

АНТОЛОГИЯ
ИДЕЙ

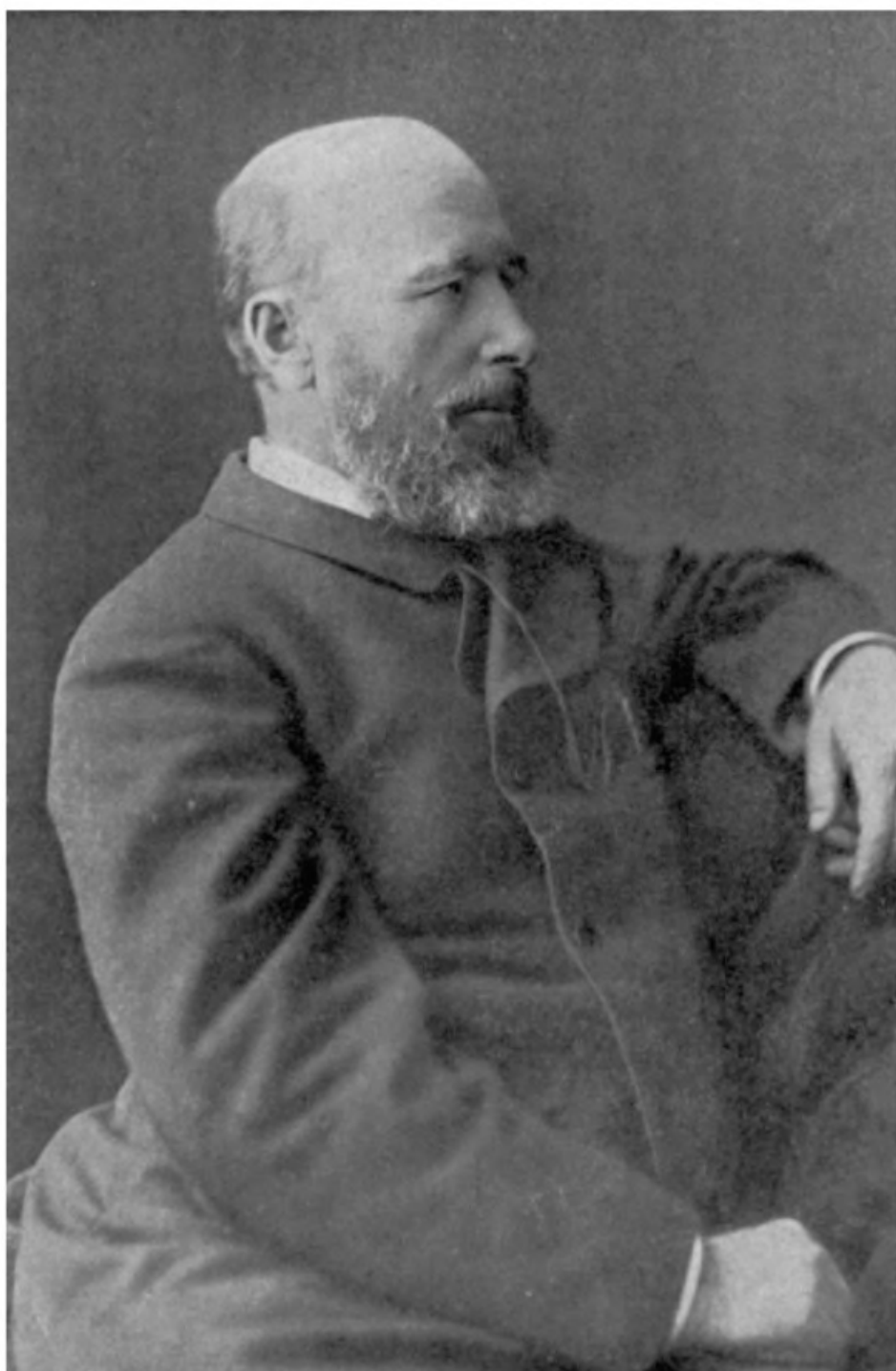
А. И. Бутурин

Введение к полному изучению органической химии



ЮРАЙТ

Серия
«Антология мысли»



1828—1886

А. М. Бутлеров

ВВЕДЕНИЕ К ПОЛНОМУ ИЗУЧЕНИЮ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



Курс с практическими заданиями и дополнительными материалами
доступен на образовательной платформе «Юрайт»,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»

Москва • Юрайт • 2024

УДК 54
ББК 24.2
Б93

Автор:

Бутлеров Александр Михайлович (1828—1886) — знаменитый русский химик, ректор Казанского университета (1860—1863).

