты,—распаденію, которое вызывается развитіемъ низшихъ организмовъ (Pasteur) и вполне соотвѣтствуетъ броженію сахаристыхъ веществъ. Главнѣйшія изъ нихъ, всѣ вмѣстѣ, обозначаются обыкновенно именемъ *протеиновыхъ* веществъ.

Индиго содержится въ собѣ различныхъ растеній (*Indigofera*, *Isatis* и проч.)—вѣроятно, въ видѣ особаго глюкозида *индикана* (Schunck), и осаждается въ нечистомъ видѣ при броженіи сока и дѣйствіи на него воздуха. Индиканъ найденъ кромѣ того, въ маломъ количествѣ, въ мочѣ многихъ млекопитающихъ (Norre-Seyler) и присутствуетъ иногда также въ гноѣ.

Чистое синее *индиго* C_8H_3ON получается въ кристал-

лическомъ видѣ возгонкою сыраго индиго, или его возстановленіемъ и послѣдующимъ окисленіемъ, дѣйствіемъ воздуха. Изъ этого вещества, правильными превращеніями, безъ разрушенія частицы, получается цѣлый рядъ продуктовъ; сильныя же разрушающія реакціи ведутъ вообще къ образованію салициловыхъ производныхъ. — Превращенія индиговыхъ соединений напоминаютъ до нѣкоторой степени переходы мочевыхъ производныхъ. Возстановляющіе реагенты переводятъ синее индиго въ *бѣлое индиго* $C_{16}H_{12}O_2N_2$, реакціей похожей на превращеніе аллоксана въ аллоксантинъ. Бѣлое индиго — тѣло растворимое въ алкоголь — легко переходитъ обратно въ синее индиго, дѣйствіемъ всѣхъ окисляющихъ реагентовъ и, даже, атмосфернаго кислорода. Окисленіе синяго индиго, напр. слабой азотной кислотой, ведетъ къ образованію *изатина* $C_8H_5O_2N$ — вещества растворимаго въ водѣ и образующаго желтокрасныя призматическіе кристаллы. Изатинъ, при дѣйствіи щелочей, подобно аллоксану, даетъ, прямымъ присоединеніемъ, соль кислоты *изатиновой* $C_8H_6MO_3N$. Возстановленіемъ, изатинъ не возвращается къ синему индиго; съ амальгамой натрія онъ производитъ (Кюр) бѣлую кристаллическую *гидриндиновую* кислоту $C_8H_7O_2N$, способную опять легко переходить, окисленіемъ, въ изатинъ. Менѣе сильное возстановленіе (сѣрнистымъ аммоніемъ, иодидомъ съ сѣрной кислотой) ведетъ къ образованію изъ изатина промежуточнаго кристаллическаго же продукта *изатида* $C_{16}H_{12}O_4N_2$. Отношенія изатина, изатида и гидриндиновой кислоты очевидно параллельны отношеніямъ аллоксана, аллоксантина и кислоты діалуровой. Окисленіемъ, гидриндиновая кислота можетъ давать изатинъ. При нагреваніи раствора ея съ глицериномъ, происходитъ потеря воды; фіолетовый порошковатый *индинъ* $C_{16}H_{10}O_2N_2$; полимерный съ синимъ индиго. Далѣе, разными правильными превращеніями, могутъ получаться еще и различныя другіе продукты. — Разрушающимъ дѣйствіемъ расплавленнаго ѣдкаго кали, могутъ происходить изъ индиго антраниловая и салициловая кислоты и (при перегонкѣ) анилинъ, а изатинъ даетъ анилинъ уже при перегонкѣ съ крѣпкимъ калийнымъ щелокомъ, при

чемъ выдѣляется водородъ. Съ другой стороны, дѣйствіе крѣпкой азотной кислоты, при нагреваніи, можетъ вести къ образованію, изъ индиго, нитросалициловой (индиговой, аниловой) кислоты, а при сухой перегонкѣ гидриндинокислаго серебра происходитъ масло горькихъ мивдалей (Кпор). Дѣйствіемъ амміака, получается изъ изатина цѣлый рядъ продуктовъ, представляющихъ болѣею частію амміакальныя производныя изатиновой кислоты. Съ галоидами, изатинъ даетъ продукты замѣщенія, и превращенія этихъ послѣднихъ ѣдкимъ кали служатъ для полученія галогидныхъ производныхъ анилина (ср. § 256).

281. Обыкновенно отличаютъ другъ отъ друга и называютъ отдѣльными, самостоятельными именами различныя протеиновыя вещества почти-одинаковыя по составу и, часто, довольно близкія по свойствамъ. Таковы: *бѣлковина* или *альбуминъ*, находящійся въ бѣлкѣ яицъ, въ пасокѣ крови, въ различныхъ другихъ животныхъ жидкостяхъ, въ сокѣ растений и проч.—*волоконина* или *фибринъ*, также находящійся въ крови и проч.,—*синтонинъ* или *мышечный фибринъ*,—*творожина* или *казеинъ* или (изъ растений) *леуминъ*,—*лабуминъ*, присутствующій въ хрусталикѣ глаза,—*гематокристаллинъ*, содержащійся въ шарикахъ крови и отличающійся отъ всѣхъ предыдущихъ способностью кристаллизоваться.—Такъ какъ различіе этихъ веществъ заключается почти только въ наружныхъ свойствахъ, и, притомъ, многія изъ нихъ встрѣчаются, въ различныхъ организмахъ или въ различныхъ мѣстахъ организма, въ видѣ различныхъ видоизмѣненій нерѣдко опять получающихъ самостоятельныя названія,—то, при отсутствіи критеріевъ, отнюдь нельзя ручаться, чтобы вещества эти представляли опредѣленные химическіе виды. Легко можетъ быть также, что на оборотъ, подъ однимъ именемъ нерѣдко соединяются здѣсь нѣсколько близкихъ но различнымъ веществъ; такъ напр., судя по различію формы кристалловъ, получаемыхъ изъ крови различныхъ животныхъ, надо полагать, что названіе гематокристаллина придается различнымъ тѣламъ. Всѣ упомянутыя вещества отличаются способностью находиться

Азотистыя
вещества жи-
вотныхъ ор-
ганизмовъ.

въ растворенномъ состояніи и переходить изъ него, при извѣстныхъ условіяхъ (при нагреваніи, дѣйствіи ралпыхъ реагентовъ, или—иногда—сами собою) въ состояніе *свернутое* (пектозное? см. § 98), нерастворимое. Впрочемъ, при этомъ переходѣ, происходитъ, по видимому, выдѣленіе небольшого количества щелочныхъ солей и т. п.—веществъ, которыя, кажется, присутствуютъ какъ существенная составная часть въ составѣ растворимыхъ видоизмѣненій протеиновыхъ тѣлъ. Многочисленные элементарные анализы указали, во всѣхъ упомянутыхъ веществахъ, одинаковое содержаніе угля, водорода, азота и кислорода, между тѣмъ какъ количество сѣры, всегда въ нихъ присутствующей, бываетъ нѣсколько различно, но, сравнительно съ количествомъ другихъ элементовъ—всегда незначительно. Величина частицы протеиновыхъ соединений остается неизвѣстной, но такъ какъ они имѣютъ способность производить осадки съ нѣкоторыми солями, то опредѣленіе состава этихъ осадковъ даетъ возможность къ догадкамъ. Такимъ образомъ полагаютъ (Lieberkühn), что частица альбумина содержитъ по меньшей мѣрѣ 72 пая угля. (Опредѣленіе платины въ осадкахъ, производимыхъ платино-ціанистымъ калиемъ съ протеинными веществами, позволило судить съ нѣкоторою вѣроятностью и объ относительной величинѣ частицы протеинныхъ веществъ. Основываясь на такихъ опытахъ, думаютъ (Schwarzenbach), что частица казеина, съ которымъ получается осадокъ содержащій платины приблизительно вдвое болѣе, чѣмъ осадокъ альбуминный—вдвое менѣе частицы альбумина.

Къ упомянутымъ главнымъ веществамъ примыкаютъ еще многоразличныя тѣла близкаго къ нимъ состава, тоже находящіеся въ животныхъ организмахъ, какъ нормальныя или патологическіе продукты и считаемыя продуктами превращенія главныхъ протеинныхъ веществъ. Таковы: *паральбуминъ* и *метаальбуминъ*, *панкреатинъ*, находящійся въ сокѣ поджелудочной желѣзы, *пепсинъ* присутствующій въ желудочномъ сокѣ и условливающий, по преимуществу, раствореніе протеиновыхъ тѣлъ и ихъ переходъ въ *пептоны*—вещества несквертываемыя нагреваніемъ. Далѣе отличаютъ: *глютинъ* или *клей-*

ковину костей, хондринъ или клейковину хрящей, кератинъ—вещество волосъ, копытъ, роговъ, ногтей, фиброинъ—вещество шелка и паутины и проч.—Такъ сказать, на половинѣ между древесинными и азотистыми веществами, становится *читинъ* довольно далеко уклоняющійся отъ протеиновыхъ тѣлъ, составляющій жесткія части организма насекомыхъ, пауковъ, ракообразныхъ, и дающій, при дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты, (Berthelot) значительное количество сахаристаго вещества.

Различные пигменты животнаго царства также должны быть отнесены къ числу азотистыхъ тѣлъ неизвѣстнаго строенія. Здѣсь можно назвать красильныя пачала крови: нормальной—*гематинъ* (*гемоглобинъ*), содержащій желѣзо, и крови экстравазатовъ—*гематининъ*. Оба эти тѣла способны кристаллизоваться, и послѣднее изъ нихъ, быть можетъ, тождественно съ краснымъ красильнымъ веществомъ желчи—*холепирриномъ* (*билирубиномъ*, *билифульвиномъ*, *билифаиномъ*). Между составомъ билирубина и другихъ красящихъ веществъ желчи—зеленыхъ *биливердина* и *биливердина*, и бураго *билифусцина*—существуютъ, по видимому, простыя отношенія, и вещества эти могутъ, при извѣстныхъ вліяніяхъ, превращаться другъ въ друга (Städeler). Также довольно-простое отношеніе по составу имѣетъ, кажется, мѣсто между гематиномъ и билирубиномъ (Hoppe-Seyler).

Наконецъ, въ азотистыхъ тѣлахъ животнаго происхожденія принадлежитъ *протанонъ*, находящійся преимущественно въ мозгѣ и извлекаемый изъ него алкоголемъ. Тѣло это, если вѣрны наблюденія Liebreich'a, получается, въ чистомъ состояніи, въ мелкихъ микроскопическихъ кристаллахъ, и представляетъ положительно опредѣленный химическій видъ. Оно содержитъ въ составѣ фосфоръ и обладаетъ, будто-бы, весьма сложной формулой $C_{116}H_{241}N_4PO_{22}$. Протанонъ способенъ претерпѣвать правильныя распадаенія: напр. при кипяченіи съ баритовой водой, онъ образуетъ глицерино-фосфорную кислоту, нѣсколько жирныхъ кислотъ и особую щелочь *нейринъ*, имѣющую составъ амиленамина. Въ красныхъ шарикахъ крови также найденъ протанонъ (Hermann)—

Что касается химическихъ отношеній азотистыхъ животныхъ веществъ къ другимъ болѣе простымъ и определеннымъ тѣламъ, то высказываемы были нѣкоторыя догадки (Hunt), состоявшія вообще въ томъ, что эти сложныя азотистыя тѣла могутъ быть амміакальными производными тѣлъ сахаристыхъ и т. п. — производными, заключающими частію сѣру вмѣсто кислорода. Въ самомъ дѣлѣ, дѣйствуя амміакомъ при нагреваніи на углеводы, удавалось получать соединенія имѣющія нѣкоторое сходство съ азотистыми животными веществами (P. Thénard, Schützenberger). —

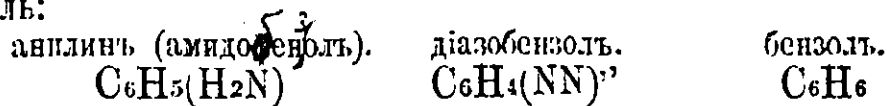
Группа 8. ДІАЗОСОЕДИНЕНІЯ.

Общія отно-
шенія діазо-
производ-
ныхъ.

282. До сихъ поръ, діазопроизводныя получены однимъ только путемъ (Griess) — дѣйствіемъ азотистой кислоты на вещества заключающія амміакальный остатокъ. Превращеніе состоитъ здѣсь въ замѣщеніи трехъ паевъ водорода — двухъ амміакальныхъ и одного прямо-соединеннаго съ углемъ — паемъ азота. Въ самомъ дѣлѣ, происходящее діазопроизводное не заключаетъ болѣе амміакальнаго водорода; а если обработкѣ азотистой кислотой подвергается тѣло съ замѣщеннымъ амміакальнымъ остаткомъ, напр. эфиланилинъ, то происходитъ та же самая діазофенольная группа, какъ и изъ анилина, между тѣмъ какъ представитель пая амміакальнаго водорода — эфилъ — выдѣляется въ видѣ алкголи (Griess). — Такъ какъ входящій въ новую частицу пай азота замѣщаетъ, между прочимъ, два пая амміакальнаго водорода, т. е. водорода насыщавшаго двѣ единицы азотнаго сродства, то всего естественнѣе принять, что здѣсь образуется двуатомная группа, состоящая изъ двухъ, соединенныхъ между собою паевъ азота ($N''N'''$). Предположеніе это подтверждается, къ тому же, способностью діазопроизводныхъ, съ особенною легкостью выдѣлять весь свой азотъ — способностью рѣзко отличающею ихъ отъ азопроизводныхъ.

Діазопроизводное, напр. получаемое изъ фенола, съ

ющими ему амміакальнымъ производнымъ и углеводородомъ составляютъ такимъ образомъ слѣдующую параллель:



По эмпирической формулѣ, діазопроизводное, при сравненіи съ своимъ нормальнымъ веществомъ (въ приведенномъ примѣрѣ, — съ бензоломъ) является какъ бы результатомъ замѣщенія двухъ паевъ водорода двумя паями азота, и отъ соотвѣтствующаго азопроизводнаго оно будетъ отличаться вдвое меньшимъ, по отношенію къ количеству углерода, содержаніемъ азота.

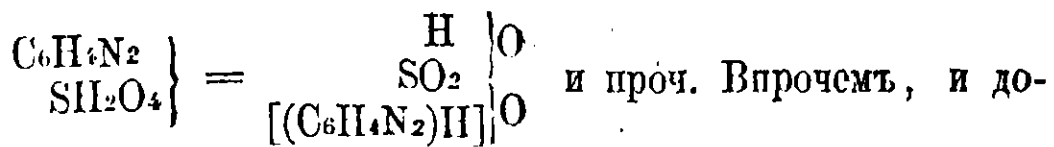
Превращенію въ діазопроизводныя могутъ подвергаться ароматическія и болѣе непредѣльныя соединенія весьма различныхъ разрядовъ. Вообще, если въ этихъ соединеніяхъ содержатся, кромѣ амміакальнаго остатка претерпѣвающаго измѣненіе, другіе пай или группы болѣе или менѣе характеристичныя для даннаго вещества, то онѣ сохраняются въ діазопроизводномъ, сообщая ему опредѣленный химическій колоритъ. Изъ амидокислотъ (бензаланина, антраниловой кислоты и проч.) происходятъ такимъ образомъ *діазокислоты*, т. е. частицы, сохраняющія свой кислотный водяной остатокъ; изъ нитранилина или нитрованныхъ амидокислотъ образуются *нитродіазобензолъ* и *нитродіазо-кислоты*; изъ галоидныхъ производныхъ съ амміакальнымъ остаткомъ въ составѣ, получаютъ діазопроизводныя, въ которыхъ, вмѣсто части водорода, находится галоидъ и проч. — Далѣе, возможно и большее замѣщеніе водорода азотомъ, если превращенію подвергается тѣло, заключающее напр. два амміакальныхъ остатка: такъ, изъ бензидина (двуамидо-дифенила) образуется *тетразодифенилъ* (правильнѣе — *дидіазодифенилъ*) $C_{12}H_6N_4$.

Самыя діазопроизводныя вообще не получаютъ, при упомянутыхъ рѣакціяхъ, прямо, въ отдѣльномъ состояніи, а происходятъ соединенія ихъ частицы съ частицей амміакальнаго производнаго, которое подвергнуто обработкѣ, или — съ частицей минеральной (обыкновенно — азотной) кислоты.

Возможность существованія такихъ соединений, быть можетъ, обуславливается способностью азота дѣйствовать 5-ю единицами сродства, и съ этой точки зрѣнія, сами упомянутыя соединения являются принадлежащими къ типу аммонійныхъ солей. Такъ какъ въ діазосоединеніяхъ находятся по меньшей мѣрѣ два атома азота, то собственно, для полного перехода къ этому типу, должно-бы имѣть мѣсто присоединеніе къ діазовеществу двухъ другихъ частицъ. Въ самомъ дѣлѣ, бромоводородныя соединенія діазовеществъ способны соединяться еще съ Br_2 (Griess).

Полученіе
діазопроиз-
водныхъ. Ихъ
свойства.

283. Происхожденіе того или другаго изъ соединений діазопроизводнаго обуславливается обстоятельствами реакціи. При употребленіи азотистой кислоты, дѣйствіе вообще ведется при охлажденіи, но для полученія соединенія діазочастицы съ амидочастицей можно употреблять азотисто-кислый эфиръ, и тогда нужно слабое нагреваніе (до 30°). Если реакція происходитъ въ нейтральномъ алкогольномъ или эфирномъ растворѣ, то вообще получаютъ такъ называемыя *діазо-амидо-соединенія*: напр. изъ анилина — *діазо-амидобензолъ* $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_7\text{N} \end{matrix} \right\}$, изъ амидобензойной кислоты — *діазо-амидобензойная кислота* $\left. \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 \\ \text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N} \end{matrix} \right\}$, изъ нафтиламина — *діазо-амидонафтолъ* $\left. \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} \end{matrix} \right\}$ и проч. и проч. При дѣйствіи азотистой кислоты на кислые растворы, содержащіе соляное соединеніе амміакальнаго производнаго, получается такое же соединеніе діазовещества: изъ азотно-кислаго бензаланина (амидобензойной кислоты), раствореннаго въ водѣ или алкоголѣ съ азотной кислотой, происходитъ *азотно-кислая діазобензойная кислота* $\left. \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 \\ \text{NHO}_3 \end{matrix} \right\} =$
 $\left[(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2)\text{H} \right] \text{NO}_2$; изъ азотно-кислаго анилина получаетъ *азотно-кислый діазобензолъ* $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \\ \text{NHO}_3 \end{matrix} \right\}$; изъ сѣрно-кислаго анилина образуется *кислый сѣрно-кислый діазобензолъ*.



статочнымъ дѣйствіемъ азотистой кислоты на свободный анилинъ (въ алкогольномъ растворѣ), тоже можетъ быть полученъ азотнокислый діазобензолъ (Griess).—Изъ соляныхъ соединений можно выдѣлять, извѣстными двойными разложеніями, самыя діазопроизводныя, отличающіяся въ свободномъ видѣ своимъ непостоянствомъ; такъ напр., внося азотнокислый азобензолъ въ избытокъ весьма концентрированнаго калийнаго щелока, получаютъ соединеніе діазобензола съ кали $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \\ \text{KNO} \end{matrix} \right\}$, а изъ

раствора этаго послѣдняго вещества осаждаютъ уксусной кислотой діазобензолъ, въ видѣ густаго, одареннаго ароматическимъ запахомъ, желтаго масла, которое очень скоро начинаетъ разлагаться само собою. Изъ азотнокислой діазобензойной кислоты можно осадить щелочью діазобензойную кислоту, въ видѣ желтой массы тоже скоро переходящей въ разложеніе.

Какъ видно изъ сказаннаго, свойства діазосоединеній взятыхъ въ отдѣльномъ видѣ, не могли быть хорошо изучены; за то изслѣдованы достаточно (Griess) ихъ соединенія. — Діазоамидосоединенія вообще представляютъ кристаллическія вещества желтаго или желтоокраснаго цвѣта. Онѣ нелетучи, и, при нагрѣваніи, разлагаются съ болѣе—или менѣе-сильнымъ взрывомъ. Діазоамидокислоты одарены явственно кислыми свойствами: онѣ образуютъ соли и сложные эфиры, вымѣнивая два пая (воднаго) водорода на металлы или алкогольные радикалы. Діазоамидопроизводныя углеводородовъ (напр.—бензола) не имѣютъ явственно щелочныхъ свойствъ, способны однакоже давать двойныя соли съ хлористыми платиной и золотомъ.

Азотнокислыя соединенія діазопроизводныхъ тоже вообще представляютъ легко кристаллизующіяся вещества, нерѣдко вовсе неокрашенные и одаренныя значительною взрывчатостью: азотнокислый діазобензолъ напр. взрывается не только при нагрѣваніи, но также отъ тренія или удара, и, притомъ—съ болѣею силою, чѣмъ

гремучекислая ртуть. — Кислые свойства діазокислотъ выражены слабо: онѣ могутъ однако давать эфиры; напр. существуетъ *азотнокислый діазобензойный эфиръ*. Съ другой стороны и діазотѣла, происходящія отъ углеводовъ, не только обладаютъ способностью образовывать соли съ различными кислотами, но также могутъ входить въ рыхлыя соединенія съ водными металлическими окислами: калийное соединеніе діазобензола $C_6H_4N_2$, KNO , о которомъ уже было упомянуто, получается въ видѣ бѣлыхъ листоватыхъ щелочныхъ кристалловъ, поглощающихъ углекислоту. Соотвѣтствующія соединенія барія, свинца, серебра, ртути и проч. происходятъ въ видѣ осадковъ, при приливаніи къ раствору калийнаго соединенія раствора металлическихъ солей. Хлороводородокислые соединенія діазопроизводныхъ даютъ съ хлористой платиной и хлористымъ золотомъ кристаллическія двойныя соли.

Существованіе діазоамидосоединеній указываетъ на способность діазотѣлъ соединяться съ амміакальными производными, и дѣйствительно, діазоамидовещества могутъ быть получаемы изъ своихъ обѣихъ составныхъ частей, соотвѣтственными двойными разложеніями. Притомъ, діазопроизводное углеводорода не только можетъ быть соединено съ аминомъ, а діазокислота — съ амидокислотой, но также могутъ быть приготовлены и частицы смѣшанныя, напр. — соединеніе діазобензола съ амидокислотами. Такъ какъ подобныя соединенія могутъ содержать весьма различныя составныя части, то является возможность образованія множества тѣлъ, изъ которыхъ многія будутъ изомерны между собою, а нѣкоторыя также — и съ азосоединеніями, содержащими амміакальный остатокъ. Изомерны будутъ напр.: *амидобензойнокислый діазобензолъ*, *амидодрацилокислый діазобензолъ* и *антранилокислый діазобензолъ* или *діазобензойно-амидодрациловая кислота*, *діазоамидобензойная кислота*, *діазоамидодрациловая кислота*, *амидобензойная кислота* и проч. Метамерны будутъ: *амидобензойнокислый діазотолуолъ* и *амидотолуилокислый діазобензолъ* и проч. Наконецъ, одинаковымъ эмпирическимъ составомъ обладаютъ: *діазоамидобензолъ* и *амидо-*

дифенилимида (амидо-азобензолъ), — *діазаамидонафта* и *амидодинафтилимида* (амидо-азонафта).

Образованіе всѣхъ этихъ соединеній происходитъ весьма легко двойнымъ разложеніемъ; азотнокислое діазосоединеніе даетъ, съ амидокислотой или аминомъ, діазо-амидосоединеніе и азотнокислую соль амидокислоты или амина; съ другой стороны, напр., соединеніе діазобензола съ ѣдкимъ кали, дѣйствуя на хлороводородокислый бензалавинъ, производитъ амидобензойнокислый діазобензолъ, хлористый калий и воду. Всѣ двойныя соединенія удерживаютъ до нѣкоторой степени химическія свойства частицъ въ нихъ вошедшихъ: амидобензойнокислый діазобензолъ можетъ, напр., давать и двойную соль съ хлороводородомъ и хлористой платиной, и сложный эфиръ — продуктъ замѣщенія воднаго водорода амидобензойной кислоты эфиромъ.

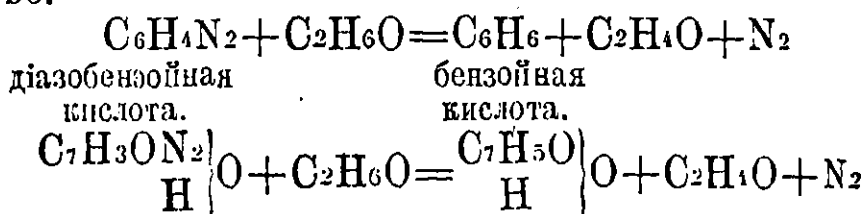
284. Діазочастицы, обладая способностью легко подвергаться измѣненіямъ, вносятъ и во всѣ свои соединенія большую склонность къ различнымъ превращеніямъ. Большинство случаевъ заключается здѣсь въ выдѣленіи азота (которое, съ шипѣніемъ, легко совершается въ растворахъ) и обмѣнѣ его на новыя пары или группы. (*) При нагреваніи съ водою, вообще происходитъ замѣщеніе N_2 частицею воды т. е. собственно — паемъ водорода и водянымъ остаткомъ. Реакція эта, ведущая къ образованію гидратнаго вещества (окси-вещества) — фенола изъ діазобензола, оксибензойной кислоты изъ діазобензойной и проч. — объясняетъ полученіе ароматическихъ алкоголей и оксикислотъ дѣйствіемъ азотистой кислоты на водные растворы соответствующихъ амидосоединеній (ср. §§ 132 и 182). — Съ галоидоводородными кислотами идетъ подобный же обмѣнъ: N_2 замѣщаются паемъ водорода и паемъ галоида, и образуется галоидное производное нормального вещества; при дѣйствіи іодоводорода происходитъ напр. іодобен-

Превраще-
нія діазопро-
изводныхъ.

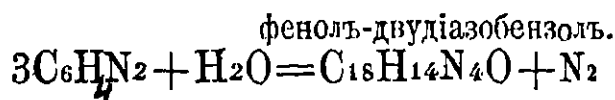
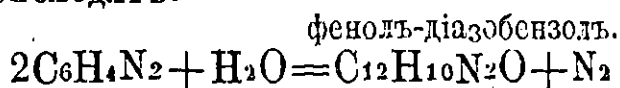
(*) Для реакцій употребляются собственно соединенія діазотъ съ кислотами, но послѣднія не участвуютъ въ превращеніяхъ.

золь—изъ діазобензола,—іодобензойная кислота—изъ діазобензойной (ср. § 202). Совершенно тѣ же превращенія совершаются съ частицей діазовещества, если опo взято въ соединеніи—въ видѣ діазо-амидопроизводнаго.

Если на діазопроизводное дѣйствуетъ алкоголь (эфильный) при слабомъ нагреваніи, то, на счетъ его окисленія въ альдегидъ, можетъ происходить нормальное вещество:

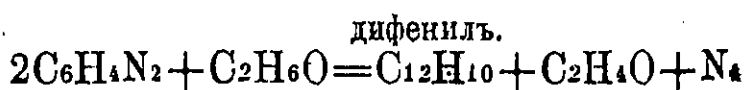


При дѣйствіи слабаго щелока ѣдкаго кали, и при дѣйствіи углекислаго барита на азотнокислый діазобензолъ, получаютъ болѣе или менѣе сложныя тѣла, образованіе которыхъ происходитъ присоединеніемъ воды къ большему или меньшему числу частицъ діазобензола, съ выдѣленіемъ изъ нихъ большаго или меньшаго количества азота. Съ кали, имѣетъ мѣсто слѣдующая реакція: $4\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O} + \text{N}_6$, а съ углекислымъ баритомъ происходятъ:

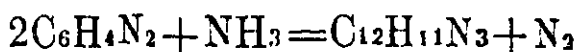


По эмпирическому составу, вещества эти, образующія желтобурые кристаллы, представляютъ какъ бы соединеніе фенола съ 1-й и 2-мя частицами діазобензола. Первое изъ нихъ, имѣющее тотъ же эмпирическій составъ какъ азоксибензидъ, можетъ вымѣнивать пай водорода на металлы.

При дѣйствіи алкогольнаго щелока ѣдкаго кали, кромѣ образованія только-что-упомянутаго продукта и бензола, часть діазобензола разлагается еще согласно уравненію:



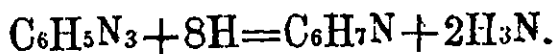
Съ амміакомъ происходитъ изъ діазобензола, частію, тотъ же продуктъ, что съ кали; часть же діазобензола прсвращается въ діазоамидобензолъ:



Бромоводородный діазобензолъ, какъ было сказано, можетъ соединяться съ бромомъ. Соединеніе это $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2, \text{HBr}, \text{Br}_2$ —получается, въ видѣ бурожелтаго масла застывающаго въ кристаллы, дѣйствіемъ раствора брома въ бромоводородной кислоты на азотнокислый діазобензолъ. Дѣйствіе амміака и аминовъ на *двубромистый бромоводородный діазобензолъ* ведетъ къ образованію особаго класса маслообразныхъ производныхъ, одаренныхъ особымъ, сильнымъ, одуряющимъ запахомъ (Griess):

съ амміакомъ происходитъ *діазобензолимида* $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{N}$,
а съ эфиламиномъ — *эфилдіазабензолимида* $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{N}$.

Съ парами воды эти послѣднія вещества способны перегоняться безъ разложенія; нагрѣтыя сами по себѣ, онѣ разлагаются со взрывомъ. — При дѣйствіи выделяющагося водорода (цинка и сѣрной кислоты въ алкогольномъ растворѣ) діазобензолимида переходитъ въ анилинъ:



Классъ IV-й. МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ. (*)

Углеродистыя металло-содержащія вещества вообще.

285. Въ углеродистыхъ соединеніяхъ, описанныхъ выше и содержащихъ металлы, эти послѣдніе находятся вообще не въ прямой связи съ углемъ частицъ. Таковы: соли кислотъ, металлическія производныя алкоголей и амидовъ, меркаптиды и проч. Исключеніе составляютъ здѣсь, вѣроятно,—въ нѣкоторыхъ случаяхъ, по крайней мѣрѣ—ціанистыя соединенія, но за то, на этихъ соединеніяхъ лежитъ особый характерный отпечатокъ: ихъ отличаетъ уже, напр., невозможность одновременнаго присутствія водорода и металла непосредственно соединенныхъ съ углемъ ціана. Существуетъ однако же, еще обширный разрядъ веществъ, въ которыхъ сродство лаевъ металла насыщается сполна или отчасти углероднымъ сродствомъ углеводородныхъ группъ.—Въ значительномъ большинствѣ извѣстныхъ нынѣ случаевъ, эти углеводородныя группы суть радикалы одноатомныхъ предѣльныхъ (**) алкоголей, и такимъ именно производнымъ присвоится собственно названіе *металлоорганическихъ* соединеній.

Но если нельзя признать существованія естественной границы между металлами и неметаллическими элементами, то еще менѣе естественно было бы напр. отдѣленіе металлоорганическихъ соединеній цинка отъ такихъ же соединеній висмута, сурьмы и мышьяка. Между тѣмъ эти послѣднія вещества, въ свой чередъ, чрезвычайно сходны съ соотвѣтствующими соединеніями фосфора и т. д. Такимъ образомъ, въ числѣ металлоорганическихъ соединеній приходится разумѣть и соедине-

(*) При настоящемъ состояніи науки, представляется болѣе правильнымъ (ср. § 80) сблизить въ одинъ классъ всѣ соединенія, заключающія металлы или другіе элементы (кромѣ кислорода, двуатомной сѣры и азота) въ непосредственной связи съ углемъ углеводородныхъ группъ, и раздѣлить этотъ классъ на группы, руководясь преимущественно атомностью элементовъ связывающихъ частицу.

(**) Исключеніе составляютъ только: тѣло $\text{C}_3\text{H}_5\text{HgJ}$ (вѣроятно—*йодистый меркураллил* $\text{C}_3\text{H}_5\text{HgJ}$) и (если вѣрно наблюденіе Campi) *меркурбензилъ* $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Hg}$.”—

нія фосфора, бора, кремнія,—соединенія сѣры (ср. сноску § 206), селена и проч.—Наконецъ, особый разрядъ веществъ, которыя можно сблизить до нѣкоторой степени съ металлоорганическими соединеніями, составляютъ металлосодержащія производныя углеводородовъ C_nH_{2n-2} (ацетиленъ, алиленъ). Производныя эти, по видимому, хотя и содержатъ металлы въ непосредственной связи съ углемъ, но отличаются отъ настоящихъ металлоорганическихъ соединеній, упомянутыхъ выше, тѣмъ, что въ нихъ металлическій пай не насыщаетъ сполна сродства углеводородной группы: настоящія металлоорганическія соединенія можно разсматривать какъ частицу соединеній (напр. хлористыхъ) металла, въ которой болѣе или меньшее число паевъ хлора замѣщено алкогольнымъ радикаломъ, а металлическія производныя ацетиленъ и алиленъ, напротивъ, могутъ разсматриваться какъ производныя частицы углеводородовъ, въ которой часть водорода замѣстилась металломъ.—

286. Понятно, что составъ каждаго изъ настоящихъ металлоорганическихъ соединеній находится въ прямой зависимости отъ атомности элемента, пай котораго связываетъ радикалы. Предѣльное, вполне-насыщенное металлоорганическое соединеніе элемента X, обладающаго атомностью n, будетъ:



гдѣ R' изображаетъ мѣфилъ, эфилъ, амилъ и т. п. (*) Эти R', находящіеся въ частицѣ, могутъ быть или тождественны или различны.—Если X можетъ дѣйствовать и меньшимъ числомъ единицъ сродства т. е. давать неполнѣ насыщенные соединенія, то, обыкновенно, могутъ быть получены металлоорганическія производныя, соотвѣтствующія этимъ соединеніямъ. Напр., для мышьяка и сурьмы, дѣйствующихъ подобно азоту,

Значеніе атомности элемента, образующаго металлоорганическое соединеніе.

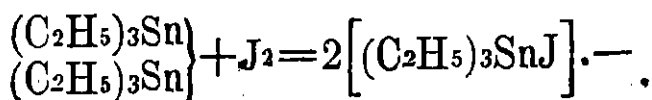
(*) До сихъ поръ, почти исключительно изслѣдуемы были соединенія этихъ радикаловъ, но безъ сомнѣнія существуютъ металлоорганическія соединенія, заключающія радикалы другихъ нормальныхъ алкогелей, а также—и металлоорганическія соединенія радикаловъ псеидоалкогольныхъ.

въ однихъ соединеніяхъ пятью—, въ другихъ—тремя единицами сродства, извѣстны производныя:



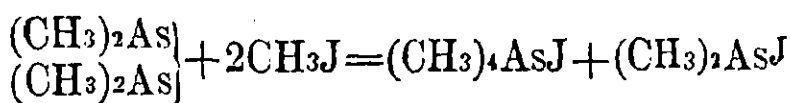
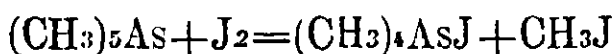
Независимо отъ существованія такихъ насыщенныхъ или ненасыщенныхъ частицъ, отвѣчающихъ, по количеству алкогольныхъ радикаловъ, опредѣленной атомности, съ которою элементъ способенъ являться въ своихъ простѣйшихъ (напр. галоидныхъ) соединеніяхъ,—обыкновенно существуютъ еще металлорганическія соединенія того же элемента, представляющія остатки этихъ частицъ. Такіе остатки, удвоаясь, являются въ видѣ самостоятельныхъ веществъ, кажущихся съ перваго взгляда не отвѣчающими обыкновенной атомности элемента въ нихъ заключеннаго. Соединенія этой послѣдней формы въ особенности характеристичны для описываемаго класса тѣлъ.—Для мышьяка напр., кромѣ двухъ производныхъ упомянутыхъ выше, извѣстно еще соединеніе $\left. \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{As} \\ (\text{CH}_3)_2\text{As} \end{array} \right\}$, а для четырехатомнаго олова ($\text{Sn}^{IV}=118$) получены не только производныя $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}$, но также—производное $\left. \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn} \end{array} \right\}$ —

Металлорганическія частицы, вполне насыщенные, способны, какъ и всѣ предѣльныя вещества, только къ двойнымъ разложеніямъ, преимущественно—къ обмѣну большаго или меньшаго числа своихъ радикаловъ на другіе пай или группы; тѣ же тѣла, которыя обладаютъ свободнымъ сродствомъ (какъ напр. $(\text{CH}_3)_3\text{As}$) могутъ вступать не только въ обмѣнъ, но и въ прямые соединенія; наконецъ, вещества, представляющія удвоенные остатки (напр. $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2$) имѣютъ большую склонность реагировать такъ, что частица ихъ дѣлится на двое, и каждая половина вступаетъ въ соединеніе; напр.

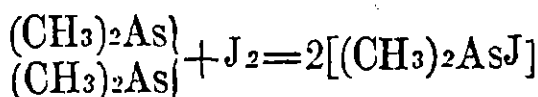


Ясно, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ и обмѣнъ, и пря-

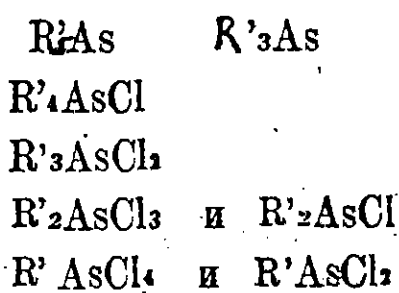
мое соединеніе могутъ вести къ образованію однихъ и тѣхъ же веществъ. Таковы будутъ напр. случаи:



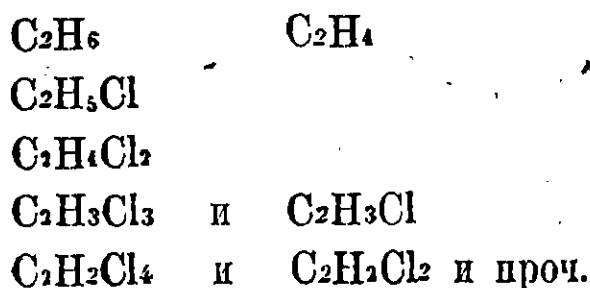
или



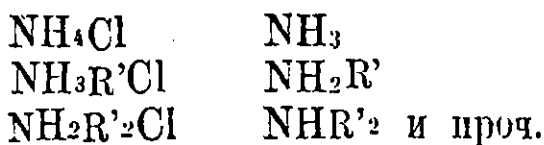
Такимъ соединеніямъ отвѣчаютъ цѣлые ряды производныхъ, заключающихъ, вмѣсто галоида, другіе пали или группы. Въ каждомъ изъ этихъ рядовъ сохраняется (является радикаломъ) опредѣленный остатокъ металлоорганической частицы—все равно, способенъ или неспособенъ онъ существовать самостоятельно. Если элементъ можетъ образовать болѣе одного соединенія, то и металлоорганическіе радикалы, представляющіе остатки соединенія меньшей насыщенности, бываютъ способны давать производныя виолнѣ—и производныя невиолнѣ насыщенныя. Такъ, для мышьяка получаютъ напр:



Въ образованіи и взаимныхъ отношеніяхъ этихъ тѣлъ, очевидно повторяется тоже, что имѣетъ мѣсто для различныхъ другихъ углеродистыхъ и безуглеродныхъ соединеній; напр:



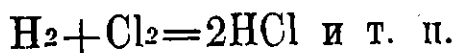
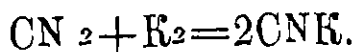
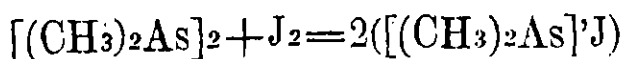
или также:



или



Остатки $(\text{R}_4\text{As})'$, $(\text{R}'\text{Hg})''$ и т. п. являются слѣдовательно радикалами, подобными эфилу, аммонію и проч.—группами, извѣстными только въ соединеніяхъ; $(\text{R}'\text{As})''$ или IV и т. п. можетъ быть сравненъ напр. съ виниломъ, тоже дающимъ, какъ предѣльные, такъ и непредѣльные соединенія; а $\text{R}_3'\text{As}$ уподобляется амміаку, аминамъ, эфилу съ его гомологами и проч. Съ другой стороны, тѣ металлоорганическія соединенія, которыя, какъ было сказано, представляютъ удвоенные остатки частицъ, могутъ быть, подобно ціану, сопоставлены съ элементами. Въ самомъ дѣлѣ, слѣдующія реакціи соотвѣтствуютъ одна другой:



Химическія 287. По роли, которую играютъ въ своихъ соединеніяхъ группы, состоящія изъ металла или извѣстнаго неметаллическаго элемента и алкогольныхъ радикаловъ, эти группы большею частію могутъ быть сближены съ металлами различной атомности. Въ самомъ дѣлѣ, онѣ обыкновенно способны давать ряды соединеній кислотныхъ, сѣрнистыхъ, галогидныхъ и соляныхъ, легко входящихъ въ двойныя разложенія и совершенно соотвѣтствующихъ такимъ же металлическимъ соединеніямъ. Соединенія ихъ съ водянымъ остаткомъ, нерѣдко,—подобно гидратамъ металловъ—обладаютъ опредѣленнымъ щелочнымъ характеромъ; а соединенія съ кислородомъ и водянымъ остаткомъ (возможныя, разумѣется, для ме-

и физическія свойства металлоорганическихъ соединений вообще.