Бутлеров, А. М.

Б93 Введение к полному изучению органической химии / А. М. Бутлеров. — Москва : Издательство Юрайт, 2024. — 440 с. — (Антология мысли). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-02764-8

Работа А. М. Бутлерова является классической в теории химического строения органических соединений. Это целостное произведение позволит современным студентам и специалистам понять основы, на которых строилось представление о структуре и строении органических веществ, а также произошедшие изменения в осознании ряда процессов в органике.

Для широкого круга читателей.

Издание имеет значительную историческую, художественную или иную культурную ценность и в соответствии с пунктом 3 части 2 статьи 1 Федерального закона от 29.12.2010 № 436-ФЗ «О защите детей от информации, причиняющей вред их здоровью и развитию» под действие указанного Федерального закона не подпадает

УДК 54
ББК 24.2

ISBN 978-5-534-02764-8

© Оформление. ООО «Издательство
Юрайт», 2024

Оглавление

Предисловие	5
Общие понятия	7
Очерк развития теоретических воззрений.....	41
Классификация органических соединений	56
Отношения между физическими и химическими свойствами веществ	69
Частности	90
Класс I. Соединения углерода с одноатомными элементами.....	90
Класс II. Углеродистые соединения, содержащие двуатомные элементы.....	126
Класс III. Углеродистые соединения, содержащие трех- и более атомные элементы	326
Класс IV. Металлорганические соединения.....	391
Очерк химического значения элементарных паев в частицах углеродистых соединений	426
Заключение	437
Новые издания по дисциплине «Органическая химия» и смежным дисциплинам.....	438

Предисловие

Обыкновенно проходит не мало времени, прежде чем учащемуся химии от знакомства с отдельными фактами удастся перейти к пониманию общих выводов, соединяющих факты в одно стройное целое, и убедиться в том, что эти выводы действительно представляют законное, необходимое следствие современного развития фактических знаний.— Между тем, только обобщения, или так называемые теории, кладут прочную основу действительному знанию, при котором факты, являясь связанными общими идеями, легко укладываются в памяти, каждый на свое место, и становятся настоящими звеньями научной системы.— Начинаящий должен поневоле на веру принимать главнейшие из общих понятий, необходимые для уразумения явлений; но когда некоторый запас фактов уже сделан, то всякий, кто не довольствуется отрывочными знаниями, годными только для узких прикладных целей, и хочет поглубже заглянуть в науку, чувствует потребность сознательного усвоения тех общих воззрений, которые могут осветить ему дальнейший путь.— Обязанные своим происхождением химии органической, эти воззрения естественно связаны с ее изучением.

Для удовлетворения упомянутой потребности назначается это «Введение».

Чтобы разрешить мою задачу, я счел нужным вполне, но сжато изложить теоретические понятия, соответствующие, по крайнему моему убеждению, современному состоянию науки. В то же время мне казалось полезным указать на действительное значение теорий в химии и предостеречь читателя от излишнего доверия к ним. Чтобы рельефнее выставить это значение и дать возможность учащемуся отнестись, до некоторой степени, критически к различным воззрениям, я излагаю в кратком историческом очерке главнейшие фазы развития теоретической химии. Факты, как основание общих понятий, необходимое для прочного знакомства с теорией, найдут здесь место настолько, насколько успели они сгруппироваться в научную систему, и лишь в той подробности, какая кажется необходимой для ознакомления с общим ходом превращений веществ и вообще — с их главнейшими свойствами. Мелкие частности, обыкновенно представляющие, так сказать, вариации на одну и ту же главную тему, мне кажется, скорее могли бы помешать цельности картины, чем сделать ее более ясною.— Наконец, понятия, принятые здесь за основание, естественно приводят меня, в конце предлагаемого труда, к попытке охарактеризовать зависимость химических отношений тел от *химического строения*.

Осмеливаюсь думать, что существующие ныне руководства не сделают моего «Введения» излишним. Из новейших сочинений по органической химии, изданных не в России, одни ставят, правда, теорию на видном месте, но, по своей подробности, едва ли могут считаться удобными для начинающих,— другие не подвинулись в теоретическом отношении далее Gerhardt'a или даже отстали от него. Единственный и отличный, русский оригинальный учебник органической химии Менделеева,— учебник, не распространенный в Западной Европе, без сомнения, только потому, что для него не нашлось еще переводчика,— помещает теоретические воззрения не вполне и на втором плане: он знакомит с ними, но едва ли может привести к отчетливому пониманию необходимой связи, существующей между теорией и фактами. Притом, смею думать, теоретические понятия, здесь изложенные, не представляют простого повторения того, что было уже сказано в сочинениях других авторов.