таллорганическихъ радикаловъ, обладающихъ атомностью не менѣе 3-хъ) могутъ обнаруживать, какъ и у нѣкоторыхъ металловъ, кислыя свойства.—Вообще, алкогольные радикалы, насыщая часть сродства многоатомнаго металлическаго пая, значительно возвышаютъ его химическую дѣятельность, и придаютъ ему, если можно такъ выразится, болѣе металлическій—, болѣе щелочной характеръ; насыщая же часть сродства пая неметаллическаго, алкогольные радикалы мѡгутъ сообщать ему характеръ металла. Такъ напр., группы ($R'Zn''$), по своей химической энергіи, приближаются къ калию и натрію, а химическій характеръ группъ ($R'P'''$), ($R'Siv$) и проч. сходенъ съ металлами. Металлическій характеръ металлорганическихъ группъ выражается большею частію и въ значительномъ сродствѣ ихъ къ кислороду: окисляемость частицъ, состоящихъ только изъ металла и алкогольных радикаловъ, имъ связываемыхъ, доходитъ нерѣдко до способности разлагать воду и воспламеняться на воздухѣ—обстоятельство, условливающее необходимость совершать всѣ операціи съ такими веществами не иначе, какъ въ сухой безкислородной атмосферѣ (—водорода, азота, свѣтильнаго газа или угольной кислоты). Надобно замѣтить, впрочемъ, что индивидуальность элемента, тоже имѣетъ опредѣленное вліяніе на химическій характеръ образуемыхъ имъ металлорганическихъ группъ: напр., химическое значеніе пая вѣрмня въ такихъ группахъ скорѣе всего приближается къ значенію углероднаго пая.

Интересно, что индивидуальныя различія, существующія между элементами, принадлежащими въ одной и той же естественной группѣ, сглаживаются въ ихъ металлорганическихъ соединеніяхъ, и сглаживаются тѣмъ болѣе, чѣмъ большее число алкогольных радикаловъ вошло въ частицу: напр. R'_3As и R'_3Sb очень сходны между собою, а еще сходнѣе R'_4AsJ и R'_4SbJ , и притомъ—не только между собою, но и съ соединеніями R'_4PJ и R'_4NJ .—

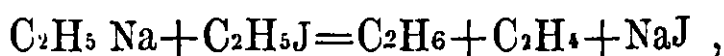
Физическія свойства металлорганическихъ соединеній и ихъ производныхъ весьма разнообразны. Вещества, заключающія — кромѣ элемента, которому металлор-

ганическое соединеніе принадлежитъ—только алкоголь-ные радикалы, представляютъ обыкновенно тяжелыя, безцвѣтныя жидкости, болѣе или менѣе летучія. Летучесть эта тѣмъ вообще больше, чѣмъ проще алкоголь-ные радикалы, паходящіеся въ частицѣ. Возможность—по плотности пара судить о величинѣ частицы вполне насыщенныхъ металлорганическихъ соединеній (преимущественно—мѣфильныхъ),—а слѣдовательно и о количествѣ атомовъ алкогольнаго радикала связываемыхъ атомъ элемента въ частицу—даетъ средство судить о величинѣ и атомности этаго атома. Между окислами и сѣрнистыми соединеніями металлорганическихъ группъ встрѣчаются, какъ жидкія, такъ и твердыя кристаллическія тѣла, а ихъ галоидныя соединенія и кислородныя соли обыкновенно тверды и хорошо кристаллизуются.

Группа 1-я. МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ ОДНО-И ДВУАТОМНЫХЪ МЕТАЛЛОВЪ.

Металлорган-
ическія со-
единенія од-
ноатомныхъ
металловъ.

288. Изъ металлорганическихъ соединеній одноатомныхъ металловъ еще ни одного не получено въ чистомъ состояніи. Болѣе пзвѣстны: *натрій-эфилъ* (C_2H_5)Na и *натрій мѣфилъ* (CH_3)Na въ видѣ соединенія съ *цинкэфиломъ* и *цинк-мѣфиломъ*; напр. $(C_2H_5)Na + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \left\{ Zn \right\}$ (Wanklyn). Соединенія эти получаютъ при дѣйствіи натрія, въ холодѣ, на цинкэфилъ и цинкмѣфилъ, при чемъ часть цинк-эфила разлагается такъ, что цинкъ выдѣляется въ свободномъ состояніи, замѣщаясь натріемъ. Онѣ имѣютъ кристаллическій видъ; при нагрѣваніи разлагаются; на воздухѣ загораются почти со взрывомъ, и мгновенно реагируютъ съ водою.—Съ іодистымъ эфиломъ, натрій-эфилъ разлагается согласно уравненію:



и это обстоятельство объясняетъ почему нельзя полу-

чить натрій-эфилъ дѣйствиємъ іодистаго эфила на металлъ — способомъ, которымъ приготавливаются металлоорганическія соединенія многихъ другихъ металловъ.

Углекислота поглощается натрій-эфиломъ и натрій-мэфиломъ (при дѣйствии ея на упомянутыя двойныя соединенія) съ образованіемъ пропіонокислаго и уксуснокислаго натрія (см. § 166). Также поглощается ими окись углерода, при чемъ, по видимому, происходитъ кетовы (Wanklyn). При нагреваніи со ртутью и цинкомъ, двойное соединеніе натрій-эфила съ цинкмэфиломъ отдаетъ свои натрій ртути, образуя цинкэфилъ и амальгаму натрія.

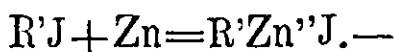
Металлоорганическія соединенія калия совершенно отвѣчаютъ натріевымъ, и одарены еще большею химическою дѣятельностію. Тѣмъ же способомъ, которымъ получаютъ натріевыя и калийныя соединенія, могутъ, кажется, быть приготовлены металлоорганическія соединенія литія. Серебро (металлъ, считаемый одноатомнымъ) до сихъ поръ не удалось ввести въ соединеніе съ алкогольными радикалами (ср. § 290).

289. Металлоорганическія соединенія двуатомныхъ щелочныхъ металловъ остаются почти неизвѣстными: соединенія барія и стронція не приготовлены еще вовсе, эфилное соединеніе кальція образуется, быть можетъ, въ реакціи этаго металла на цинкэфилъ, на который кальцій легко дѣйствуетъ даже безъ нагреванія (Wanklyn).

Магній, напротивъ, не дѣйствуетъ на цинкэфилъ даже и при нагреваніи; но *магній-эфилъ* получается (Saunders) при нагреваніи размельченнаго металлическаго магнія съ іодистымъ эфиломъ въ запаянной трубкѣ. Реакція идетъ здѣсь безъ сомнѣнія совершенно также, какъ съ цинкомъ (см. ниже), но начинается уже при обыкновенной температурѣ. Магній-эфилъ представляетъ безцвѣтную, летучую, сильно-пахнущую жидкость, самовозгорающуюся на воздухѣ и сильно разлагающую воду.

Цинкъ-эфилъ и *цинкъ-мэфилъ* получаютъ или нагреваніемъ въ водяной банѣ іодистыхъ радикаловъ съ размельченнымъ металломъ, или нагреваніемъ цинка съ ртутью.

ными металлоорганическими соединениями (Frankland и Duppa). Въ первомъ случаѣ, для полученія цинкэфила, достаточно снабдить сосудъ обратно поставленнымъ холодильникомъ, особенно если къ цинку примѣшать немного сплава цинка съ натріемъ (Beilstein, Rieth, Алексѣевъ): реакція идетъ довольно быстро уже при температурѣ кипѣнія іодистаго эфила (около 72°); реакція съ іодистымъ мэфиломъ, напротивъ, совершается только выше точки кипѣнія этаго вещества (выше 43°).—По наружному виду она имѣетъ видъ прямаго соединенія:



Происходяція, бѣлыя кристаллическія тѣла представляютъ въ сущности *іодистый цинк-одноэфилъ* $[(C_2H_5)Zn'']J$ или *іодистый цинк-одномэфилъ*. При нагрѣваніи, тѣла эти даютъ іодистый цинкъ и цинкэфилъ или цинкмэфилъ:

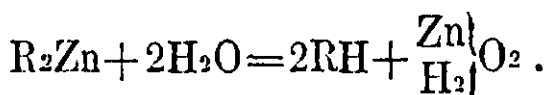


Изъ меркурорганическихъ соединеній, цинкъ выдѣляетъ, при нагрѣваніи, ртуть, которая амальгамируетъ цинкъ, и замѣщается другой его частью.—

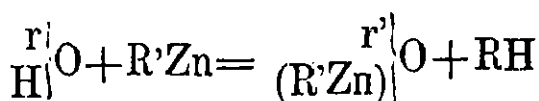
Металлоорганическія соединенія цинка представляютъ тяжелыя, безцвѣтныя жидкости, улетучивающіяся тѣмъ труднѣе, чѣмъ сложнѣе алкобольные радикалы находящіеся въ частицѣ: цинкмэфилъ кипитъ при 46°, цинкэфилъ (*)—при 118°, цинкамилъ—при 220°. Всѣ они обладаютъ характеристичными запахами, но особенно силенъ, непріятенъ и упоренъ запахъ цинкмэфила, котораго пары однако же не оказываютъ ядовитаго дѣйствія.—Цинкмэфилъ и цинкэфилъ загораются на воздухѣ, и горятъ характеристичнымъ цинковымъ пламенемъ, отдѣляя, если притокъ воздуха достаточенъ, окись цин-

(*) *Кадмій-эфилъ*, получаемый также какъ цинкэфилъ и весьма съ нимъ сходный, но извѣстный еще очень мало,—кипитъ выше 180° (Wanklyn).

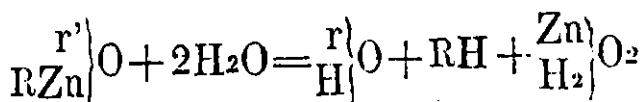
ка въ видѣ густаго бѣлаго дыма. При недостаточномъ количествѣ кислорода, горѣніе можетъ сопровождаться выдѣленіемъ металлическаго цинка въ размельченномъ состояніи. Цинк-амаль дымится на воздухѣ не загораясь, но вспыхиваетъ въ кислородѣ. Съ водою, всѣ эти вещества быстро разлагаются согласно уравненію:



Съ гидратными соединеніями, напр. съ алкоголями, они даютъ вообще реакцію:



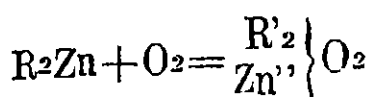
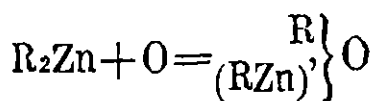
Происходиція вещества—аналоги алкоголятвъ калия и натрія—обыкновенно бѣлы, тверды, и съ водою возраждаютъ алкоголь:



Выдѣленіе углеводовъ при дѣйствіи воды можетъ служить здѣсь, какъ и въ другихъ случаяхъ, признакомъ присутствія въ частицѣ цинка непосредственно-соединеннаго съ углемъ алкогольнаго радикала.

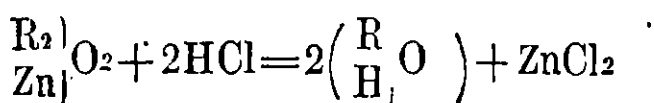
Съ галогидными производными, металлоорганическія соединенія цинка могутъ подвергаться двойнымъ разложеніямъ, а дѣйствуя на кислородныя вещества—замѣщать пай кислорода двумя паями своего радикала (см. §§ 103, 132, 179, 215).

При медленномъ окисленіи, цинкоорганическія соединенія поглощаютъ сначала одинъ—,потомъ второй пай кислорода (Frankland, Duppa, Бутлеровъ):



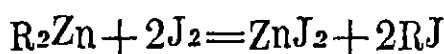
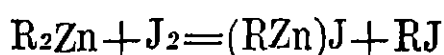
Въ первомъ случаѣ происходятъ тѣ же производныя, какъ и въ реакціи съ алкоголями, во второмъ—алкого-

ляты цинка. Послѣднія вещества, съ кислотою (напр. хлороводородною), разлагаются безъ выдѣленія газа:

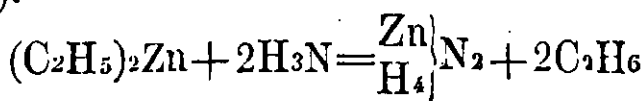


Это превращеніе, также какъ и разложеніе соединеній формулы $\begin{matrix} R \\ (R'Zn) \end{matrix} \bigg| O$ водою, доставляетъ возможность, отъ металлоорганическихъ соединеній цинка, переходить къ алкоголямъ, которыхъ радикалъ находился въ этихъ соединеніяхъ.

Сбра относится къ цинкоорганическимъ соединеніямъ также какъ кислородъ, и даетъ съ ними меркапиды цинка. Галоиды способны вызывать подобныя же реакціи; напр.



Амміакъ поглощается цинкэфиломъ и, съ отдѣленіемъ C_2H_6 , происходитъ такъ-называемый *цинкамидъ* (Frankland):

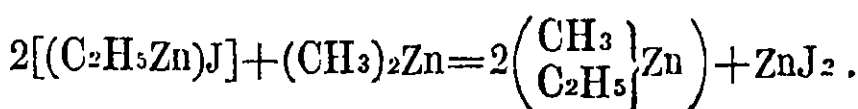


Діэфиламинъ реагируетъ соотвѣтствующимъ образомъ, производя *эфилированный цинкамидъ* $\begin{matrix} Zn \\ (C_2H_5)_4 \end{matrix} \bigg| N_2$. Также поглощаются цинкэфиломъ окись азота (Frankland) и сѣрнистый ангидридъ (Hobson), при чемъ образуются цинковыя соли особыхъ кислотъ.

При дѣйствіи цинкэфила на іодистое закисное желѣзо выдѣляется газъ, состоящій преимущественно изъ эфиленна, и происходитъ черное порошковатое водородистое желѣзо, формула котораго неизвѣстна (Wanklyn и Carius).

Смѣшанныя металлоорганическія соединенія цинка, напр. $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \bigg| Zn$ и т. п. еще не приготовлены, но, по всей вѣ-

роятности, могутъ существовать. Они получаютъ, быть можетъ, реакціей:



Соединенія цинка съ псейдоалкогольными радикалами также пока неизвѣстны. Полученіе ихъ затрудняется стремленіемъ этихъ радикаловъ распадаться. Такое стремленіе замѣтно даже въ цинкамилѣ, который, при возвышенной температурѣ, разлагается болѣе или менѣе, производя углеводороды. Но оно, по видимому, гораздо сильнѣе у псейдоалкогольныхъ, чѣмъ у нормальныхъ алко-гольныхъ радикаловъ.—Іодистый псейдопропилъ сильно дѣйствуетъ на цинкъ, при маломъ нагреваніи, а изъ полученной массы, при перегонкѣ, выдѣляются углеводороды, содержащіе весьма мало металлорганическаго вещества (Морковниковъ). Іодистый третичный псейдобутиль, съ цинкомъ и водою, развиваетъ постепенно, уже при обыкновенной температурѣ—и даже въ холодѣ—сильную реакцію. При этомъ отдѣляется газъ, состоящій изъ C_4H_8 и $C_4H_{10}=CH(CH_3)_3$ (*)—предѣльнаго углеводорода, изомернаго съ нормальнымъ $C_4H_{10}=$
 $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}$ (ср. § 105) (Бутлеровъ), но въ то же время происходитъ весьма мало водной окиси цинка, которая должна была бы представлять одинъ изъ главныхъ продуктовъ, если бы разлагалось водою образовавшееся сначала цинкорганическое соединеніе.

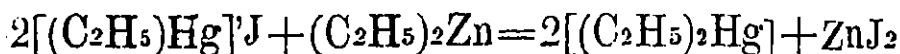
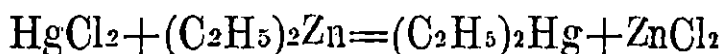
290. Между меркурорганическими соединеніями извѣст-

(*) Охлореніемъ можно перейти отъ этого углеводорода къ $CCl(CH_3)_3$ а отсюда (дѣйствіемъ воды) къ третичному псейдобутильному алко-голю.

ны хорошо только производныя окисной ртути Hg^{2+} = 200, т. е.—тѣла имѣющія формулу $R'Hg$, гдѣ R' будетъ мѣфилъ, эфилъ или амилъ (*) (ср. сноску § 285). Вещества эти—въ отличіе отъ группъ $(R'Hg^{2+})$, находящихся въ многочисленныхъ производныхъ и называемыхъ радикалами *меркур-мѣфиломъ*, *меркур-эфиломъ* и *меркур-амиломъ*—могутъ быть обозначены именами *меркур-димѣфила*, *меркур-дэфила* и *меркур-диамила*.—

Для удвоеннаго, закиснаго пая ртути (Hg_2^{2+}) до сихъ поръ не удалось приготовить металлорганическихъ соединений.—

Меркур-дэфилъ и его аналоги получаютъ дѣйствіемъ цинкорганическихъ соединений на галоидныя соединенія окисной ртути или на галоидныя соединенія меркур-эфила и его аналоговъ; напр:

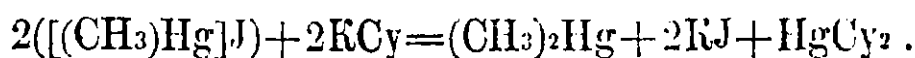


Въ силу послѣдней реакціи, можно, какъ кажется, приготовить и смѣшанное мѣфило-эфильное соединеніе (Frankland).—

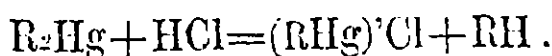
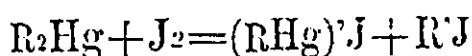
Гораздо легче получаютъ, уже при обыкновенной температурѣ, меркурорганическія соединенія при дѣйствіи алкогольныхъ іодангидридовъ на амальгаму натрія (содержащую около $\frac{1}{500}$ этаго металла) въ присутствіи уксуснаго эфира (около 1 ч. на 10 ч. іодангидрида). Уксуснокислый эфиръ можетъ быть замѣненъ также уксуснокислымъ мѣфиломъ или муравейнокислымъ эфиломъ; самый эфиръ не входитъ въ реакцію, но безъ него дѣйствіе не происходитъ.

(*) Соединеніе C_3H_5HgJ , представляющее вѣроятно *іодистый меркур-амилъ* происходитъ легко, въ видѣ бѣлыхъ серебристыхъ чешуекъ, при дѣйствіи іодистаго амила на ртуть при обыкновенной температурѣ (Зининъ, Lippmann). Галогеноводородныя кислоты выдѣляютъ изъ него пропиленъ: $C_3H_5HgJ + HJ = C_3H_6 + HgJ_2$, а съ іодомъ оно возрождаетъ іодистый амилъ $C_3H_5HgJ + J_2 = C_3H_5J + HgJ_2$ (Lippmann).

Меркур-димэфиль можетъ быть полученъ еще при перегонкѣ іодистаго меркур-мэфила со щелочами или ціанистымъ калиемъ:

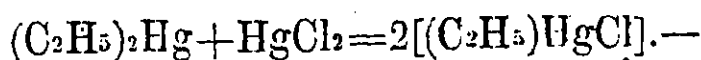


Всѣ соединенія R_2Hg представляютъ тяжелыя, безцвѣтныя, маслообразныя жидкости, нерастворимыя въ водѣ, обладающія слабымъ непріятнымъ запахомъ и сильно ядовитыя. На воздухѣ и съ водою онѣ не измѣняются, но при зажиганіи легко загораются, и сгораютъ, выдѣляя пары ртути. Меркурдимэфиль кипитъ при 95° , меркур-діэфиль—при 142° , меркурдіамиль не улетучивается безъ разложенія. Галоиды и галоидоводородныя кислоты даютъ съ ними кристаллическія галоидныя соединенія меркур-радикаловъ; напр:



Съ кислородными кислотами, безъ сомнѣнія, можно такимъ же образомъ получить соли.

Тѣ же іодистыя соединенія меркур-радикаловъ могутъ быть приготовлены вліяніемъ алкогольныхъ іодангидридовъ на ртуть при содѣйствіи свѣта, а хлористыя образуются также дѣйствіемъ суслемы, на предѣльныя меркурорганическія соединенія; напр.



Отъ этихъ галоидныхъ соединеній, двойными разложеніями, легко перейти къ солямъ (которыя вообще способны кристаллизоваться), къ сѣрнистымъ соединеніямъ и гидратамъ. Такъ напр., хлористый меркур-мэфиль съ азотнокислымъ серебромъ даетъ азотнокислый меркур-мэфиль $\text{N}(\text{CN}_3\text{Hg})'\text{O}_3$, а дѣйствуя окисью серебра на хлористый меркур-эфиль въ растворѣ, получаютъ растворъ гидрата $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right.$ — сильнощелочнаго-

вещества, способнаго выдѣлять амміакъ изъ его соединений, осаждать глиноземъ и т. п.—

Подобно цинку (см. пред. §) дѣйствуютъ на меркурорганическія соединенія кадмій и висмутъ, но съ мѣдью, золотомъ, серебромъ и желѣзомъ не удается получить металлорганическихъ производныхъ (Frankland и Duppra) (*).

Проба получения меркурорганическаго соединенія съ іодистымъ псејдогексилемъ (изъ маннита), помощію амальгамы натрія и уксуснаго эфира, не была успѣшна (Frankland и Duppra).

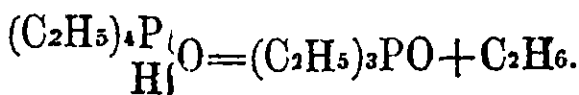
Группа 2-я. МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ ТРѢХ- (И ПЯТИ-)АТОМНЫХЪ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

Общій очеркъ
металлоргани-
ческихъ со-
единеній фос-
фора, мышъ-
ака и сурьмы.

291. Фосфоръ, мышьякъ и сурьма—три элемента, составляющіе съ азотомъ одну естественную группу—даютъ и металлорганическія соединенія, отвѣчающія аминамъ и ихъ производнымъ. Какъ и въ другихъ соединеніяхъ, наибольшее сходство съ азотомъ замѣчается здѣсь у фосфора, а съ другой стороны, металлорганическія соединенія мышьяка весьма сходны съ такими же соединеніями сурьмы. Хотя всѣ три элемента, о которыхъ идетъ рѣчь, способны соединяться съ водородомъ, но до сихъ поръ однако же, ни для одного изъ нихъ, не получено тѣлѣ амміакальнаго типа, заключающихъ водородъ, соотвѣтствующій амміакальному, т. е. такихъ, которые представляли бы аналоги первичныхъ и вторичныхъ аминовъ. Здѣсь извѣстны только *фосфины*, *арсины* и *стибины* третичные (R'_3P , R'_3As , R'_3Sb). — Изъ числа производныхъ аммонійнаго типа, для одного фосфора, получаютъ вещества содержащіа водородъ соотвѣтствующій амміакальному: только фосфины способны соединяться съ галоидоводородными кислотами, производя соли третичныхъ *фосфоніевъ*, напр. R'_3PHCl , между

(*) Для мѣди (которая принадлежитъ къ числу двуатомныхъ металловъ и довольно аналогична съ ртутью) настоящихъ металлорганическихъ соединеній до сихъ поръ не извѣстно еще вовсе.

тѣмъ какъ для мышьяка и сурьмы образуются лишь соли вполне замѣщенныхъ *арсоніевъ* и *стибоніевъ* (*). Въ этихъ соляхъ, и въ происходящихъ отъ нихъ гидратахъ—напр $\begin{matrix} R_4P \\ H \end{matrix} \bigg\} O \quad \begin{matrix} R_4As \\ H \end{matrix} \bigg\} O$ и проч. — сходство соединений азота, фосфора и мышьяка достигаетъ высшей степени. Однако и тутъ уже, между азотомъ и фосфоромъ есть характеристичное различіе: гидраты вполне замѣщенныхъ аммоніевъ, разлагаясь при нагреваніи, даютъ третичный аминъ, углеводородъ C_3H_{2n} и воду (ср. § 254)—а гидраты соответствующихъ фосфоніевъ производятъ такъ называемыя *окиси фосфиновъ*, отдѣля предѣльный углеводородъ; напр.



Въ самомъ дѣлѣ, способность фосфиновъ, арсеновъ и стибиновъ соединяться съ кислородомъ въ окисъ, дающую двойными разложеніями соли—, способность соединяться также съ сѣрою, съ двумя атомами галоида—словомъ, играть роль металла—сближаетъ описываемыя металлоганическія соединенія съ такими же соединеніями другихъ элементовъ, и отличаетъ ихъ отъ производныхъ азота. То же самое дѣлаетъ, съ другой стороны, существованіе производныхъ, заключающихъ, напр., радикалы *арсендвумѣфилъ* (*какодиль*) $[(CH_3)_2As]^+$ или $'''$ и *арсенмѣфилъ* $[(CH_3)_2As]^+$ или iv и существованіе, въ видѣ самостоятельной частицы, перваго изъ нихъ $\begin{matrix} (CH_3)_2As \\ (CH_3)_2As \end{matrix}$ также какъ и соответствующаго ему *фосфодвумѣфила* $\begin{matrix} (CH_3)_2P \\ (CH_3)_2P \end{matrix}$. Наконецъ, характеристична еще возможность полученія соединеній формулы R_5As , R_5Sb и возможность полученія мышьяковыхъ соединеній съ кислыми свойствами, напр.—одноосновной *арсено-двумѣфиловой*

(*) Въмѣсто имѣть—*эфилфосфоній*, *мѣфилестибоній* и т. п., употребляютъ иногда также названія *фосфѣфилій*, *стибмѣфилій* и проч.

(какодиловой) кислоты $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]^{\text{III}}\text{O}\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}\text{O}$ и двуосновной
 арсено-мэфиловой кислоты $(\text{CH}_3\text{As})^{\text{IV}}\text{O}\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}\right\}\text{O}_2$.

Способы образования металлоганических соединений фосфора, мышьяка, сурьмы,

292. Главные способы образования металлоганических соединений фосфора, мышьяка и сурьмы заключаются 1) въ дѣйствіи, или на самый элементъ, или на соединеніе его съ извѣстнымъ металломъ, алкогольнаго іодангидрида; и 2) въ дѣйствіи цинкорганическаго соединения на галоидное соединеніе элемента.

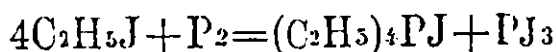
Въ реакціи іодистаго мэфила на фосфористый кальцій (P. Thénard) или на фосфористый натрій (Hofmann и Cahours) происходятъ: самовозгарающійся жидкій *фосфодимэфилъ*, также жидкій *тримэфилфосфинъ* и кристаллическій *іодистый тетраэфилфосфоній*. Аналогъ послѣдняго вещества *іодистый тетраэфилфосфоній*, въ видѣ двойнаго кристаллическаго соединенія съ іодистымъ цинкомъ, получается также въ реакціи іодистаго эфила на фосфористый цинкъ (Cahours). Изъ этого двойнаго соединенія, дѣйствіемъ щелочи, легко удалить цинкъ, а болѣе сильнымъ дѣйствіемъ — разложить самое соединеніе $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}\text{I}$, и выдѣлить изъ него *триэфилфосфинъ* $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$. — Совершенно соотвѣтствующія реакціи имѣютъ мѣсто между алкогольными іодангидридами и мышьяковистымъ натріемъ (Landolt) или мышьяковистымъ цинкомъ (Cahours), между тѣмъ какъ дѣйствіе тѣхъ же галоидангидридовъ на свободный мышьякъ ведетъ къ образованію желтыхъ, кристаллическихъ двойныхъ соединеній формулы $\text{R}_4\text{AsJ} + \text{AsJ}_3$ (Cahours и Riche). — При дѣйствіи іодистаго мэфила или іодистаго эфила на соединеніе сурьмы съ калиемъ (Löwig и Schweizer) или съ натріемъ (Landolt) происходятъ *тримэфил—или—триэфил—стибинъ*, соединяющіеся съ избыткомъ галоидангидрида въ соль *стибонія*.

Цинкмэфилъ или цинкэфилъ сильно дѣйствуютъ на трехлористый фосфоръ или трехлористый мышьякъ, производя соединенія фосфиновъ или арсиновъ съ хлористымъ цинкомъ; напр.

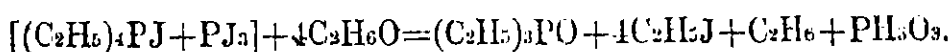


Вліянієм їдкаго кали, изъ этихъ двойныхъ соединеній выдѣляются R_3P или R_3As (Hofmann и Cahours). Подобную же реакцію можно получить, дѣйствуя, вмѣстѣ трохлористаго фосфора, его хлорокисью (Rebal), причемъ, вѣроятно, кислородъ хлорокиси отнимается цинк-органическимъ соединеніемъ.

Фосфорныя соединенія удобно получаютъ также при нагрѣваніи іодистаго эфилъ съ фосфоромъ (лучше—краснымъ) до 160° . Если къ образовавшейся бурой, кристаллической массѣ прибавить алкоголя, и снова нагрѣть до той же температуры, то, при перегонкѣ продукта, переходитъ сначала іодистый эфилъ, а потомъ (послѣ растворенія остатка и нейтрализаціи раствора) окись *триэтилфосфина* (Carius). Интересно, что іодистый эфилъ, реагирующій здѣсь сначала, потомъ снова снова снова возрождается (Carius):



и



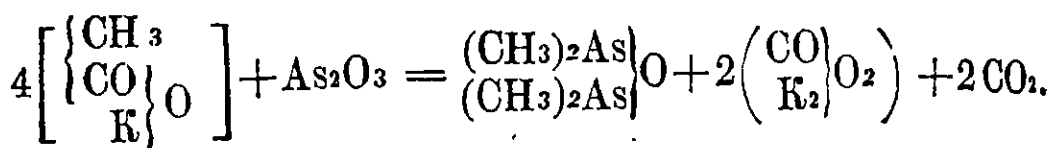
Соединеніе $(C_2H_5)_4J + PJ_3$, реагируя съ $3C_2H_6O$ при обыкновенной температурѣ, даетъ $(C_2H_5)_4J + 3C_2H_5J + PH_3O_3$, но при нагрѣваніи, происходитъ разложеніе образовавшейся соли фосфонія:



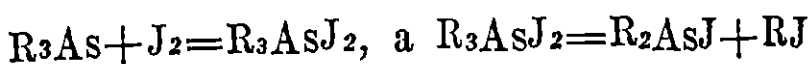
Мышьяковыя соединенія образуются еще при сухой перегонкѣ уксуснокислаго калия съ ангидридомъ мышьяковистой кислоты (бѣлымъ мышьякомъ As_2O_3) (*). Реакція эта даетъ начало окиси какодила (арсендимэфила)

(*) Этимъ способомъ получена была впервые Cadet'омъ въ 1769 г. смѣсь окиси какодила съ какодиломъ (*алкарзинъ*). Исслѣдованія Виппер'а показали существованіе ряда производныхъ, происходящихъ изъ алкарзина, и заключающихъ радикалъ *какодилъ*. Первая догадка о присутствіи въ какодилѣ мэфила принадлежитъ Kolbe. Это присутствіе доказано потомъ работами Frankland'а, Cahours'а и Riche'а. Результаты, полученные Ваегер'омъ, окончательно уяснили отношенія этихъ веществъ.

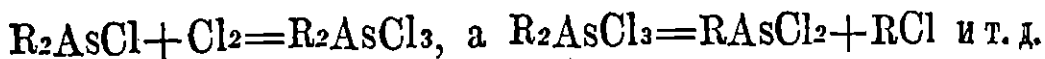
$\left. \begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{As} \\ (\text{CH}_3)_2\text{As} \end{matrix} \right\} \text{O}$ съ примѣсью какодила $\left. \begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{As} \\ (\text{CH}_3)_2\text{As} \end{matrix} \right\}$. Примѣсъ эта дѣлаетъ продуктъ самовоспламеняемымъ. Образова-
ніе окиси какодила можетъ быть объяснено уравненіемъ:



Отъ металлоорганическихъ соединеній фосфора, мышьяка и сурьмы, содержащихъ то или другое количество алко-
гольныхъ радикаловъ въ составѣ, можно переходить, правильными превращеніями, къ соединеніямъ съ мень-
шимъ или бѣльшимъ количествомъ радикаловъ. Уменьше-
ніе достигается вообще тѣмъ, что производныя трехатом-
наго типа могутъ соединяться съ галоидами, переходя
въ соединенія пяти-атомнаго типа, а эти послѣднія,
распадаясь при нагрѣваніи, отдають пай радикала вмѣстѣ
съ паемъ галоида, въ видѣ алкогольнаго галоидан-
гидрида; напр.

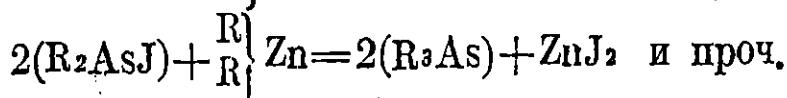
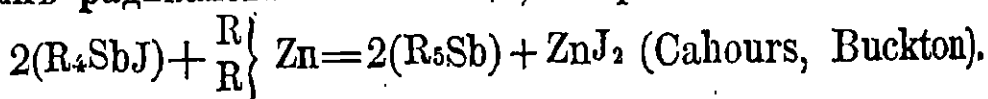


или напр.



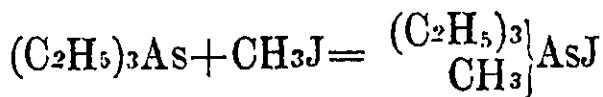
Такимъ образомъ, если нагрѣваніе происходитъ съ
избыткомъ іода, то получается наконецъ AsJ_3 .

На оборотъ, дѣйствіе цинкоорганическихъ соединеній
на іодистыя производныя увеличиваетъ число алкоголь-
ныхъ радикаловъ въ частицѣ; напр.

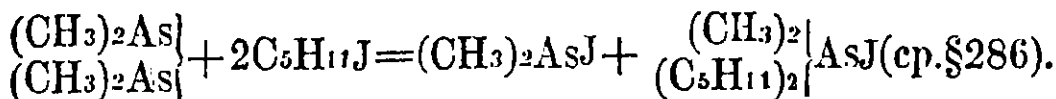


Такія превращенія, очевидно, даютъ возможность по-
лученія производныхъ смѣшанныхъ, заключающихъ раз-

личные алкогольные радикалы.—Другой способъ увеличенія числа алкогольныхъ радикаловъ въ частицѣ и, вмѣстѣ, полученія смѣшанныхъ производныхъ—основывается на способности веществъ трехатомнаго типа соединяться съ алкогольными галогдангидридами; напр.



или



293. Частицы, заключающія только алкогольные радикалы въ соединеніи съ фосфоромъ, мышьякомъ или сурьюю, вообще представляютъ тяжелыя, маслообразныя, сильно и непріятно пахнуція жидкости. Тѣла формы R_3As , R_3Sb весьма мало извѣстны, и, кажется, нелетучи безъ разложенія, а R_3P , R_3As , R_3Sb — всѣ способны перегоняться: *триэфилосфинъ* кипитъ при $127^{\circ},5$, *триэфиларсинъ* — при 120° , *триэфистибинъ* — около 158° . Всѣ послѣднія вещества характеризуются своимъ стремленіемъ къ соединенію съ кислородомъ, сѣрою и галоидами, съ которыми и получаютъ напр.: $(C_2H_5)_3PO$ — бѣлое, кристаллическое, легко-растворимое тѣло, перегоняющееся около 240° , — $(C_2H_5)_3PS$ — также кристаллическое вещество, плавящееся при 94 , — $(C_2H_5)_3SbO$ — аморфное, тягучее некристаллическое тѣло, — $(C_2H_5)_3SbCl_2$ — жидкость, — $(C_2H_5)_3AsO$ — маслообразное тѣло способное перегоняться, — $(C_2H_5)_3As_2S$ — легко растворимые кристаллы, разлагающіеся при нагреваніи и проч. и проч.—Упомянутая способность къ прямому соединенію съ кислородомъ доходитъ у стибиновъ до самовоспламеняемости, между тѣмъ какъ фосфины и арсины быстро окисляются на воздухѣ не загораясь, но съ кислородомъ могутъ производить вспышку. По своимъ превращеніямъ, всѣ упомянутыя производныя совершенно аналогичны съ металлическими: окиси, съ сѣководородомъ, даютъ сѣрнистыя соединенія, съ кислородными кислотами — соли, съ галоидоводородными кислотами — гало-

Свойства и отношенія металлоганическихъ соединений фосфора, мышьяка и сурьмы.

идныя производныя; эти же послѣднія, дѣйствіемъ окиси серебра, могутъ быть снова превращаемы въ окиси и проч. Соединенія фосфиновъ съ галоидводородными кислотами и съ алкогольными галоидангидридами—и соединенія арсеновъ и стибіиновъ съ тѣми же галоидангидридами (ср. § 291) (соли фосфоніевъ, арсоніевъ и стибоніевъ) вообще нелегучи и кристалличны, а гидраты, получаемые изъ солей $R_4(P \text{ или } As \text{ или } Sb)J$, дѣйствіемъ влажной окиси серебра, уподобляются ѣдкимъ щелочамъ, наравнѣ съ гидратами тетрааммоніевъ. Иодистые, вполне замѣщенные арсоніи, подобно такимъ же аммоніамъ, могутъ, съ избыткомъ іода, образовать (Cahours) кристаллическіе поли-іодиды формулы R_4AsJ_3 (ср. § 254).

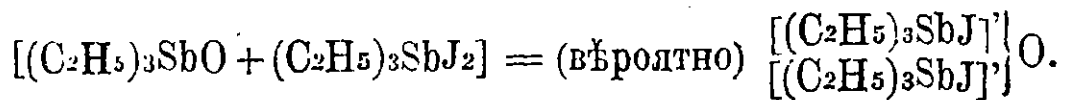
Сходство фосфиновъ и ихъ аналоговъ съ аминами выражается и во множествѣ другихъ случаевъ; они—и въ особенности, фосфины—вообще могутъ замѣнять амины почти во всѣхъ реакціяхъ. Къ самому дѣлу, немало общихъ отношеній аминовъ—преимущественно многоатомныхъ—разъяснены были изслѣдованіями Hofmann'a при употребленіи тримѣтил—и триѣтилфосфина, отличающихся энергіею своего дѣйствія. Такъ какъ переходы отъ моноаминовъ къ діаминамъ и т. п. могутъ быть постепенны (ср. § 256), то получаемы были и соединенія, заключающія азотъ и фосфоръ, или фосфоръ и мышьякъ вмѣстѣ. Сюда относятся производныя такъ называемыхъ *фосфарсоніевъ*, *фосфаммоніевъ* и т. п.

Еще большею соединяемостью, чѣмъ фосфины и проч., отличаются *фосфодимѣтилъ* и *какодиль*. Оба они быстро воспламеняются на воздухѣ. Какодиль—жидкость, имѣющая сильный, характеристичный, чрезвычайно-непріятный запахъ—кипитъ при 170° . Онъ выдѣляется въ чистомъ видѣ, дѣйствіемъ нѣкоторыхъ металловъ, изъ своихъ галоидныхъ соединеній или изъ сѣрнистаго соединенія (Bunsen). Жидкая, не загорающаяся на воздухѣ *окись какодила* можетъ быть приготовлена вліаніемъ ѣдкаго кали на *хлористый какодиль*—тоже жидкость, кипящую около 100° , обладающую ѣдкимъ запахомъ и получаемую дѣйствіемъ соляной кислоты на алкарзинъ. Изъ алкарзина же, вліаніемъ сѣроводорода, можетъ быть приготовленъ *сѣрнистый какодиль*—трудно-

летучее, жидкое соединеніе. Последнее тѣло, съ сѣрою, производитъ *двусторнистый какодилъ* $\begin{pmatrix} (\text{CH}_3)_2\text{As} \\ (\text{CH}_3)_2\text{As} \end{pmatrix} \text{S}_2$ (представляющій, быть можетъ, тіо-какодилоксисый какодилъ $\left(\begin{pmatrix} (\text{CH}_3)_2\text{AsJ} \end{pmatrix}^{\text{III}} \text{S} \right) \text{S}$) — кристаллическое вещество, плавящееся около 50°. — Извѣстенъ также *ціанистый какодилъ* — кристаллическое, летучее, чрезвычайно-ядовитое тѣло.

Дѣйствіе окисляющихъ веществъ на алкарзинъ (всего лучше — окиси ртути подъ водою) ведетъ къ образованію кристаллической, нелетучей и почти неядовитой *какодиловой кислоты* (алкаргена), $\begin{pmatrix} (\text{CH}_3)_2\text{AsO} \\ \text{H} \end{pmatrix} \text{O}$, изъ которой, присоединеніемъ соляной кислоты, можетъ происходить родъ монохлоргидрина $\begin{pmatrix} (\text{CH}_3)_2\text{AsCl} \end{pmatrix}^{\text{III}} \text{O}_2$. Хлористый какодилъ, соединяясь съ хлоромъ, производитъ *трехлористый какодилъ* — кристаллы, легко разлагающіеся при нагреваніи (см. пред. §) съ образованіемъ жидкаго *двухлористаго арсенмэфила* $(\text{CH}_3\text{As})\text{Cl}_2$ (Baeyer), одареннаго чрезвычайно ѣдкимъ запахомъ. Изъ этого послѣдняго тѣла, двойными разложеніями, получаютъ новыя производныя, напр. — окись $(\text{CH}_3\text{As})\text{O}$ и (дѣйствіемъ окиси серебра) кислота $\begin{pmatrix} (\text{CH}_3)\text{As} \end{pmatrix}^{\text{IV}} \text{O} \text{O}_2$. Соединеніемъ хлористаго арсенмэфила съ хлоромъ образуется четырехлористое производное $(\text{CH}_3\text{As})\text{Cl}_4$, способное существовать только при низкой температурѣ.

Совершенно соотвѣтствующій рядъ производныхъ получается для мышьяка съ эфилемъ, а съ другой стороны, существуютъ и сурьмяныя производныя, отвѣчающія какодилнымъ (Landolt). Стоитъ еще замѣтить найденныя для сурьмы (Merck, Strecker), такъ-называемыя оксигалоидныя соединенія, получаемыя дѣйствіемъ окиси стибина на его галоидныя производныя:

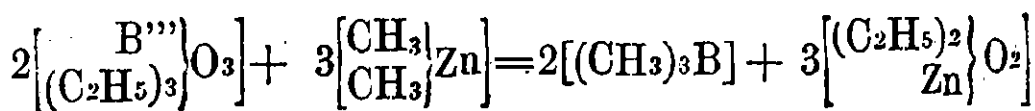


Наконецъ, особаго рода соединенія происходятъ изъ

фосфиновъ, арсиновъ и стибиновъ при дѣйствіи на нихъ хлористой платины и хлористаго золота (Hofmann). Вещества эти представляютъ хлористые фосфоніи, арсоніи и стибоніи, въ которыхъ, вмѣсто четвертаго нал алкогольнаго радикала, находятся золота и платина. Кромѣ того, изъ хлористаго какодила съ хлористой платиной можетъ образоваться соединеніе $2[(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}] + \text{PtCl}_4$, превращающееся, при кипяченіи съ водою (Bunsen), въ хлористое соединеніе особаго радикала (*какоплатила*), представляющаго, по видимому, какодиль, у котораго часть водорода въ мѣфилѣ замѣщена платиной.

Металлорганическія соединенія висмута уклоняются по своимъ свойствамъ отъ соединеній мышьяка и сурьмы. Здѣсь извѣстенъ только *тріэфилбисмутинъ* $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}$, получаемый дѣйствіемъ іодистаго эфила на сплавъ висмута съ калиемъ (Löwig и Schweizer),—отличающійся нелетучестью и разлагающійся при 150° со взрывомъ, но способный перегоняться съ водою безъ разложенія. На воздухѣ онъ воспламеняется самъ собою. Висмутовые соединенія пяти-атомнаго типа почти не извѣстны: *тріэфилбисмутинъ*, при дѣйствіи кислорода, не даетъ окиси, а разлагается; съ сѣроводородомъ и водою получается однакоже изъ него двойное соединеніе сѣрнистаго висмута съ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BiS}$. — Если прибавлять *тріэфилбисмутинъ* къ раствору сулемы (но не наоборотъ), то происходятъ хлористый меркурэфиль и *двухлористый висмутэфиль* $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{BiCl}_2$. Отъ этаго соединенія, дѣйствіемъ іодистаго калия, можно перейти къ соотвѣтствующему іодистому (желтому, кристаллическому) производному, а двойными разложеніями съ другими веществами — получить нѣкоторые другія производныя, вообще отличающіяся непостоянствомъ.

Также уклоняются отъ всѣхъ предыдущихъ металлорганическія соединенія бора — *бортріэфиль* $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ и *бортримэфиль* $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ (Frankland). — Оба они получаютъ интереснымъ двойнымъ разложеніемъ борнокислаго эфила съ цинкорганическими соединеніями; напр.:



Бортримэфиль газообразенъ и переходитъ въ капельный видъ при $+10^{\circ}$, только подъ тремя атмосферами давленія, а бортріэфиль представляетъ безцвѣтную, легкоподвижную жидкость, кипящую около 96° . Оба они отличаются сильнымъ, ѣдкимъ запахомъ, зависящимъ, по видимому, отъ продуктовъ образуемыхъ окисленіемъ; на воздухѣ загораются сами собою и горятъ яркимъ зеленымъ пламенемъ, выдѣляя огромное количество хлопчатой копоти (быть можетъ—размельченнаго бора).—Оба вещества имѣютъ способность легко соединяться съ частицей амміака, и кислотами снова выдѣляются изъ этихъ соединений. Амміакальное соединеніе бортріэфила жидко, и не перегоняется безъ разложенія подъ обыкновеннымъ атмосфернымъ давленіемъ, а соединеніе бортримэфила можетъ быть получено въ видѣ легко-возгоняющихся кристалловъ, паръ которыхъ обладаетъ ненормальной плотностью $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}, \text{NH}_3 = \text{не } 2\text{-мъ, а } 4\text{-мъ объемамъ})$. Водю, борэфиль и бормэфиль почти не измѣняются. Съ крѣпкой хлороводородной кислотой получается, изъ перваго, производное $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$, при чемъ выдѣляется C_2H_6 . При медленномъ окисленіи бортріэфила, происходитъ тѣло $\left[\begin{matrix} ((\text{C}_2\text{H}_5)\text{B})'' \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix} \right] \text{O}_2$ — жидкость, способная перегоняться и легко разлагающаяся водою съ образованіемъ алкоголя и кристаллическаго, летучаго, гидратнаго производнаго — $\left[\begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5)\text{B} \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right] \text{O}_2$. — Безъ сомнѣнія, возможно также существованіе (еще неполученныхъ) продукта окисленія $\left[\begin{matrix} ((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B})' \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right] \text{O}$ и соотвѣтствующаго ему гидрата.

Къ металлорганическимъ соединеніямъ элементовъ трехатомныхъ, по видимому, должны быть причислены *алюминій-эфиль* $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ и *алюминій-мэфиль* $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$. По крайней мѣрѣ, по удѣльному вѣсу пара, найдены для нихъ приведенныя здѣсь частичныя формулы (Buckton и Odling). (*) Соединенія эти образуются и при

(*) Пайная теплоемкость (ср. § 90) глінія также заставляетъ считать его пай трехатомнымъ ($\text{Al}''' = 27,5$), но по опредѣленію плот-

дѣйствіи іодангидридовъ на глиниі, по въ чистомъ видѣ получаютъ нагрѣваніемъ размельченнаго глиниа съ меркурорганическими соединеніями. Алуминій-эфиль и алуминій-мэфиль оба представляютъ жидкости, способныя самовозгораться на воздухѣ, и сгорать съ выдѣленіемъ глинозема въ видѣ густаго дыма. Первый изъ нихъ кипитъ при 194° , второй—при 130° , и величина разности ихъ точекъ кипѣнія ($64=3 \times 21\frac{1}{3}$) (ср. § 89) тоже, по видимому, говоритъ въ пользу формулы R'_3Al .

Бериллій (глицій) даетъ, какъ кажется, металлоорганическія соединенія, соотвѣтствующіе алуминіевымъ (*).

Группа 3-я. МЕТАЛЛОГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ ЧЕТЫРЕХАТОМНЫХЪ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

Металлоорганическія соединенія олова и свинца.

295. Болѣе другихъ изучены металлоорганическія соединенія олова, заключающія эфиль и мэфиль. Для нихъ вообще повторяются тѣже отношенія, какія описаны выше у металлоорганическихъ соединеній мышьяка и его аналоговъ. Здѣсь, какъ и тамъ, извѣстны: непредѣльныя соединенія *станндіэфилъ* и *станндимэфилъ* R'_2Sn предѣльныя—*станнтетрэфилъ* и *станнтетрамэфилъ* R_4Sn . Первые относятся ко вторымъ, какъ R'_3As къ R'_5As . Кромѣ того, существуютъ, въ видѣ отдѣльныхъ удвоенныхъ частицъ, *станнтриэфилъ* и *станнтримэфилъ* $\left. \begin{smallmatrix} R'_3Sn \\ R'_3Sn \end{smallmatrix} \right\}$, которые, по отношенію къ станнтетрэфилу и станнтетрамэфилу, будутъ тоже, что какодилъ—по отношенію къ тримэфиларсину. Этимъ отношеніямъ совершенно отвѣчаютъ и превращенія описываемыхъ веществъ, и образованіе ихъ различныхъ производныхъ. Предѣльныя производныя олова, не вступая въ прямое соединеніе, могутъ однакоже, двойными разложеніями,

ности пара найдена (Saint-Claire-Deville), для хлористаго глиниа, частичная величина $AlCl_3(Al^{\prime\prime}=55)$.

(*) Металлоорганическія соединенія желѣза (которое, впрочемъ, въ окисномъ состояніи, быть можетъ, шести-атомно) до сихъ поръ не удалось получить (ср. § 289).

напр. съ галоидами или галоидоводородными кислотами— терять радикаль, или въ видѣ алкогольнаго галоидангидрида, или въ видѣ предѣльнаго углеводорода, и принимать вмѣсто него галоидъ. Непредѣльные станнорганическія вещества также способны къ такому обмѣну радикаловъ, но въ то же время они легко входятъ и въ прямое соединеніе. До сихъ поръ однако же не получено съ достовѣрностью, ни остатка $(R'Sn)''$ или $'''$ въ отдѣльномъ видѣ (съ удвоенной формулой), ни его производныхъ, которыя, какъ напр. $R'SnJ$, $R'SnJ_2$, казалось бы, должны существовать.—Реакціи, обратныя потери радикала изъ частицы, здѣсь тоже происходятъ, при дѣйствіи цинкорганическихъ соединений на іодистыя производныя, и при помощи ихъ именно получены предѣльные соединенія простыя и смѣшанныя:

$(C_2H_5)_3SnJ$ съ цинкэфиломъ даетъ $\begin{matrix} (C_2H_5)_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} Sn$ (кипитъ при 163°)

$(CH_3)_3SnJ$ съ цинкэфиломъ — $\begin{matrix} (CH_3)_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} Sn$ (— около 127°)

а

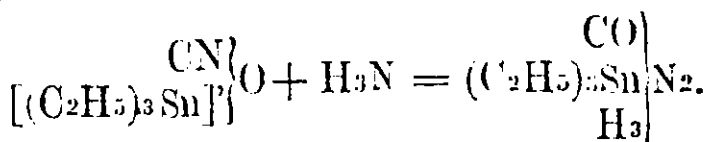
$(C_2H_5)_2SnJ_2$ съ цинкэфиломъ — $\begin{matrix} (C_2H_5)_2 \\ (CH_3)_2 \end{matrix} Sn$ (— около 145°).

Способъ образованія іодистыхъ станнорганическихъ производныхъ—а также непредѣльныхъ соединеній R''_2Sn и $(R'Sn)_2$ —основывается на дѣйствіи алкогольныхъ іодангидридовъ на олово или, лучше—на сплавъ его съ натріемъ (Löwig, Frankland, Cahours и Riche, Buckton). При употребленіи сплава, реакція происходитъ уже безъ нагрѣванія, и чѣмъ больше въ сплавѣ натрія, тѣмъ бѣднѣе іодомъ образующіяся вещества: іодистый эфилъ съ чистымъ оловомъ даетъ почти исключительно $(C_2H_5)_2SnJ_2$; тоже—и при маломъ количествѣ натрія, при увеличеніи же количества натрія происходитъ еще $(C_2H_5)_3SnJ$, и притомъ—тѣмъ въ большемъ количествѣ, чѣмъ больше натрія; наконецъ, со сплавомъ заключающимъ 1 ч. натрія на 4 ч. олова, происходятъ преимущественно R_2Sn и $(R_3Sn)_2$. Дѣйствіемъ цинкорганическихъ соединений на хлористое олово также могутъ быть получены металлоганическія соединенія этого металла.

Станнорганическія вещества, заключающія только ал-
когольные радикалы и олово въ своемъ составѣ, пред-
ставляютъ вообще жидкія маслообразныя тѣла: станн-
тетрэфилъ, почти не имѣющій запаха, кипитъ при 180° ,
станнтриэфилъ—около 140° , станидіэфилъ распадается
при нагрѣваніи на олово и станнтетрэфилъ. Мэфильныя
соединенія, соотвѣтствующія двумъ первымъ, обладаютъ
болѣе низкой точкой кипѣнія.—Все эти соединенія не
разлагаются водою и не воспламеняются на воздухѣ,
но зажженные сгораютъ, выделяя окись олова въ видѣ
густого бѣлаго дыма. Вещества формулъ R_2Sn и $\frac{R_3Sn}{R_3Sn}$
вступаютъ однако же легко въ соединеніе съ кислоро-
домъ и галоидами. Галоидныя производныя формулы
 $R_3Sn(Cl_{или}Br_{или}I)$ представляютъ летучія маслообраз-
ныя жидкости, одаренныя сильнымъ ѣдкимъ запа-
хомъ и способностью входить въ соединеніе съ амміа-
комъ и аминами, образуя кристаллическія соединенія
нашатырнаго типа, напр. $(\frac{R_3Sn}{H_3})'NJ$.

Галоидныя производныя формулы $R_2Sn(Cl_{или}Br_{или}I)_2$
твёрды, кристаллизуются, легко плавятся и тоже спо-
собны перегоняться безъ разложенія. Замѣчательно, что
изъ нихъ, совершенно аналогично выдѣленію металловъ,
можно осаждать, дѣйствіемъ цинка (Frankland), масло-
образный радикалъ R_2Sn . Щелочами могутъ быть выдѣ-
лены изъ галоидныхъ соединеній окиси: при дѣйствіи
калійнаго щелока на $(C_2H_5)_3SnI$ происходитъ кристал-
лическій плавкій гидратъ, вѣроятно— $(\frac{(C_2H_5)_3Sn}{H})O$, ко-
торый, при продолжительномъ нагрѣваніи, отдаетъ воду,
производя маслообразную окись $[(C_2H_5)_3Sn]_2O$, съ водою
опять легко превращающуюся въ гидратъ. Окись станн-
діэфила $(C_2H_5)_2SnO$ представляетъ бѣлое порошковатое
вещество. Двойнымъ разложеніемъ съ кислотами, изъ
окисей легко получаютъ соли, вообще способныя кри-
сталлизоваться, а съ сѣроводородомъ можно получить
сѣрнистыя соединенія. Соли могутъ также получаться
иногда двойными разложеніями галоидныхъ соединеній:
дѣйствуя напр. іодистымъ станнтриэфиломъ на ціано-

кислосеребро, получают ціанокислый станилтриэфи́ль, который, съ амміакомъ и аминами, способенъ производить особыя мочевины, содержація металлоорганическій радикалъ:



Амилныя соединенія олова тоже приготовлены, но изслѣдованы мало (Grimm). Если вѣрны наблюденія, то здѣсь получены и соединенія радикала $(C_5H_{11}Sn)'$ или $'''$.

Для свинца ($Pb^{IV}=207$) приготовлены только эфилъное, мѣфилъное и амилъное соединенія формулы R_4Pb , и эфилъное соединеніе формулы $\begin{matrix} R_3Pb \\ R_3Pb \end{matrix}$, а также—производныя этаго послѣдняго, напр R_3PbJ и проч. Вообще здѣсь повторяются тѣ же отношенія, какъ и у соединеній олова. *Плумбтриэфи́ль* получается (Löwig) дѣйствіемъ іодистаго эфила на сплавъ свинца съ натріемъ, и представляетъ жидкое вещество, не перегоняющееся безъ разложенія. Предѣльныя соединенія R_4Pb могутъ образоваться въ той же реакціи, если количество натрія въ сплавѣ значительно, но всего легче они происходятъ дѣйствіемъ цинкоорганическихъ соединеній на хлористый свинецъ (Buckton). Реакція эта имѣетъ ту интересную особенность, что сопровождается выдѣленіемъ металлическаго свинца:

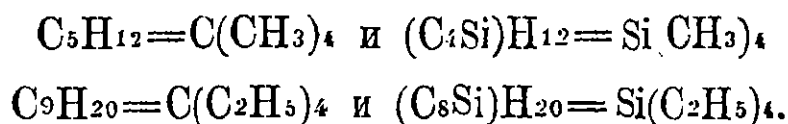


Предѣльныя тѣла эти представляютъ тяжелыя безцвѣтныя жидкости, одаренныя особымъ слабымъ запахомъ, неизмѣняемая водою и воздухомъ, но при зажиганіи легко сгорающія характеристичнымъ оранжевымъ пламенемъ съ голубой окраиной, и выдѣляющія при этомъ окись свинца. *Плумбтетрэфи́ль* кипитъ около 200° (Buckton), но при этомъ отчасти разлагается; *плумбтетрамэфи́ль* перегоняется безъ разложенія при 110° ; удѣльный вѣсъ его пара отвѣчаетъ частичной формулѣ $(CH_3)_4Pb$ (Бутлеровъ). Пары этихъ веществъ, при бы-

тронъ и сильномъ нагрѣваніи, могутъ разлагаться со взрывомъ, выдѣляя металлическій свинецъ. Галоидныя и соляныя соединенія радикаловъ (R_3Pb), а также и гидратныя ихъ соединенія $R_3Pb \begin{smallmatrix} | \\ H \end{smallmatrix} O$, одаренныя щелочными свойствами, получаютъ тѣми же реакціями, какъ и соответствующія соединенія олова. Всѣ эти производныя вообще кристалличны.

Четырехатомному типу отвѣчаютъ также, по наблюденіямъ Riche'a, металлоорганическія производныя вольфрама.

Металлоорганическія соединенія кремнія ($Si^{IV}=28$) представляютъ значительный интересъ по своимъ особенностямъ (ср § 287), но изслѣдованы еще очень мало (Friedel и Crafts). Здѣсь извѣстны только *силицій-тетраэфиль* $(C_2H_5)_4Si$ и *силицій-тетраметиль* $(CH_3)_4Si$. Принимая во вниманіе аналогію пая кремнія съ паямъ углерода, вещества эти можно естественно сопоставить съ извѣстными видоизмѣненіями предѣльныхъ углеводородовъ, а именно:

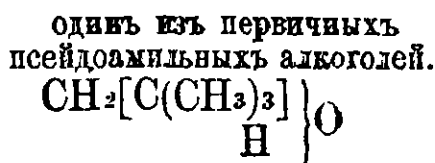
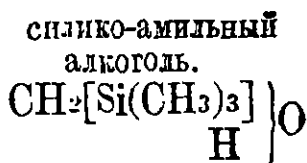


Оба тѣла получаютъ двойнымъ разложеніемъ цинкоорганическихъ соединеній съ хлористымъ кремніемъ—разложеніемъ происходящимъ довольно трудно: для реакціи съ цинкэфилемъ нужно нагрѣвать до 160° , а для реакціи съ цинкметилемъ до 206° . Полученныя производныя представляютъ безцвѣтныя жидкости менѣе плотныя чѣмъ вода и не измѣняемыя ни ею, ни, даже, бѣльшею частію сильныхъ химическихъ дѣятелей: ѣдкое кали на нихъ не дѣйствуетъ, дымящаяся азотная кислота дѣйствуетъ трудно и только при сильномъ и продолжительномъ нагрѣваніи. Силицій-метиль кипитъ около 30° , а силицій-эфиль около 150° . Зажженные, оба они способны горѣть свѣтящимъ пламенемъ, отдѣляя кремнеземъ въ видѣ бѣлаго дыма.

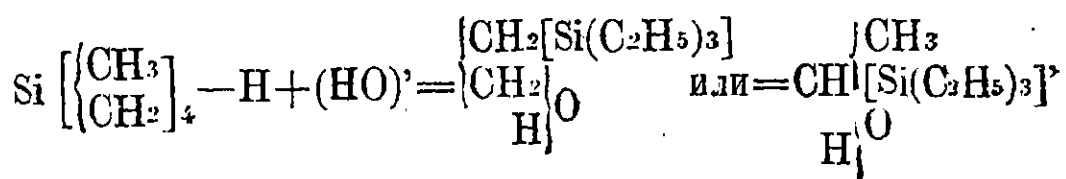
При самомъ приготовленіи силицій-эфила и, также,

при нѣкоторыхъ другихъ условіяхъ, можетъ быть получена жидкая окись $[(C_2H_5)_3Si]_2O$; но особенный интересъ представляетъ превращеніе силицій-эфила дѣйстви-емъ хлора. Въмѣсто того, чтобы элиминировать эфилъ въ видѣ хлористаго эфила, какъ это бываетъ съ другими металлоорганическими веществами, галондъ этотъ замѣ-щаетъ въ силицій-эфилѣ водородъ т. е. дѣйствуетъ на него совершенно также, какъ на углеводороды. Одно-хлоренный продуктъ $C_8SiH_{19}Cl$, при нагреваніи съ уксу-снокислымъ калиемъ и алкоголемъ, можетъ давать слож-ный уксусный эфиръ $\begin{matrix} C_2H_5O \\ (C_8SiH_{19}) \end{matrix} O$ — жидкость, кипящую около 210° . Дѣйствіемъ ѣдкаго кали, этотъ эфиръ пре-вращается въ *силико-нонильный* алкоголь $\begin{matrix} C_8SiH_{19} \\ H \end{matrix} O$ — аналогъ опредѣленнаго видоизмѣненія новиловаго алко-голя. — Безъ сомнѣнія, подобнымъ же образомъ, будетъ содержаться и силицій-мэфиль.

Ясно, что алкоголь, долженствующій получиться изъ силицій-мефила (*силико-амильный*), будетъ аналогомъ то-го первичнаго псейдоамильнаго алкоголя, радикалъ ко-торого представляетъ трехмэфилированный эфилъ или — что все равно — мэфиль, гдѣ пай водорода замѣщенъ радикаломъ тримэфил-варбинола (см. § 129 формула 4-я и ср. § 132):



Что касается до силико-нонильнаго алкоголя, то для замѣщенія дающаго ему начало, мыслимы два случая; въ одномъ предположеніи, силико-нонильный алкоголь долженъ быть первичнымъ —, въ другомъ — вторичнымъ алкоголемъ:



Изученіе продуктовъ окисленія силико-полимернаго алкоголя, конечно, поможетъ разрѣшить этотъ вопросъ.

Какъ не мало извѣстно фактовъ, относящихся къ металлоорганическимъ соединеніямъ кремнія, но они съ достаточной ясностью показываютъ возможность образованія безчисленнаго множества тѣлъ, аналогичныхъ съ извѣстными органическими веществами,—тѣлъ, въ которыхъ углеродъ будетъ замѣненъ болѣе или менѣе кремніемъ.

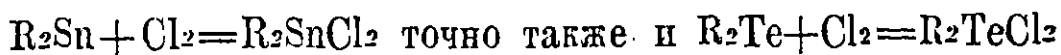
Группа 4-я. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ ТЕЛЛУРА, СЕЛЕНА И СЪРЫ.

Общая характеристика органическихъ соединеній сѣры, селена и теллура.

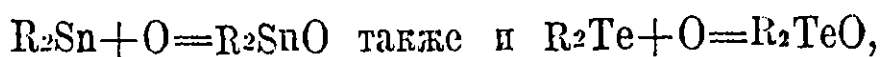
297. Сѣра и селень, по характеру тѣхъ соединеній своихъ, гдѣ они дѣйствуютъ двумя единицами сродства,—и по способности связывать въ этихъ соединеніяхъ не только два углеводородныхъ радикала, но также водородъ и радикалъ (въ сульфгидратахъ и соотвѣтствующихъ имъ селенгидратахъ)—приближаются, до нѣкоторой степени, къ кислороду. По сходству своему съ селеномъ, въ одну группу съ нимъ и сѣрою становятся и теллуръ, хотя для него не извѣстно еще производныхъ отвѣчающихъ сульфгидратамъ, точно также какъ напр. неизвѣстно арсиновъ, содержащихъ водородъ непосредственно-связанный съ мышьякомъ. Но сверхъ соединеній двуатомнаго типа, для теллура, селена и сѣры, существуютъ ряды производныхъ, гдѣ элементы эти являются четырехатомными. Въ этихъ производныхъ, группы состоящія изъ углеводородныхъ радикаловъ и одного изъ элементовъ, о которыхъ идетъ рѣчь, могутъ играть ту же металлоподобную роль, какая принадлежитъ металлоорганическимъ группамъ другихъ элементовъ. Таковы, въ самомъ дѣлѣ, производныя сѣры, содержащія радикалъ $(R'_2Si^{IV})'$ вполне аналогичный радикаламъ (R'_2Sn) и (R'_2Pb) . Но въ тоже время, шестиатомность сѣры, селена и теллура придаетъ особый характеръ ихъ соединеніямъ съ формулой R'_2Te , R'_2Se и R'_2S . Вещества эти, будучи частицами самостоятельно существующими (какъ напр. сѣрнистый эфиръ и его

аналоги), вмѣстѣ съ тѣмъ являются, подобно (RAs), радикалами двуатомными или четырехатомными: они могутъ соединяться, то съ двумя паями галогидовъ, то съ паемъ кислорода, а образующіеся окислы оказываются способными, подобно амміаку и его аналогамъ, къ прямому соединенію съ кислотами.

Всѣ эти отношенія придаютъ металлорганическимъ производнымъ сѣры, селена и теллура извѣстную своеобразность, позволяя однакоже сравнивать ихъ, съ одной стороны, съ производными олова и свинца, съ другой—съ фосфинами и проч. Въ самомъ дѣлѣ:



или



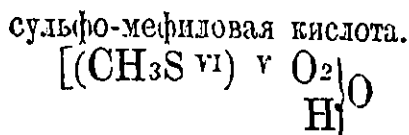
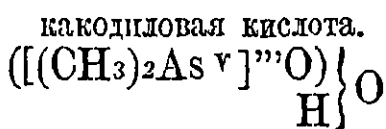
по R_2SnO съ азотной кислотой подвергается двойному разложенію, производя $(R_2Sn)''N_2O_6$, а R_2TeO соединяется съ нею прямо, также какъ соединился бы фосфинъ и образуетъ $\left[\begin{smallmatrix} R_2 \\ H \end{smallmatrix} \right] Te^{VI}O \Big] NO_3$.

Металлоподобное содержаніе такихъ группъ, заключающихъ два алкогольныхъ радикала въ составѣ, и окисловъ этихъ группъ, всего яснѣе выражается у соединеній теллуристыхъ, и производныя этого рода извѣстны наиболѣе для теллура. На оборотъ, производныя группъ, содержащихъ три одноатомныхъ алкогольныхъ радикала, извѣстны достаточно лишь для одной сѣры, хотя возможны также для селена и для теллура. — Замѣчательно, что существуютъ аналоги сѣристыхъ группъ $(R_3S)'$ съ многоатомными алкогольными радикалами въ составѣ, — явленіе, соотвѣтствующаго которому еще не открыто въ металлорганическихъ производныхъ другихъ элементовъ.

Далѣе, для сѣры особенно характеристично существованіе такихъ органическихъ производныхъ, гдѣ пай ея, дѣйствующій шестью единицами сродства и связанный съ органической группой, соединенъ еще непосредственно съ двумя паями кислорода. Вещества этого раз-

ряда называются вообще *сульфосоединениями* (*); когда же окисленный пай сѣры присоединяетъ водной остатокъ, то этотъ послѣдній придаетъ частицѣ рѣзко-кислый характеръ и происходящія тѣла получаютъ имя *сульфокислотъ*. Нѣкоторымъ, хотя немногимъ, изъ числа сульфокислотъ отвѣчаютъ кислоты, содержащія менѣе-окисленную сѣру—(SO)" , вмѣсто (SO₂)" . Пай сѣры является въ такихъ кислотахъ дѣйствующимъ 4-мя единицами сродства, и кислоты эти становятся къ сѣрни-стому ангидриду Si^{iv}O₂ въ то же отношеніе какъ сульфокислоты—къ ангидриду сѣрному S^{vi}O₃.

Между металлоорганическими производными, другихъ элементовъ, открыто еще весьма мало веществъ кислыхъ, однакоже напр. какодиловая кислота можетъ разсматриваться какъ тѣло до извѣстной степени аналогичное сульфокислотамъ:



Но еще ближе могутъ быть сопоставлены сульфосоединенія со всѣми тѣми органическими тѣлами, которыя заключаютъ окисленный уголь (CO)". Въ самомъ дѣлѣ, роль группы (SO₂)" вполне соотвѣтствуетъ роли окисленнаго угля, и притомъ, сульфосоединенія почти столько же разнообразны, какъ и соединенія съ группой CO въ составѣ. Разнообразіе это, какъ въ сульфосоединеніяхъ, такъ и въ частицахъ съ окисленнымъ углемъ, зависятъ отъ разнообразія тѣхъ органическихъ группъ, съ которыми связаны окисленные пай угля или сѣры. Такое разнообразіе представляется нынѣ характеристичнымъ для органическихъ сѣрнистыхъ соединеній и отличающимъ ихъ отъ металлоорганическихъ производныхъ другихъ элементовъ. — Въ составѣ этихъ послѣднихъ (за исключеніемъ кремнесодержащаго алкоголя) встрѣчаются неизмѣненные радикалы одноатомныхъ алкоголей,

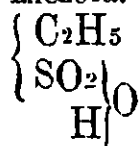
(*) Для селена тоже существуютъ подобныя производныя, но они извѣстны весьма мало.

между тѣмъ какъ органическія группы, соединенныя съ сѣрой въ сульфосоединеніяхъ могутъ обладать атомностью больше единицы, — могутъ содержать и кислородъ, и галоиды, и водяные или амміакальные остатки, — могутъ, наконецъ, быть нецѣльными и проч. — Весьма вѣроятно, что въ послѣдствіи подобныя явленія будутъ открыты для производныхъ кремнистыхъ, и — быть можетъ даже — для металлоорганическихъ производныхъ нѣкоторыхъ другихъ элементовъ, но въ настоящее время, если эти производныя и могутъ быть до нѣкоторой степени сравниваемы, напр., съ углеводородами, то все-же случаи аналогіи тутъ далеко не такъ многочисленны, близки и фактичны, какъ между сульфо-соединеніями и органическими веществами, заключающими окисленный уголь. Для поясненія сказаннаго, достаточно слѣдующихъ примѣровъ:

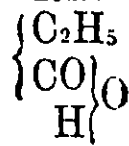
$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ и $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$	соотвѣтствуютъ видоизмѣненію углеводорода.	C_2H_{12}	имѣющему строеніе	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2$	соотвѣтствуетъ видоизмѣненію углеводорода	C_8H_{18}	имѣющему строеніе	$\begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{matrix}$
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$	соотвѣтствуетъ видоизмѣненію пропилена	C_3H_6	имѣющему строеніе	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$\frac{1}{2}(\text{CH}_3)_3\text{Sn}_2\text{O}$	соотвѣтствуетъ видоизмѣненію окиси пропилена	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	имѣющему строеніе	$[\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{O}$

Случаи такого параллелизма, какъ видно, совсѣмъ немногочисленны и мало разнообразны, а между тѣмъ, для обнаруженія соотвѣтственности сульфосоединеній съ соединеніями углеродистыми содержащими кислородъ, могутъ быть указаны слѣдующіе случаи, весьма разнообразные, но еще далеко неисчерпывающіе предмета:

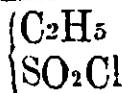
сульфо-эфирная
кислота.



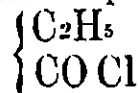
пропионовая кис-
лота.



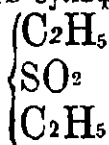
хлорангидридъ
сульфоэфирной кислоты.



хлористый пропионатъ.



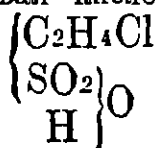
эфилъ-сульфонъ.



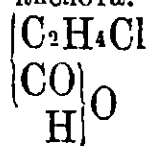
двуэфильный кетонъ.



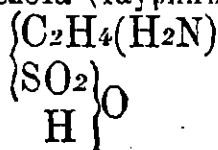
сульфо-однохлорэфил-
ловая кислота.



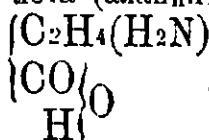
однохлоропропионовая
кислота.



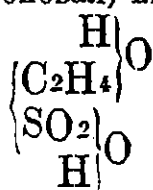
сульфо-амидо-эфилловая
кислота (тауринъ).



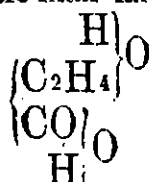
амидопропионовая кис-
лота (аламинъ).



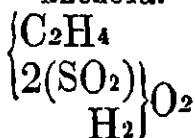
окси-сульфо-эфилловая
(изэтионовая) кислота.



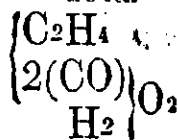
окси-пропионовая
(молочная кислота.)



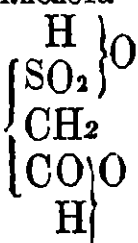
дисульфо-эфиленовая
кислота.



литарная кис-
лота.



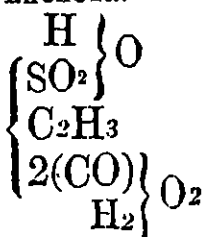
сульфоуксусная
кислота



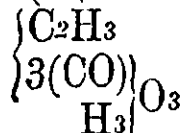
малоновая
кислота.



сульфояитарная
кислота.



низшій гомологъ карбалило-
вой кислоты (еще не открытъ).



298. *Селенистый и теллуристый эфиры* $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{Se} \\ \text{Te} \end{matrix}$ и ихъ аналоги получаютъ всего лучше, какъ и сѣрнистыя соединенія алкогольныхъ радикаловъ, перегонкою смѣси селенистаго и теллуристаго калия съ эфилосѣрнокислой солью. Подобно сѣрнистымъ своимъ аналогамъ, они представляютъ летучія жидкости способныя горѣть и одаренныя чрезвычайно сильнымъ и непріятнымъ запахомъ. — Производныя, гдѣ вещества эти играютъ роль дву—или четырехатомнаго металлоподобнаго радикала, изслѣдованы преимущественно для теллуристыхъ соединений эфила (Wöhler, Dean, Heeren, Mallet). Содержаніе селенистыхъ соединений, на сколько оно извѣстно, отвѣчаетъ содержанію соединений теллуристыхъ.

Окиси, теллуристыхъ, селенистыхъ и сѣрнистыхъ эфировъ. Сульфиды.

При нагрѣваніи теллуристаго эфила или мѣфила съ азотной кислотой, получается кристаллическая азотнокислая соль, — напр. $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}]\text{O}, \text{NHO}_3 = \left[\begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{TeO} \right] \text{NO}_3$.

Это послѣднее вещество и его аналоги способны подвергаться двойному разложенію съ галогеноводородными кислотами; результатомъ такого превращенія являются галогидныя соединенія, частью — жидкія, частью — кристаллическія; напр: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$. Подъ вліяніемъ амміака, а иногда и другихъ щелочей, галогидныя соединенія переходятъ въ производныя окси-галогидныя, напр.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Te}, \text{OJ}_2 = \text{вѣроятно} \left\{ \begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeJ} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeJ} \end{matrix} \right\} \text{O}$. Дѣйствіемъ окси-

си серебра съ водою, получаютъ изъ галогидныхъ соединений растворы, заключающіе окиси способныя кристаллизоваться, легко растворимыя и одаренныя сильно-щелочными жидкими свойствами. Вещества эти вѣроятно представляютъ гидраты, и составъ ихъ отвѣчаетъ, конечно, формулѣ $\left[\begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{TeO} \right] \text{O}$. Дѣйствуя, на щелоч-

ныя окиси, кислотами — даже слабыми, напр. углекислотой, или подвергая двойному разложенію окси-галогидныя соединенія съ солями различныхъ кислотъ, получаютъ различныя соли, большею частью способныя кристаллизо-

ваться. По составу, соли эти отвѣчаютъ азотнокислой: группа $\left[\begin{smallmatrix} R^2 \\ H \end{smallmatrix} \right] TeO$ играетъ въ нихъ роль одноатомнаго металла.

Соотвѣтствующія производныя возможны и для сѣры, но соли здѣсь образующіяся мало постоянны. Если сѣрнистый мѣфилъ подвергается осторожному окисленію азотной кислотой, то получается (Зайцевъ 2-й) азотнокислая соль, по составу совершенно соотвѣтствующая формулѣ, приведенной выше для соединенія теллуристаго (ср. § 213). Обработка азотнокислаго соединенія щелочами ѣдкими или углекислыми выдѣляетъ изъ нея окись $(CH_3)_2SO$. Кромѣ окиси мѣфила, приготовлены (Зайцевъ 2-й), дѣйствіемъ азотной кислоты на соотвѣтствующие тіо-эфиръ, *тіо-окиси*: *эфильная, амилная, бутильная, амило-эфильная*. Всѣ эти вещества нелетучи, и представляютъ, или легкоплавкіе кристаллы, или маслообразныя жидкости, кристаллизующіяся при низкой температурѣ.—Также извѣстна *тіобензилная окись* $(C_7H_7)_2SO$ —кристаллическое тѣло, получаемое дѣйствіемъ азотной кислоты на бензильный тіо-эфиръ (Märker). При сильномъ дѣйствіи азотной кислоты, изъ двухъ наиболѣе-простыхъ окисей—мѣфильной и эфильной—получаются кетоноподобныя частицы: *двумѣфилсульфонъ* $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \left\{ SO_2 \right.$, (Зайцевъ 2-й) и *двуэфилсульфонъ* (v. Oefele) $\begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix} \left\{ SO_2 \right.$, представляющія кристаллическія, чрезвычайно прочныя тѣла. Гомологичныя тіо-эфиръ болѣе сложныя, по видимому, не даютъ сульфоновъ, да и между мѣфильнымъ и эфильнымъ тіо-эфиромъ существуетъ въ этомъ отношеніи замѣчательное различіе: изъ сѣрнистаго мѣфила легко получить окись, сульфонъ же образуется изъ него только при усиленномъ дѣйствіи дымящейся азотной кислоты въ запаянныхъ трубкахъ, при высокой температурѣ; съ сѣрнистымъ эфилемъ, напротивъ, сульфонъ образуется такъ легко, что окись получается только при окисленіи весьма слабымъ.—Возстановленіемъ, какъ окиси, такъ и сульфоны могутъ превращаться обратно въ тіо-эфиръ. Въ нѣкоторыхъ

случаяхъ, сульфоны могутъ получаться также (вмѣстѣ съ сульфо-кислотой, см. ниже) дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида на углеводородъ. Таково образованіе *бензил-сульфона* (*сульфобензида*) $(C_6H_5)_2SO_2$ и *нафтилсульфона* (*сульфонафталида*) $(C_{10}H_7)_2SO_2$ изъ бензола и нафталина. Для сульфобензида извѣстно довольно много производныхъ, получаемыхъ замѣщеніемъ и дальнѣйшими превращеніями. Таковы: *двуохлоренный сульфобензидъ*, происходящій потерей соляной кислоты изъ образующагося сначала, дѣйствіемъ хлора, соединенія сульфобензида съ Cl_4 , — *нитросульфобензидъ* и *дунитросульфобензидъ*, способные превращаться возстановленіемъ въ *амидосульфобензидъ* и *двуамидосульфобензидъ*.

Окиси и сульфоны съ двуатомнымъ радикаломъ въ составѣ существуютъ также: для сѣрнистаго эфилена извѣстны два кристаллическія соединенія $(C_2H_4)SO$ и $(C_2H_4)SO_2$, получаемыя менѣе сильнымъ или болѣе сильнымъ дѣйствіемъ азотной кислоты (Crafts).