А. Бутлеров

Казань, 14 января 1864

Общие понятия

Химия органическая
есть химия углерода

1. Рассматривая свойства химически сложных веществ, легко отличить два типа и причислить к тому или другому из них значительную часть этих веществ. Представителями первого типа может служить большинство минералов. — Вещества эти при нагревании, при действии воздуха и влажности не изменяются или изменяются весьма медленно и трудно. Вещества другого типа, напротив, при тех же условиях легко подвергаются изменению; таковы, например, сахар, дерево, яичный белок и проч. Возвышенная температура, без доступа воздуха, разрушает их, производя массу новых продуктов; при доступе воздуха они способны сгорать без остатка; при средней температуре, действии воздуха и влажности они обыкновенно подвергаются изменениям, известным под названием гниения, тления.

Постоянством, неизменяемостью характеризуются преимущественно тела, составляющие принадлежность мертвой, минеральной природы; а изменчивость, напротив, принадлежит в особенности тем веществам, которые свойственны организмам животных и растений. Вещества этого последнего разряда отличаются названием *органических* от тел первого отдела — *неорганических*, или *минеральных*. — Отсюда ведется и деление химии на *неорганическую* и *органическую*.

2. От понятия, выражаемого эпитетом «органический», необходимо отличить понятие, заключающееся в слове «организованный», обозначающем особую форму вещества. Форма эта обуславливается влиянием органического процесса. Так, древесина — вещество органическое — может являться в организованной форме, например в виде растительной клетки или агрегата многих клеток, в виде определенной ткани, волокна и т. п. Эта организованная форма может быть разрушена растворением, и древесина, полученная чрез осаждение раствора в бесформенном, порошковатом состоянии, не будет изменена химически и останется попрежнему органическим веществом.

3. Легко отличить два типа, указанные выше, если дело идет о большинстве химически сложных веществ, но провести естественную и резкую границу между всеми неорганическими и всеми органическими веществами — невозможно.

Точно так же как из минеральных веществ, химическим путем, может быть приготовлено множество новых соединений, не встречающихся в природе, так и из органических тел, природой доставляемых, получается искусственно масса производных. Эти последние, хотя и не выработаны непосредственно организмом, обладают вообще характеристическими признаками органических веществ.

Прежде думали, что такие искусственные органические тела могут быть получаемы только чрез превращения естественных органических веществ,— что образование неорганических соединений зависит от одного химизма, органические же происходят при соединении особой силы, присущей живым организмам. Полагали, что, управляя химизмом, можно производить искусственно одни неорганические вещества, что синтез органических тел недоступен. Факты опровергли это мнение: в 1828 г. Wöhler получил искусственно, из элементов, мочевины — одно из веществ, вырабатываемых животным организмом. Ныне, после блестящих открытий Berthelot, Kolbe и других химиков, наука обладает способами синтетического приготовления множества тел, которые всегда причислялись к числу органических: винный спирт, уксус, сахаристые вещества и проч. могут быть получаемы из элементов. Фактов этих достаточно, чтобы ручаться за возможность синтетического получения каждого органического тела, и нет сомнения, что при образовании их действует сила, тождественная с той, которая производит минеральные соединения. Итак, происхождение не может служить характеристическим признаком органических тел.

4. Неизменяемость минеральных веществ и легкоизменяемость органических — признаки совершенно относительные. Сахар в чистом состоянии не изменяется от действия одного воздуха в продолжение многих лет, между тем как, например, сероводород, иодоводород, закисные соли железа и т. п. легко и довольно быстро окисляются на воздухе.— Винный спирт при нагревании до кипения только улетучивается, при нагревании в запаянной трубке, до температуры значительно высшей его точки кипения,— не изменяется, тогда как перекись водорода, некоторые из соединений хлора с кислородом и т. п. легко разлагаются даже при обыкновенной температуре. Органическое вещество, известное под названием нафталина, состоящее из угля и водорода, не только не изменяется при краснокалильной температуре, но даже образуется при ней. Оно получается, например, при пропускании паров винного спирта чрез раскаленную докрасна трубку, между тем как бертоллетова соль теряет кислород при нагревании сравнительно незначительном. Легкоизменяемость, следовательно, также не может служить отличительным признаком органических веществ.