Галоидное соединеніе одноатомнаго тіо-эфира получено только изъ сѣрнистаго мѣфила съ бромомъ $(CH_3)_2SBr_2$ (Cahours); за то извѣстны галоидныя соединенія сѣрнистаго эфилена. (*)

299. Соединенія, соотвѣтствующія *станнтриэфилу* и *плумбтриэфилу*, изслѣдованы болѣе для одной только сѣры, но они могутъ быть получены также для селена и телура (Cahours). Въ настоящее время, здѣсь изучены преимущественно мѣфильныя и эфильныя сѣросодержащія производныя (v. Oefele, Dehn, Cahours).

(*) Особыя производныя, содержащія хлоръ и сѣру, получаютъ (Guthrie) дѣйствіемъ эфилена и амилена на соединенія сѣры съ хлоромъ S_2Cl_2 и SCl_2 . Съ первымъ изъ этихъ соединеній, происходятъ вещества съ эмпирическими формулами $(C_2H_4)_2S_2Cl_2$ и $(C_5H_{10})_2S_2Cl_2$. Соединены-ли здѣсь хлоръ съ сѣрой или съ углеродомъ—еще не рѣшено. Въ послѣднемъ случаѣ, вещества эти представляли бы охлажденные двутіо-эфиры, напр. $(C_2H_4Cl)_2(S_2)$. Хлоръ, въ нихъ содержащійся, удобно можетъ вымѣниваться; при дѣйствіи щелочей, онъ замѣщается, напр, водянымъ остаткомъ. Вещества, полученныя съ SCl_2 имѣютъ эмпирическія формулы $C_2H_4SCl_2$ и $C_5H_{10}SCl_2$ и представляютъ, можетъ быть, галоидныя соединенія сѣрнистаго эфилена и амилена, гдѣ сѣра является четырехатомною.—Всѣ тѣла эти имѣютъ видъ пахучихъ жидкостей, неспособныхъ улетучиваться безъ разложенія.

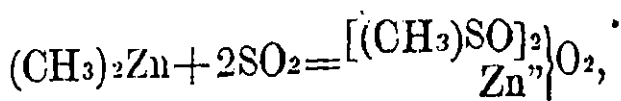
•Сѣрнистый эфилъ и сѣрнистый мѣфилъ легко вступаютъ въ соединеніе съ галоидангидридами соотвѣтствующихъ алкоголей. Для этой реакціи достаточно нагреванія въ водяной банѣ, при чемъ смѣсь веществъ превращается въ массу кристалловъ *іодистаго тріэфилсульфина* $(C_2H_5)_3SJ$ или *іодистаго тримѣфилсульфина* $(CH_3)_3SJ$. Заставляя дѣйствовать галоидныя соединенія одного радикала на тіо-эфиръ другого, можно также получить соединенія смѣшанныя, напр. $(C_2H_5)_2 \left. \begin{matrix} S \\ CH_3 \end{matrix} \right\} SJ$. Обработка іодистаго соединенія, въ водномъ растворѣ, окисью серебра ведетъ къ полученію гидратовъ, напр.— *тріэфилсульфинидрата* $(C_2H_5)_3 \left. \begin{matrix} S \\ H \end{matrix} \right\} O$. — Гидраты эти представляютъ сильныя щелочи, похожія на ѣдкое кали; они легко растворяются, трудно кристаллизуются и обладаютъ способностью вытѣснять амміакъ, поглощать углекислоту изъ воздуха, осаждать окислы металловъ изъ раствора солей и т. п. Двойными разложеніями гидратовъ или галоидныхъ соединеній, легко получить далѣе всевозможныя соли, которыя вообще легко растворимы и могутъ кристаллизоваться. Хлористыя сульфидныя соединенія, подобно различнымъ хлористымъ солямъ аммонійнаго типа, даютъ съ хлористой платиной соединенія, хорошо кристаллизующіеся и окрашенныя въ ярко-желтый цвѣтъ. Такова будетъ, напр., соль $2[(C_2H_5)_3S] + PtCl_4$. Отношенія, существующія между сѣрнистымъ эфилемъ и соединеніями тріэфилсульфидными, очевидно, параллельны тѣмъ, которыя имѣютъ мѣсто между различными аминами и соединеніями соотвѣтствующихъ имъ аммоніевъ. Результаты, нынѣ полученные, указывая на возможность существованія частицъ, заключающихъ радикалы непредѣльные, и — частицъ, содержащихъ многоатомные радикалы, обѣщаютъ здѣсь почти такое же разнообразіе веществъ, какое встрѣчается у аминовъ. Въ самомъ дѣлѣ, если вѣрны наблюденія (Cahours,) то іодистый эфилъ можетъ соединяться съ сѣрнистымъ аллиломъ въ особый аналогъ іодистаго тріэфилсульфина; далѣе, могутъ соединяться также (Cahours)

бромистый эфилентъ съ сѣрнистымъ мѣфиломъ, производи
 $(\text{C}_2\text{H}_4)_4\left\{\text{S}_2\text{Br}_2\right\}$, — бромистый винилъ и бромоформъ — съ сѣр-
 нистымъ мѣфиломъ и т. п.

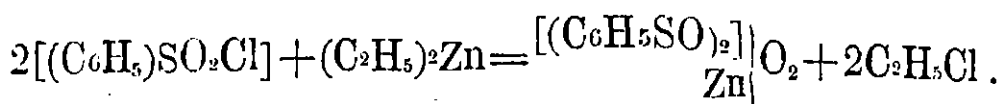
Казалось бы, что употребляя меркаптаны, вмѣсто тио-
 эфировъ, или іодоводородную кислоту, вмѣсто іодагид-
 ридовъ, можно получить производныя $\text{R}_2\left\{\text{SJ}\right\}$ и $\text{R}\left\{\text{SJ}\right\}$, отно-
 сящіяся къ тріэфилсульфиннымъ также, какъ относятся
 къ третичнымъ аминамъ амины вторичные и первичные.
 На дѣлѣ, однако же, такія реакціи не удаются. Напр.,
 меркаптанъ и іодоводородъ, при нагреваніи, не соеди-
 няются просто, а даютъ іодистый тріэфилсульфинъ и
 сѣроводородъ.

Принимая во вниманіе шести-атомность сѣры, можно да-
 лѣе ожидать образованія іодистыхъ солей формулы R_6SJ ,
 но и такихъ веществъ до сихъ поръ съ достовѣрностью
 неизвѣстно. Изъ продуктовъ дѣйствія бромистаго эфи-
 лена на сѣрнистый эфилъ приготовлены впрочемъ двѣ
 двойныя платиновыя соли, которыя отвѣчаютъ, какъ
 кажется, шести-атомному типу, и имѣютъ составъ
 $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{SCL}_2 + \text{PtCl}_4$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\left\{\text{SCL}_2 + \text{PtCl}_4\right\}$ (Dehn).

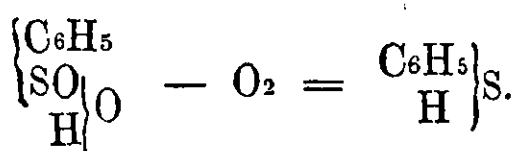
300. Кислыхъ веществъ, заключающихъ группу $(\text{SO})''$ Сульфокис-
 и отвѣчающихъ, слѣдовательно, сѣрнистой кислотѣ — из- лоты и ихъ
 вѣстно до сихъ поръ очень мало. Сюда принадлежатъ производныя
 только сѣрнисто-мѣфиловая кислота $\left\{\text{CH}_3\right\}\left\{\text{SO}\right\}_\text{O}$ и сѣрнисто- вообще.
 фениловая кислота $\left\{\text{C}_6\text{H}_5\right\}\left\{\text{SO}\right\}_\text{O}$. Первая изъ нихъ получена,
 въ видѣ цинковой соли, дѣйствіемъ сѣрнистаго ангид-
 рида на цинкмѣфилъ (Hobson):



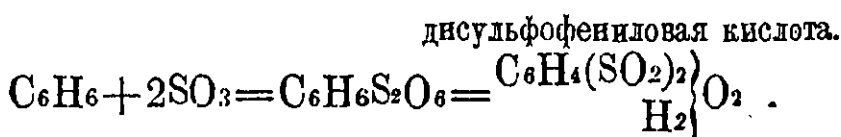
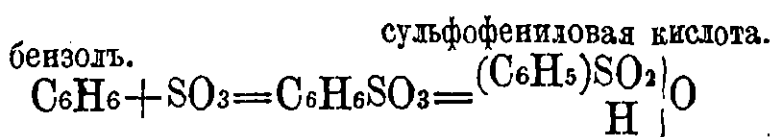
а вторая — дѣйствіемъ цинкмѣфила на хлорангидридъ
 сульфобенитовой кислоты (Kalle):



Сѣрнисто-мѣфиловая кислота извѣстна только въ водномъ растворѣ. Она весьма непостоянна, и легко разлагается, выдѣляя сѣру; сѣрнисто-фениловая кислота—имѣющая видъ легко-растворимыхъ, бѣлыхъ кристалловъ, нелетуча. На воздухѣ, она сама собою—а еще легче, окисляющими влiянiями,—переходитъ въ сульфoфениловую кислоту. Выдѣляющiйся водородъ превращаетъ ее въ фенил-меркаптанъ:

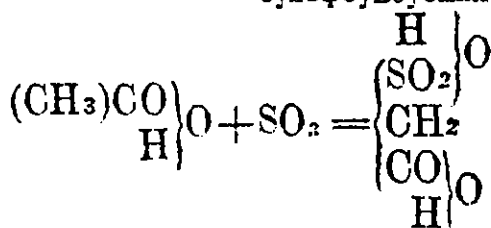


Кислоты, заключающiя группу SO_2 , и ихъ производныя весьма многочисленны и разнообразны. Однѣ изъ нихъ отвѣчаютъ формулѣ $\left(\begin{matrix} R'SO_2 \\ H \end{matrix} \right)' O$, другiя—формулѣ $R''(SO_2)_2 \left\{ \begin{matrix} \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$ и, безъ сомнѣнiя, могутъ существовать также вещества формулы $R'''(SO_2)_3 \left\{ \begin{matrix} \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_3$ и т. п.—Знаки R' и R'' обозначаютъ въ этихъ формулахъ не только углеводородные радикалы, но, вообще, углеродистыя группы весьма разнообразнаго состава.—Почти изъ всѣхъ органическихъ частицъ, дѣйствию сѣрнаго ангидрида или дымящейся сѣрной кислоты, могутъ быть получаемы сульфокислоты, отвѣчающiя первой формулѣ, а при болѣе сильномъ дѣйствии, происходятъ иногда и кислоты второй формулы. По наружному виду реакцiи эти представляются прямыми соединенiями:

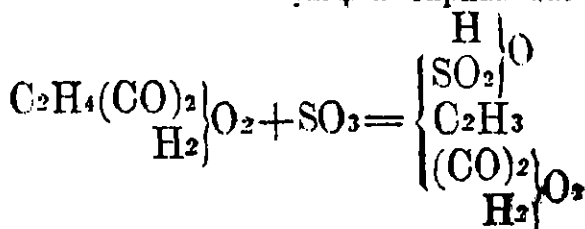


Въ сущности же на счетъ водорода, бывшаго въ непосредственной связи съ углемъ, происходитъ здѣсь водяной остатокъ, и понятно, что такимъ образомъ, изъ вещества вовсе не содержащаго водяныхъ остатковъ, должна всегда получиться сульфокислота *одноосновная*, а дисульфокислота—*двуосновная*, т. е. каждая присоединяющаяся частица сѣрнаго ангидрида произведетъ единицу основности. Понятно также, что если переходу въ сульфокислоту подвергается органическая кислота, то изъ одноосновной кислоты получится сульфокислота *двуосновная*, а изъ двуосновной—сульфокислота *трехосновная*; напр.

сульфоуксусная кислота.



сульфоянтарная кислота.

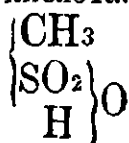


Сульфокислоты, происходящія такимъ образомъ и заключающія окисленный уголь, могутъ быть сравниваемы каждый разъ съ кислотой, которая содержитъ угль, однимъ паемъ чѣмъ болѣе, было въ кислотѣ, давшей сульфосоединеніе, и у которой основность на единицу болѣе (ср. § 297). Съ этой точки зрѣнія, сульфокислоты, происшедшія изъ кислоты, являются какъ бы многоосновными органическими кислотами, въ которыхъ одна группа СО замѣщена группой SO₂. (*)

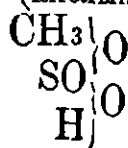
(*) Если чрезъ R обозначить группу, не содержащую окисленнаго угля, то формула $\left. \begin{array}{c} (\text{R}'\text{SO}_2) \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ представитъ сульфокислоты, которыя Kolbe называетъ Monosulphonsäuren; формула $\left. \begin{array}{c} \text{R}'(\text{SO}_2)_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$ —изобразитъ дисульфокислоты (Disulphonsäuren—Kolbe), а формула $\left. \begin{array}{c} \text{R}'(\text{SO}_2(\text{HO})) \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{array} \right\}$ будетъ принадлежать кислотамъ, несущимъ у Kolbe названіе Carbosulphonsäuren.

Эмпирическая формула каждого вещества, содержащаго группу SO_2 непосредственно-соединенную съ известнымъ радикаломъ, очевидно, должна быть одинакова съ эмпирической формулой тѣла, заключающаго группу SO связанную, помощію кислороднаго пая, съ тѣмъ же радикаломъ. Такимъ образомъ, слѣдовательно, каждой сульфокислотѣ будетъ отвѣчать метамерное сѣрнистокислосое соединеніе; напр:

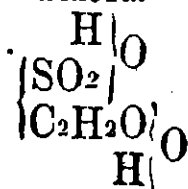
сульфомэфиловая
кислота.



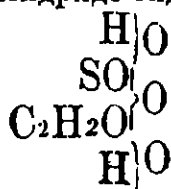
мэфило-сѣрнистая кис-
лота (кислый эфиръ).



сульфоуксусная
кислота.



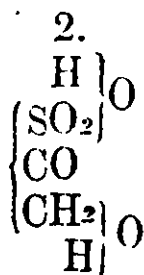
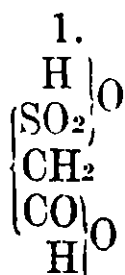
смѣшанный сѣрнисто-гликоловый
ангидридо-гидратъ.



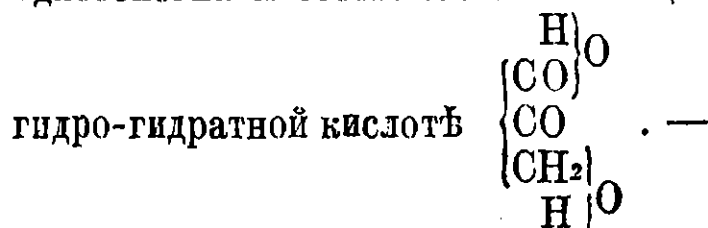
Эти сѣрнистокислыя производныя, метамерныя съ сульфокислотами, большею частью еще не приготовлены. Не смотря на то, не трудно убѣдиться, что сульфокислоты не могутъ считаться веществами, заключающими группу SO , т. е. сѣру не вполне окисленную и соединенную съ углемъ не прямо. Ручательствомъ за это служить ихъ прочность: въ самомъ дѣлѣ, напр., сульфомэфиловая кислота не измѣняется при нагреваніи съ азотной кислотой, и выдерживаетъ, не разлагаясь, температуру 130° ; хлоръ на нее не дѣйствуетъ. Между тѣмъ известно, что изъ числа кислыхъ эфировъ, одни (какъ напр. эфило-сѣрныя кислоты и проч.) распадаются на алкоголь и кислоту уже при простомъ нагреваніи съ водою, другіе же (какъ напр. эфилоугольная кислота) даже вовсе не способны существовать самостоятельно и известны только въ видѣ солей.

Кромѣ случаевъ метамеріи съ сѣрнистокислыми соединеніями, сульфокислоты, разумѣется, могутъ быть изомерны и между собою. Ихъ изомерія можетъ усло-

вливаться, во первыхъ, всѣми тѣми причинами, которыя вызываютъ изомерию органическихъ кислотъ вообще, и, во вторыхъ, здѣсь мыслимы еще случаи изомеріи, зависящіе отъ различнаго положенія группы SO_2 относительно паевъ угля, находящихся въ органическомъ остаткѣ. Такъ напр. вѣроятно возможны двѣ сульфоксусныя кислоты:



Первая изъ нихъ, двуосновная, аналогичная по строенію малоновой кислотѣ, и есть обыкновенная сульфоксусная кислота, а вторая должна бы быть двуатомна одноосновна и соответствовать еще неполученной ан-



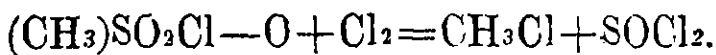
301. Кромѣ общаго способа образованія сульфокислотъ дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида, сульфокислоты происходятъ отъ углеводородовъ—отвѣчающія формулѣ $\text{R}'\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O} \end{array} \right.$, гдѣ R' обозначаетъ углеводородный радикаль—

Сульфокислоты углеводородовъ.

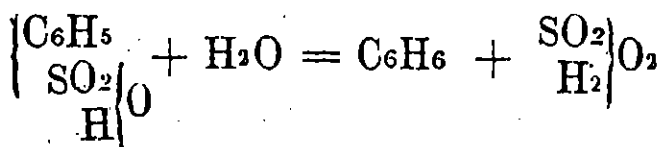
образуются еще при окисленіи меркаптановъ, двутіоэфировъ или сѣроціанистыхъ соединений кислотою азотной (ср. §§ 157 и 158). Первый, общій способъ полученія прилагается преимущественно къ углеводородамъ ароматическимъ, къ нафталину и т. п.; остальными способами получаютъ въ особенности сульфокислоты содержащія радикалы предѣльныхъ алкогелей.

Описываемыя сульфокислоты представляютъ вообще легко-растворимыя, сильно-кислыя, нелетучія тѣла, ино-

гда способныя кристаллизоваться, иногда же имѣющія сиропообразный видъ. Соли ихъ вообще хорошо кристаллизуются и довольно растворимы. Растворимость баритовыхъ и свинцовыхъ солей даетъ легкій способъ для отдѣленія сульфокислотъ, при ихъ приготовленіи, отъ избытка кислоты сѣрной. При дѣйствіи пяти-хлористаго фосфора, сульфокислоты легко переходятъ въ свои хлорангидриды — летучія, сильно-пахнущія жидкости. Хлорангидриды эти—что особенно характеристично—разлагаются водою не быстро, а только мало по малу, и требуютъ для того нагрѣванія или, даже, присутствія щелочи. При дѣйствіи выдѣляющагося водорода могутъ происходить изъ хлорангидридовъ сульфокислотъ (см. § 157) соотвѣтствующіе меркаптаны. Подъ усиленнымъ дѣйствіемъ пяти-хлористаго фосфора, хлорангидриды сульфокислотъ могутъ распадаться на галоидное соединеніе содержащагося въ нихъ углеводороднаго радикала и хлорангидридъ сѣрнистой кислоты, напр:



При перегонкѣ сгущенныхъ растворовъ, сульфокислоты — по крайней мѣрѣ, происходящія отъ ароматическихъ углеводородовъ—разлагаются, производя, главнымъ образомъ, углеводородъ, изъ котораго онѣ произошли. Сульфифениловая кислота даетъ напр.:



На этомъ основывается способъ полученія нѣкоторыхъ ароматическихъ углеводородовъ въ чистомъ состояніи (Beilstein).

Галоидозамѣщенныхъ сульфокислотъ извѣстно довольно много; существуютъ также и нѣкоторыя нитрованные сульфокислоты, но большая часть этихъ веществъ

получается не изъ кислотъ, прямымъ замѣщеніемъ, а другими реакціями. Дѣйствіемъ, напр., сѣрнаго ангидрида на болѣе или менѣе охлоренный нафталинъ, на нитронафталинъ, на нитробензолъ — происходятъ соотвѣтствующія охлоренныя и нитрованныя сульфокислоты. Сульфонитрофениловая кислота приготовлена впрочемъ также и дѣйствіемъ азотной кислоты на кислоту сульфифениловую; *сульфо-трихлоромѣфиловая* кислота получается при кипяченіи со щелочами ея хлорангидрида $(\text{CCl}_3)\text{SO}_2\text{Cl}$ (*сѣрнистохлористаго хлороуглерода*), образующагося при продолжительномъ вліяніи влажнаго хлора на углесѣру и представляющаго твердое, кристаллическое, летучее вещество. Замѣчательно, что хлорангидридъ этотъ не удалось получить дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора на сульфотрихлоромѣфиловую кислоту. Эта послѣдняя кислота, вымѣнивая, подъ возстановляющими вліяніями, свой хлоръ на водородъ, можетъ давать начало *двухлоренной* и *однохлоренной сульфомѣфиловымъ* кислотамъ.

Далѣе, извѣстны также производныя сульфокислотъ, гдѣ вмѣсто пая водорода въ углеводородной группѣ находятся водяные или амміакальные остатки. Бъ первымъ принадлежатъ напр. *сульфо-окси-эффиловая* (*изѣтіоновая*)

кислота $\left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$ и *сульфо-двуоксипропионовая* кис-

лота $\left\{ \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$ соотвѣтствующія кислотамъ гликоловой

и глицериновой. Обѣ онѣ получаютъ (Carius) окисленіемъ соотвѣтствующихъ сульфгидратовъ — монотіогликола

$\left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H} \end{array} \right\} \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{O} \end{array}$ и монотіоглицерина $\left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{O}_2 \end{array}$ (ср. § 158). Из-

ѣтіоновая кислота образуется также, вмѣстѣ съ своимъ малопостояннымъ метамеромъ — эфилосѣрной кислотой, при дѣйствіи воды на сѣрвохлористый эфилъ, и при кипяченіи раствора ѣтіоновой кислоты (см. § 203). — При

дѣйствиі пятихлористаго фосфора получается изъ кислоты изэтіоновой, соотвѣтственно превращенію кислоты гликоловой, хлорангидридъ сульфo-хлорoэфиловой кислоты $(C_2H_4Cl SO_2)Cl$, который, водою, можетъ быть превращенъ въ эту послѣднюю кислоту (ср. § 163). Легко и хорошо кристаллизующаяся *сульфо-амидоэфиловая* кислота (*тауринъ*), относящаяся къ сульфoэфиловой и изэтіоновой кислотамъ также какъ гликоколь относится къ кислотамъ уксусной и гликоловой—можетъ быть получена, подобно гликоколю, дѣйствиемъ амміака на сульфo-хлорoэфиловую кислоту. Вмѣстѣ съ тауриномъ происходитъ обыкновенно, въ этомъ случаѣ, и его

амидъ $\left\{ \begin{array}{c} H_2 \\ C_2H_4 \\ SO_2 \\ H_2 \end{array} \right\} N$. — Тауринъ получается также легко рас-

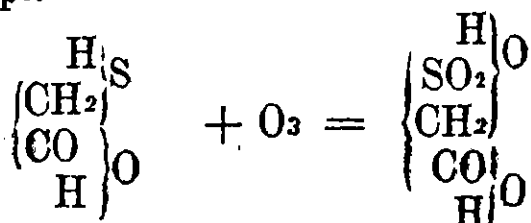
паденіемъ тауроходовой кислоты, при кипяченіи съ соляной кислотой. Химическая роль таурина въ тауроходовой кислотѣ очевидно та же, какъ его аналога—гликоколла—въ кислотѣ гликоходовой (см. § 266). Тауринъ метамеренъ съ двусѣрнистохислымъ соединеніемъ альдегидъ-амміака. *Сульфo-амидофениловая* кислота относится также къ сульфoфениловой кислотѣ, какъ тауринъ—къ кислотѣ сульфo-эфиловой. Сульфo-амидофениловая кислота получается возстановленіемъ сульфo-нитрофениловой кислоты. Для нея существуетъ изомеръ (но, по всей вѣроятности, не метамеръ)—такъ-называемая *сульфo-анилиновая* кислота, получаемая дѣйствиемъ сѣрнаго ангидрида на анилинъ. Сульфoанилиновая кислота можетъ быть превращена, обыкновеннымъ путемъ, въ діазопроизводное *сульфо-діазофениловую* кислоту, и потомъ далѣе, кипяченіемъ съ алкоголемъ,—въ изомеръ сульфoфениловой кислоты — кислоту сульфo-изофениловую (Schmitt). Для этой послѣдней, въ свой чередъ, извѣстны разныя производныя, какъ напр. — соотвѣтствующая оксикислота, двуобромленная кислота и проч. — *Сульфo-*

амиднафтиловая (*нафтіоновая*) кислота $\left\{ \begin{array}{c} H_2 \\ C_{10}H_6 \\ SO_2 \\ H \end{array} \right\} N$ ив-

интересна по особенному способу образования при действии кислого сернистокислого аммония на нитронафталинъ (Piria). Здѣсь происходятъ вмѣстѣ и восстановление, и соединеніе образующейся окисленіемъ группы SO_2 съ органическимъ остаткомъ. —

Азопроизводныя сульфокислотъ тоже могутъ существовать; такова — *сульфазобензоловая* кислота $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_3$, представляющая оранжевые кристаллы и образующаяся дѣйствіемъ сернаго ангидрида на азобензолъ (Griess). —

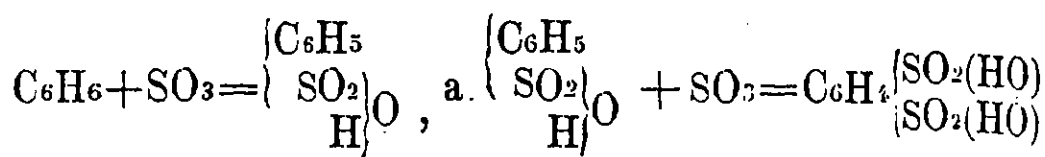
302. Сульфокислоты, заключающія, кромѣ группы SO_2 , группу CO , происходятъ преимущественно дѣйствіемъ сернаго ангидрида или дымящейся серной кислоты на органическія кислоты. Кромѣ того, есть случаи образования ихъ, дѣйствіемъ тѣхъ же веществъ на амиды или нитрилы кислотъ и, также — окисляющимъ дѣйствіемъ азотной кислоты на соотвѣтствующія тіо-кислоты. Таково, по крайней мѣрѣ, образование *сульфоуксусной*, *сульфопропионовой* и *сульфоянтарной* кислотъ, изъ кислотъ *однотіогликоловой*, *однотіомолочной* и *однотіояблочной* (Carius); напр.:



Сульфокислоты органическихъ кислотъ.

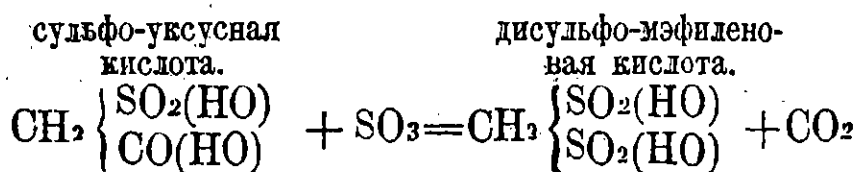
Многоатомная группа, соединяющая въ частицу группы $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{O}$ и $\begin{array}{c} \text{SO}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{O}$, не всегда бываетъ здѣсь углеводороднымъ радикаломъ; извѣстно не мало сульфокислотъ, гдѣ, въ составѣ этой группы, находится кислородъ, галогены, NO_2 , или амміакальные остатки. Такія кислоты получаютъ или тогда, когда дѣйствію сернаго ангидрида подвергается, вмѣсто кислоты, ея замѣщенное производное, или когда замѣщеніе происходитъ въ самой готовой сульфокислотѣ. *Сульфомоноклорбензойная* кислота получается напр. изъ хлорбензойной кислоты, а нитрованіемъ *сульфобензойной* кислоты происходитъ *сульфонитробензойная* кислота, способная давать, при восстановленіи, *сульфоамидобензойную* кислоту; изъ ани-

дающій начало дисульфокислотѣ, есть ничто иное, какъ повтореніе процесса производящаго сульфокислоту; напр.:



Согласно послѣднему уравненію, дисульфокислоты могутъ происходить, если вліянію сѣрнаго ангидрида подвергаются сульфокислоты, не содержащія группъ $\left\{ \begin{matrix} CO \\ H \end{matrix} \right\} O$.

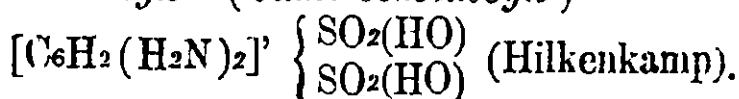
Съ другой стороны однакоже, и тѣ кислоты, въ которыхъ заключается эта группа, тоже могутъ быть превращены, сѣрнымъ ангидридомъ, въ дисульфокислоты, не содержащія окисленнаго угля. Образованіе дисульфокислоты сопровождается, въ этомъ послѣднемъ случаѣ, выдѣленіемъ углекислоты; напр.:



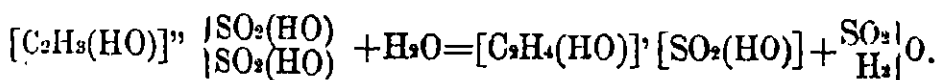
Эта послѣдняя реакція объясняетъ полученіе дисульфокислотъ изъ амидовъ и нитриловъ (Buckton и Hofmann) дѣйствіемъ дымящейся сѣрной кислоты (ср § 302).

Также какъ и у различныхъ сульфокислотъ, остатокъ связывающій въ дисульфокислотахъ группы $2 \left(\left\{ \begin{matrix} SO_2 \\ H \end{matrix} \right\} O \right)$, можетъ быть не только углеводородный, но и другаго состава: онъ содержитъ иногда хлоръ, кислородъ, водяные или амміакальные остатки. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, вещество будетъ представлять амидированную дисульфокислоту, и тація именно кислоты могутъ происходить, аналогично нафтіоновой кислотѣ, дѣйствіемъ сѣрнисто-кислаго амміака на нитрованные тѣла: изъ нитробензола можно получить напр., такимъ образомъ, дисульфо-амидофениленовую (дисульфаниловую) кислоту $[C_6H_3(H_2N)] \left\{ \begin{matrix} SO_2HO \\ SO_2HO \end{matrix} \right\}$ въ видѣ амміакальной соли (Carius), а изъ двунитробензола — кислоту дисульфо-дву-

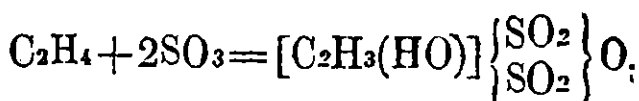
амидофениленовую (дитиобензоловую) —



Что касается трехатомных дисульфокислотъ, то изъ нихъ стоить замѣтить кислоту *дисульфо-окси-эфиленовую* (этионовую) $[\text{C}_2\text{H}_3(\text{HO})]'' [\text{SO}_2(\text{HO})]_2$, образующуюся изъ своего ангидрида — такъ-называемаго *карбилсульфата* — дѣйствіемъ воды, и распадающуюся, при нагреваніи съ водою, на изэтионовую и сѣрную кислоты:



Самый карбилсульфатъ получается дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида на эфилень или на пары алкоголя:



Дисульфокислоты, по своимъ свойствамъ, сходны съ сульфокислотами: онѣ также нелетучи, сильно кислы и, обыкновенно, легко растворимы.

Съ теоретической точки зрѣнія представляется возможнымъ существованіе дисульфокислотъ съ окисленнымъ углемъ въ составѣ, напр. $\text{R}''' \left\{ \begin{array}{l} \text{CO}(\text{HO}) \\ \text{SO}_2(\text{HO}) \\ \text{SO}_2(\text{HO}) \end{array} \right.$, но на дѣлѣ еще не получено такихъ соединеній. Далѣе, возможнымъ кажутся также, напр., кислоты состава $\text{R}'' \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2(\text{HO}) \\ \text{SO}(\text{HO}) \end{array} \right.$ т. е. заключающія одинъ изъ паевъ сѣры неполнѣ окисленный. Къ такимъ кислотамъ принадлежитъ, быть можетъ, такъ называемая *дисульфо-дихлоросампиловая* кислота, которая получена (Hesse) дѣйствіемъ сѣрнисто-кислаго амміака на сполна-охлоренный хинонъ (*хлораниль*) $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$, и которую можно разсматривать (Kolbe) какъ $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2)'' \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2(\text{HO}) \\ \text{SO}(\text{HO}) \end{array} \right.$.

Далѣе, особая дисульфокислота съ неуясненнымъ строеніемъ (быть можетъ — оксипроизводное) получается (Griess) дѣйствіемъ сѣрпой кислоты на сѣрнокислый діазо-

бензолъ. Судя по баритовой соли, кислота эта имѣетъ составъ $C_6H_8S_2O_8$ и является какъ бы соединеніемъ группы фенилена (C_6H_4)" съ двумя частицами сѣрной кислоты $2SH_2O_4$; но серебряная ея соль отвѣчаетъ формулѣ $C_6H_4Ag_2S_2O_7$.

Группа 5-я. МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩІЯ ПРОИЗВОДНЫЯ УГЛЕВОДОРОДОВЪ C_nH_{2n-2} .

Металлосодержащія производныя ацетиленъ и алилена.

304. Характеристическое свойство, замѣченное у двухъ наиболѣе простыхъ углеводородовъ C_nH_{2n-2} (ацетиленъ и алиленъ)—образовать осадки въ растворахъ серебра и закисной мѣди—условливается ихъ способностью вымѣнивать свой водородъ на металлъ, иногда же, подвергаясь такому обмѣну—присоединять сверхъ того еще новыя атомы (ср. §§ 111 и 209). Простой обмѣнъ водорода на металлъ происходитъ (Berthelot) напр. при нагрѣваніи натрія и калия въ атмосферѣ ацетилена, при чемъ, смотря по силѣ дѣйствія, образуются твердые соединенія состава C_2HNa или C_2Na_2 , которыя, двойнымъ разложеніемъ съ водою, могутъ опять возродить ацетиленъ. Алиленъ, напротивъ, въ тѣхъ же условіяхъ, разлагается съ выдѣленіемъ угля, и, вмѣсто алиленоваго производнаго, получается ацетиленное C_2Na_2 (Berthelot). Однако извѣстно алиленное производное серебра C_3H_3Ag , которое именно и составляетъ осадокъ, производимый алиленомъ въ амміачальномъ растворѣ окиси серебра (ср. § 111), между тѣмъ какъ осадки, получаемые съ ацетиленомъ въ томъ же растворѣ или въ амміачальномъ растворѣ закисной мѣди ($Sp=63,4$, $Si''=$ окисная мѣдь, $Si''_2=$ закисная мѣдь) имѣютъ совершенно другой составъ. Эти послѣдніе содержатъ кислородъ и отвѣчаютъ формуламъ $[C_2H(Si'')]_2O$ и $(C_2HAg'_2)_2O$. Вещества эти могутъ быть разматриваемы какъ окиси особыхъ одноатомныхъ радикаловъ — *купурзацетилъ* и *аргентзацетилъ*, которые представляютъ виниль ($C-H_3$), гдѣ вмѣсто части водорода, находится металлъ, и которыя встрѣчаются въ цѣлыхъ рядахъ производныхъ (Berthelot). Съ такой точки зрѣнія,

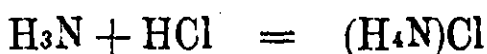
соединенія этихъ радикаловъ являются непредѣльными тѣлами, отвѣчающими типу CnH_{2n} , а сродство, которымъ радикалы дѣйствуютъ — принадлежащимъ углю. Впрочемъ, строеніе ихъ далеко еще нельзя назвать извѣстнымъ. Различныя другія соединенія тѣхъ же радикаловъ могутъ вообще получаться дѣйствіемъ ацетилена на растворы соотвѣтствующихъ металлическихъ соединеній; съ растворомъ хлористой, бромистой или іодистой закисной мѣди въ хлористомъ, бромистомъ или іодистомъ калиѣ, получаютъ сначала двойныя соединенія (иногда — кристаллическія) этихъ калийныхъ солей съ галоидными соединеніями купрозацетила, а при промывкѣ осадковъ, растворами тѣхъ же калийныхъ солей, остаются самыя галоидныя соединенія купрозацетила. Сѣрнистокислое соединеніе этого радикала можно приготовить, дѣйствуя ацетиленомъ на амміакальную сѣрнистокислую закисную мѣдь, а сѣрнистое соединеніе происходитъ двойнымъ разложеніемъ окиси съ сѣроводородомъ.

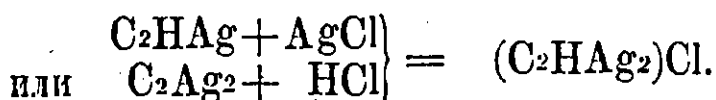
Соединенія аргентацетила получаютъ подобнымъ же образомъ: растворъ хлористаго серебра въ небольшомъ количествѣ амміака даетъ, съ ацетиленомъ, хлористый аргентацетиль; растворы сѣрнокислаго и фосфорновислаго серебра, также съ примѣсью амміака, производятъ соотвѣтствующія соли аргентацетила.

Купрозацетильныя производныя обладаютъ обыкновенно болѣе или менѣе краснымъ цвѣтомъ, а аргентацетильныя — бѣлымъ или бѣложелтымъ. Какъ тѣ, такъ и другія довольно непостоянны; съ кислотами онѣ выдѣляютъ ацетиленъ, а при нагреваніи, многія изъ нихъ производятъ взрывъ.

Для аллилена существуютъ, по видимому, также соотвѣтствующія производныя, но онѣ еще менѣе постоянны.

Отношенія этихъ производныхъ купрозацетила и аргентацетила къ ацетилену, въ которомъ часть водорода замѣщена металломъ, соотвѣтствуютъ до нѣкоторой степени отношенію амміака и аминовъ къ соединеніямъ типа аммонійныхъ солей (Berthelot); напр.





Кромѣ серебра и закисной мѣди, подобныя производныя возможны, по видимому, для ртути, золота и закиснаго хрома, а вѣроятно—и для другихъ металловъ. По крайней мѣрѣ, ацетиленъ въ смѣшанномъ съ амміакомъ растворѣ двойной сѣрноватистокислой соли золота и натрія производитъ сильно взрывчатый осадокъ, а растворомъ сѣрнокислаго закиснаго хрома, смѣшаннымъ съ амміакомъ и нашатыремъ—поглощается тоже. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, изъ жидкости скоро начинается выдѣляться эфилень. Іодистое соединеніе ртутнаго ацетиленнаго производнаго получается дѣйствіемъ ацетилена на растворъ іодистой ртути въ іодистомъ калиѣ съ амміакомъ.

Соединенія особой категоріи, содержащія платину, но приближающіяся до нѣкоторой степени сюда же, получаютъ начало (Zeise) при нагреваніи алкоголя съ хлористой платиной. Тѣло тутъ образующееся, названное *эфило-хлороплатиновой* кислотой имѣетъ составъ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$ (*) и можетъ быть рассматриваемо какъ предѣльный углеводородъ C_2H_6 , гдѣ H_2 замѣщены группой $(\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_2)$. Эфилохлороплатиновая кислота способна, при дѣйствіи амміака, соединяться съ нимъ, а также и съ аминами (Griess и Martius); она способна, далѣе, давать кристаллическія желтыя соединенія съ нашатыремъ и замѣщенными нашатырями, съ калиемъ и съ хлористымъ натріемъ.

(*) $\text{Pt}^{\text{IV}} = 197,4$.

ОЧЕРКЪ

ХИМИЧЕСКАГО ЗНАЧЕНІЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХЪ ПАЕВЪ ВЪ ЧАСТИЦАХЪ УГЛЕРОДИСТЫХЪ СОЕДИНЕНІЙ. (ср. §§ 48 и 69).

Вліяніе на-
туры угле-
рода.

305. Четырехатомность углеродныхъ паевъ, въ соединеніи съ характеристическою способностью ихъ—вступать въ непосредственную химическую связь между собою—условливаетъ по преимуществу существованіе безконечно-большаго количества углеродистыхъ (органическихъ) веществъ, мало отличающихся другъ отъ друга натурою своихъ элементарныхъ составныхъ частей. Постепенное накопленіе паевъ угля въ частицѣ вызываетъ явленія гомологіи, а свойство ихъ—соединяться между собою, то въ одномъ, то въ другомъ порядкѣ, тратя на это соединеніе одно и тоже (наименьшее) количество сродства—условливаетъ настоящую изомерию. Наконецъ, способность углеродныхъ паевъ вступать въ непосредственную связь то бѣльшимъ—, то меньшимъ числомъ единицъ сродства (болѣе или менѣе прочно) производить явленія изологіи,—даетъ начало тому роду отношеній, которыя существуютъ напр. между тѣлами предѣльными и тѣлами ароматическими.

Химическая соединяемость углерода—для того, чтобы обнаруживаться—требуетъ вообще особыхъ условій и, нерѣдко, болѣе или менѣе продолжительнаго времени. Только по отношенію къ кислороду, углеродъ проявляетъ свое сродство быстро, если температура достаточно возвышена, только кислородныя соединенія углерода удается образовать также легко, какъ большинство соединеній, состоящихъ изъ другихъ элементовъ.—На оборотъ, разъ соединившись съ тѣмъ или другимъ элементомъ, углеродъ, при температурахъ не очень высокихъ, обыкновенно не легко и не быстро отдаетъ или обмѣниваетъ соединенный съ нимъ элементъ: для этого нужны опять опредѣленные условія,—извѣстный промежутокъ времени.—Все это кладетъ на углеродистыя соединенія осо-

бый отпечатокъ: получение соединений другихъ элементовъ давалось легко, но нужно было не мало времени и усилій, чтобъ убѣдиться въ возможности синтеза углеродистыхъ веществъ, и достичь въ этомъ отношеніи методовъ, извѣстныхъ нынѣ; а сохраняющаяся въ реакціяхъ цѣльность группъ, состоящихъ изъ угля и прямо къ нему присоединенныхъ паевъ, вмѣстѣ съ возможностью легко замѣнять, въ углеродистыхъ частицахъ, тѣ павы, которые не соединены съ углемъ непосредственно, или соединены съ нимъ не всѣмъ сродствомъ своимъ—естественно привела къ понятію о сложныхъ радикалахъ.

Нелетучесть углерода, летучесть значительной части его соединений и разрушаемость ихъ высокой температурой—свойства не наблюдаемыя въ такой степени у другихъ элементовъ—рѣзко характеризуютъ органическія вещества. На нихъ основываются явленія сухой перегонки и явленія обугливанія.—Наконецъ, значеніе углерода въ жизни организмовъ позволяетъ извѣстнымъ соединениямъ его служить почвой для развитія низшихъ существъ. Отсюда—характеристическая, для нѣкоторыхъ углеродистыхъ соединений, измѣняемость броженіемъ и гніеніемъ.

Вліяніе количества углеродныхъ паевъ въ частицѣ. Способы его измѣненія.

306. Если натура углерода имѣетъ огромное вліяніе на проявленія той или другой характерной черты въ его соединенияхъ, то количеству углерода въ частицѣ принадлежитъ, на оборотъ, довольно ограниченное химическое значеніе. Въ самомъ дѣлѣ, число паевъ угля и ихъ взаимная группировка измѣняютъ сильно физическія свойства,—на различной группировкѣ угля основываются интересные случаи изомеріи,—но главная химическая функція частицы остается одна и та же, лишь бы сохранялась химическая группировка остальныхъ составныхъ частей. Достаточно вспомнить для доказательства, что существуютъ алкоголи и предѣльные, и ароматическіе, и что количество угля въ нихъ измѣняется отъ 1 до 60 паевъ, а можетъ быть—въ предѣлахъ еще болѣе широкихъ.

Тѣмъ не менѣе, увеличеніе количества непосредственно-соединенныхъ углеродныхъ паевъ въ частицѣ—вос-

хождение въ гомологамъ или изологамъ болѣе и болѣе сложнымъ составляетъ не маловажную химическую задачу, разрѣшеніе которой далось и дается не вдругъ, между тѣмъ какъ обратный аналитическій ходъ, дѣйствіемъ возвышенной температуры. а, въ особенности, окисленіемъ (*échelle de combustion*, Gerhardt'a)—почти не представляетъ затрудненій. Правда, возвышенная температура, разрушитель большинства углеродистыхъ частицъ, является иногда дѣятелемъ усложняющимъ,—производящимъ, по преимуществу, прочныя группировки углеродныхъ паевъ (продукты сухой перегонки—бензолъ, нафталинъ и т. п.), но между этими синтезази и синтезази въ силу обмѣнныхъ реакцій и т. п. лежитъ цѣлая бездна. Въ одномъ случаѣ происходитъ масса веществъ и ходъ ихъ образованія, вмѣстѣ съ возможностью сужденія о ихъ строеніи, остается вполне не доступнымъ; въ другомъ, разумный выборъ реакцій ведетъ къ происхожденію частицъ съ сложностью напередъ извѣстною, съ строеніемъ заранее опредѣленнымъ.

Послѣдніе, чистые синтезы основываются преимущественно или на обмѣнномъ разложеніи частицъ, при которомъ, какъ съ той такъ и съ другой стороны, элиминируются, въ видѣ неорганическихъ соединеній, павъ бывшіе въ непосредственномъ соединеніи съ углемъ, и единицы сродства этого угля дѣйствуютъ взаимно (образованіе ціанистыхъ соединеній и синтезъ изъ нихъ кислотъ и аминовъ, двойныя разложенія съ цинкэфиломъ, цинкмафиломъ, двойныя разложенія фосгена съ углеводородами и проч.), или—на отнятіи у двухъ частицъ—иногда же на перемѣщеніи въ нихъ извѣстныхъ паевъ или группъ, вліяніемъ опредѣленнаго дѣятеля, при чемъ происходятъ группы, одаренныя свободнымъ углероднымъ сродствомъ и взаимнодѣйствующія въ моментъ образованія (синтезъ ароматическихъ углеводородовъ, синтезъ кислотъ изъ феноловъ и углекислоты и т. п.) Есть наконецъ случаи, едва-ли не болѣе еще замѣчательные, но къ сожалѣнію не разработанные, основывающіеся на спеціальномъ свойствѣ извѣстной группы дѣйствовать своимъ углемъ на уголь другихъ группъ, вызывая для того перегруппировку въ химическомъ

строеніи. Таковы: образованія коричной кислоты и ацетона, помощію хлористаго ацетена — тѣла безспорно заслуживающаго большаго вниманія и болѣе прилежнаго изученія, чѣмъ тѣ, которыхъ предметомъ оно было до нынѣ.

Вліяніе химическаго положенія углерода въ частицѣ.

307. Порядокъ непосредственнаго химическаго взаимодѣйствія углеродныхъ паевъ въ частицѣ имѣеть, какъ замѣчено выше, мало вліянія на ея главные химическіе признаки, но за то, какъ кажется, этимъ порядкомъ обуславливается въ значительной степени вмѣстѣ съ изомеріей натура болѣе простыхъ органическихъ продуктовъ, бывающихъ результатомъ дѣйствія на частицу разрушительныхъ вліяній (напр. сильнаго окисленія и т. п.) и, вмѣстѣ—большая или меньшая склонность частицы къ распаденію. Здѣсь, къ сожалѣнію, еще такъ мало фактовъ, что рано было бы искать въ нихъ правильностей, но различіе продуктовъ окисленія изомерныхъ третичныхъ алкоголей (см. приб. къ § 131),—изомерныхъ гомологовъ бензола (см. приб. къ § 115),—прочность ароматическихъ веществъ сравнительно съ предѣльными,—еще большая прочность нафталина и т. п. достаточно обнаруживаютъ значеніе группировки углеродныхъ паевъ.

Что касается зависимости связи углероднаго пая съ другими такими же паями, отъ натуры тѣхъ элементовъ, которые соединены съ первымъ, то здѣсь выдается въ особенности вліяніе кислорода и азота. Кислородъ, если онъ связанъ съ паемъ угля обѣими единицами сродства, по видимому, вообще ослабляетъ связь этого пая съ остальнымъ углемъ и увеличиваетъ его стремленіе къ окончательному окисленію: группа СО, находящаяся въ составѣ, подъ окисляющимъ вліяніемъ (напр. электролиза, перекисей и проч.) вообще легко даетъ начало углекислотѣ. Присутствіе въ частицѣ пая азота, дѣйствующаго на уголь болѣе чѣмъ одной единицей сродства, или—пая угля, находящагося въ такомъ же отношеніи къ азоту, обозначается, съ своей стороны, образованіемъ ціанистыхъ соединений, когда частица распадается вслѣдствіе возвышенной температуры. Въ самомъ дѣлѣ, ціанистыя соединенія появля-

ются не только изъ тѣхъ частицъ, гдѣ группа (CN) уже была готова, но и во многихъ другихъ случаяхъ. Происхожденіе этихъ соединений—образованіе группы CN—облегчается, если ему благоприятствуетъ стремленіе амміакальнаго водорода къ соединенію съ кислородомъ окисленнаго угля (переходъ амидовъ въ нитрилы).

307. По своей одноатомности, водородъ, разумѣется, не можетъ оказывать вліянія на усложненіе углеродистыхъ частицъ, а между тѣмъ, онъ присутствуетъ въ большинствѣ ихъ; и вотъ—причина, почему часто, такъ естественно и удобно, вещества болѣе сложныя, при сравненіи съ своими простѣйшими аналогами, могутъ быть рассматриваемы какъ продукты замѣщенія водорода послѣднихъ различными группами. Аналогія замѣщенныя продуктовъ (содержащихъ или другихъ элементовъ вмѣсто водорода) со своими нормальными веществами естественно остается особенно явною, если замѣщающіе или одноатомны (напр. галогены) какъ самъ водородъ и гдѣ, слѣдовательно, замѣщеніе не повело за собою никакихъ усложненій—никакихъ существенныхъ перемѣнъ въ строеніи частицы.

Вліяніе на-
туры, коли-
чества и хи-
мического по-
ложенія во-
дорода въ ча-
стицѣ.

Значеніе способа химическаго помѣщенія водорода въ составъ углеродистаго вещества весьма важно; въ подтвержденіе стоить указать здѣсь только различіе водорода углеводородистыхъ группъ, водорода воднаго и амміакальнаго.

Въ непосредственное соединеніе съ углемъ водородъ вводится не легко (см. синтезъ углеводородовъ); прибавка его къ углю готовыхъ органическихъ частицъ удаётся лишь въ состояніи выдѣленія и, въ особенности,—при выдѣленіи водорода щелочными металлами (амальгамой натрія). Водородъ, соединившись съ углемъ, отдѣляется отъ него трудно; отдѣленіе это совершается по преимуществу подъ вліяніемъ хлора и брома (охло-реніе, обромленіе) да сѣрнаго ангидрида (образованіе сульфосоединеній), иногда же—и щелочными металлами (замѣщеніе H въ ацетилъ натріемъ). Этого, именно, непосредственно-связанный съ углемъ водородъ и назывался *металептическимъ* въ отличіе отъ *сочетательнаго*

(воднаго, амміакальнаго) водорода. Замѣщеніе металептическаго водорода составляло *металептическое замѣщеніе*.—Вліяніе количества водорода металептическаго на главную химическую функцію частицы—нерѣзко; въ поясненіе опять достаточно указать на явленіе гомологіи и изологіи; оно важнѣе впрочемъ, чѣмъ можетъ казаться съ перваго взгляда. Въ самомъ дѣлѣ, количество водорода прямо-связаннаго съ углемъ условливаетъ число возможныхъ случаевъ его размѣщенія по отношенію къ углю, а слѣдовательно — и число настоящихъ изомеровъ. Вліяніе различія въ этомъ размѣщеніи, съ своей стороны, выражается въ различіи свойствъ изомерныхъ тѣлъ, а это различіе немаловажно какъ по отношенію къ физическимъ, — такъ и по отношенію къ химическимъ свойствамъ веществъ. Доказательствомъ служить изомерія алкоголей и ихъ дѣленіе на первичные, вторичные и проч. — Натура паевъ, присутствующихъ въ частицѣ, по видимому, иногда можетъ имѣть на водородъ соединенный съ углемъ опредѣленное вліяніе, дѣлая его напр. болѣе склоннымъ къ обмѣну (водородъ нитроформа и нитрованныхъ ацетонитриловъ).

Водородъ, прямо-соединенный съ кислородомъ (водный) рѣзко вліяетъ на свойства частицы по своей особенной склонности къ обмѣну. Эта склонность, притомъ, паходится въ значительной зависимости отъ натуры другихъ паевъ, хотя и не соединенныхъ прямо съ кислородомъ удерживающимъ водородъ, но присутствующимъ въ частицѣ. Доказательствомъ будетъ различіе воднаго водорода алкоголей и кислотъ вообще, или — кислотъ нормальныхъ и кислотъ охлоренныхъ и т. п. Иногда, и количество или способъ химическаго размѣщенія паевъ въ радикалѣ, удерживающемъ водный остатокъ можетъ вліять на характеръ водорода, находящагося въ послѣднемъ (напр. различіе воднаго водорода алкоголей и феноловъ). Всѣ эти случаи зависимости свойствъ отъ химическаго помѣщенія водяныхъ остатковъ стоятъ въ числѣ важныхъ причинъ изомеріи. Характеристическое замѣщеніе воднаго водорода при дѣйствіи металлическихъ окисловъ—или легкое выдѣленіе его щелочнымъ металломъ—, выдѣленіе его вмѣстѣ съ кислородомъ и замѣ-

ищеніе галогидомъ подъ вліяніемъ галогидоводородныхъ кислотъ (особенно—іодоводородной), а, въ особенности, такое же выдѣленіе и замѣщеніе дѣйствіемъ галогидныхъ соединений фосфора—вообще достаточно характеризуютъ присутствіе воднаго водорода. Къ этому присоединяется еще обыкновенно выдѣленіе воднаго водорода и кислорода въ видѣ воды, или просто нагрѣваніемъ, или, по крайней мѣрѣ—дѣйствіемъ веществъ, имѣющихъ стремленіе къ соединенію съ водою (фосфорнымъ ангидридомъ и т. п.) —Количество воднаго водорода въ частицѣ, съ своей стороны, значитъ много: имъ условливается то, сколько разъ могутъ происходить съ частицей опредѣленные характеристическія превращенія (атомность, основность).—

Присутствіе въ частицѣ водорода, соединеннаго непосредственно съ азотомъ (амміакальнаго) выдается менѣе рѣзко, нежели присутствіе воднаго водорода. Тоже самое можно сказать и о количествѣ амміакальнаго водорода. Обстоятельство это условливается тѣмъ, что наиболѣе характеристичныя функціи амміакальныхъ производныхъ опредѣляются не водородомъ, какъ въ гидратахъ, а присутствіемъ азота; функціи же, условливаемыя амміакальнымъ водородомъ, разсматриваются какъ второстепенныя.—Между тѣмъ однакоже, зависимость этихъ послѣднихъ отъ его присутствія и его количества — довольно-значительная (эфилированіе аминовъ, металлозамѣщенные производныя амидовъ).—Также существуетъ и зависимость амміакальнаго водорода отъ натуры другихъ элементовъ (кромѣ углерода), присутствующихъ въ частицѣ,—зависимость условливающая нерѣдко изомерию. Къ явленіямъ этой зависимости относится напр. вымѣниваемость амміакальнаго водорода амидовъ и имидовъ на металлъ, не имѣющая мѣста въ аминахъ. Для послѣднихъ, обмѣнъ амміакальнаго водорода на алкогольные радикалы служитъ и лучшимъ признакомъ его присутствія, и мѣриломъ его количества. Далѣе, для амміакальнаго водорода вообще характеристична выдѣляемость, вмѣстѣ съ азотомъ, дѣйствіемъ азотистаго ангидрида съ водою,—реакція, ведущая обыкновенно къ образованію гидратовъ. Также характерис-

тична, для пары паевъ водорода (находящагося въ остаткѣ H_2N) аминнаго, замѣщаемость (вмѣстѣ съ паемъ водорода, бывшаго въ связи съ углемъ) паемъ азота—образованіе діазосоединеній.—

Въ соединеніяхъ аммонійнаго типа, послѣдній изъ паевъ водорода (4-й пай, аммонійный), соединенный съ азотомъ, обыкновенно отличается менѣе прочною связью и способностью выдѣляться особливо отъ остальныхъ амміакальных паевъ водорода (выдѣленіе аминовъ изъ солей замѣщенныхъ аммоніевъ).

Значеніе кислорода въ углеродистыхъ тѣлахъ.

308. По своей двуатомной натурѣ, и по распространенію въ массѣ углеродныхъ соединеній, кислородъ, по преимуществу, есть тотъ элементъ, который связываетъ углеродистые остатки и производитъ нецѣльные (сочетанныя) частицы. Отсюда—понятно, почему замѣщеніе воднаго водорода радикалами, дающее начало нецѣльнымъ частицамъ, представляетъ одинъ изъ обыкновеннѣйшихъ случаевъ сочетательнаго замѣщенія,—замѣщенія, при которомъ, въ противоположность металептическому, сохраняется обособленность связываемыхъ радикаловъ. Пай кислорода самъ по себѣ, разумѣется, способенъ связать только два радикала, но благодаря многоатомности угля и зависящей отъ того многоатомности радикаловъ, въ частицу можетъ входить много паевъ кислорода, и такъ какъ каждый изъ нихъ способенъ служить связывающимъ паемъ, то помощію кислорода достигается иногда неопредѣленно-большое скопленіе радикаловъ въ частицѣ (поли-эфиленные алкоголи и т. п.). Независимо отъ атомности кислорода, его присутствіемъ въ значительной степени условливается характеръ частицъ. Количество кислорода является, въ этомъ отношеніи, имѣющимъ болѣе рѣзкое, осязательное вліяніе, чѣмъ, напр., количество присутствующаго водорода. Способъ помѣщенія кислорода въ частицѣ также играетъ важную роль. Къ тому же изъ числа органоеновъ (угля, водорода, кислорода и азота—обыкновенныхъ элементарныхъ составныхъ частей углеродистыхъ веществъ) кислородъ—единственный элементъ, во многихъ случаяхъ лег-

ко и прямо вступающій въ составъ частицы этихъ веществъ (окисленіе алкоголей и альдегидовъ и проч.).

Кислородъ, соединенный съ углемъ обѣими единицами сродства вообще стремится придать частицѣ кислотный оттѣнокъ: если она, содержа водородъ вмѣсто кислорода, была бы щелочна, то теперь щелочныя свойства или выражены въ ней очень слабо, или совсѣмъ отсутствуютъ; если же частица была кисла, то кислотность, вмѣстѣ съ количествомъ кислорода, прибываетъ. Вообще, вещество, обогащаясь кислородомъ, терпѣтъ склонность къ взаимодѣйствію съ кислотными тѣлами, и пріобрѣтаетъ способность реагировать съ веществами щелочными.

Особенный характеръ принадлежитъ, повидимому, кислороду, помѣщенному въ группѣ (СНО)'—и въ нѣкоторыхъ другихъ случаяхъ (въ окиси этилена и т. п.)—характеръ обуславливающій особенную функцію частицъ, гдѣ эта группа находится. Пай кислорода здѣсь обладаетъ характеристичною подвижностью—свойствомъ оставаясь соединеннымъ съ своимъ углемъ половиною сродства,—дѣйствовать другою половиною на новыя пай или группы (окисленіе альдегидовъ, переходъ ихъ въ полимеры, образованіе гидратаминовъ, поли-этиленныхъ алкоголей и проч.).

Введеніе кислорода въ соединеніе съ углемъ частицы и увеличеніе его количества въ составѣ веществъ достигается или прямымъ окисленіемъ (дѣйствіе кислорода воздуха, особенно при помощи губчатой платины,—озона;—металлическихъ перекисей и кислотъ: перекиси марганца съ сѣрной кислотой, двухромовислаго калия съ тойже кислотой, азотной кислоты и т. п.) или—двойнымъ разложеніемъ (объемное разложеніе галондныхъ производныхъ съ окислами и т. п.). Уменьшеніе количества такого же кислорода—и, вмѣстѣ, обыкновенно, замѣщеніе его водородомъ—имѣетъ мѣсто подъ вліяніями сильно-возстановляющими, особенно—при дѣйствіи паспированнаго (выдѣляющагося) водорода. Оно же иногда можетъ быть достигнуто косвенно: сначала—объемомъ на хлоръ (дѣйствіемъ PCl_5), потомъ

дѣйствиємъ выдѣляющагося водорода или, вообще, двойными разложеніями.

Значеніе кислорода водяныхъ остатковъ уже было охарактеризовано (см. предыд. §), и остается прибавить только, что кислородъ водяныхъ остатковъ замѣщенныхъ т. е. такіе пай его, которые служатъ связью между радикалами, отличаются способностью, при участіи элементовъ воды, иногда же и при содѣйствіи нѣкоторыхъ другихъ реагентовъ (щелочей, кислотъ), отдѣлять одинъ изъ связуемыхъ радикаловъ и, вмѣсто него, принимать пай водорода (распаденіе ангидридовъ и ангидро-гидратовъ на гидраты). Въ рѣдкихъ случаяхъ, связывавшій кислородъ, вмѣсто перехода въ водяной остатокъ, присоединяется обѣими единицами своего сродства къ углю одного изъ отдѣляющихся радикаловъ; тогда вмѣсто гидрата, распаденіемъ нецѣльной частицы, рождается ангидридъ (разложеніе сложныхъ эфировъ альдегидныхъ и кетонныхъ).—Образованіе нецѣльныхъ частицъ, введеніемъ въ частицы связующаго кислорода, обыкновенно происходитъ послѣдовательными двойными разложеніями: сначала — образованіемъ гидрата, потомъ—замѣщеніемъ его водорода. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ введеніе это удастся и сразу, однимъ двойнымъ разложеніемъ (напр. образованіе простыхъ эфировъ помощію алкогольнаго галогид-ангидрида и безводнаго металлическаго окисла).

Кислородъ, соединенный съ азотомъ, вообще, вліяетъ на химическую функцію частицы менѣе, чѣмъ кислородъ, помѣщенный въ ней другимъ образомъ (нитропродукты). Онъ можетъ однакоже усиливать вымѣниваемость водорода. Свойства этаго кислорода весьма характеристичны; рыхлость его связи выражается при возвышенной температурѣ въ сожигающемъ дѣйствіи на другіе элементы частицы. Замѣщаемость кислорода группы NO_2 водородомъ H_2 , при возстановляющихъ вліяніяхъ (амидопродукты—изъ нитропродуктовъ), отдѣленіе его дѣйствиємъ алкогольнаго раствора ѣдкаго кали или амальгамой натрія (образованіе азосоединеній) составляютъ признаки довольно рѣзкіе и опредѣленные.

309. Различные способы помѣщенія азота въ частицѣ углеродистыхъ веществъ указаны выше: изъ числа ихъ, четыре охарактеризованы въ общемъ очеркѣ азотистыхъ органическихъ соединений (см. § 250); пятый представляютъ нитрованныя тѣла. Какъ особый случай могутъ быть еще указаны нитрозосоединенія (см. § 126), но свѣденія о представителяхъ этого рода веществъ нынѣ еще чрезвычайно ограничены.—Дѣйствуя тремя единицами сродства, азотъ, въ двухъ изъ этихъ случаевъ, бываетъ причиной усложненія частицы: въ амміакальных производныхъ (вторичныхъ и третичныхъ) онъ, связывая радикалы, является причиной образованія нецѣльной частицы амміакальнаго типа,—съ другой стороны, удвоенность частицы азопроизводныхъ въ сравненіи съ нормальнымъ веществомъ безъ сомнѣнія зависитъ также отъ вліянія азота. Когда пай азота дѣйствуетъ тремя единицами сродства, то, изъ числа обыкновенныхъ элементарныхъ, составныхъ частей органическихъ тѣлъ, онъ, по видимому, обнаруживаетъ всего болѣе сродства къ водороду. Для того чтобъ соединиться съ этимъ элементомъ частию своего сродства, азотный пай нерѣдко бываетъ, какъ кажется, способенъ оставлять нѣкоторые изъ углеродныхъ паевъ, съ которыми онъ былъ соединенъ (ср. §§ 252, 261 и 257). Четвертая единица сродства азотнаго пая тоже можетъ являться причиною удерживающею особый радикалъ въ частицѣ (въ сполна-замѣщенныхъ аммоніяхъ), но случаевъ, гдѣ бы и пятая единица азотнаго сродства насыщалась углемъ радикала—неизвѣстно. Когда 4 единицы азотнаго сродства насыщены, то пятая, по видимому, получаетъ особенную склонность къ соединенію съ паями и группами характера кислотнаго или, по крайней мѣрѣ—такими, которыя способны играть кислотную роль. Эти двѣ послѣднія аммонійныя (4-я и 5-я) единицы сродства азота обыкновенно остаются способными дѣйствовать, каковъ бы ни былъ способъ помѣщенія въ частицѣ азотнаго пая функционирующаго тремя единицами сродства. Обстоятельство это придаетъ большинству азотистыхъ частицъ характеристичную склонность къ прямымъ соединеніямъ, преимущественно—съ кислотами. Съ этой

Значеніе азота въ углеродистыхъ тѣлахъ.

точки зрѣнія, становится понятно, что число частицъ присоединенныхъ прямо частицей азотистаго вещества находится въ непосредственной зависимости отъ количества содержащихся въ ней паевъ азота. Но такъ какъ величина склонности азотистыхъ паевъ къ этому роду соединеній зависитъ отъ вліянія остальныхъ составныхъ частей вещества, а положеніе азотныхъ паевъ, по отношенію къ этимъ составнымъ частямъ, можетъ быть не одинаково, то иногда число частицъ кислоты, присоединенныхъ частицей азотнаго тѣла, можетъ и не отвѣчаетъ числу паевъ азота, или, изъ этихъ послѣднихъ, одни обнаруживаютъ болѣе—, другіе—менѣе склонности къ присоединенію кислотныхъ частицъ.—

Способы введенія азота въ углеродистыя вещества и помѣщенія его въ нихъ тѣмъ или другимъ образомъ, а также—зависимость свойствъ отъ этаго помѣщенія и отъ количества вошедшаго азота—видны изъ сдѣланнаго выше описанія различныхъ разрядовъ азотистыхъ органическихъ соединеній.

Значеніе галоидовъ въ углеродистыхъ тѣлахъ. 310. Входя въ органическія частицы, галоиды, по своей одноатомности, не измѣняютъ ихъ строенія (*). Отсюда—возможность ближайшаго сопоставленія каждаго углеродистаго вещества съ его галоидными производными. За то химическія отношенія углеродныхъ веществъ часто значительно измѣняются съ появленіемъ въ частицѣ галоидовъ. Два изъ этихъ элементовъ—хлоръ и бромъ—принадлежатъ, вслѣдъ за кислородомъ, къ числу элементовъ наиболѣе легко вводимыхъ въ составъ углеродистыхъ тѣлъ,—въ соединеніе съ ихъ углемъ. На оборотъ, по энергіи своего сродства къ различнымъ—преимущественно, металлическимъ—элементамъ, галоиды сравнительно-легко могутъ быть замѣняемы въ углеродистыхъ тѣлахъ другими паями или группами. Правда, ихъ присутствіе въ частицѣ галоидныхъ производныхъ (гдѣ они соединены непосредственно съ углемъ) часто

(*) Исключеніе составляетъ только одно изъ нѣнѣ извѣстныхъ органическихъ соединеній—укусно-кислый іодъ (см. § 228).

не можетъ быть обнаружено быстро, обыкновенными реагентами, но двойное разложеніе галогеносодержащей частицы вообще все-таки можетъ совершиться при тѣхъ или другихъ условіяхъ.

Необходимо замѣтить что болѣе или менѣе легкая вымѣниваемость галоида, соединеннаго съ углемъ, находится въ значительной зависимости отъ другихъ составныхъ частей вещества. Въ самомъ дѣлѣ, въ кислотныхъ хлорангидридахъ, хлоръ группы (COCl)' отдѣляется отъ угля весьма легко,—легче чѣмъ хлоръ металлическихъ соединений. Содержаніе это служить доказательствомъ вліянія присутствующаго кислорода на характеръ галоида. Съ другой стороны, самый способъ химической группировки угля и водорода въ галогеносодержащихъ безкислородныхъ частицахъ тоже вліяетъ на отношенія галоида: хлоръ хлорангидридовъ принадлежащихъ нормальнымъ алкоголямъ (эфильному, амильному), при нагрѣваніи съ водою, вымѣнивается на водяной остатокъ весьма медленно и трудно, а хлорангидридъ тримѣтил-карбинола (третичнаго бутильнаго алкоголя), при тѣхъ же условіяхъ, превращается въ этотъ алкоголь легко и быстро (Бутлеровъ).

Общіе способы введенія галогеновъ въ органическія тѣла уже извѣстны читателю (см. §§ 119 и 202), но въ особенности стоитъ замѣтить, что при всемъ химическомъ сходствѣ хлора и брома, ихъ замѣщающее дѣйствіе не всегда одинаково. Хотя общія заключенія здѣсь еще и не возможны, но можно утверждать, что результаты оклоренія и обромленія находятся въ правильной зависимости отъ химическаго расположенія водородныхъ паевъ, т. е. отъ того, какое именно изомерное видоизмѣненіе подвергается реакціи, а замѣщеніе тѣхъ или другихъ паевъ водорода, если оклоряется или обромляется одно и то же вещество, условливается, съ одной стороны, натурою галоида, съ другой—самымъ ходомъ замѣщенія. Въ доказательство значенія двухъ послѣднихъ моментовъ, могутъ быть приведены интересные факты относящіеся къ веществамъ, которыхъ происхожденіе уже видно изъ ихъ названій. *Трибромидринъ млицерина, трехбромистый аллилъ, двуобромленный бро-*

мистый изопропилъ и однобромленный двубромистый пропиленъ, отвѣчающіе формулѣ $C_3H_5Br_2$, всѣ изомеры между собою, а соответствующіе имъ хлористые продукты, приготовленные тѣми же самыми различными способами -- всѣ представляютъ одно и то же тѣло (Linne-тапп). Далѣе, однобромленный бромистый изопропилъ и двубромистый пропиленъ тождественны, но при сильномъ, сразу произведенномъ обромленіи бромистаго изопропила можно получить трехобромленный бромистый изопропилъ и продуктъ этотъ оказывается изомернымъ, а не тождественнымъ съ двубромленнымъ двубромистымъ пропиленомъ.

Особеннаго вниманія заслуживаетъ то обстоятельство, что хотя іодозамѣщенные продукты и аналогичны съ хлористыми и бромистыми, но способы ихъ образованія совершенно не похожи и, до нѣкоторой степени, даже противоположны способамъ образованія послѣднихъ (ср. §§ 166 и 102).—Также и отношенія іода, находящагося въ соединеніи съ углемъ органическихъ веществъ, отличаются нерѣдко отъ отношеній хлора и брома: іодистыя соединенія легче отдаютъ галоидъ и болѣе склонны къ двойнымъ разложеніямъ: помощью ихъ иногда удается достигнуть реакцій, не имѣющихъ мѣста съ охлоренными и обромленными аналогами. Напр. чистыя реакціи цинкорганическихъ соединеній удаются въ извѣстныхъ случаяхъ съ іодозамѣщенными тѣлами, но нейдутъ съ хлористыми. Причина заключается здѣсь, кажется, преимущественно, въ измѣняющемъ дѣйствіи хлористаго цинка, въ моментъ образованія, на органическую частицу, --- дѣйствіи, не свойственномъ цинку іодистому.

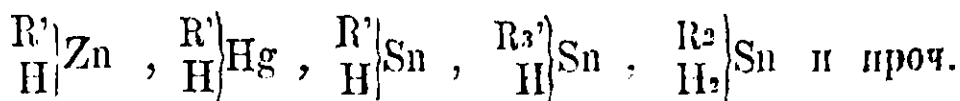
Количество галоида, вошедшаго въ органическую частицу, подобно количеству водяныхъ остатковъ, разумѣется условливаетъ то, какое число разъ можетъ повториться опредѣленное обмѣнное разложеніе, или—какъ вообще выражаются—атомность вещества. Подъ этимъ выраженіемъ можно разумѣть собственно атомность остатка, соединеннаго съ галоидомъ—атомность очевидно находящуюся въ прямой связи съ количествомъ галоида, присутствующаго въ частицѣ или способнаго при-

соединиться къ ней. Кромѣ этого значенія, присутствующій галоидъ вліяетъ на химическія отношенія другихъ элементарныхъ составныхъ частей тѣла. Вліяніе это походитъ на вліяніе кислорода: съ увеличеніемъ количества галоида характеръ частицы принимаетъ оттѣнокъ болѣе и болѣе кислотный.

Въ прямомъ соединеніи не съ углемъ, а съ другими элементами, галоиды тоже встрѣчаются въ углеродистыхъ веществахъ. Въ этихъ случаяхъ, ихъ паямъ принадлежитъ характеръ аналогичный тому, которымъ они обладаютъ въ безуглеродныхъ соединеніяхъ тѣхъ же элементовъ. Въ соединеніи съ кислородомъ галоиды бываютъ рѣдко и отличаются тогда легкою выдѣляемостью (ср. § 228). Соединенія съ азотомъ (въ замѣщенныхъ аммоніяхъ, а можетъ быть—и въ галоидныхъ соединеніяхъ ціана) съ металлами и т. п. (въ хлористыхъ соединеніяхъ металлоорганическихъ группъ) галоиды вообще являются способными вступать въ обмѣнъ легко и быстро, а слѣдовательно и обнаруживаться обыкновенными реагентами. Исключеніе составляетъ хлоръ, соединенный съ окисленной сѣрой (въ хлорангидридахъ сульфокислотъ), вымѣнивающийся труднѣе, чѣмъ хлоръ простыхъ кислотныхъ хлорангидридовъ.

311. Кромѣ такъ называемыхъ органоеновъ—угля, Значеніе различныхъ элементовъ входящихъ въ составъ органическихъ веществъ. водорода, кислорода, азота—, и кромѣ галоидовъ, о которыхъ было сейчасъ говорено—всѣ остальные элементы способны входить въ составъ углеродистыхъ частицъ, но не для всѣхъ нихъ извѣстны соединенія, въ которыхъ бы они находились въ прямой связи съ углемъ. Будучи связаны съ углеродистыми группами посредственно—помощію кислорода, азота и т. п.—элементы обыкновенно оказываютъ тѣ же химическія отношенія, какъ и въ безуглеродныхъ своихъ соединеніяхъ (таковы напр. соли органическихъ кислотъ съ различными металлами, соли органическихъ щелочей съ минеральными кислотами и проч.). Наименѣе строго прилагается это правило къ сложнымъ эфирамъ минеральныхъ кислотъ, изъ которыхъ кислоты эти не выдѣляются такъ быстро, какъ это бываетъ съ солями (см. §§ 428 и 232). Въ

этомъ содержаніи сложныхъ эфировъ обнаруживается свойство гидрогенизированнаго угля трудно разставаться съ тѣми паями, которые соединены съ нимъ,—свойство иногда не принадлежащее углю окисленному.—Настоящимъ помѣщеніемъ элементовъ въ составъ органической частицы признается обыкновенно случай непосредственнаго соединенія ихъ съ углеродомъ, какъ это бываетъ напр. въ металлоорганическихъ веществахъ. Эти именно случаи характеризуются большею частію тѣмъ, что присутствіе элемента перестаетъ обнаруживаться непосредственно дѣйствіемъ обыкновенныхъ реагентовъ.—Способность такого соединенія съ углеродомъ принадлежитъ, по видимому, не всѣмъ элементамъ, по крайней мѣрѣ для нѣкоторыхъ изъ нихъ вовсе неизвѣстны производныя этаго рода.—Если элементъ многоатоменъ, то, соединившись частію своего сродства съ углеродомъ, онъ можетъ связывать остальною частію различные другіе пай, съ которыми онъ способенъ соединяться. Эти послѣдніе, поступая такимъ образомъ въ частицу, пріобрѣтаютъ тѣ или другіе опредѣленные признаки, смотря по натурѣ элемента, ихъ связывающаго. Такъ напр. для водорода въ остаткѣ (HS)' характеристична способность съ особенною легкостью вымѣниваться на металлы,—способность присущая ему и въ частицѣ сѣроводорода. Самое присутствіе остатка (HS)' въ углеродистыхъ частицахъ, очевидно, основывается на способности сѣры соединяться съ водородомъ, и понятно, что если бы сѣра не могла вовсе образовать водородистыхъ соединеній, то существованіе меркаптановъ сдѣлалось бы не возможнымъ. Основываясь на подобныхъ соображеніяхъ, не трудно видѣть, что многія изъ частицъ, которыхъ существованіе покажется возможнымъ, если принимать во вниманіе одну только атомность элемента, не существуютъ на дѣлѣ потому, что натура этаго элемента и вліяніе на него другихъ составныхъ частей вещества дѣлаютъ его неспособнымъ къ соединенію съ тѣмъ или другимъ изъ элементовъ. Сюда относятся вѣроятно: несуществованіе (или, по крайней мѣрѣ, затруднительность образованія, вслѣдствіе которой тѣла эти еще не получены) соединеній



а также—первичныхъ и вторичныхъ арсиновъ и стибинновъ и т. п. (ср. § 30).—Далѣе, руководясь тѣми же соображеніями, нетрудно видѣть, что аналогіи, существующія напр. между нѣкоторыми углеродистыми частицами, заключающими только одни органогены, и между опредѣленными металлоорганическими производными извѣстныхъ элементовъ—едва-ли бы могли имѣть мѣсто для нѣкоторыхъ другихъ металлоорганическихъ производныхъ тѣхъ же элементовъ. Такъ напр., роль кремнія въ его органическихъ производныхъ и роль угля въ тѣлахъ соотвѣтствующаго строенія безспорно имѣютъ много сходства; съ другой стороны, какъ уголь, такъ и кремній—оба могутъ соединяться съ водородомъ, но характеръ углеводородовъ и водородистаго кремнія (газа самовозгорающагося на воздухѣ) далеко не одинаковъ;—основываясь на этомъ, приходится ожидать, что значеніе пая кремнія можетъ походить на значеніе углероднаго пая до тѣхъ поръ только, пока все его сродство насыщается (какъ это бываетъ въ кремне-органическихъ веществахъ, извѣстныхъ нынѣ) углемъ; но если способны существовать и такіа кремне-органическія соединенія, гдѣ пай кремнія, играя извѣстную роль, будетъ связанъ, частію, съ углемъ, частію, съ водородомъ,—то эти соединенія едва-ли будутъ походить на тѣ органическія тѣла, въ которыхъ, при соотвѣтствующемъ строеніи, та же извѣстная роль принадлежитъ паяу углерода.

312. *Химическая натура сложнаго вещества опредѣляется натурой и количествомъ составныхъ частей и химическимъ строеніемъ его частицы* (см. § 48); но химическій характеръ сложнаго вещества складывается (см. § 69) изъ химическихъ отношеній его элементарныхъ составныхъ частей. Согласно этому,—и познакомившись съ изложенными въ предыдущихъ главахъ фактами въ ихъ взаимной зависимости, обративъ также вниманіе на предложенныя, въ послѣднихъ параграфахъ, попытки

Зависимость свойствъ отъ строенія и состава вообще. Схематическое о-предѣленіе строенія.

обобщеній,—читатель безъ сомнѣнія найдетъ правильнымъ нѣкоторое измѣненіе приведеннаго правила. Правилу этому можетъ быть данъ теперь слѣдующій видъ: химическія отношенія каждаго элементарнаго пая, находящагося въ сложномъ тѣлѣ, опредѣляются, съ одной стороны, его натурой и способомъ химическаго помѣщенія въ частицы, съ другой—натурой, количествомъ и химическимъ расположеніемъ остальныхъ паявъ, заключенныхъ въ той же частицы.—Химическую натуру элементовъ еще приходится пока изучать просто, не пускаясь въ объясненіе ея сущности, но что касается вліянія химическаго помѣщенія элементарнаго пая въ частицы на его свойства, и вліянія на эти свойства другихъ элементарныхъ составныхъ частей той же частицы—то здѣсь, какъ читатель видѣлъ, могутъ быть подмѣчены извѣстныя правильности и формулированы нѣкоторыя обобщенія. Обобщенія эти еще очень шатки и поверхностны, но руководясь ими, уже перѣдко можно, съ достаточной вѣроятностью, дѣлать заключенія о химическомъ строеніи вещества по его превращеніямъ и, наоборотъ, предвидѣть до нѣкоторой степени свойства тѣла, имѣющаго опредѣленное, извѣстное химическое строеніе.—При бѣльшей разработкѣ, такія обобщенія, безъ сомнѣнія, пріобрѣтутъ болѣе твердыя основанія,—болѣе опредѣленный видъ и заслужатъ названіе законовъ.