5. Что касается до состава, то выше указано было на способность органических веществ сгорать без остатка на счет кислорода воздуха, причем продуктами горения, в значительном большинстве случаев, являются углекислота и водяной пар. Если собрать, взвесить эти продукты и сумму вычисленного из них веса угля и водорода сравнить с весом сгоревшего органического вещества, то оказывается, что иногда она равняется ему, иногда бывает меньше. В первом случае составными частями сгоревшего тела, очевидно, были уголь и водород, во втором — уголь, водород и кислород. Нередко при горении выделяется в свободном состоянии азот, и тогда, следовательно, этот элемент также заключался в составе органического тела. Один из этих четырех элементов — углерод представляет всегдашнюю необходимую составную часть каждого органического вещества; из трех других может недоставать одного или двух. Так бывает в большинстве случаев, и между тем, несмотря на ограниченность числа своих элементарных составных частей, органические вещества по разнообразию не уступают минеральным. В образовании этих последних участвуют около 60 элементов, в большинстве органических — 2, 3 или много 4, зато пропорции, в которых соединяются эти четыре элемента,

бесконечно разнообразны. Разнообразие минеральных веществ обуславливается преимущественно разнообразием элементарных составных частей, разнообразие органических — разнообразием пропорций и, как показано будет ниже, способов соединения. Не трудно догадаться, что одинаковость составных частей в телах органических кладет на их свойства тот общий типический характер, на который указано было выше. С другой стороны, однакож, в органической природе встречаются тела, заключающие, кроме названных составных частей, серу и фосфор, а искусственно можно ввести в состав их и другие элементы; в самом деле, известны органические вещества, содержащие мышьяк, ртуть, олово, свинец. Такие факты заставляют предполагать, что все элементы способны находиться в составе органических веществ, и это обстоятельство уничтожает возможность указать на такое различие между составом органических и составом минеральных веществ, которое могло бы служить для естественного разграничения обоих отделов.

6. Все другие признаки, на которых пытались основать характеристику органических соединений, настолько же несостоятельны. Но если нет возможности найти естественную границу между ними и минеральными веществами, то тем не менее легко, в видах удобства, условно отличить оба класса. С одной стороны, угольная кислота, окись углерода, легкий углеродный водород (болотный газ) и т. п., причислявшиеся обыкновенно и еще часто причисляемые к телам минеральным, находятся, по химическим превращениям, в близком отношении к телам, которые всегда и всеми принимались за органические; с другой стороны, тела, когда-либо считавшиеся органическими, все без исключения заключают в составе углерод.

На этом основании всего удобнее принять название органического вещества за синоним *углеродистого соединения*. Все тела, содержащие углерод, должны тогда войти в область органической химии или, правильнее, эта последняя должна получить название *химии углеродистых соединений*. Без сомнения, описание этих соединений должно было бы найти свое место в химической системе вообще, но обилие подлежащего материала, своеобразность химического характера и самая важность этих веществ дают повод к образованию в науке особого отдела из описания углеродистых соединений — отдела, если не совсем естественного и правильного, зато вполне удобного.

Общий ход развития органической химии

7. Когда органическая химия начала развиваться, когда отрывочные знания об органических веществах начали группироваться в систему, неорганическая химия находилась уже в состоянии значительного научного совершенства. Естественным следствием этого было то, что законы, открытые в неорганической химии, приложены были к химии органической. Под влиянием их началась и значительно подвинулась вперед разработка этой части науки. Но если неорганическая химия сначала служила для развития химии органической, то в новейшее время, наоборот, последняя сторицей заплатила все то, что она заняла у первой; законы, выработавшиеся в органической химии, начали прилагаться к химии минеральной, и первая далеко опередила вторую.

Определенные пропорции соединений

8. Изучение углеродистых веществ преимущественно служило в химии к уяснению законов и развитию общих понятий. Убеждение, что законы эти одни и те же как для углеродистых веществ, так и для тел, не содержащих углерода, ныне уже окрепло, и потому, приступая к органической

химии, полезно будет проследить тот путь, который, начинаясь от фактов, достигает общих выводов, составляющих ныне достояние науки.