Съ другой стороны, отысканіе всевозможныхъ случаевъ химическаго сочетанія паявъ въ частицахъ,—случаевъ удовлетворяющихъ требованью одной только атомности элементовъ—составляетъ чисто-схематическую задачу, разрѣшаемую напр. (для менѣе сложныхъ частицъ, покрайней мѣрѣ) довольно просто тѣмъ, что принявъ за исходную точку извѣстный, дѣйствительно-существующій углеводородъ со всѣми его изомерными видоизмѣненіями, можно для каждаго изъ этихъ видоизмѣненій брать всевозможные случаи замѣщенія водорода, сначала, элементарными паями, потомъ—различными безуглеродными остатками и наконецъ,—радикалами болѣе и болѣе сложными. Само собою разумѣется, что употребляя такой искусственный пріемъ, необходимо каждый

разъ вписывать въ химическое строеніе, изображаемое полученной формулой, для того чтобы избѣгнуть ошибокъ, и не принять за выраженіе дѣйствительно-различныхъ случаевъ строенія формулъ происшедшихъ различными замѣщеніями, но въ сущности представляющихъ частицы строенія тождественнаго. — При помощи соотвѣтственныхъ реакцій, остается далѣе искать дѣйствительнаго полученія частицъ, формулы строенія которыхъ найдены заранее и которыя еще неизвѣстны. Безъ сомнѣнія окажется не мало веществъ, кажущихся возможными съ точки зрѣнія атомности и строенія, но неспособныхъ существовать въ дѣйствительности (ср. §§ 46 и 49), и это несуществованіе, при достаточномъ количествѣ собранныхъ фактовъ, конечно сдѣлается источникомъ новыхъ обобщеній, правильностей и законовъ. Такова, кажется, одна изъ важныхъ задачъ химіи, представляющаяся ей въ недалекомъ будущемъ.

ЗАКЛЮЧЕНІЕ.

Предлагая это сочиненіе *учащимся* читателямъ, авторъ находитъ не лишнимъ высказать, что онъ считаетъ трудъ свой пособіемъ, по преимуществу, для тѣхъ, кто намѣренъ изучать химію вполнѣ и для нея самой. Здѣсь слишкомъ много подробностей и обобщеній для нуждающагося въ химическихъ знаніяхъ, какъ въ средствѣ для другихъ цѣлей, но для всякаго, — слишкомъ мало фактическихъ подробностей. Отсюда — названіе «*Введеніе къ полному изученію*», которое авторъ счелъ приличнымъ дать своему учебнику.

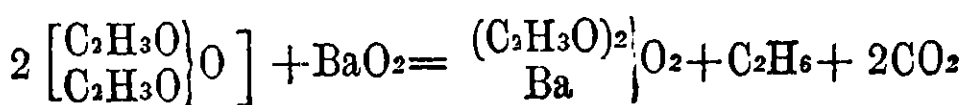
Учащійся *будущій химикъ* пусть позволитъ заключить это сочиненіе совѣтомъ: — окончивъ чтеніе, приняться за него еще разъ сначала. То, что успѣлъ извлечь онъ, внимательно прочитавъ эту книгу до конца, будетъ достаточно для того, чтобы многое, при повторенномъ чтеніи, представилось ему съ большею отчетливостью и ясностью —, чтобы ко многому онъ могъ отнестись теперь съ болѣе-самостоятельной, критической точки зрѣнія и, не принимая на вѣру прочитаннаго, оцѣнилъ, съ одной стороны, взаимныя отношенія различныхъ фактовъ и соображеній, съ другой — достоинства и недостатки этихъ послѣднихъ.

ПРИБАВЛЕНІЯ.

Со времени изданія 2-го выпуска этого сочиненія химія успѣла обогатиться немалымъ числомъ интересныхъ фактовъ. Важнѣйшіе изъ нихъ приводятся здѣсь съ указаніемъ на параграфы, къ которымъ они относятся.

Къ § 103. Способность непредѣльныхъ углеводородовъ къ прямому соединенію даетъ возможность къ интереснымъ синтезамъ. При температурѣ размягченія стекла ацетиленъ переходитъ въ свои полимеры — стироль и метастироль (см. § 116); онъ можетъ соединяться также съ эфиленомъ, бензоломъ и нафталиномъ, образуя новые углеводороды (съ эфиленомъ — вѣроятно C_4H_6). При тѣхъ же условіяхъ ацетиленъ и эфилень могутъ соединяться съ водородомъ (Berthelot).

Къ § 106. 1) Легкій способъ полученія *димэфила* основывается на дѣйствіи избытка перекиси барія на уксусный ангидридъ, при нагрѣваніи (Shützenberger):



Реакція эта — при которой, также какъ при электролизѣ, выдѣляется углеводородная группа кислоты — вѣроятно можетъ прилагаться и къ другимъ болѣе сложнымъ аналогамъ.

2) Предѣльные углеводороды американской нефти обладаютъ, какъ видно, строеніемъ $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ C_nH_{2n} \\ CH_3 \end{Bmatrix}$. Они даютъ вообще, охлореніемъ и послѣдующими двойными разложеніями, алкоголи нормальные.

Нѣкоторые смѣшанные радикалы $\begin{Bmatrix} C_nH_{2n+1} \\ C_mH_{2m+1} \end{Bmatrix}$ при изслѣдованіи (Schorlemmer), оказались также тождественными съ углеводородами нефти. — Въ самомъ дѣлѣ, если радикалы C_nH_{2n+1} принадлежатъ нормальнымъ алкоголямъ, т. е. имѣютъ строеніе $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ C_nH_{2n} \end{Bmatrix}$, то предѣльные

углеводороды, получаемые соединеніемъ двухъ такихъ радикаловъ, какова бы ни была сложность послѣднихъ,

должны всегда имѣть строеніе $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_n\text{H}_{2n} \\ \text{CH}_3 \end{Bmatrix}$. Напр. *діэфилъ*

$\begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{Bmatrix}$ будетъ $= \begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \text{CH}_3 \end{Bmatrix}$ и *мэфилъ-пропилъ* $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_7 \end{Bmatrix}$ (гдѣ

$\text{C}_3\text{H}_7 = \text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$) будетъ тоже $= \begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \text{CH}_3 \end{Bmatrix}$ и т. д.

3) Изомерія предѣльнаго углеводорода C_4H_{10} доказана (Бутлеровъ, см. § 289). Факты оказались здѣсь совершенно согласными съ предположеніями высказанными ранѣе, основанными на принципѣ химическаго строенія.

Далѣе оказалось также, что *эфилъ-амилъ* C_7H_{16} изомеренъ съ углеводородомъ, получаемымъ изъ кислоты азелаиновой (см. § 185 и 186) (Schorlemmer).

Къ § 110. 1) Изъ бромистаго діамилена, дѣйствіемъ алкогольнаго щелока ѣдкаго натра — и изъ бромистаго триамилена (см. § 104), при пагрѣваніи съ уксуснокислымъ серебромъ, получены (Baueг) высшіе гомологи ацетилену *рутиленъ* $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ и *бениленъ* $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$. Оба они жидки, но послѣдній довольно густъ; оба способны соединяться съ бромомъ въ довольно-непостоянныя соединенія. Бромистое соединеніе рутилена, теряя HBr , даетъ, кажется, углеводородъ формулы терпеновъ $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.

2) Ацетиленъ представляетъ постоянный продуктъ неполнаго сторанія различныхъ органическихъ веществъ, даже и очень богатыхъ углемъ, напр. нафталина (Berthelot).

Къ § 112. Нынѣ открытъ одинъ углеводородъ, принадлежащій къ ряду $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ — *валиленъ* C_5H_6 (Reboul), имѣющій способность соединяться съ Br_6 въ кристаллическое предѣльное соединеніе $\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}_6$. Судя по этой способности, приходится принять въ валиленѣ тоже строеніе углеродной группы C_5 какъ въ предѣльномъ углеводородѣ C_5H_{12} , въ амиленѣ C_5H_{10} и валерилленѣ C_5H_8 (способномъ давать $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_4$). Валиленъ, вмѣс-

тѣ съ обромленнымъ валериленомъ C_3H_7Br , образуется дѣйствіемъ алкогольнаго щелоча бѣднаго патра на двубромистый валерилеиъ. Валилеиъ представляетъ жидкость, кипящую около 50° . Съ аммоніакальнымъ растворомъ хлористой закисной мѣди, онъ даетъ желтое соединеніе $C_3H_5\} (C_{12})''$, получаемое также дѣйствіемъ однобромленнаго валерилена на тотъ же мѣдннй растворъ. Соляная кислота выдѣляетъ изъ мѣднаго соединенія валилеиъ, и на этомъ основывается способъ его отдѣленія. Съ серебромъ получается валиленное соединеніе бѣлаго цвѣта.

Вышіе углеводороды того же ряда $C_n H_{2n-4}$, содержащіе отъ 12 до 16 аевъ угля въ частицѣ, найдены (Schorlemmer) въ дегтѣ каменнаго угля. Въ какой степени способны они соединяться съ бромомъ — еще не рѣшено.

Къ § 115. 1) Новѣйшія изслѣдованія (Fittig, Beilstein, Warten и др.) значительно разъяснили взаимныя отношенія и химическое строеніе ароматическихъ углеводородовъ. Въ продуктахъ сухой перегонки (каменнаго угля и т. п.) присутствуютъ, какъ оказалось, только четыре изъ нихъ: — бензолъ, толуолъ, ксилолъ и кумолъ; цимола же нѣтъ тутъ вовсе. Толуолъ, ксилолъ и кумолъ суть нечто иное, какъ болѣе или менѣе мѣфилірованннй бензолъ. Въ самомъ дѣлѣ, толуолъ получается чрезъ замѣщеніе мѣфиломъ одного ая водорода въ бензолъ, ксилолъ происходитъ при такомъ же замѣщеніи въ толуолъ, (см. § 115) а кумолъ — при томъ же замѣщеніи въ ксилолъ.

Замѣщеніе въ толуолѣ (мѣфил-фенилѣ) $C_6H_5(CH_3)$ можетъ относиться или къ аю водорода мѣфильнаго или къ аю водорода фенильнаго, но въ первомъ предположеніи долженъ образоваться эфилъ, и изъ толуола получился бы эфилъ-фенилъ. Между тѣмъ этотъ послѣдннй углеводородъ приготовленъ и оказался не тожественнымъ, а изомернымъ съ ксилоломъ. Ксилолъ приходится считать, такимъ образомъ, *двумѣфилірованнымъ бензоломъ* $C_6H_4(CH_3)_2$. Далѣе опытъ показалъ, что, при окисленіи, бензойную кислоту даютъ тѣ изъ ароматичес-

нихъ углеводородовъ, которые представляютъ бензолъ съ однимъ замѣщеннымъ паемъ водорода (толуолъ, эфилъ-фениль, амилъ-фениль), — а *толуиловая* (бета-толуиловая) кислота (дѣйствиємъ разведенной азотной кислоты) или продуктъ ея окисленія — *терефталевая* кислота (дѣйствиємъ хромокислаго калия съ сѣрной кислотой, ср. § 115) получаютъ изъ двузамѣщенного бензола, — изъ ксилола. Вообще слѣдовательно, въ продуктѣ окисленія, кромѣ углерода принадлежавшаго бензолу, сохраняется еще столько паевъ угля сколько паевъ водорода въ бензолѣ были замѣщены. Но такъ какъ кумоль изъ дегтя каменнаго угля не даетъ ни бензойной, ни толуиловой или (*) терефталевой кислоты, то онъ представляетъ, по всей вѣроятности, трехзамѣщенный — *трехмэфилированный* бензолъ $C_6H_3(CH_3)_3$. — Кумоль, получаемый изъ куминовой кислоты изомеренъ какъ съ кумоломъ изъ дегтя каменнаго угля, такъ и съ мезитиломъ (ср. § 221). Онъ производитъ, при окисленіи, бензойную кислоту, и потому съ вѣроятностью можно считать его однозамѣщеннымъ бензоломъ (пропил-бензоломъ или псеидопропил-бензоломъ) (**).

Такъ какъ синтезъ изомерныхъ ароматическихъ углеводородовъ достигается посредствомъ обромленныхъ производныхъ, при чемъ замѣщающій радикаль становится, по всей вѣроятности, на мѣсто брома, то приходится заключить, что бромъ въ одnobромленномъ толуолѣ и въ одnobромленномъ ксилолѣ, изъ которыхъ получены синтетически ксилолъ и кумоль, стоитъ на мѣстѣ фенильнаго водорода. Существуетъ однакоже и возможность замѣщенія мэфильнаго водорода въ толуолѣ хлоромъ. Послѣдній случай — случай образованія такъ называемаго *хлорбензила* $C_6H_5(CH_2Cl)$ имѣетъ мѣсто, ког-

(*) Изъ него происходитъ окисленіемъ чуть-ли не *гомтолуиловая* кислота $C_8H_{10}O_2$.

(**) Случаи большаго или меньшаго замѣщенія водорода въ бензолѣ, различными радикалами C_nH_{2n+1} и изомерию продуктовъ такого замѣщенія можно, разумѣется, предвидѣть заранее: формулъ C_6H_{12} должны, напр., отвѣчать четыре изомера — *пропил-фениль*, *псеидопропил-фениль*, *мэфил-эфил-фениль* и *тримэфил-фениль* (кумоль дегтя каменнаго угля).

да хлоромъ обрабатывается кипящій толуолъ, при охлажденіи же охлажденнаго толуола, или при охлажденіи въ присутствіи іода, хотя бы и при нагреваніи — получается изомерный съ хлористымъ бензоломъ *хлортолуолъ* $C_6H_4Cl(CH_3)$ (Beilstein). Хлорбензилъ и хлортолуолъ отличаются по точкѣ кипѣнія и по своему химическому содержанію: первый кипитъ при 176° и легко вымѣниваетъ свой хлоръ, второй кипитъ при 158° и, подобно одноклоренному бензолу (хлорфенилу), почти неспособенъ къ двойнымъ разложеніямъ. При окисленіи хромовой кислотой, изъ хлорбензила происходитъ бензойная кислота, а при окисленіи хлортолуола и нитротолуола (очевидно соотвѣтствующаго хлортолуолу по строенію) получаются хлородрациловая и нитродрациловая кислоты (ср. § 182). Такое содержаніе даетъ возможность судить о способѣ помѣщенія хлора и группы NO_2 въ означенныхъ кислотахъ. Различіе въ отношеніи помѣщенія паевъ хлора существуетъ и для двухлоренныхъ производныхъ толуола, которыхъ (предполагая, что павъ водорода въ бензолѣ всѣ одинаковы по своему химическому помѣщенію) возможно три (Beilstein): $C_6H_3Cl_2(CH_3)$, $C_6H_4Cl(CH_2Cl)$, $C_6H_5(CHCl_2)$. Въ самомъ дѣлѣ, извѣстны три двухлоренные изомера. Одинъ изъ нихъ, происходящій обыкновенно при охлажденіи, обмѣниваетъ легко одинъ изъ двухъ паевъ хлора; онъ образуется въ чистомъ видѣ если хлористый бензилъ охлаждается при содѣйствіи іода. Другой изомеръ, способный къ обмѣну обоихъ паевъ хлора, есть нечто иное какъ хлорбензолъ, долженствующій, разумѣется, по способу своего происхожденія (см. § 215) имѣть строеніе соотвѣтствующее послѣдней изъ трехъ приведенныхъ формулъ. Третій изомеръ $C_6H_3Cl_2(CH_3)$ получается если обработкѣ хлоромъ, въ присутствіи іода, подвергается толуолъ; въ немъ оба пая хлора не вымѣниваемы; при окисленіи хромовой кислотой, онъ даетъ двухлородрациловую кислоту.

Знакомство съ строеніемъ галоидныхъ производныхъ толуола даетъ возможность судить и о строеніи происходящихъ изъ нихъ изомерныхъ углеводородовъ $C_{14}H_{14}$ — гомологовъ дифенила (см. § 118). *Дибензилъ* получаемый изъ хлорбензила имѣетъ, безъ сомнѣнія, строеніе

$\begin{Bmatrix} \text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5) \end{Bmatrix}$, а изъ бромтолуола $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{CH}_3)$ происходитъ изомерный съ дибензиломъ *дитолмилъ* $\begin{Bmatrix} \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \end{Bmatrix}$ (Fittig). —

2) Парабензолъ, вопреки наблюденіямъ Church'a, оказался вовсе не существующимъ, да и вообще, факты заявленные Church'емъ и относящіеся къ ароматическимъ углеводородомъ — неподтвердились. Въмѣстѣ съ этимъ изгладились и противорѣчія встрѣчавшіяся въ наблюденіяхъ относительно ароматическихъ углеводородовъ.

3) Петроль тожественъ съ ксилоломъ т. е. представляетъ не что иное, какъ двумѣтилированный бензолъ.

4) Цимоль изъ масла римскаго тмина и цимоль изъ камфоры положительно различны и изомерны между собою (Fittig). Такъ какъ первый изъ нихъ, подобно ксилолу, даетъ при окисленіяхъ толуиловую или терефталевую кислоту, то всего вѣроятнѣе, что онъ представляетъ двузамѣщенный бензолъ; быть можетъ — *мѣриллированно-пропилированный бензолъ* $\text{C}_{10}\text{H}_{14}=\text{C}_6\text{H}_4\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{Bmatrix}$.

Цимоль изъ камфоры производитъ, при окисленіи, особенную кислоту еще не изученную ближе.

Къ § 116. При сухой перегонкѣ сѣрнистаго бензила, получается между прочимъ углеводородъ *толуилень* C_7H_6 , представляющій, по эмпирической формулѣ, непосредственно низшій гомологъ циннамолъ (Märker). Еще не извѣстно аналогиченъ-ли толуилень съ циннамолемъ по своимъ химическимъ отношеніямъ.

Къ § 119. Галоидныя производныя углеводородовъ, необразующіяся, какъ извѣстно, вліяніемъ одного іода, легко происходятъ — также какъ и галоидныя производныя феноловъ и кислотъ — дѣйствіемъ іода съ іодною кислотою (Kekulé) или дѣйствіемъ одной іодной кислоты (Peltzer).

Къ § 120. (См. прибавленіе къ § 115).

Къ § 131. Третичные алькоголи, распадаются при окисленіи, производя предѣльныя одноатомныя кислоты,

содержація менѣе угля, чѣмъ сколько его было въ алкоголѣ (Бутлеровъ).

Такимъ образомъ является слѣдующая правильность: для первичныхъ алкоголей существуетъ двѣ фазы окисленія безъ распада частицы — переходъ въ альдегидъ и переходъ въ кислоту; для вторичныхъ алкоголей — одна фаза — переходъ въ кетонъ; для третичныхъ алкоголей окисленіе безъ распада вобще не имѣетъ мѣста. Между строеніемъ третичныхъ алкоголей и натурой кислотъ, происходящихъ при ихъ окисленіи, существуетъ, повидимому, правильная, но еще не выясненная зависимость. Тримѣтил-карбиноль даетъ уксусную и пропионовую кислоты и немного кислоты муравьиной; мѣтил-дѣтил-карбиноль — одну уксусную кислоту; пропи-димѣтил-карбиноль — уксусную и пропионовую кислоты. Замѣчательна близость продуктовъ окисленія у перваго (простѣйшаго) и послѣдняго изъ названныхъ третичныхъ алкоголей, между тѣмъ какъ мѣтил-дѣтил-карбиноль изомерный съ послѣднимъ даетъ, не смотря на то что онъ сложнѣе тримѣтил-карбинола, одну уксусную кислоту безъ пропионовой.

Къ § 135. Изопропиловый (вторичный) алкоголь получается, присоединеніемъ водорода, не только изъ ацетона, но также — вмѣстѣ съ аллиловымъ алкогolemъ — изъ акролеина. Превращеніе это можетъ происходить въ кислой жидкости, (дѣйствіемъ цинка и соляной кислоты), между тѣмъ какъ превращеніе предѣльныхъ альдегидовъ въ алкоголы удаётся только въ щелочныхъ растворахъ (Linnemann).

Къ § 146. Двухъатомная алкогольная натура орсина подтверждается образованіемъ изъ него эфировъ общей формулы $\left. \begin{matrix} C_7H_6 \\ R_2 \end{matrix} \right\} O_2$, гдѣ R' изображаетъ радикалъ одноатомной кислоты. Такіе эфиры, представляющіе кристаллическія тѣла, получены дѣйствіемъ на орсинъ хлористаго ацетила, хлористаго бутирила и хлористаго бензоила.

- *Къ § 147.* Въ іодфенолѣ C_6H_5JO , приготовляемомъ дѣйствіемъ іода и іодной кислоты, іодъ легко замѣщается водянными остатками, подъ вліяніемъ расплавленнаго

ѣдкаго кали. При этомъ происходятъ разомъ два изомера — *оксифенолъ* (*пирокатехинъ*) и *гидрохинонъ* (Laptemmann, Köpner). Такое превращеніе заставляетъ догадываться что и іодофенолъ приготовленный упомянутымъ способомъ представляетъ смѣсь двухъ изомеровъ.

Къ § 150. Непосредственно низшій гомологъ эритрита *пропил-фицитъ* $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_4 \\ \text{H}_4 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}_4 \end{matrix} \right.$ — впрочемъ, какъ кажет-

ся, не совсѣмъ аналогичный эритриту по свойствамъ — получается искусственно (Carius) дѣйствіемъ баритовой воды или на неполный хлорангидридъ, $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}_2 \end{matrix} \right.$ при-

готовленный соединеніемъ хлорноватистой кислоты съ энихлоргидриномъ (см. § 242), или — на обромленный дихлоргидринъ $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Br} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O} \end{matrix} \right.$, образующійся прямымъ об-

ромленіемъ дихлоргидрина. Пропилфицитъ не кристаллизуется, а засыхаетъ въ аморфную массу. Онъ легко растворяется въ водѣ, — обладаетъ сильно сладкимъ вкусомъ, и при дѣйствіи слабой азотной кислоты превращается въ четырех-атомную одноосновную *пропил-фицито-*

вую кислоту $\begin{matrix} \text{H}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_2\text{O} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}_3 \\ \text{O} \end{matrix} \right.$ тоже неспособную кристал-

лизоваться. Особый непредѣльный, кристаллическій, малорастворимый въ водѣ четырехатомный алкоголь

нафтеновый $\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_8 \\ \text{H}_4 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}_4 \end{matrix} \right.$ получается изъ нафталина

(Neuhoff) присоединеніемъ къ нему хлорноватистой кислоты и разложеніемъ щелочью получаемаго тѣла.

$\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}_2 \end{matrix} \right.$. Слабой азотной кислотой, нафтеновый алкоголь превращается въ особую кислоту *нафтоксало-*
вую $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$, вѣроятно — четырехатомную двусловную.

Къ § 151. Хотя ни одного пятиатомнаго алкоголя еще не приготовлено, но однобромленный валерилень (см. § 112), вѣроятно, можетъ сдѣлаться исходной точкой для приготовления такого алкоголя. Онъ соединяется съ Br_4 и даетъ $\text{C}_5\text{H}_7\text{Br}_5$, въ который, быть можетъ, удастся ввести водяные остатки вмѣсто брома. Также мо-

жегъ, вѣроятно, однобромлениый валерилень соединить-
ся съ хлорноватистой кислотой въ тѣло $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7\text{BrCl}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \bigg| \text{O}_2$,
изъ котораго щелочью долженъ бы получиться алкоголь
 $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H}_5 \end{matrix} \bigg| \text{O}_5$.

Къ § 154. Изъ бензола можно искусственно получить
непредѣльный шести-атомный сахаристый алкоголь *фе-*
нозъ $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_6 \\ \text{H}_6 \end{matrix} \bigg| \text{O}_6$, изомерный съ глюкозами (Carius). Бензолъ
можетъ соединяться съ хлорноватистой кислотой, обра-
зуя неполный хлорангидридъ $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \bigg| \text{O}_3$, (способный
крупстатлизоваться при температурѣ ниже $+10^\circ$ и рас-
пывающійся на воздухѣ), который, при осторожномъ
дѣйствіи углекислаго натра, даетъ фенозъ, (при болѣе
сильномъ дѣйствіи щелочей, реакція принимаетъ другое
направленіе; см. приб. къ § 175). Фенозъ аморфенъ,
распываается на воздухѣ, обладаетъ сладкимъ и вмѣстѣ
острымъ вкусомъ. Онъ легко возстановляетъ окись мѣ-
ди въ щелочныхъ растворахъ, но, по видимому, не спо-
собенъ бродить. — Съ іодоводородной кислотой, изъ фе-
ноза и его неполнаго хлорангидрида, можно получить
тѣло $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$ тожественное, какъ кажется, съ іодистымъ
псейдогексиломъ добываемымъ изъ маннита. Такъ какъ
тѣло $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$ способно производить со щелочами угле-
водородъ C_6H_{12} , то является слѣдовательно возможность
непрямаго перехода отъ углеводорода ароматическаго къ
углеводороду ряда C_nH_{2n} .

Къ § 166. 1) Образованія кислотъ дѣйствіемъ на ал-
коголи углекислоты съ амальгамой натрія, описаннаго
Catton'омъ — не происходитъ. Также невѣрны и осталь-
ные факты, относительно синтеза разныхъ кислотъ, со-
общенные Catton'омъ.

2) Къ интереснымъ случаямъ синтеза кислотъ пре-
дѣльныхъ одноатомныхъ принадлежитъ, открытый Frank-
land'омъ и Duppra, способъ замѣщенія одного или двухъ
паевъ водорода въ ацетилъ уксуснокислаго эфила на-
тріемъ, и потомъ — обмѣнъ натрія на алкогольные ра-
дикалы (см. § 235). Строеніе происходящихъ кислотъ

совершенно согласно съ теоріей. Одноэфилированная уксусная кислота представляет не что иное какъ *бутириновую* кислоту; изомерная съ нею *двуэфилированная* уксусная кислота — кислоту *изобутириновую*. *Двуэфилированная* уксусная кислота будетъ представлять одно изъ видоизмѣненій капроновой кислоты, безъ сомнѣнія — то самое, которое получится окисленіемъ изъ первичнаго капроноваго алкоголя, представляющаго мѣфильный алкоголь, гдѣ пай водорода замѣщенъ радикаломъ C_5H_{11} обозначеннымъ формулой 5-й въ § 129-мъ (двуэфилированнымъ мѣфиломъ). Одноэфилированная уксусная кислота окажется конечно тождественной съ извѣстной нынѣ пропіоновой кислотой.

3) Случай синтетическаго образованія кислоты дѣйствіемъ фосгена на предѣльный углеводородъ (C_nH_{2n}) имѣетъ мѣсто и для кислоты капроновой (Гарничъ-Гарницкій).

Къ § 173 1). Чрезвычайно интересный способъ образованія особыхъ одноатомныхъ кислотъ $C_nH_{2n-2}O_2$ изъ кислотъ двуатомныхъ одноосновныхъ, получаемыхъ замѣщеніемъ пая кислорода въ щавелевой кислотѣ двумя радикалами C_nH_{2n+1} (см. § 179) — открытъ Frankland'омъ и Duppa. Эфиры послѣднихъ кислотъ, подъ влияніемъ трехлористаго фосфора (а также — фосфорнаго ангидрида) теряютъ воду, обращаясь въ эфиры кислотъ одноатомныхъ непредѣльных: $C_nH_{2n}O_2 - H_2O = C_nH_{2n-2}O_2$.

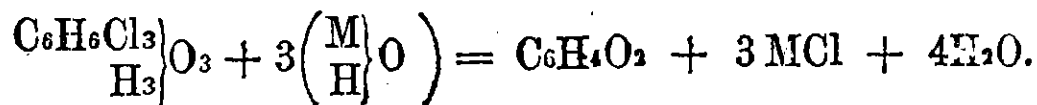
Кислоты послѣдней формулы получили слѣдующія названія: изъ *діэтоксаловой* (изолейциновой) кислоты приготовлена кислота *эфилокротоновая*, изъ *этменоксаловой* кислоты (ср. приб. къ § 179) — кислота *мѣфилокротоновая*, изъ *димэтоксаловой* кислоты — кислота *мэтакриловая*. При нагрѣваніи съ ѣдкимъ кали, эфилрокртоновая кислота даетъ *бутириновую* (или, быть можетъ, *изобутириновую*) и *уксусную* кислоты; мѣфилокротоновая — *пропіоновую* и *уксусную*; мэтакриловая — *пропіоновую* и *муравейную*. Первые двѣ изъ этихъ непредѣльных новыхъ кислотъ представляютъ кристаллическія довольно легкоплавкія летучія тѣла, а послѣдняя маслообразна.

2) *Олеиновая* кислота, какъ оказалось при болѣе точномъ изслѣдованіи (Overbeck), способна соединяться прямо съ Br_2 . Также содержатся ея гомологи: кислота *гиппогейная* (H. Schröder) и *эруковая* (R. Otto). Насцированный водородъ, дѣйствуя на двубромистый продуктъ послѣдней кислоты, просто отнимаетъ бромъ (также какъ у двубромистой ангеликовой и двубромистой элайдиновой кислоты (Jaffé)) и возрождаетъ эруковую кислоту.

Къ § 174 1) Изъ бромистыхъ соединенийъ кислотъ ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$, дѣйствіемъ щелочей, вообще можетъ быть выдѣлено или HBr , причемъ образуются обромленные кислоты, или -2HBr . Въ послѣднемъ случаѣ происходятъ кислоты $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$. Такимъ образомъ, изъ двубромистой олеиновой кислоты получена кристаллическая *стеароловая* кислота $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$, изъ двубромистой гиппогейной — *пальмитоловая* кислота $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2$, а изъ двубромистой эруковой кислоты — кислота *бегеноловая* $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$.

2) По наблюденію Süssenguth'a становится вѣроятнымъ, что *миолеиновая* кислота принадлежитъ въ ряду $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_2$ и обладаетъ составомъ $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$.

Къ § 175. 1) Неполный хлорангидридъ получаемый изъ бензола съ хлорноватистой кислотой (см. приб. въ § 154) даетъ, при дѣйствіи двѣхъ щелочей, кислоту *бензеновую* $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, тождественную или изомерную съ колювой кислотой (Carius).



При перегонкѣ кислоты бензеновой со щелочами происходитъ жидкость, считаемая Carius'омъ за новый углеводородъ — непосредственно-низшій гомологъ бензола — *пентолъ* C_5H_4 .

2) Общій синтетическій способъ образованія ароматическихъ кислотъ, (Kekulé) заключается въ совмѣстномъ дѣйствіи углекислоты и натрія на одnobромленные ароматическіе углеводороды: изъ монобромбензола получена такимъ образомъ бензойная кислота, изъ монобромтолуола — толуиловая (настоящая —, бетатолуиловая) кислота, изъ монобромксилола — новая кислота

ксилловая, $C_9H_{10}O_2$, не тождественная, а изомерная съ гомотолуиловой кислотой. — Принимая во вниманіе изомерию одnogалоидныхъ производныхъ ароматическихъ углеводородовъ (см. приб. къ § 115), должно ожидать, что этимъ способомъ могутъ быть приготовлены различные изомерные ароматическія кислоты съ опредѣленнымъ, извѣстнымъ строеніемъ.

Къ § 179. Гомологъ кислотъ диметовсальной и изолейциновой (діетовсальной) — *этметоксальная* $C_5H_{10}O_3$ — легко получается (въ видѣ эфира) при нагрѣваніи смѣси частичныхъ количествъ іодистаго метила и іодистаго эфира съ щавелевымъ эфиромъ и зерненымъ цинкомъ. Этметаксальная кислота представляетъ кристаллическое, плавкое, летучее вещество.

Къ § 182. 1) Превращеніе въ одноатомную кислоту, дѣйствіемъ іодоводорода, достигнуто для одной изъ двуатомныхъ одноосновныхъ ароматическихъ кислотъ, а именно, изъ кислоты миндальной получена, этимъ способомъ (Crim-Brown), кислота *изотолуиловая* (альфатолуиловая), такъ что миндальная кислота должна быть сочтена *окси-изотолуиловой* кислотой.

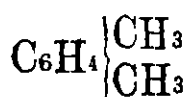
2) *Окситолевая* кислота оказалась не существующей (Fittig); за нее принята была нечистая толуиловая кислота, происшедшая отъ того, что толуоль, взятый для опыта, содержалъ ксилоль.

3) При кипяченіи алая (сабура) въ водяномъ растворѣ съ сѣрной кислотой, получается изомеръ кумаровой кислоты — кислота *паракумаровая*, дающая, при дѣйствіи расплавленнаго ѣдкаго кали, параоксибензойную кислоту, къ которой, слѣдовательно, паракумаровая кислота относится также, какъ кумаровая къ салициловой (Hlasiwetz и Malin).

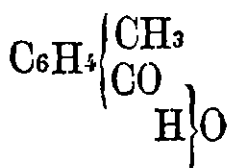
Къ § 185. Интересный случай образованія кислотъ одноатомныхъ, отдѣленіемъ углекислоты, изъ двуосновныхъ двуатомныхъ кислотъ, имѣетъ мѣсто при дѣйствіи свѣта на ихъ растворъ, къ которому примѣшана соль окиси урана. Такимъ образомъ, изъ щавелевой кислоты получена муравейная, изъ янтарной — пропіоновая, изъ пировинокаменной — бутириновая (или изобутириновая?) кислота (Seesamp).

Къ § 188. 1) Терефталевая кислота получается изъ толуиловой (бетатолуиловой) окисляющимъ дѣйствіемъ хромокислаго калия съ сѣрной кислотой (Beilstein и Yssel de Scherper). Превращеніе это объясняетъ возможность полученія какъ той такъ и другой изъ ксилола (см. приб. къ § 115); оно совершенно аналогично переходу бутириновой кислоты въ янтарную:

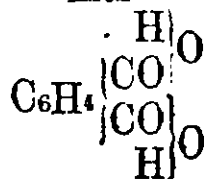
ксилолъ (двумѣтлп-
рованный бензолъ).



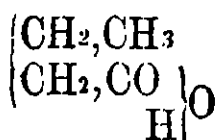
толуиловая
кислота.



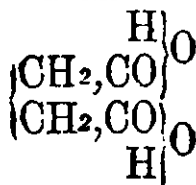
терефталевая
кислота.



бутириновая
кислота.



янтарная
кислота.



2) Вещество, названное *инсолиновой* кислотой, есть не что иное, какъ кислота терефталевая съ примѣсью трудно отъ нея отдѣляемой толуиловой кислоты (Hirzel). Въ самомъ дѣлѣ, эта послѣдняя находится между продуктами дѣйствія слабой азотной кислоты на различные терпены $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.

Къ § 189. Глицериновая кислота, при обработкѣ, сначала, пятихлористымъ фосфоромъ, потомъ — водою, даетъ, вмѣсто двухлоропропионовой кислоты, которой образованіе можно было ожидать — однохлоропропионовую. Растворъ этой послѣдней, дѣйствуя на окись серебра, восстанавливаетъ ее частію и даетъ жидкую кислоту $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$. Эта послѣдняя, кажется, одноосновна, и представляетъ непредѣльный аналогъ глицериновой кислоты (Wichelhaus) (ср. § 243).

Къ § 192. Адеконитовая кислота оказалась, по новымъ анализамъ Бауер'а, имѣющею непредѣльную формулу — изомерною не съ карбаллиловой, а съ аконитовой кислотой.

Къ § 193. Въ настоящее время извѣстны двѣ пре-

дѣльныя четырехатомныя одноосновныя кислоты: *пропилфосфитовая* (см. приб. къ § 150) и *эритроглюцино-*

вая $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ $\left. \begin{array}{l} \text{H}_3 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_3$ (Lamparter), получаемая прибавленіемъ

крѣпкой азотной кислоты къ концентрированному нагрѣтому раствору эритроглюцина (эритрита). Эритроглюциновая кислота очень легко растворима и не кристаллизуется.

Къ § 194. Нѣкоторыя видоизмѣненія виннокаменной кислоты, дѣйствиємъ возвышенной температуры, могутъ переходить частію одно въ другое; при нагрѣваніи обыкновенной виннокаменной кислоты образуется немного недѣйствующей виннокаменной кислоты. На оборотъ, изъ этой послѣдней, можетъ происходить, нагрѣваніемъ же, виноградная кислота (Dessaignes). Если наблюденія вѣрны, то это превращеніе представляетъ замѣчательный примѣръ возможности перехода отъ настоящаго оптически-недѣятельнаго тѣла къ тѣламъ вращающимъ плоскость поляризаціи.

Къ § 211. Интересный случай образованія діоксимэфиленна представляетъ дѣйствіе сѣрной кислоты, при нагрѣваніи, на гликолокислыя и дигливолоокислыя соли (Heintz). Между тѣмъ какъ группы $\text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right.$ подвергаются

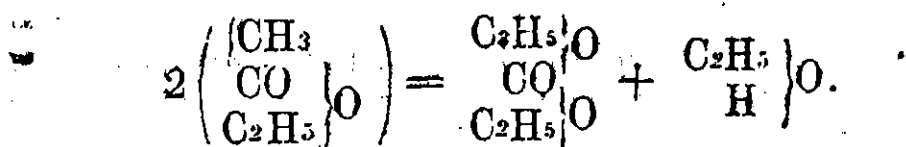
разрушенію, остатки $\text{CH}_2(\text{HO})$ отъ двухъ частицъ гликолокислой извести или остатокъ $\text{CH}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{CH}_2 \end{array} \right.$ кислоты дигликоловой служатъ здѣсь, какъ видно, для образованія діоксимэфиленна. Близость по составу послѣдняго изъ этихъ остатковъ къ діоксимэфилену — очевидна.

Къ § 217. Frankland и Durrа открыли чрезвычайно замѣчательный случай образованія кетоновъ, — случай обнаруживающій существованіе такихъ радикаловъ $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, которые одарены способностью фунгировать подобно другимъ алкогольнымъ радикаламъ, но, соединяясь въ моментъ выдѣленія съ водянымъ остаткомъ, — превращаться въ кетоны. Подобно углеводородной группѣ альдегидовъ, которая можетъ образовывать сложные эфиры, но при выдѣленіи изъ нихъ

присоединяетъ, вмѣсто двухъ водяныхъ остатковъ, кислородъ, и даетъ альдегидъ (см. § 220),—упомянутые кетонные радикалы обладаютъ, какъ видно, свойствомъ присоединять пай водорода и пай кислорода своимъ углероднымъ сродствомъ. — Производныя, заключающія эти радикалы, представляютъ сложные углекислые эфиры радикала

эффила и кетоннаго радикала
$$\begin{array}{c} \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O} \\ \text{CO} \bigg| \\ \text{C}_2\text{H}_5 \bigg| \text{O} \end{array} \text{ — . Они по-}$$

лучаются въ одно время съ кислотами (см. § 308 и приб. къ § 166), дѣйствіемъ на уксуснокислый эфиръ, сначала, натрія, потомъ — іодистаго эфила, іодистаго мѣфила и проч. Кетонные радикалы, здѣсь образующіеся, представляютъ собственно остатокъ ацетона C_3H_5 , въ которомъ одинъ или два пая водорода замѣщены одноатомнымъ алкогольнымъ радикаломъ ($\text{C}_3\text{H}_4(\text{CH}_3)=\text{C}_4\text{H}_7$; $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ или $\text{C}_3\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}_5\text{H}_9$; $\text{C}_3\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2=\text{C}_7\text{H}_{13}$); но если изобразить безъ этого замѣщенія, въ простѣйшемъ видѣ, реакцію дающую начало упомянутымъ углекислымъ эфирамъ, то она можетъ быть выражена слѣдующей схемой:



Превращеніе это происходитъ подъ вліяніемъ натрія (параллельно съ другимъ; см. приб. къ § 166) и образуется собственно углекислый продуктъ, въ которомъ вмѣсто одного или двухъ паявъ водорода въ радикалѣ C_3H_5 стоитъ натрій. Этотъ натрій, при дѣйствіи алкогольныхъ іодангидридовъ, подвергается обмѣну на алкогольный радикалъ. Получаемые вещества суть летучія эфирныя жидкости. Со щелочами онѣ производятъ углекислую соль, эфирный алкоголь и кетонъ большей или меньшей сложности.

Способностью кетонныхъ радикаловъ — легко образовывать кетонъ — объясняется вѣроятно и особый случай образованія ацетона, имѣющій мѣсто при нагреваніи однохлореннаго и однобромленнаго пропиленна съ уксуснокислымъ слоемъ ртутію и уксусной кислотой (Linnemann).

Къ § 222. Одинъ изъ многоатомныхъ альдегидовъ удалось недавно получить (Kolbe и Wischin). Хлорангидридъ фталевой кислоты, при обработкѣ цинкомъ и соляной кислотой, даетъ двуатомный *фталевый альдегидъ* ($C_{12}H_4$) $\left\{ \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{CHO} \end{array} \right.$. Альдегидъ этотъ получается также дѣйствіемъ амальгамы натрія на растворъ фталевой кислоты. Онъ представляетъ кристаллическое вещество мало-растворимое въ холодной водѣ, и способное образовать кристаллическое соединеніе съ кислымъ сѣрнистокислымъ натріемъ.

Къ § 226. Изъ числа кислотныхъ *фторангидридовъ* извѣстенъ только одинъ — *фтористый бензолъ*, получаемый перегонкой хлористаго бензола съ фтороводородокислымъ фтористымъ калиемъ (Бородинъ). Вещество это представляетъ маслообразную жидкость съ ѣдкимъ запахомъ, кипящую при 161° , 5. Превращенія его съ водою, алкоголемъ и амміакомъ соотвѣтствуютъ превращеніямъ кислотныхъ галоидангидридовъ вообще.

Къ § 229. Если вѣрны наблюденія Loew'a, то имъ добытъ щавельный тио-ангидридъ C_2S_3 (*полуторносернистый углеродъ*) соотвѣтствующій ангидриду C_2O_3 неспособному существовать. Тио-ангидридъ этотъ, представляющій аморфное, бурое, нерастворимое тѣло, получается дѣйствіемъ амміака на тѣло $C_2H_2S_3$ аморфное, фіолетовобурое, отвѣчающее, по эмпирической формулѣ, глюксовой кислотѣ. Это же послѣднее образуется само при вліяніи амальгамы натрія на углесѣру и обработкѣ воднаго раствора получаемой смѣси, сначала (для удаленія ртути) сѣроводородомъ, а потомъ соляной кислотой. Оба упомянутыя сѣрнистыя соединенія производятъ со щелочами щавелевокислую соль.

Къ § 233. При нагреваніи борнаго ангидрида съ глицериномъ, можно получить эфиръ $(C_3H_5)^{B'''}O_3$, представляющій желтую, стекловидную массу, легко разлагаемую теплою водою (Schiff и Bechi).

Къ § 245. При кипяченіи двубромоуксуснокислаго серебра (Debus) — или при нагреваніи двухлороуксуснокислаго эфира съ водою до 120° (Geuther) получает-

ся глюкисловая кислота. Реакція состоитъ здѣсь, слѣдовательно, не въ замѣщеніи галоида водянымъ остаткомъ, какъ это бываетъ въ большинствѣ другихъ случаевъ, а въ замѣщеніи двухъ паевъ галоида паемъ кислорода, также какъ это бываетъ напр. при превращеніи хлоробензола въ бензальдегидъ.

Къ § 246. Анисовая кислота можетъ быть приготовлена изъ параоксибензойной. Эта послѣдняя, при дѣйствіи избытка ѣдкаго кали, вымѣниваетъ оба пая своего воднаго водорода на металлъ, который, въ свой чередъ, двойнымъ разложеніемъ съ іодистымъ мѣфилломъ, можетъ быть замѣщенъ этимъ радикаломъ. Полученный такимъ образомъ двумѣфильный эфиръ производитъ, подѣ влияніемъ щелочей, соль *анисовой (мѣфилло-параоксибензойной)* кислоты. Соотвѣтствующимъ способомъ легко получается и *эфилло-параоксибензойная* кислота (Ladenburg).

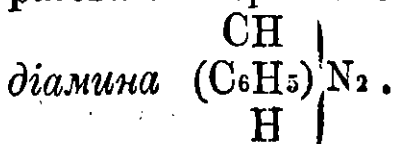
Къ § 255. 1) Интересные діамины общей формулы $R''' \begin{Bmatrix} \text{HN} \\ \text{H}_2\text{N} \end{Bmatrix}$, въ которой вмѣсто большаго или меньшаго количества паевъ водорода стоятъ одноатомные алко-гольные радикалы, — могутъ быть получаемы при участіи радикаловъ одноатомныхъ кислотъ. Въ этихъ діаминѣхъ R''' представляетъ углеводородный остатокъ кислотнаго радикала и, слѣдовательно, три свободныя единицы сродства принадлежатъ здѣсь, по всей вѣроятности, одному паю угля (напр. $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}''' \end{Bmatrix} = \text{остатокъ ацетила}$).

Простѣйшій непостоянный представитель ихъ — *ацедиаминъ* $\text{C}_2\text{H}_3 \begin{Bmatrix} \text{HN} \\ \text{H}_2\text{N} \end{Bmatrix}$, извѣстный только въ соляхъ, — образуется нагрѣваніемъ хлороводородокислаго ацетамида (Strecker). Соотвѣтствующіе діамины большаго замѣщенія, напр. *двуфенилированные, двунафтилированные* и проч., происходятъ при взаимодѣйствіи кислотныхъ хлорангидридовъ (или самой кислоты), трехлористаго фосфора и анилина или нафтиламина (A. W. Hofmann). Съ хлористымъ ацетиломъ и анилиномъ образуется напр.



постоянны и, при высокой температурѣ, перегоняются безъ разложенія. Эфилированіемъ можетъ быть замѣщенъ въ нихъ остальной пай водорода, а далѣе возможенъ переходъ къ гидрату окиси сполна-замѣщеннаго аммонія. Простѣйшій изъ этихъ діаминовъ $\begin{matrix} (CH)''' \\ H_3 \end{matrix} \Bigg| N_2$,

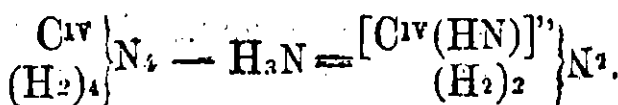
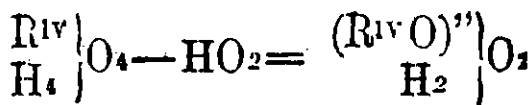
едва ли способный существовать, былъ бы изомеренъ съ ціанистымъ аммоніемъ, который, по видимому, и представляетъ болѣе прочный случай строенія частицы такого состава. Въ самомъ дѣлѣ, въ реакціи хлороформа съ амміакомъ получается ціанистый аммоній, между тѣмъ какъ дѣйствіе хлороформа на анилинъ ведетъ къ образованію сравнительно-постояннаго *формил-дифенил-*



2) *Гуанидинъ* получается искусственно, чистой реакціей, при нагрѣваніи хлорпикрина $CCl_3(NO_2)$ или четырехѣфильнаго производнаго $\begin{matrix} C^{IV} \\ (C_2H_5)_4 \end{matrix} \Bigg| O_4$ съ амміакомъ,

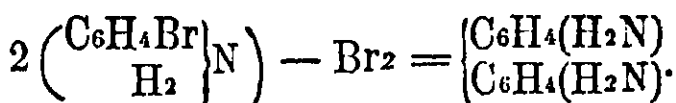
въ запаянной трубкѣ (A. W. Hofmann). Не повѣроятно, что, измѣняя условія реакціи, можно получить этимъ путемъ и тетраминъ $\begin{matrix} C^{IV} \\ (H_2)_4 \end{matrix} \Bigg| N_4$ (ср. § 260), къ которому

гуанидинъ относится подобно тому какъ неполный ангидридъ съ цѣльной частицей къ своему четырех-атомному гидрату:



Къ § 277. Подобно образованію дифенила, соединеніемъ двухъ остатковъ бензола $(C_6H_5)''' = 2(C_6H_5) - H_2$ образуется бензидинъ (діамидо-дифениль) соединеніемъ

двухъ остатковъ анилина, при дѣйствіи натрія на бром-анилинъ (Glaser):



Къ § 278. Образование азопроизводныхъ окисленіемъ изъ амидопроизводнаго т. е. реакціей противоположной той, которой азопроизводныя происходятъ изъ нитропроизводныхъ — будетъ, по видимому, вообще удаваться въ щелочныхъ растворахъ. — Анилинъ, при дѣйствіи слабаго раствора марганцовокислаго кали, даетъ азобензолъ, и вмѣстѣ съ тѣмъ получаютъ также, въ небольшомъ количествѣ, промежуточные продукты — гидразобензолъ и азоксибензолъ (Glaser).

ОГЛАВЛЕНІЕ.

—

ОБЩІЯ ПОНЯТІЯ.

Химія органическая есть химія углерода.—стр. 9. Общій ходъ развитія органической химіи. Определенныя пропорціи соединеній—стр. 13. Эквиваленты элементовъ.—стр. 15. Кратныя пропорціи.—стр. 16. Весовыя количества сложныхъ веществъ, вступающія въ реакціи. Различныя виды реакцій, которыми сложные тѣла подвергаются.—стр. 17. Эквиваленты сложныхъ тѣлъ.—стр. 18. Химическая частица и частичныя формулы.—стр. 19. Частичныя формулы углеродистыхъ соединеній.—стр. 20. Паи или химическіе атомы. стр. 27. Атомность или количество сродства.—стр. 28. Свободное сродство. Предѣльныя и непредѣльныя частицы.—стр. 30. Законъ четности и его слѣдствія. Объемныя пропорціи, законъ объемности.—стр. 31. Роль сложныхъ группъ при реакціяхъ.— стр. 36. Вліяніе двухъ или болѣе многоатомныхъ паевъ на усложненіе частицы.—стр. 39. Вліяніе паевъ на химическія отношенія другихъ паевъ, соединенныхъ съ ними. Реакція веществъ, какъ доказательство рациональнаго состава тѣлъ.—стр. 41. Общія формулы построенія частицъ.—стр. 43. Химическое строеніе.—стр. 45. Соединеніе тождественныхъ паевъ между собою.—стр. 47. Гомологія. Гомологичныя, гетерологичныя, изологичныя ряды.—стр. 48. Полимерія.—стр. 51. Изомерія и метамерія вообще. Различіе радикаловъ.—стр. 52. Различіе изомеріи и метамеріи.—стр. 53. Взаимное вліяніе паевъ, соединенныхъ посредственно.—стр. 57. Дальнѣйшія слѣдствія изложенныхъ понятій объ изомеріи.—стр. 58. Дѣйствительное значеніе теоретическихъ понятій въ химіи.—стр. 61. Недостаточность нынѣшнихъ теоретическихъ воззрѣній.—стр. 62.

ОЧЕРКЪ РАЗВИТІЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХЪ ВОЗЗРѢНІЙ.

Дуализмъ. Электро-химическая теорія.—стр. 65. Сложные радикалы.—стр. 66. Теорія типовъ Dumas. Теорія ядеръ.—стр. 69. Парныя со-

единения. Теорія остатковъ.—стр. 71. Начало понятія о химической частицѣ. Унитарная система.—стр. 72. Типическія формулы.—стр. 73. Понятія о химической конституціи.—стр. 74. Взглядъ унитаристовъ на значеніе раціональныхъ формулъ.—стр. 75. Значеніе химической конституціи по Kolbe.—стр. 76. Многоосновность. стр. 78. Удвоенные и утроенные типы. Эквиваленты Laurent'a и Gerhardt'a.—стр. 79. Многоатомность. Смѣшанные типы.—стр. 80. Механическіе или углеродистые типы.—стр. 81. Угольная кислота и окись углерода, какъ типы, по Kolbe.—стр. 82. Ученіе о предѣлахъ.—стр. 83. Недостаточность углеродистыхъ типовъ и типическихъ воззрѣній вообще.—стр. 84. Современное состояніе теоретическихъ воззрѣній въ химіи 85.

КЛАССИФИКАЦІЯ ОРГАНИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

Зависимость классификацій отъ теоретическихъ воззрѣній. Прежнія классификаціи.—стр. 90. Ближайшее понятіе о рядовой системѣ.—стр. 96. Сравненіе рядовой системы веществъ, указанное Gerhardt'омъ.—стр. 99. Значеніе рядовой системы для современной классификаціи.—стр. 100. Общія основанія современной классификаціи.—стр. 101.

ОТНОШЕНІЯ МЕЖДУ ФИЗИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ВЕЩЕСТВЪ.

Общая связь между химическими и физическими свойствами.—стр. 111. Наружныя свойства органическихъ тѣлъ; ихъ состоянія.—стр. 112. Запахъ углеродистыхъ соединеній.—стр. 113. Вкусъ углеродистыхъ соединеній и цвѣтъ ихъ.—стр. 114. Плотность газовъ.—стр. 115. Удельный вѣсъ твердыхъ и жидкихъ органическихъ соединеній.—стр. 117. Расширеніе отъ теплоты.—стр. 119. Температура плавленія и застыванія.—стр. 120 Температура кипѣнія.—стр. 122. Теплоемкость.—стр. 124. Скрытая теплота.—стр. 126. Калорическія явленія при химическихъ реакціяхъ.—стр. 129. Термохимическая теорія. Отношеніе между теплотою и химизмомъ.—стр. 131. Сжигленіе. Волосность.—стр. 132. Раствореніе.—стр. 133. Диффузія. Діализъ. Осмосъ.—стр. 137. Оптическія свойства веществъ. Лучепреломленіе и свѣторазсѣяніе.—стр. 139. Плеохроизмъ. Флуоресценціи и фосфоресценціи.—стр. 140. Вращеніе плоскости поляризаціи; его отношенія къ гемѣдріи.—стр. 141 Химическія дѣйствія свѣта. Химическія дѣйствія электричества.—стр. 145.

ЧАСТНОСТИ.

Классъ 1-й. Соединенія углерода съ одноатомными элементами.

Группа 1-я. УГЛЕВОДОРОДЫ.

Способы образованія углеводородовъ вообще.—стр. 147. Предѣльные углеводороды.—стр. 150. Непредѣльные углеводороды C_nH_{2n} .—стр. 156. Непредѣльные углеводороды C_nH_{2n-2} .—стр. 161. Непредѣльные углеводороды C_nH_{2n-4} .—стр. 165. Углеводороды C_nH_{2n-6} .—стр. 167. Углеводороды C_nH_{2n-8} и C_nH_{2n-10} .—стр. 172. Углеводороды C_nH_{2n-12} , C_nH_{2n-14} , C_nH_{2n-16} и C_nH_{2n-18} .—стр. 174.

Группа 2-я. ГАЛОИДНЫЯ ПРОИЗВОДНЫЯ УГЛЕВОДОРОДОВЪ.

Отношеніе по составу къ другимъ веществамъ. Номенклатура.—стр. 177. Общіе способы образованія.—стр. 178. Изомерія галогидныхъ производныхъ углеводородовъ вообще.—стр. 182. Изомерія предѣльныхъ галогидныхъ производныхъ углеводородовъ.—стр. 184. Свойства предѣльныхъ галогидныхъ производныхъ углеводородовъ.—стр. 186. Непредѣльные галогидныя производныя углеводородовъ.—стр. 188.

Группа 3-я. НИТРОПРОИЗВОДНЫЯ УГЛЕВОДОРОДОВЪ.

Настоящія нитропроизводныя и производныя азотистой кислоты.—стр. 191. Номенклатура и способы происхожденія.—стр. 192. Изомерія, свойства и превращенія нитропроизводныхъ углеводородовъ.—стр. 194.

Классъ II. Углеродистыя соединенія, содержащія двуатомные элементы.

Группа 1-я. АЛКОГОЛИ или ГИДРАТЫ УГЛЕВОДОРОДНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

Общая характеристика алкоголей.—стр. 198.

а) Одноатомные алкоголи/или моногидраты углеводородныхъ радикаловъ.

Изомерія одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей.—стр. 201. Превращеніе одноатомныхъ алкоголей окисленіемъ.—стр. 206. Общіе способы образованія одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей.—стр. 208. Физическія свойства одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей.—стр. 214. Частности.—стр. 216. Непредѣльные одноатомные алкоголи типовъ C_nH_{2n} и C_nH_{2n-2} .—стр. 222. Непредѣльные алкоголи типа C_nH_{2n-4} .—стр. 225. Непредѣльные одноатомные ароматическіе алкоголи и фенолы.

Способы ихъ образованія.—стр. 226. Частности, относящіяся къ ароматическимъ одноатомнымъ алкоголямъ и феполамъ.—стр. 229. Алкоголи высшей непредѣльности.—стр. 131.

б) Двухатомные алкоголи или дигидраты углеводородныхъ радикаловъ.

Общая характеристика двухатомныхъ алкоголей.—стр. 236. Изомерія гликоловъ.—стр. 235. Общие способы образованія предѣльныхъ гликоловъ.—стр. 236. Свойства предѣльныхъ гликоловъ.—стр. 238. Непредѣльные гликолы.—стр. 240.

в) Трехатомные алкоголи или тригидраты углеводородныхъ радикаловъ.

Общая характеристика трехатомныхъ алкоголей.—стр. 244. Предѣльные глицерины.—стр. 246. Непредѣльные тригидраты углеводородныхъ радикаловъ.—стр. 248.

г) Четырехатомные алкоголи или тетрагидраты углеводородныхъ радикаловъ.

Предѣльный тетрагидратъ углеводороднаго радикала.—стр. 249.

е) Гидраты, углеводородныхъ радикаловъ высшей атомности или сахаристые алкоголи.

Общія замѣчанія о составѣ и свойствахъ алкоголей высшей атомности.—стр. 250. Нахожденіе и способы образованія высшихъ алкоголей.—стр. 251. Предѣльные шести-атомные алкоголи.—стр. 253. Непредѣльные шести-атомные алкоголи.—стр. 254. Броженіе.—стр. 257.

Группа 2-я. МЕРКАПТАНЫ ИЛИ СУЛЬФИДРАТЫ УГЛЕВОДРОДНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

Общая характеристика меркаптановъ, способы ихъ полученія и наружныя свойства.—стр. 261. Одноатомные меркаптаны.—стр. 263. Многоатомные меркаптаны.—стр. 265.

Группа 3-я. ГАЛОИДНЫЯ ПРОИЗВОДНЫЯ И НИТРОПРОИЗВОДНЫЯ АЛКОГОЛЕЙ.

Галоидныя производныя алкоголей вообще.—стр. 269. Галоидныя производныя предѣльныхъ алкоголей.—стр. 271. Галоидныя производныя непредѣльныхъ алкоголей.—стр. 272 Нитропроизводныя алкоголей.—стр. 273.

Группа 4-я. КИСЛОТЫ ИЛИ ГИДРАТЫ ОКСИ-УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАДИКАЛОВЪ.

Общая характеристика кислотъ; ихъ атомность и основность.—стр. 275.
Изомерія кислотъ вообще.—стр. 277.

а) Одноатомныя (и одноосновныя) кислоты или моногидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

Изомерія одноосновныхъ предѣльныхъ кислотъ. Ея отношеніе къ изомеріи алкоголей.—стр. 279. Общіе способы образованія одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ.—стр. 281. Физическія свойства кислотъ $C_nH_{2n}O_2$ —стр. 284. Общія химическія отношенія и превращенія кислотъ $C_nH_{2n}O_2$ —стр. 286. Частности.—стр. 288. Одноатомныя непредѣльныя кислоты типа $C_nH_{2n-2}O_2$ —стр. 296. Образованіе кислотъ $C_nH_{2n-2}O_2$. Ихъ свойства.—стр. 298. Непредѣльныя одноатомныя кислоты $C_nH_{2n-4}O_2$ —стр. 300. Непредѣльныя (ароматическія) кислоты $C_nH_{2n-8}O_2$ —стр. 302. Физическія и химическія свойства кислотъ $C_nH_{2n-8}O_2$ —стр. 304. Непредѣльныя кислоты $C_nH_{2n-10}O_2$ —стр. 306.

б) Двуатомныя кислоты или дигидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

1) Двуатомныя одноосновныя кислоты. Двуатомныя одноосновныя предѣльныя кислоты вообще. Ихъ изомерія.—стр. 308. Способы образованія двуатомныхъ одноосновныхъ предѣльныхъ кислотъ.—стр. 312. Непредѣльныя двуатомныя одноосновныя кислоты.—стр. 319. Двуатомныя одноосновныя кислоты высшей непредѣльности.—стр. 324.
2) Двуатомныя двуосновныя кислоты. Предѣльныя двуатомныя двуосновныя кислоты.—стр. 329. Общіе способы образованія кислотъ двуатомныхъ двуосновныхъ.—стр. 332. Физическія свойства и химическія превращенія кислотъ двуатомныхъ двуосновныхъ.—стр. 335. Непредѣльныя двуатомныя двуосновныя кислоты.—стр. 339. Кислоты двуатомныя двуосновныя высшей непредѣльности.—стр. 345.

в) Трехатомныя кислоты или тригидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

1. Трехатомныя одноосновныя кислоты. Трехатомныя одноосновныя предѣльныя кислоты.—стр. 346. Кислоты трехатомныя одноосновныя непредѣльныя.—стр. 348. 2. Кислоты трехатомныя двуосновныя. Трехатомныя двуосновныя предѣльныя кислоты.—стр. 350. Трехатомныя двуосновныя непредѣльныя кислоты.—стр. 353. 3. Кис-

лоты трехатомныя трехосновныя. Трехатомныя трехосновныя, предѣльныя и непредѣльныя кислоты.—стр. 355.

d) Четырехатомныя кислоты или тетрагидраты окси-углекислотныхъ радикаловъ.

1. Четырехатомныя одноосновныя кислоты. Четырехатомныя одноосновныя непредѣльныя кислоты.—стр. 357. 2. Четырехатомныя двуосновныя кислоты.—стр. 358. 3. Четырехатомныя трехосновныя кислоты. Четырехатомныя трехосновныя предѣльныя и непредѣльныя кислоты.—стр. 363.

e) Пяти-атомныя кислоты или пентагидраты окси-углекислотныхъ радикаловъ.

1) Пяти-атомныя одноосновныя кислоты.—стр. 365. 2. Пяти-атомныя двуосновныя и трехосновныя кислоты.—стр. 367.

f) Шести-атомныя кислоты или гексагидраты окси-углекислотныхъ радикаловъ.—стр. 367.

Общія замѣчанія объ эмпирическомъ составѣ кислот.—стр. 369. Общія замѣчанія о превращеніяхъ одной кислоты въ другую.—стр. 371.

Группа 5-я. ТИОКИСЛОТЫ ИЛИ СУЛЬФИДРАТЫ ОКСИ-УГЛЕВОДОРОДНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

Общая характеристика. Способы образованія.—стр. 374.

Группа 6-я. ГАЛОИДНЫЯ ПРОИЗВОДНЫЯ И НИТРОПРОИЗВОДНЫЯ КИСЛОТЫ.

Способы образованія галоидныхъ производныхъ кислот.—стр. 377.

Изомерія галоидныхъ производныхъ кислотъ. Ихъ свойства и превращенія.—стр. 381. Нитропроизводныя кислоты.—стр. 386.

Цѣльныя частицы и частицы съ посредственно-связанными атомами.—стр. 386.

ПОЛНЫЕ АНГИДРИДЫ, ИЛИ ОКИСЛЫ ПРОСТЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

Окислы углеродистыхъ группъ вообще.—стр. 388.

Группа 7-я. АНГИДРИДЫ АЛКОГОЛЕЙ, ИЛИ ОКИСЛЫ АЛКОГОЛЬНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

Ангидриды алкоголей. Ихъ изомерія и метамерія.—стр. 392.

а) Эфиры одноатомныхъ алкоголей.

Образованіе эфировъ одноатомныхъ алкоголей.—стр. 393. Свойства эфировъ одноатомныхъ алкоголей.—стр. 395.

б) Эфиры двуатомныхъ алкоголей.

Эфиры R'O двуатомныхъ алкоголей.—стр. 396. Эфиры двуатомныхъ алкоголей съ нѣсколькими радикалами въ частицѣ.—стр. 399.

в) Эфиры трехатомныхъ и многоатомныхъ алкоголей.

Эфиры съ трех—и болѣе—атомныхъ радикаловъ въ частицѣ.—стр. 401. Тио-эфиры и галонидныя производныя эфировъ.—стр. 402.

Группа 8-я. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ.

Общая характеристика альдегидовъ и кетоновъ.—стр. 406. Химическое строеніе альдегидовъ и кетоновъ.—стр. 407. Изомерія альдегидовъ и кетоновъ.—стр. 409. Способы образованія альдегидовъ и кетоновъ.—стр. 412. Физическія свойства альдегидовъ и кетоновъ.—стр. 414. Химическія отношенія альдегидовъ вообще. Общія разложенія ихъ.—стр. 415. Прямые соединенія альдегидовъ.—стр. 417. Химическія отношенія кетоновъ.—стр. 422. Многоатомные альдегиды и кетоны.—стр. 426. Тио-производныя альдегидовъ и кетоновъ.—стр. 429. Галонидныя производныя альдегидовъ и кетоновъ вообще.—стр. 430. Галондангидриды кислотъ.—стр. 433.

Группа 9-я. АНГИДРИДЫ КИСЛОТЪ ИЛИ ОКИСЛЫ ОКСИ-УГЛЕВОДОРОДНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

Ангидриды одноатомныхъ кислотъ простые и смѣшанные. стр. 437. Смѣшанные неорганическо-органическіе ангидриды кислотъ.—стр. 439. Ангидриды многоатомныхъ кислотъ.—стр. 440. Перекиси кислотныхъ радикаловъ.—стр. 442. Тио-производныя и замѣщенные производныя кислотныхъ ангидридовъ.—стр. 443.

Группа 10-я. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ИЛИ АЛКОГОЛЬНО-КИСЛОТНЫЕ АНГИДРИДЫ.

Общія отношенія сложныхъ эфировъ. Ихъ изомерія и метамерія.—стр. 444. Способы образованія сложныхъ эфировъ.—стр. 447. Сложно-эфирныя вещества смѣшаннаго характера.—стр. 450. Свойства сложныхъ эфировъ.—стр. 454. Тио-производныя сложныхъ эфировъ.—стр. 456. Галонидныя производныя сложныхъ эфировъ.—стр. 459.

Группа 11-я. АНГИДРИДО-ГИДРАТЫ, ИЛИ НЕПОЛНЫЕ АНГИДРИДЫ.

Общая характеристика ангидридо-гидратовъ.—стр. 463

а) Ангидридо-гидраты алкогольные.

Ангидридо-гидраты дву—и трехатомныхъ алкоголей. Поли-алкоголи.—стр. 466. Сахаристые поли-алкогольные ангидридо-гидраты.—стр. 469. Общая характеристика образованія ангидридовъ полныхъ и неполныхъ. Глицидъ и его аналоги.—стр. 474.

б) Ангидридо-гидраты кислотные.

Поликислоты.—стр. 478. Кислотные ангидридо-гидраты съ цѣльными частицами.—стр. 482.

в) Ангидридо-гидраты альдегидные.

Альдегидныя вещества, содержащія водяные остатки.—стр. 486.

г) Сложно-эфирные ангидридо-гидраты.

Сложно-эфирныя ангидридо-гидраты многоатомныхъ кислотъ.—стр. 489. Сложно-эфирныя производныя многоатомныхъ алкоголей.—стр. 492. Ангидридо-гидраты въ природѣ.—стр. 494. Тио—, галондо—и нитропроизводныя ангидридо-гидратовъ.—стр. 496.

Классъ III. Углеродистыя соединения, содержащія трех—и болѣе—атомные элементы.

Общій очеркъ углеродистыхъ соединений, содержащихъ азотъ.—стр. 499. Общій очеркъ строенія углеродистыхъ амміакальныхъ производныхъ.—стр. 500.

Группа 1-я. АМИНЫ, ИЛИ АММІАКАЛЬНЫЯ ПРОИЗВОДНЫЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

Изомерія и метамерія аминовъ. Общіе способы ихъ образованія.—стр. 505. Свойства аминовъ и ихъ производныхъ вообще.—стр. 509. Одноатомные амины, или монамины.—стр. 511. Многоатомные амины.—стр. 515. Галондныя производныя и нитро-производныя аминовъ.—стр. 517.

Группа 2-я. ГИДРАТАМИНЫ.

Гидратамины вообще.—стр. 519. Алкалоиды.—стр. 521.

Группа 3-я. АМИДЫ, ИЛИ АММІАКАЛЬНЫЯ ПРОИЗВОДНЫЯ ОКСИ-УГЛЕВОДОРОДНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

Настоящіе, первичные амиды высшаго замѣщенія. Мочевыя производныя.—стр. 625. Амино-амиды.—стр. 535.

Группа 4-я. ГИДРАТАМИДЫ.

Химическое строение гидратамидовъ вообще.—стр. 542. Амиповыя кислоты и ихъ замѣщенные производныя.—стр. 543. Амидо-кислоты.—стр. 545. Замѣщенные производныя амидо-кислотъ.—стр. 550. Типо производныя гидратамидовъ.—стр. 554.

Группа 5-я. ИМИДЫ И НИТРИЛЫ.

Общія отношенія имидовъ и нитриловъ.—стр. 556. Имиды.—стр. 558. Нитрилы и ихъ замѣщенные производныя.—стр. 559.

Группа 6-я. ЦИАНИСТЫЯ СОЕДИНЕНИЯ.

Характеръ цианистыхъ соединеній вообще.—стр. 563. Цианъ и соединенія его съ одноатомными элементами.—стр. 565. Цианистые металлы.—стр. 568. Соединенія ціана съ кислородомъ и сѣрою.—стр. 571. Амміакальныя производныя ціана.—стр. 576. Замѣщенныя амміакальныя производныя ціана.—стр. 578.

Группа 7-я. АЗОСОЕДИНЕНИЯ.

Общія отношенія азопроизводныхъ.—стр. 582. Способы образованія и превращенія азопроизводныхъ.—стр. 584.

Индиговыя производныя.—стр. 587. Азотистыя вещества животныхъ организмовъ.—стр. 589

Группа 8-я. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ.

Общія отношенія діазопроизводныхъ.—стр. 592. Полученіе діазопроизводныхъ. Ихъ свойства.—стр. 594. Превращенія діазопроизводныхъ.—стр. 597.

Классъ IV. Металлоорганическія соединенія.

Углеродистыя металлосодержащія вещества вообще. стр. 600. — Значеніе атомности элемента образующаго металлоорганическое соединеніе стр. 601. Химическія и физическія свойства металлоорганическихъ соединеній вообще.—стр. 604.

Группа 1-я. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНИЯ ОДНО—И ДВУАТОМНЫХЪ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

Металлоорганическія соединенія одно-атомныхъ металловъ. стр. 606. Металлоорганическія соединенія двуатомныхъ металловъ. стр. 607.

Группа 2-я МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНИЯ ТРЕХ—(И ПЯТИ-)АТОМНЫХЪ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

Общій очеркъ металлоорганическихъ соединеній фосфора, мышьяка и

сюръмы.—стр. 614. Способы образованія металлоорганическихъ соединеній фосфора, мышьяка и сюръмы.—стр. 616. Свойства и отношенія металлоорганическихъ соединеній фосфора, мышьяка и сюръмы.—стр. 619. Металлоорганическія соединенія висмута, бора, алюминія.—стр. 622.

Группа 3-я. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ ЧЕТЫРЕХАТОМНЫХЪ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

Металлоорганическія соединенія олова и свинца.—стр. 624. Металлоорганическія соединенія кремнія.—стр. 628.

Группа 4-я. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ ТЕЛЛУРА, СЕЛЕНА И СЪРЫ.

Общая характеристика органическихъ соединеній съры, селена и теллура.—стр. 630. Окиси теллуристыхъ, селенистыхъ и сърнистыхъ эфировъ. Сульфоны и сульфины.—стр. 635. Сульфокислоты углеводовъ.—стр. 643. Сульфокислоты органическихъ кислотъ.—стр. 647. Дисульфокислоты.—стр. 649.

Группа 5-я. МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩІЯ ПРОИЗВОДНЫЯ УГЛЕВОДОРОДОВЪ C_nH_{2n-2}

Металлосодержащія производныя ацетиленъ и аллиленъ. стр. 652.

ОЧЕРКЪ ХИМИЧЕСКАГО ЗНАЧЕНІЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХЪ ПАЕВЪ ВЪ ЧАСТИЦАХЪ УГЛЕРОДИСТЫХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

Вліяніе натуры углерода.—стр. 655. Вліяніе количества углерода и способа помѣщенія его. Увеличеніе и уменьшеніе количества углеродныхъ паевъ въ частицѣ.—стр. 656. Вліяніе натуры, количества и химическаго положенія водорода въ частицѣ органическихъ тѣлъ.—стр. 659. Значеніе кислорода въ углеродистыхъ тѣлахъ.—стр. 662. Значеніе азота въ углеродистыхъ тѣлахъ.—стр. 665. Значеніе галогеновъ въ углеродистыхъ тѣлахъ.—стр. 666. Значеніе различныхъ элементовъ, входящихъ въ составъ органическихъ веществъ.—стр. 669. Зависимость свойствъ отъ строенія и состава вообще. Схематическое опредѣленіе строенія.—стр. 671.

Заключеніе.—стр. 674.

Прибавленія.—стр. 675.

	стр.
Абизитиновая кислота	355
Абсолютный нуль температуры	128
Адиитиновая кислота	339
Азолаиновая «	339
Азоанисовая «	584
Азобензойная «	385, 584
Азобензолъ	194, 582, 693
Азоксibenзойная кислота	385, 584
Азоксibenзолъ	194, 584, 693
Азоксилъ	584
Азоксинафталилъ	584
Азокситолуидъ	584
Азотолуидъ	584
Азоциидъ	584
Аконитовая кислота	355
Аконовая «	484
Акральдегидъ	418
Акриловая кислота	224, 297
Акрильный алкоголь (см. ал- лильный алкоголь).	
Акролеинъ	218, 224, 412
Акронитаксиль	423
Аксининовая кислота	302
Аланинъ	418, 546
Ализариновая (см. фталевая) кислота.	
Алкаргентъ (см. какодиловая кислота).	
Алкарзинъ	617
Алкоголять натрія	199
Аллантоинъ	532, 533
Аллиламинъ	512
Аллиленъ	161
Аллильный алкоголь	223
Аллидо-тіокарбамидъ (см. тіо- синнамилъ).	
Аллилоціанамидъ (см. синна- милъ).	
Аллилъ (см. діаллилъ)	
Аллоксанъ	531, 532
Аллоксантинъ	532
Аллофановые эфиры	573
Алюминій-мэфиль	623
Алюминій-эфиль	623
Альбуминъ	589
Альфатолуиловая кислота	302
Амалиновая кислота	541
Амаринъ	417
Амигдалинъ	495

	стр.
Амидо-азобензолъ (см. амидо- дифенилимидъ).	
Амидокарбитуровая кислота (см. урамилъ).	
Амидобензойная кислота (см. бензаламинъ).	
Амидовалериановая кислота (см. буталаминъ).	
Амидогиппуровая кислота	552
Амидо-динафтилимидъ	585, 597
Амидо-дифенилимидъ	585, 597
Амидо-капроновая кислота (см. лейцинъ).	
Амидо-пренисовая кислота (см. аланинъ).	
Амидо-сульфобензилъ	637
Амидоуксусная кислота (см. гликоколь).	
Амламинъ	513
Амленъ	149
Амилый алкоголь	219
Амилъ	202
Амил-глицеринъ	246, 274
Амил-глицоль	237, 239
Амил-фенилъ	170
Аммелидъ	578
Аммелинъ	578
Ангеликовый альдегидъ	412
Ангеликовая кислота	297
Амизоль (см. мэфило-фениль- ный эфиръ).	
Анидинъ	193, 508, 514
Аниловая (см. нитросалици- ловая) кислота.	
Анисовая кислота	491, 691
Анисуровая кислота	552
Антравиловая кислота	546
Антраценъ (см. ретенъ).	
Антонининовая кислота	339
Апосепединъ (см. лейцинъ).	
Апосорбиновая кислота	367
Арахидиновая «	295
Арбутинъ	243, 496
Аргентацетильныя соединения.	652
Ароматическіе спирты	226
Ароматическіе углеводоро- ды	167, 677
Арсено-двумэфиль (см. како- дилъ).	