Вещества простые или сложные вступают в соединение в определенных пропорциях по весу и по объему. Весовые пропорции обыкновенно весьма просты; также просты и пропорции объемные, если для измерения их брать тела в газообразном состоянии. Опыт показывает, что два тела, которых определенное количество по весу, входящее в соединение, в простейшем случае, будет А и В, нередко могут кроме тела АВ образовать еще соединения в более сложных пропорциях, например AB_2 , A_2B , AB_3 , A_2B_3 и т. п. Пропорции эти выражаются знаками и формулами. Опыт показывает также, что из всех элементарных веществ водорода нужно по весу всего меньше для образования химических соединений. Таким образом, естественно принять за единицу количество водорода, входящее в соединение, для того, чтобы, сравнивая с этой единицей соответствующие количества других тел, выразить их числами.

9. Приняв вес соединяющегося водорода за единицу, найдем из опыта, что с этой единицей, т. е. с 1 частью, по весу, водорода, входит в соединение, по меньшей мере, 8 частей, по весу, кислорода, 16 частей серы, 3 части углерода, $4\frac{2}{3}$ части азота, 35,5 частей хлора. Выразив эти количества знаками

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

получим для водородных соединений, заключающих наименьшие количества названных элементов, следующие формулы:

вода	сероводород	болотный газ	аммиак	хлористоводородная кислота
HO	HS	CH	NH	HCl

Опыт показывает также, что для образования химического соединения с 8 частями кислорода ($=O$), с 16 частями серы ($=S$) нужны по меньшей мере те же 3 части ($=C$) угля, как и для соединения с 1 частью водорода, — что на 35,5 частей хлора ($=Cl$) надо опять, по крайней мере, 8 частей кислорода, 3 части угля, $4\frac{2}{3}$ части ($=N$) азота. Очевидно, что весовые количества упомянутых элементов, входящие в соединение с единицей водорода, будут вместе и количествами, в которых эти вещества соединяются, во многих случаях, между собою. Сохраняя вышеприведенные знаки, можно, следовательно, выразить соединение кислорода и серы с наименьшим количеством углерода формулами:

углекислота	и	углесера
CO		CS

и соединение хлора с наименьшими количествами кислорода, угля и азота — формулами:

хлорноватистый ангидрид	хлористый углерод, соответствующий болотному газу,	хлористый азот
ClO	CCl	NCl

Итак, знаки O, S, C, N, Cl выражают те наименьшие количества кислорода, серы, угля, азота и хлора, в которых эти элементы должны быть взяты для того, чтобы удовлетворить стремление к соединению одной единицы водорода; из числа этих знаков C, O, N выражают, вместе с тем, наименьшие количества, которыми насыщаются 35,5 части хлора (= Cl), и в то же время 3 части по весу углерода, выражаемые знаком C, представляют *minimum* этого элемента, необходимый для соединения с O (=8 ч.) и S (= 16 ч.).

Эквиваленты элементов Таким образом, выражаемые знаками весовые количества элементов, обладающие равным химическим значением по отношению к единице водорода, часто оказываются равнозначными и при образовании соединений между собою. Количества эти заслуживают поэтому название *эквивалентных* (равно стоящих) количеств, или *эквивалентов*.

Из сказанного видно, что и в тех случаях, когда водородистое соединение элемента неизвестно, вес его эквивалента может быть определен с значительной степенью вероятности. Так, например, натрий, не соединяющийся с водородом, входит в соединение с 35,5 частями хлора в количестве 23 частей, и эти 23 части натрия требуют для соединения, по меньшей мере, 8 частей кислорода, 16 частей серы. Отсюда заключают, что вес эквивалента натрия будет 23 (Na = 23).

Кратные пропорции 10. Два элемента, как уже было сказано, часто могут соединяться не в одной, а в нескольких пропорциях, и все эти пропорции находятся между собою в простой зависимости: если в простейшем случае соединение заключает по одному эквиваленту каждой из двух составных частей, то число эквивалентов их, заключающихся в других соединениях, будет кратное от единицы. Таким образом, знаки эквивалентных количеств элементов могут служить для выражения формулами и тех соединений, где являются пропорции более сложные. Например, известны соединения 1 части водорода с 16 частями кислорода, с 4 и 6 частями углерода; 8 частей кислорода с 6 частями угля и т. п. Удерживая вышеприведенные знаки эквивалентов, получим для этих соединений следующие формулы:

перекись водорода	водородистый эфил	эфилен	окись углерода
HO ₂	C ₄ H ₃	C ₂ H	C ₂ O

Но если элементы, соединяющиеся в пропорции 1 эквивалент на 1 эквивалент, могут соединяться и в пропорциях более сложных, то естественно ожидать, что найдутся и такие элементы, между которыми соединение в простейшей пропорции (1 : 1) не происходит вовсе. В самом деле, например, сера образует с кислородом соединения:

ангидрид сернистой кислоты	ангидрид серной кислоты
SO ₂	SO ₃

а соединение SO неизвестно. Вот почему недостаточно знать состав какого-либо соединения двух элементов для достоверного определения веса эквивалента одного из них, когда вес эквивалента другого элемента известен. Нельзя также сделать положительного заключения о весе эквивалента тела по составу его водородистого соединения, не убедившись предвари-

тельно, что такое соединение заключает возможно наименьшее количество этого тела. Вместе с тем, становится понятно, что чем более исследовано соединений известного элемента, тем достовернее будет выведенное из их состава заключение о весе эквивалента этого элемента.

Весовые количества
сложных веществ,
вступающие в реакции.
Различные виды реакций,
которым сложные тела
подвергаются

11. Вещества сложные, подобно элементам, вступают в химическое взаимодействие между собою или с простыми телами не иначе, как в определенном количестве по весу. Само собою разумеется, что это количество необходимо представляет сумму веса всех элементарных эквивалентов, из которых сложное вещество составлено. В са-

мом деле, если эквивалент водорода ($H = 1$), соединяясь с эквивалентом хлора ($Cl = 35,5$), дает хлористоводородную кислоту ($HCl = 36,5$), то ясно, что именно 36,5 частей этой кислоты, а не меньшее какое-либо количество, должны представлять *minimum* ее, вступающий в химическое взаимодействие с другими веществами. Разделить это количество — значило бы принять, что водород может участвовать в химических реакциях в количестве меньшем единицы, а это не имело бы смысла, так как всякое обозначение состава тел формулами и выражение весовых количеств реагирующих веществ числами основывается именно на сравнении их с наименьшим, входящим в соединение, количеством водорода ($H = 1$), условно принимаемым за единицу.

В самой натуре сложных веществ лежит возможность химических изменений такого рода, которые для простого эквивалента немислимы: сложное тело AB не только может, подобно простому, вступить в соединение с элементом C или сложным веществом CD , но может еще разлагаться, может подвергаться изменению, при котором одна из его составных частей выделяется в свободном состоянии, замещаясь новым веществом (например, AB и C дают AC и B), — может также вступить с другими сложными веществами в так называемое *двойное разложение*, причем оба тела поменяются своими составными частями (AB и CD дадут, например, AC и BD). Реагирующие вещества могут быть во всех этих случаях весьма различной сложности. Также новые тела, происходящие чрез разложение сложного вещества, или составная часть вытесняемая и та, которая переходит в новое соединение, или, наконец, те составные части, которыми сложные вещества меняются, могут быть не только элементами, но и группами более или менее сложными.

Эквиваленты
сложных тел

12. Вещества сложные сравнительно редко подвергаются соединению; гораздо чаще встречаются у них, напротив, другие из упомянутых случаев

химического изменения. Многие из сложных веществ даже вовсе лишены способности соединяться, но могут подвергаться замещениям и двойным разложениям. Согласно этому, только в некоторых случаях представляется возможность говорить об эквиваленте сложного вещества в том смысле, как об эквиваленте простого тела.

Из тел, которых формулы приведены выше, окись углерода $C_2O = 14$ обладает, например, способностью входить в соединение с хлором. При этом с 35,5 частями хлора соединяются 14 частей окиси углерода, т. е. образуется тело C_2OCl . По составу этого соединения можно с вероятностью заключить, что формула $C_2O = 14$ выражает действительно один эквивалент углеродной окиси. Аммиак $NH = 5\frac{2}{3}$ имеет способность входить в соединение с хлористоводородной кислотой $HCl = 36,5$, но при этом с 36,5 частями последнего вещества соединяются не $5\frac{2}{3}$ части аммиака,

а 17 частей, т. е. 3 (NH), и образуется тело N_3H_4Cl . Если бы известно было, что $HCl = 36,5$ представляет один эквивалент соляной кислоты, то факт этот делал бы вероятным, что эквивалент аммиака должен быть выражен формулою N_3H_3 , но случаев соединения соляной кислоты с каким-либо элементарным эквивалентом неизвестно, и потому образование соединения N_3H_4Cl не разрешает вопроса об эквиваленте аммиака. С другой стороны, есть случаи, в которых 17 частей аммиака, т. е. количество, изображаемое формулою N_3H_3 , вступает в соединение не с двумя различными и предварительно уже соединенными между собой эквивалентами, какие представляет соляная кислота, но с двумя эквивалентами тождественными. Отсюда приходится заключить, что эквивалент аммиака будет весить $8\frac{1}{2}$ и что формула N_3H_3 изображает два эквивалента. Формула эта не делится на два (см. § 11), а формула NH изображает, таким образом, не эквивалент, а только $\frac{2}{3}$ эквивалента; следовательно, в этом и в подобных случаях, несмотря на способность сложного вещества соединяться, является необходимость отказаться от выражения формулой его эквивалента.