	стран.		стран.
Арсено-двумэфиловая (см. ка- кодиловая) кислота.		Бензойная кислота . . . 231,	302
Арсен-мэфиль	615	Бензойный ангидридъ	440
Арсено-мэфиловая кислота . . .	616	Бензойно-нитробензойный ан- гидридъ	444
Аспарагинъ	548	Бензиннаконъ	423
Аспарагиновая кислота . . . 451,	547	Бѣлковина (см. альбуминъ).	
Атамантия	244, 495	Бениленъ	676
Атомъ химическій (см. пай).		Берлинская лазурь	570
Атомность	28, 276	Бетаорсинъ	242
Атропинъ	307	Бета-толуиловая (см. толуило- вая) кислота.	
Атроповая кислота	307	Биливердинъ	591
Ацедаминъ	691	Билиразинъ	591
Ацеконитовая кислота . . . 356,	637	Билирубинъ (билифанинъ, билн- фульвинъ)	591
Ацетенъ хлористый (см. хло- ристый ацетенъ).		Билифусцинъ	591
Ацетиленъ	147, 161	Біуренды	529
Ацетильный (см. винильный) алкоголь.		Біуретъ	528, 573
Ацетамидъ	526	Болетовая (см. фумаровая) ки- слота.	
Ацетило-мочевина	529	Болотный газъ	147
Ацетоглицераль	469	Борнеенъ	166, 225
Ацетоксибензаминовая кис- лота	551	Борнеоль (борнейская кам- фора).	166, 225
Ацетонъ	288, 413	Бор-тримэфиль	622
Ацетоновая кислота . . . 313,	319	Бор-триэфиль	622
Ацетонитрилъ	517, 557	Брожение (сирптовое, молоч- ное, бутириновое, слизистое, уксусное)	258
Ацетуровая кислота	552	Бромацетило-мочевина	533
Барбитуровая кислота	533	Бромистые радикалы	177
Бассоринъ	471	Бромобензойная кислота	378
Бегеноловая кислота	685	Бромобутириновая <	378
Бензаланинъ	546	Бромоуксусная <	378
Бензаланинамидъ	536	Бромоформъ	149
Бензамидъ	526	Бромоянтарная кислота	378
Бензаминовая кислота (см. бензаланинъ).		Бруцинъ	522
Бензгидроль	175, 232, 424	Буталапинъ	546
Бензеновая кислота	685	Бутилактиновая кислота. 239,	319
Бензидамъ (см. анилинъ).		Бутил-глицоль	239
Бензидинъ	194, 692	Бутиленъ	159, 160
Бензиламинъ	513	Бутиль	202
Бензильный алкоголь	227	Бутильные алкоголи	218
Бензилъ	329, 418	Бутирилъ (см. дибуторилъ).	
Бензиловая кислота	329	Бутириломочевина	529
Бензоглицераль	469	Бутириновая кислота . . . 292,	654
Бензогликоловая кислота	479		
Бензоиль (см. дибензоиль).			
Бензолъ	169, 677		
Бензолѣнновая кислота	301	Вакциновая кислота	295
Бензомолочная <	479	Валеральдегидъ	219
Бензофенонъ	282	Валеральдегид-аммиакъ	419
Бензойный альдегидъ	231	Валерилень	161

	стр.		стр.
Валерило-мочевина	529	Гидратамиды	105
Валериановая кислота	219, 293	Гидратамины	105, 504
Валероглицераль	469	Гидратъ амилена	210, 220
Валиленъ	676	Гидрицидиновая кислота	588
Васкулозъ	470	Гидробензамидъ	417
Вельтерова горечь (см. трини- трофеноль).		Гидробензойная кислота	301
Винильный алкоголь	223	Гидрогенизированный угле- родъ	198, 275
Виннокаменная кислота	358	Гидромеллонъ	577
Винискаменный ангидридъ	483	Гидрохинониновая кислота	349
Виноградная кислота	359	Гидросалициламидъ (см. саль- цидамидъ).	
Водородистые радикалы	152	Гидро-тартрюнило-мочевина (см. диалуровая кислота).	
Водородистый бутиль	154	Гидроцианалдинъ	420
Водородистый мафилъ (см. бо- лотный газъ).		Гидрохиноны	181, 244, 366
Водородистый октилъ	155	Гидуриловая кислота	532
Водородистый спиронъ (см. салициловый альдегидъ).		Гипогалловая >	348
Водородистый сульфобензонъ (см. тиобензойный альдегидъ)		Гипогейная >	297, 685
Водородистый эфилъ	149, 153	Гипоксантинъ (см. саркинъ).	
Волокнина (см. фибринъ)		Гиппуровая кислота	551
Вращения (частичная способ- ность)	142	Глюконохолевая кислота	553
Вторичные спирты (см. пер- вичные и проч. спирты)		Глюколевая >	495, 553
		Глюновая >	295
Гаидиновая кислота	297	Гликоининокаменная кислота	359
Галактозъ	254	Гликогенъ	255, 470
Галловая (чернильно-орѣхо- вая) кислота (см. диоксиса- лициловая кислота).		Гликозинъ	428
Галоидангидриды	178	Гликоколь	546
Галоидангидриды кислотъ	434	Гликоламидъ	545
Гвайякосмольная <	346	Гликолидъ	441
Гексаметиленаминъ	400	Гликолило-мочевина (см. ги- дантонинъ).	
Гексильный алкоголь	219	Гликолиновая кислота	347
Гексил-гликоль	238, 239	Гликоловая кислота	218, 239, 317
Гексоненъ	161	Гликоло-яблочная кислота	363
Гематинъ (гемоглобинъ)	591	Гликоло-яитарная <	494
Гематоидинъ	591	Гликолы	233
Гематокристаллинъ	589	Гликолурилъ	533
Гемининовая кислота	349	Гликол-хлорацетинъ	440
Гемиздрія (см. полугравность)		Гликохолевая кислота	553
Гетерология (см. ряды гомоло- гичные и проч.)		Гликоциаминъ	535
Гидантонинъ	531, 532	Гликоциамидинъ	535
Гидразоанилинъ	584	Глицераминъ	521
Гидрозобензолъ	194, 584	Глицерины	246
Гидразобензойная кислота	385, 584	Глицериновая кислота	348, 687
Гидранзотинъ	555	Глицерино-сѣрная кислота	494
Гидракриловая кислота	481	Глицерино-фосфорная кислота	494
Гидраты	104	Глицидъ	475
		Глицины (см. также глико- коль) <	547
		Глюксаль	218, 427
		Глюксалинъ	428
		Глюксовая кислота	218, 320, 488
		Глобулинъ	589
		Глобулинъ	447

	страницы		страницы
Глюкозаниъ	256	Двуохлоренный пропильный ал- коголь (см. дихлоргидринъ).	
Глюкозиды	252, 495	Двусѣрный ацетиль	444
Глюкозы	251	Двусѣрный какодилъ	621
Глютинъ	590	Двусѣрный эфиръ	404
Глюциновая кислота	256	Двусѣрный фениль	404
Гомоаллиловая «	492	Двухлористый арсенмэфиль	621
Гомовиннокаменная кислота	362	Двухлористый висмутэфиль	622
Гомокуминовая кислота	302, 303	Двухлороуксусная кислота	378
Гомология (см. ряды гомологич- ные и проч.).		Двуэфилсульфонъ	634, 636
Гомотолуиловая кислота	302	Дезокзальная кислота	362, 367
Графитовая «	485	Дезоксibenзониль	418
Гремучекислые соединенія	562	Декстринь	471
Гуанидинъ	515, 535, 692	Декстрозъ	254
Гуанинь	534	Дибензиль	175, 679
Гургуиновая кислота	346	Дибензониль	428
		Дибутириль	428
		Диглицидъ	477
Двойное разложение	18, 35	Дигликоламидная кислота	55, 553
Двуаллило-мочевина (см. си- нацолиль).		Дигликоламиновая «	55, 554
Двуамидобензойная кислота	547	Дигликоловая кислота	481
Двуамидо-сульфобензидъ	637	Дидиазодифениль	593
Двубромоянтарная кислота	378	Дикуминиль	175, 428
Двубромистый бромоводород- ный диазобензолъ	597	Дилитуровая кислота	533
Двувинокаменная кислота	481	Димэфиль	153, 675
Двуодистый эфиръ	186	Димэфил-пропил-карбиноль	221, 681
Двумэфильный кетонъ (см. ацетонъ).		Диметоксальная кислота	316
Двумэфил-аллоксантинь (см. амалиновая кислота).		Динитробензолъ	192
Двумэфило-парабановая кисло- та (см. холестерофанъ).		Динитро-дифениль	194
Двумэфилсульфонъ	636	Диссиметрия частичная	144
Двумолочная кислота	481	Дисульф-амидофениленовая (ди- сульфаниловая) кислота	650
Двунитразобензолъ	586	Дисульфо-двуамидофенилено- вая (дитиобензоловая) кис- лота	651
Двунитрацетонитриль	563	Дисульфо-дихлоросалициловая кислота	651
Двунитробензойная кислота	385	Дисульфо-мэфиленовая кислота	650
Двунитровинокаменная кис- лота	385	Дисульф-оксн-эфиленовая кис- лота	651
Двунитро-салициловая кислота	385	Дисульфо-фениловая кислота	640
Двунитро-сульфобензидъ	637	Дитиокарбаминовая кислота	555
Двунитрофеноль	277	Дитолиль	680
Двуобъемныя (и четырехоб- ъемныя) формулы	33	Дифениль	150, 175
Двуобромленный бромистый эфиръ	185	Дифениламинъ	514
Двуохлоренный сульфобензидъ	637	Дифенил-диаминъ	583
Двуохлоренный нафталинъ	190	Дифениль	586
Двуохлоренный хлористый эфиръ	185	Дихлоргидринъ	271
		Дициандиамидъ	577
		Дициандиамидинъ	577
		Дициандиацетиль	561
		Дициановая кислота	571
		Диазо-амидосоединенія	594, 597
		Диазобензолъ	593
		Диазобензолиидъ	599

	стр.
Дизокси кислоты	593
Диализъ	138
Диаллизъ	150, 164
Диаллил-дигидратъ	238
Диалуровая кислота	532
Диамидо-дифениль (см. бензидинъ).	
Диамиль	153
Диамилецъ	150
Диастазъ	260
Диатеребиновая кислота	344
Диацетамидъ	528
Диоксималоновая (см. мезок- зальная) кислота.	
Диоксимэфиленъ	282, 399, 688
Диоксеналициловая (см. галло- вая) кислота.	
Диоксифеноль	246
Диокси-янтарная кислота	359
Диокси-эфиленъ	399
Диэтоксальная (см. изолеици- новая кислота).	
Диэфиламинъ	513
Диэфил-амиламинъ	513
Диэфиден-триаминъ	516
Диэфиль	149, 153, 676
Диэфил-мэфил-карбиноль.	221, 681
Диэфил-пропил-карбиноль	222
Диэфил-эфилендиаминъ	517
Древесина (см. целлюлозъ).	
Древесный спиртъ (см. мэ- фильный алкоголь).	
Дрожжи (см. ферментъ).	
Дубильная кислота (см. тан- нинъ).	
Дульцитъ	253
Дульцитанъ	254, 477

Ейгеноль (ейгеновый алкоголь) 244
Ейгетиновая кислота . 244, 349

Жирные кислоты	285
Жировой сахаръ (см. пропил- глицеринъ).	
Жиры	493

Изатинъ	558
Изатинъ	558
Изобутириновая кислота 293,	684
Изодигликоэфиреповай кис- лота	365
Изонитродифениль	191
Иодульцитъ	477
Изо-кислоты (псевдо-кислоты)	280
Изопропионовая (дигексано- вая) кислота	317, 684
Изология (см. ряды гомологич- ные и проч.).	
Изомалевая кислота	342, 351
Изомаленновая кислота	342
Изомерія	52, 54, 371
Изопитрзоксидбензидъ	586
Изонитрофеноль	230, 273
Изопренъ	164
Изопропиловый (см. псевдо- пропиловый) алкоголь	
Изотолуиловая (см. альфа-то- луиловая) кислота	
Изотиануровая кислота	563
Изэтионовая (см. сульфокен- эфирная) кислота.	
Императоринъ (см. пейседи- нинъ).	
Индиго	587
Индигоная (см. нитро-сали- циловая) кислота.	
Индиканъ	587
Индигъ	588
Исолоиновая кислота	346, 687
Инулинъ	255, 470
Иномовая кислота	339
Искусственная камфора	190
Ита - дубромо - пировинилока- менная кислота	379, 383
Итаконовая кислота	341

Иодистый амилъ	149, 181, 188
Иодистый амилъ	153
Иодистый бутилъ	153
Иодистый мѣфилъ	153
Иодистый мѣфилъенъ	158, 180
Иодистый псейдогексилъ	181
Иодистый псейдопропилъ	181
Иодистый тримѣфилъсульфинъ	638
Иодистый тріѣфилъсульфинъ	638
Иодистый цинк-одномѣфилъ	608

	СТРАН.		СТРАН.
Иодистый цинк-одноэфиль	608	Карбо-триэфил-триаминъ	580
Иодистый эфилъ	149, 153	Карминная кислота	363
Иодоводородный пикротриа- минъ	274	Каучинъ	166
Иодосалициловая кислота	378	Кверцитъ	477
Иодоуксусная <	378	Кверцитинъ	249
Иодоформъ	180, 186	Кверцитринъ	249, 495
Иодфенолъ	681	Кератинъ	591
		Кетоны	288, 688
		Килограммъ	126
		Кіанолъ (см. анилинъ)	
		Клеевой сахаръ (см. глице- коль)	
Иадмій-эфиль	608	Клейковина (см. глютинъ)	
Казенъ	589	Кодеинъ	522
Какодилъ	615, 620	Количество сродства (см. атом- ность)	
Какодиловая кислота	616, 621	Коллодіумъ	497
Какодиловыя соединенія	622	Коллоиды и кристаллоиды	139
Камеди	471	Коллоная кислота	302
Камедная кислота	471	Колофенъ	166
Камфарная кислота	344	Коеновая кислота	353
Камфарный ангидридъ	441	Конилень	164
Камфенъ	166	Кониленный глицоль (гидратъ)	240
Камфены (см. терпены)		Конинъ	522
Камфиновая кислота	301	Конституція химическая	74, 76
Камфолевая <	297	Коричный алкоголь	231
Камфоленъ	164	Коричный альдегидъ	231, 413
Камфора борнейская (см. бор- неолъ)		Коричная кислота	231, 306, 413
Камфора лавровая (обыкно- венная)	167, 412	Котарниновая <	355
Камфрезиновая кислота	364	Кофенъ	541
Каприловая <	295	Кофендинъ	541
Каприльный (см. октильный) алкоголь		Коэффициентъ разширенія	119
Каприновая кислота	295	Коэффициентъ поглощенія га- зовъ	136
Каприльный (см. гексилъный) алкоголь		Кратныя пропорціи	16
Капроновая кислота	294	Крахмалъ	470
Карамель	256	Креатинъ	540
Карбаллиловая кислота	355	Креатининъ	540
Карбамидъ (см. мочевица)		Крезотиновая кислота	326
Карбаминовая кислота	544	Кресоль	228
Карбисульфатъ	651	Кристаллинъ (см. анадинъ)	
Карбимидъ	558	Кроконовая кислота	485
Карбинолъ	202	Кротонилень	161
Карбогидрохиноновая кисло- та	243, 348	Кротоновая кислота	297
Карбоксидовая кислота	485	Ксантановодородная кислота	575
Карболовая кислота (см. фе- нолъ)		Ксантинъ	534
Карбостириль	559	Ксантогенамидъ	555
Карботіадинъ	555	Ксенилендіаминъ	583
Карботіацетонинъ	555	Ксилиловая кислота	686
Карбо-трифенил-триаминъ	580	Ксилитолъ	425
		Ксилопдинъ	497
		Ксилолъ	169, 677
		Кумаринъ	328
		Кумаровая кислота	328
		Кумильный алкоголь	230

	стран.
Куминиль (см. дикуминиль).	
Куминовый альдегид	231, 413
Куминовая кислота 231, 302, 413	
Кумолиловая (см. гомотолуило- вая) кислота.	
Кумоль	169, 677
Кумолиновая кислота	322, 340
Купроацетиловые соединения	652
Кутинъ	470
Лактамидъ	545
Лактидъ	441
Лактозъ	471
Лауриновая кислота	295
Левулозъ	254
Левулозамъ	254, 473
Легуминъ	589
Ленаргидовая кислота	339
Лейцинъ	546
Лейциновая кислота	313
Лейцинимидъ (лейциновый ни- трилъ)	559
Лимонная кислота	339
Линоленовая кислота	301, 685
Липиновая <	339
Лихеистеариновая кислота	322
Лихенинъ	470
Лишайная (см. фумаровая) кислота.	
Магний-эфиль	607
Маклюринъ	249
Маламидъ	545, 548
Маламиновая кислота	547
Малеиновая <	341
Малеиновый ангидридъ	342, 441
Малоновая кислота	338
Малонило-мочевина (см. бар- битуровая кислота).	
Манвидъ	254, 477
Маннидо-янтарная кислота	494
Маннитъ	253
Маннитанъ	252, 254, 477
Маннитано-двухъ-бная кисло- та	494
Манниговая кислота	253, 368
Маннитозъ	255

	стран.
Маннито-трехъ-бная кислота.	494
Маргаритовая кислота	295
Масляная (см. бутиринговая) кислота.	
Масло (летучее) горькаго мин- дала (см. бензойный аль- дегидъ).	
Мезаконная кислота	341
Мезитовая камфора	425
Мезитилень	172, 425
Мезовиннокаменная кислота.	359
Мезо-двубромо-виннока- менная кислота	383
Мезокаловая кислота	350, 484
Мезокалло-мочевина (см. ал- локсанъ).	
Меконная кислота	353, 364
Меламъ	577
Меламинъ (см. цианурамидъ).	
Мелануреновая кислота	578
Меламинитъ	253
Меланилинъ	515, 580
Мелень	160
Меленитозъ	255, 471
Мелитовая кислота	326, 484
Мелиссиновая <	222, 296
Мелитозъ	255, 471
Мелитовая кислота	485
Мелитимидъ (см. парамидъ)	
Мелловодородная кислота (см. гидромеллонъ).	
Менафталидинъ (менафтил- аминъ)	515, 580
Ментень	164, 225
Ментолъ (ментеновая камфора)	224
Меркаптаны	263, 264
Меркаптаны многоатомные	265
Меркаптиты	268
Меркур-аллилъ йодистый	600, 612
Меркур-ахиль	612
Меркур-бензилъ	600
Меркур-мэфиль	612
Меркур-эфиль	612
Метавиннокаменная кислота.	359
Метакриловая >	684
Металлитический водородъ	659
Метакамедная кислота	471
Метальбуминъ	590
Метальдегидъ	417
Метамерия	52, 54, 372
Метанафталинъ	174
Метастиролъ	173
Метацетонная (см. пропано- вая) кислота.	
Метилениланъ	252, 400, 477

стр. п.

стр. п.

Механический эквивалентъ те- плоты	127
Микозъ (см. трегалозъ).	
Миндальная (см. окси-изото- луновая) кислота	
Мпристичионая «	295
Мирицильный алкоголь	222
Миропокислый калий	575
Многоатомность	80
Многоосновность	78
Молочныя кислоты	239, 313
Моноііо-глицоловая кислота	376
Моноііо-молочная «	376
Монохлорцитрамалева (см. хлорцитрамалева) кислота	
Монохлорглицеринъ (см. хлорги- церина)	
Моринъ	249
Морфинъ	522
Мочевая кислота	529
Мочевина	10, 525
Мукобромовая кислота	485
Муконовая «	343
Муравейная «	288
Мэфиламинъ	513
Мэфилень	159
Мэфилъ (см. также диэфилъ)	202
Мэфил-бензилъ	170
Мэфил-глицоколь (см. сарко- зинъ).	
Мэфило-амильный эфиръ	411
Мэфило-кротоновая кислота	684
Мэфило - параоксибензойная (см. анисовая) кислота	
Мэфило-фенильный эфиръ	395, 492
Мэфил-пропилъ	676
Мэфиураминъ	515, 540
Мэфил-сульфонъ (см. двумэ- фил-сульфонъ).	
Мэфил-фениль	170
Мэфил-эфилъ	153
Мэфил-эфил-амиламинъ	513
Мэфицный алкоголь	216
Мэфил-хлорацетоль	422
Мясно-молочная (эфилепо-мо- лочная) кислота.	

Наркотинъ	349
Насыщенные (см. предѣль- ныя) соединения.	
Натрій-мэфилъ	606

Натрій-эфилъ	606
Нафталидамъ (см. нафтила- минъ).	
Нафталинъ	148, 174
Нафтеловый алкоголь	182
Нафтиламинъ	195, 508, 514
Нафтильный алкоголь	232
Нафтилъсульфонъ	637
Нафтионовая (см. сулфо-амп- донафтиловая) кислота	
Нафтоксаловая кислота	182
Нейринъ	591
Никотинъ	522
Нинафтиламинъ	519
Нитразобензолъ	586
Нитрацетонитрилъ	562
Нитробарбитуровая (см. дили- туровая) кислота.	
Нитробензолъ	192
Нитробензойная кислота	385
Нитробензойный ангидридъ	444
Нитробензойный альдегидъ	433
Нитрогиппуровая кислота	552
Нитродекстринь	497
Нитродиазобензолъ	593
Нитродиазокислоты	593
Нитрозопроизводная	197
Нитро-инозитъ	497
Нитропропионовая кислота	385
Нитропруссидныя соединенія	571
Нитросалициловая кислота	385, 589
Нитросульфобензидъ	637
Нитрофеноль	230, 273
Нитрофенилендіаминъ	519
Нитроформъ	195, 563
Нитрохлороформъ (см. хлор- пикринъ).	
Нитроцеллюлозъ (см. пиро- ксилинь).	
Нормальные алкоголи	206

Объемность	33
Обромленные вещества	177
Обромленный нитроформъ	197
Обромленный двубром- ный эфилень	185
Обромомалеиновая кис- лота	383
Обромоятарная (см. бро- моятарная) кислота.	

	стр.
Однобромояблочная кислота	383
Однохлоренный двухлористый эфиленъ	185
Однохлоренный эфирный ал- коголь (см. хлоргидринъ эфилглицола).	
Однохлоренный пропи-л-гли- коль (см. хлоргидринъ гли- церина).	
Однохлоренные фенолы	272
Однохлороуксусная (см. хло- ро-уксусная) кислота.	
Окись какодила	620
Окись мезитила	425
Окись пропиленъ	240, 396
Окись эфиленъ	240, 396
Окиси сѣрнистыхъ (селенис- тыхъ и теллуристыхъ) сое- диненій	635
Оксалидо-мочевина (см. пара- бановая кислота).	
Оксалонитрилъ (см. цианъ).	
Оксамидъ	526
Оксамниновая кислота	544
Оксаметанъ	545
Оксаметиланъ	545
Окси-анилинъ	521
Оксибензамидъ (оксисбензами- новой) кислота	545
Оксибензойная кислота	242, 325
Оксибутириновая кислота	314, 319
Оксидрациловая кислота	325
Оксидрациламидъ (оксидра- циламинная кислота)	545
Окси-изотолуиловая кислота	826, 686
Оксикресоль	244
Оксикумниновая кислота	326
Окси-пировинокаменная кис- лота	352
Оксипропионовая (см. эфли- дено-молочная) кислота.	
Оксисалициловая кислота	348
Окситерефталевая	354
Окситринитрофеноль	243
Оксифеноль	242
Октябрьный алкоголь	221
Октил-глицоль	289
Олеинъ (триолеинъ)	299
Олеиновая кислота	297, 685
Опиановая кислота	858
Органическия и организован- ныя тѣла	9
Орозелонный алкоголь	244
Орсианъ	242, 681

	стр.
Основность кислотъ	276
Остатки (см. также радикалы)	71
Охлоренныя вещества	177
Охлоренныя сложные эфиры	460
Охлоренный хлорпропионилъ (см. хлористый лактилъ).	
Иай (химическій атомъ)	27
Пальминовая кислота	322
Пальмитиновая кислота	222, 295
Пальмитоловая кислота	685
Панкреатинъ	590
Палаверинъ	522
Парабановая кислота	532
Паравинокаменная (см. ви- ноградная) кислота.	
Паракумаровая кислота	636
Паралибухинъ	590
Паральдегидъ	417
Парацъ (см. дициандиамида).	
Параидъ	559
Парамилонъ	470
Парамоличная (см. эфилело- молочная) кислота.	
Пара-оксисбензойная (см. окси- драциловая) кислота.	
Параслизевая	369
Парасорбиновая	301
Парафенилендиаминъ	588
Парацеллюлозь	470
Парацанъ	566
Пейцеданинъ	244, 495
Пектозное состояние	189
Меларгоновая кислота	295
Пентоль	685
Пепсинъ	590
Пептоны	590
Первичные, вторичные и тре- тичные алкоголи	205
Перекись ацетила	442
Перекись бензонла	442
Петроль	680
Пикрамидъ	519
Пираминовая кислота	274
Пикриновая (пикрино-азот- ная) кислота (см. тринитро- феноль).	
Пикротриаминъ	515
Пимелиновая кислота	339
Пинаконъ	423
Пинитъ	478

страница.

страница.

Пиперинъ	349	Работа, внѣшняя и внутренняя	127
Пипериновая кислота	349	Радикалы	38, 68
Пицитгаонная кислота	328	Радикалы ближайшіе, отдаленные и простые	53
Пировиннокаменная < 321, 338		Радикалы водородистые	152
Пирогаллинъ (пирогалловая кислота)	248	Радикалы полимерные и смѣшанные	153
Пирокатехинъ (см. оксифеноль).		Разложеніе (распаденіе)	36
Пирокоменовая кислота 323, 354		Рациональныя формулы подробныя и сокращенныя	46
Пироксилинъ	497	Резорсинъ	242
Пирослизевая кислота	322	Ретенъ	176
Пирослизевой алкоголь	241	Рициоловая кислота	322
Пиротеребиновая кислота	297	Рицинэлайдиновая (см. пальминовая) кислота.	
Плоскость поляризации	141	Родановодородная кислота	574
Плумб-тетраэфиль	627	Родиононая кислота	485
Плумб-тетрэфиль	627	Розанилинъ	515, 516
Плумб-тріэфиль	627	Росноладонная (см. бензойная) кислота.	
Поли-глицеринныя производныя	467	Роцеллевая кислота	339
Поли-іодиды аминовъ	514	Рутилень	676
Полимерія	52	Рутиновая (см. каприновая) кислота.	
Полимерные радикалы	153	Руфигалловая кислота	358
Полн-эфилевые алкоголи	467	Ряды гомологичныя, изологичныя и гетерологичныя или генетическіе	49, 94
Полутранность (геміэдрія).	143		
Превращенный сахаръ	255		
Предѣльныя и непредѣльныя вещества	30, 83		
Предсуществованіе	65		
Пробковая кислота	339		
Пропагилдо-эфильный эфиръ	396		
Пропилъ	202		
Пропил-глицоль	239		
Пропил-глицеринъ	247		
Пропилень	147, 157, 160		
Пропильный алкоголь	218		
Пропил-фицитъ	401, 682		
Пропил-фицитовая кислота 682, 688			
Пропил-эфильный кетонъ	429		
Пропіоновая кислота	292		
Пропіонитрилъ	527		
Протагонъ	591		
Протокатехиновая кислота	348		
Псејдоалкоголи	206		
Псејдогексильная окись	397		
Псејдо-пропильный алкоголь	218, 361		
Псејдорсинъ (см. эритрогъ).			
Пяти-атомные алкоголи	682		
		Салигенинъ	241
		Сальгидрамидъ	321
		Салиретинъ	241
		Салицилидъ	441
		Салициламида (салициламиновая кислота)	545
		Салицилимида	559
		Салициловая кислота	242, 325
		Салициловый альдегидъ	241, 486
		Салицилуровая кислота	552
		Саркинъ	534
		Саркозинъ	540
		Сахарозъ	255, 471
		Сахарная кислота	368
		Свободное сродство	30
		Себаценовая кислота	299, 339
		Селенистый эфиль	635
		Серинъ	548
		Сикодерилловая кислота	302
		Сикодерильный алкоголь	230
		Одико-нонильный алкоголь	629
		Силицій-тетраэфиль	628

стран.

стран.

Фенетолъ (см. эфилло-фениль- ный эфиръ).	
Фениламинъ (см. анилинъ).	
Фенилен-діаминъ	508, 519
Фениловая кислота (см. фе- нолы).	
Фенилсульфонъ	637
Фенил-тіо-карбаидъ (см. тіо- карбанилидъ).	
Фенильный алкоголь (см. фе- нолы).	
Фенил-эфильный кетонъ	424
Фенозъ	688
Феноиновая кислота	302
Фенолы	225, 229
Ферменты	258
Ферриціанистый калий	569
Ферриціановодородъ	570
Ферроціанистый калий	569
Ферроціановодородъ	570
Фибринъ	589
Фиброзъ	470
Фиброинъ	591
Физическая изомерія	165
Фицитъ (см. эритритъ).	
Флоретинъ	249
Флоретиновая кислота	326
Флоридзинъ	229, 249, 495
Флоролъ	229
Флороглюцидъ	249
Формамидъ	526
Формил-дифенил-діаминъ	692
Формонитридъ (см. ціановодо- родъ).	
Формулы рациональныя	46
Форонъ	172, 425
Фосгенъ (см. хлорокись угле- рода).	
Фосфаммоніи	620
Фосфарсоніи	620
Фосфины	614
Фосфоніи	614
Фосфо-двумэфиль	615, 620
Фосф-эфиліи (см. эфил-фосфо- ній).	
Фталевый альдегидъ	690
Фталевый ангидридъ	441
Фталевая кислота	345
Фтористый бензонилъ	690
Фульмикотонъ (см. пирокси- линъ).	
Фульминуровая (см. изоціану- ровая) кислота.	
Фумаринидъ	559

Фумаровая кислота	341
Фурфурамидъ	417, 487
Фурфуринъ	417, 488
Фурфуролъ	241, 323, 487

Живцевая (см. леонитовая) кислота.

Химическое строеніе	46
Хининъ	522
Хинидъ	366
Хинная кислота	366
Хиновъ	243
Хлораль	218, 432
Хлорацетень	306, 416
Хлорбензилъ	678
Хлоргидринъ эфилглицола	271
Хлоргидринъ (моно-) глицерина	271
Хлористый винилъ	180
Хлористый бакозилъ	620
Хлористый лактилъ	435
Хлористый трихлорацетилъ	436
Хлористый (четырёх-) угле- родъ	149
Хлористый эфилентъ	180, 408
Хлористый эфилценъ	180, 408
Хлористые бутилы	186
Хлористые ціаны	567
Хлористыя соединенія	177
Хлоробензолъ	408
Хлорокись углерода	436
Хлороуксусныя кислоты	378
Хлороформъ	149, 182
Хлороциграмалева кислота	353, 380
Хлорпикринъ	197
Хлортолуолъ	679
Холевая кислота	495, 553
Холестеринъ	173, 232
Холестерилины	173
Холестрофанъ	541
Холинъ	523
Хондринъ	590
Хризепъ	175
Хризиповая кислота	329
Хризофановая кислота	329

Целлюлозъ	470
Церильный алкоголь	222

	страница
Перотенъ	160
Перотиновая кислота	222, 225
Петень	160
Петиный алкоголь	222
Петиный эфиръ	395
Пимициновая кислота	297
Цимоль	169, 680
Цитимидъ (см. карбостириль).	
Цитовая (см. коричная) кис- лота.	
Цинкаамидъ	610
Цинк-амилъ	608
Цинк-мэфиль	607
Цинк-одноэфильныя производ- ныя	608
Цинк-эфиль	149, 607
Циннаменъ	307
Циннамильный (см. коричный) алкоголь.	
Циннамонъ	172
Цинхонинъ	522
Цистинъ	555
Цитра-двубромо-пировинока- менная кислота	383
Цитраконовый ангидридъ	343
Цитраконовая кислота	341
Цитрамалева	352
Ціамелідъ	571
Ціамелурова кислота	578
Ціанъ	283, 563, 566
Ціанамида	576
Ціан-анилида	579
Ціан-анилина	580
Ціанацетилъ	561
Ціанистый каюдилъ	621
Ціанистый фосфоръ	581
Ціановая кислота	558, 571
Ціановодородъ	557, 566
Ціанопротоионовая кислота	333
Ціаноуксусная	333
Ціанурамида	577
Ціануровая кислота	571
Ціанэфинъ	515
Ціанэфиламилида	579
Ціафенинъ	515
Частица химическая	19
Частичная способность вра- щенія	142
Частичное сѣйленіе	133
Частичныя формулы	19
Чернильно-орѣшковая (см. гал- ловая) кислота.	
Четырехіодистый ацетилентъ	186
Четырехнитрованный фор- менъ	192
Четыреххлористый нафталинъ	190
Четырехобъемныя и двуюбъ- емныя формулы	33
Щавелевая кислота	218, 336
Щавелевый тио-ангидридъ	690
Щавельная соль	337
Эквиваленты	15, 79
Эквивалентъ теплоты меха- нической	127
Эклизетонал (см. аконитовая) кислота.	
Эладегидъ	417
Элайдиновая кислота	297
Эмульзинъ	413
Энантиловая кислота	295
Эпихлоргидринъ	272, 475
Эритринъ	495
Эритритъ (эритро-маннитъ, эритро-глюцинъ)	250
Эритроглюциновая кислота	688
Эруковая кислота	297, 685
Этажъ (см. цетиный алко- голь).	
Этіоновая (см. дисульф-окси- эфиленовая) кислота.	
Этметоксаловая	686
Этоксацетовая кислота	490
Этсульфацетовая кислота	496
Эфилъ (см. также діэфилъ).	202
Эфил-амилъ	676
Эфиламинъ	513
Эфил-бензилъ	170
Эфил-бутилъ	150, 153
Эфилгликоль	233, 239
Эфил-діазобензолимида	599
Эфилентъ	147, 157, 160
Эфилено-молочная кислота	312, 319
Эфилено-эфилиденная окись	399
Эфилидено-молочная кисло- та	313, 317

	стр.
Силиций-тетрафилъ	628
Синополь	576
Сианпиновая кислота	355
Синаптажъ (см. эмульзинъ).	
Синеродъ (см. цианъ).	
Синильная кислота (см. циановодородъ).	
Синнаминъ	576
Синтонинъ	589
Скрытая теплота разширенія	126
Скрытая теплота плавленія и испаренія	128
Слизевая кислота	322, 368
Сложно-эфирныя тѣла	445
Смѣшанные радикалы	153
Соединеніе прямое	35
Сорбинъ	470
Сорбиновая кислота	301
Сочетательный водородъ	659
Сохраненія силъ (законъ)	126
Спиронлистая кислота (см. салициловый альдегидъ).	
Станн-димэфиль	624
Станн-дизфиль	624
Станн-тетрамэфиль	624
Станн-тетрафилъ	624
Станн-тримэфиль	624
Стани-трифилъ	624
Стеаринъ (см. жиры).	
Стеариновая кислота	295
Стильбенъ	175
Стироль (см. циннамольт).	
Стиронъ (см. коричный алкоголь).	
Стифниновая кислота (см. окси-тринитрофеноль).	
Стрижнинъ	532
Строеіе химическое	46
Субериновая (см. пробковая) кислота.	
Суберонъ	428
Сукцинаминная кислота	544
Сукцинамидъ	528
Сукцинимидъ	528, 558
Сукцинонъ	428
Сульфазобензойная кислота	647
Сульфальдегидъ	429
Сульф-амидобензойная кислота	647
Сульф-амидонафтиловая кислота	646
Сульф-амидофениловая кислота	646
Сульф-амидоэфидовая кислота	645
Сульфанилиновая кислота	646

	стр.
Сульфанисовая кислота	648
Сульфобензидъ (см. фенил-сульфонъ).	
Сульфобензоиль	443
Сульфобензолъ	430
Сульфо-дизофениловая кислота	646
Сульфо-двуокис-пропионовая кислота	645
Сульф-одихлоробензойная кислота	647
Сульф-оксифиловая кислота	645
Сульфомэфиловая	642
Сульфонафталидъ (см. нафтил-сульфонъ).	
Сульфо-нитробензойная кислота	647
Сульфо-нитрофениловая кислота	645
Сульфонпроизводныя	105, 262, 388, 632
Сульфонпропионовая кислота	376, 647
Сульфо-салициловая кислота	648
Сульфо-трихлоромэфиловая кислота	645
Сульфокусусная кислота	376
	634, 641
Сульфифениловая кислота	640
Сульфоянтарная кислота	634, 641
Сѣроциановодородная (см. родановодородная) кислота.	
Сѣриисто-фениловая кислота	639
Сѣриисто-эфидовая	639
Сѣриистовислый хлороуглеродъ	645
Сѣриистый алгиль	404
Сѣриистый амиль	404
Сѣриистый мэфиль	404
Сѣриистый петиль	404
Сѣриистый цианъ	576
Сѣриистый эфилъ	404
Сѣриистый эфилиденъ (см. сульфальдегидъ).	
Сѣриистый эфилень	404, 637
Сѣвленіе частичное	133
Таннинъ	357, 495
Тартроновая кислота	350
Тауринъ (см. сульф-амидоэфидовая кислота).	
Творожина (см. казеинъ),	

	стран.		стран.
Теллуристый эфиръ	635	Трибромгидринъ	247
Теоброминъ	541	Тригеновая кислота	573
Теребиновая кислота	344	Тригликоламидная кислота	553
Теребенгиловая кислота	302	Триглицидъ	477
Терефталевая	345, 687	Тримэфиламинъ	513
Терпены	165	Тримэфиларсинъ	619
Терпентинное масло	166	Тримэфилфосфинъ	616
Терпинъ	166, 240	Тримэфила-карбиноль 202, 219, 681	
Терпиноль	166	Тринитрацетонитрилъ	563
Тетр-азо-дифенилъ (см. диди-азо-дифенилъ).		Тринитробромистый углеродъ 197	
Тетрэтил-фосфоній	615, 616	Тринитронафталинъ	192
Тетрэтил-пропилицидъ	401	Тринитрофеноль	274
Тимоль	229	Трисукцинамидъ	528
Тимотиновая кислота	326	Трихлоранилинъ	517
Типы химическіе и механическіе	69, 81	Трихлороуксусная кислота (см. хлороуксусная кислота).	
Типы смѣшанные	80	Трицетиламинъ	514
Типическіе радикалы	88	Триціановая (см. ціануровая) кислота.	
Тирозинъ	551	Триціантриамидъ (см. ціанурамидъ).	
Тіалдинъ	555	Триамиламинъ	513
Тіо-ангидридъ бензойный	443	Триамилень	150
Тіо-ангидридъ уксусный	443	Триэфилинъ	401
Тіобензалдинъ	555	Триэфил-бисмутинъ	622
Тіо-бензойный альдегидъ	430	Триэфил-стибинъ	619
Тіо-бензойная кислота	376	Триэфил-сульфингидратъ	638
Тіо-бутирминовая кислота	376	Триэфил-фосфинъ	616, 619
Тіо-глицидъ	497	Тростниковый сахаръ (см. сахарозъ).	
Тіо-глицоловый эфиръ	496	Тунниинъ	470
Тіо-карбанилидъ	554	Турибуллева лазурь	570
Тіо-синнаминъ	554, 575		
Тіо-соединенія	261		
Тіо-углекислые эфиръ	457		
Тіо-уксусная кислота	376		
Тіо-фосфорные эфиры	458		
Толильный алкоголь	230		
Толуеновый (см. бензильный) алкоголь.		Увителиновая кислота	322, 346
Толуидинъ	513	Увителиновая	322
Толуилень	680	Углеазотная (см. тринитрофеноль).	
Толуиловый альдегидъ	231	Углеводы	472
Толуиловая кислота	231, 302	Углеродъ гидрогенизированный	198, 275
Толуоль	150, 169, 677	Уголь поляризації	141
Толуровая кислота	551	Удельный объемъ	117
Транспирація	133	Уксусный ангидридъ	439
Трегалозъ	471	Уксусная кислота	291
Третичные (см. первичные и проч.) спирты.		Умбеллиферонъ	243
Трехбромистый аллилъ	247	Ураминъ	533
Трехіодистый пикротриаммоній (см. іодоводородный пикротриаминъ).		Уреиды	530
Трехлористый какадилъ	621	Уретаны	545
Треххлоренный альдегидъ (см. хлораль).			

	страл.		стран.
Эфилины гликола . . .	400, 467	Эфило-щавелевая кислота . .	489
Эфилинъ глицида . . .	475	Эфил-сульфонъ (см. двуэфил- сульфонъ).	405
Эфилированные мочевины	538, 539	Эфил-фенилъ	170
Эфилированные эфиленадву- мочевины	539	Эфильный алкоголь	217
Эфилированный цинкамидъ .	610	Эфиръ глицерина . . .	401, 467
Эфило-гликоловая (см. этокса- цетовая) кислота.		Эфиры простые и смѣшан- ные	392
Эфилроктоновая кислота . .	684	Эйкалинтъ	255, 473
Эфилроксаминовая « . . .	545		
Эфило-молочная « . . .	490		
Эфило-параоксибензойная кис- лота	691		
Эфило-сѣрные кислоты . .	489	Яблочная кислота	351
Эфило-фенильный эфиръ . .	395	Янтарная «	338
Эфило-фосфорная кислота .	489	Янтарный ангидридъ . . .	441
Эфило-хлороплатиновая кис- лота	654		

страница.	строка.	напечатано:	должно быть:
484	21	соединения одного	соединения,—одного
885	4	$C_5H_4Br_2Na_2O_4$	$C_5H_4Br_2Na_2O_4$
489	31	$\begin{array}{c} R'' \\ \\ PO'''O \\ \\ H_2O_2 \end{array}$ и двуэфилофосфор- $\begin{array}{c} R'' \\ \\ PO'''O_2 \\ \\ H_2O_2 \end{array}$ ная кислоты	$\begin{array}{c} R'' \\ \\ PO'''O \\ \\ H_2O_2 \end{array}$ и двуэфилофосфор- $\begin{array}{c} R'' \\ \\ PO'''O_2 \\ \\ H_2O_2 \end{array}$ ная кислоты
492	21	гемоанисовой	гемоанисовой
500	24	значительно	значительное
502	2	$(Cl)IV$	$(N\vee Cl)IV$
502	21	$\begin{array}{c} R''' \\ \\ H_6N \end{array}$	$\begin{array}{c} R''' \\ \\ H_6N_2 \end{array}$
503	15	$\begin{array}{c} R''' \\ \\ H \end{array} N, E''(HN''')$	$\begin{array}{c} R''' \\ \\ H \end{array} N = R''(N'''H)''$
503	15	$\begin{array}{c} R'_2N \\ \\ R'''N \\ \\ R''N \end{array}$	$\begin{array}{c} R' \\ \\ R'''N \\ \\ R''N \end{array}$
504	20	$\left[\begin{array}{c} R'' \\ \\ R'' \end{array} O \right] \begin{array}{c} HO \\ \\ H_2 \end{array} N_2$	$\left[\begin{array}{c} (R'' \\ \\ R'' \end{array} O \right] \begin{array}{c} HO \\ \\ H_2 \end{array} N$
510	13	тѣль	тѣмь
513	15	$\begin{array}{c} H_2 \\ \\ C_7H_4O \end{array} \left. \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\} O$	$\begin{array}{c} H \\ \\ C_7H_4O \end{array} \left. \begin{array}{c} N \\ \\ \end{array} \right\} O$
531	35	гдѣ Н замѣщень	гдѣ Н ₂ замѣщены
532	14	гидро-тортронилу-	гидро-гартронилу-
540	24	въ гликолизѣ	въ гликоколѣ
544	8	$\begin{array}{c} H \\ \\ C_2O_2 \\ \\ (H_4N) \end{array} \left. \begin{array}{c} N \\ \\ \end{array} \right\} O$	$\begin{array}{c} H \\ \\ C_2O_2 \\ \\ (H_4N) \end{array} \left. \begin{array}{c} O \\ \\ \end{array} \right\} O$
544	16	$\begin{array}{c} C_2O_2 \\ \\ H_2 \end{array} \left. \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\} N_3$	$\begin{array}{c} C_2O_2 \\ \\ H_2 \end{array} \left. \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\} N_2$
545	28	оксисалициламидъ	салициламидъ
557	19	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CO \\ \\ H_4N \end{array} \left. \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\} O$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CO \\ \\ H_4N \end{array} \left. \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\} O$
573	6	въ цианокислую	въ углекислую
576	5	$2 \left(\begin{array}{c} CN \\ \\ C_3H \end{array} O \right)$	$2 \left(\begin{array}{c} CN \\ \\ C_3H_5 \end{array} O \right)$
591	20	билипрозина	билипразина
593	4	анилинъ (амидофеноль)	анилинъ (амидобензолъ)
598	25	$3C_6HN_2$	$3C_6H_4N_2$
603	21	$R'As \quad 'As$	$R'As \quad , \quad R'As$
626	11	$\begin{array}{c} R_3Sn \\ \\ R_3n \end{array}$	$\begin{array}{c} R_3Sn \\ \\ R_3Sn \end{array}$
633	20	$C(CH_3)_2$	$(CH_3)_2SnO$

Вполнѣ сознавъ необходимость сужденія о способѣ химическаго взаимодѣйствія элементарныхъ паевъ въ сложной частицѣ, авторъ этой книги формулировалъ свою мысль въ 1861 г., въ статьѣ „о химическомъ строеніи веществъ“. Принципъ химическаго строенія былъ положенъ имъ, вслѣдъ за тѣмъ, въ основу своего преподаванія и всѣхъ научныхъ работъ, а потомъ — и въ основаніе этого сочиненія, первый выпускъ котораго изданъ болѣе двухъ лѣтъ тому назадъ. Между тѣмъ, въ химической иностранной литературѣ послѣднихъ двухъ лѣтъ все чаще и чаще встрѣчались статьи слѣдующія болѣе или менѣе тому же принципу. Наконецъ, недавно издана въ Германіи книга Н. L. Buff'a сполна на немъ основанная. — Все это позволяетъ смотрѣть на принципъ химическаго строенія какъ на дѣйствительно-необходимое слѣдствіе фактическаго развитія науки, и — надѣяться, что онъ скоро найдетъ себѣ болѣе рѣшительное и распространенное приложеніе.

Октября 27-го 1866 г.