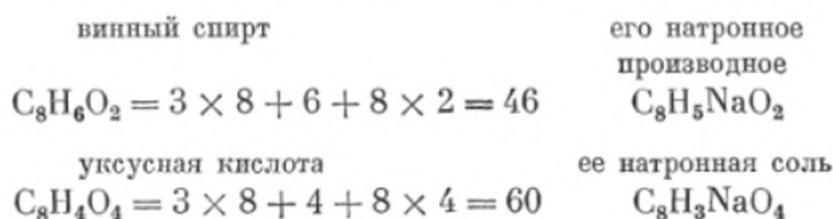
Что касается до сложных веществ, лишенных способности соединяться и подвергающихся только замещениям или двойным разложениям, то об эквивалентах их не может быть и речи.

Но так как подобные вещества, тем не менее, вступают в реакции не иначе, как в количествах определенных, для многих же веществ, заключающих элементарную составную часть в количестве одного только эквивалента или вообще — в нечетном количестве эквивалентов, формулы делиться не могут, то можно говорить о наименьших количествах, в которых вещества вступают в химическое взаимодействие с количествами, выражаемыми такими формулами, которые не способны делиться, или вообще — о *наименьших количествах, в которых вещества участвуют в реакциях*. Очевидно, что понятие об этих количествах, или так называемой *химической частице* веществ (Molecul), совершенно отлично от понятия об эквиваленте. Частичные количества изображаются *частичными формулами*, выражающими вес частиц относительно эквивалента водорода ($H = 1$). Опыт показывает, например, что не только для соединения с 36,5 частями ($= HCl$) хлористоводородной кислоты, но и вообще для каких бы то ни было реакций с частичными количествами других веществ аммиака всегда надобно не менее 17 частей по весу, т. е. количество N_3H_3 . Для того, чтобы дать аммиаку формулу NH, как выражение количества, в котором он реагирует, надобно было бы иметь возможность разделить на 3 формулы других веществ, подвергающихся его химическому действию. Но множество этих формул, так же как и формула HCl , не делимы, и остается принять, что вес химической частицы аммиака $= 17$ и что частичная формула его N_3H_3 .

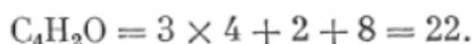
Частичные формулы
углеродистых
соединений

13. Разнообразие углеродистых соединений, как уже было замечено, обуславливается не столько разнообразием составных частей, сколько разнообразием пропорций. Несколько примеров, относящихся к этим соединениям, могут поэтому всего лучше показать, каким образом разностороннее изучение реакций приводит к определению веса частицы тела. Анализ показывает, например, что винный спирт заключает на 12 частей угля 3 части водорода и 8 частей кислорода. Простейшее выражение этого факта формулой будет C_4H_3O , но частица винного спирта может быть также $C_8H_6O_2$, $C_{12}H_9O_3$, т. е. более вдвое, втрое и т. д.

Анализируя уксусную кислоту, находят, что в ней на два эквивалента угля ($3 \times 2 = 6$ ч.) находится один эквивалент водорода (1 ч.) и один эквивалент кислорода (8 ч.), но остается решить, будет ли частичная формула уксусной кислоты C_2HO или больше. Известно, что натрий ($Na = 23$) может заместить часть водорода в спирте и уксусной кислоте, и анализ таких производных показывает, что в винном спирте замещается им $\frac{1}{6}$, а в уксусной кислоте $\frac{1}{4}$ часть всего содержащегося в них водорода. Следовательно, если спирт $C_4H_3O = 3 \times 4 + 3 + 8 = 23$, а уксусная кислота $C_2HO = 3 \times 2 + 1 + 8 = 15$, то приходится заключить, что в первом вытесняется $\frac{1}{2}$ Н и входит $11\frac{1}{2}$ частей по весу натрия, т. е. $\frac{1}{2}$ Na, во второй — вытесняется $\frac{1}{4}$ Н и входит $5\frac{3}{4}$ Na. Но так как все обозначение веса эквивалентов числами основывается на сравнении их с эквивалентом водорода как единицею, то объяснение реакции как выделения пол-единицы водорода не имело бы смысла, и становится необходимым формулу спирта удвоить, а формулу уксусной кислоты учетверить, т. е. считать частицу первого = 46, а второй = 60, тогда реакция в обоих случаях представит замещение одного эквивалента Н одним эквивалентом Na, а формулы будут:



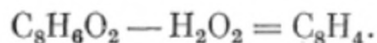
14. С уксусной кислотой сходна, по многим свойствам, кислота масляная, или бутириновая, простейшая формула которой, выведенная из анализа, будет



Если заместить в ней часть водорода натрием, то оказывается, что при этом вытесняется $\frac{1}{8}$ часть всего содержащегося в кислоте водорода, т. е. при вышеприведенной формуле — $\frac{1}{4}$ Н, и вместо него входит натрий в количестве $\frac{1}{4}$ Na = $5\frac{3}{4}$. Чтобы получить, для натронной соли бутириновой кислоты, формулу, содержащую целый эквивалент натрия, необходимо учетверить выражение C_4H_2O , выведенное из анализа, и бутириновая кислота обозначится формулой $C_{16}H_8O_4 = 3 \times 16 + 8 + 8 \times 4 = 88$, а бутиринокислый натрий — формулой $C_{16}H_7NaO_4$.

15. Встречаются и такие случаи, в которых соображения, подобные изложенным, не представляют критерия, вполне достаточного для определения формулы. Так, например, в углеводороде, известном под названием маслородного газа, или эфилена, на 6 частей, по весу, угля находится 1 часть водорода; следовательно, простейшее выражение его состава будет C_2H . Эфилен имеет способность соединяться с хлором и образовывать маслообразное вещество — так называемую жидкость голландских химиков, или хлористый эфилен, в котором на один эквивалент хлора $Cl = 35,5$ частей входят 14 частей, по весу, эфилена = $C_4H_2 = 3 \times 4 + 2 = 14$. Из опыта с хлором выводится, следовательно, для эфилена формула C_4H_2 . Далее, эфилен имеет способность прямо соединяться, при известных условиях, с водой и переходить в винный спирт, для которого найдена формула $C_8H_6O_2$. Наоборот, из спирта при нагревании с концентрированной серной кислотой происходит опять эфилен. Ясно, что между составом эфилена и

винного спирта существует тесная связь, которая тогда только объясняется легко и просто, когда для эфилена будет принята формула $C_8H_4 = 3 \times 8 + 4 = 28$, заключающая столько же паев углерода, как и винный спирт. Соединение эфилена с Cl выразится тогда формулой $C_8H_4Cl_2$. При формуле C_4H_2 отношение эфилена к винному спирту выразилось бы уравнением $C_8H_6O_2 - H_2O_2 = 2C_4H_2$, при формуле C_8H_4 это уравнение переходит в



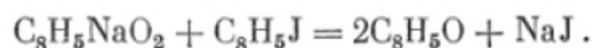
В первом случае приходится предположить, что из одной частицы спирта происходит две частицы эфилена, и, наоборот, для образования одной частицы спирта необходимы две частицы эфилена, во втором — оба вещества являются в равном числе частиц. Обстоятельство это дает формуле C_8H_4 уже значительную вероятность, но превращение хлористого эфилена при действии на него алкогольного раствора едкого кали окончательно подтверждает ее: $C_8H_4Cl_2$ и KHO_2 дают новое вещество с формулой C_8H_3Cl , хлористый калий KCl и воду $2HO$. Формула нового соединения — хлористого винила C_8H_3Cl — не делится на 2, и если бы эфилен был C_4H_2 , а его хлористое производное — C_4H_2Cl , то, для объяснения образования хлористого винила, пришлось бы сделать мало вероятное предположение, что одна частица хлористого эфилена переходит в C_4H и группа эта соединяется с неизменной частицей хлористого эфилена, образуя C_8H_3Cl .

16. Другой подобный же случай заключается в следующем: кислота бутириновая имеет способность при действии окисляющих веществ, например азотной кислоты, превращаться в так называемую янтарную кислоту. Простейшее выражение состава янтарной кислоты, выведенное из анализа, будет $C_8H_3O_4$. — Янтарная кислота, насыщенная натром, образует соль, в которой, для вышеприведенной формулы, один эквивалент водорода замещен одним эквивалентом натрия, т. е. формула соли будет $C_8H_2NaO_4$. Следовательно, опыт, соответствующий тому, который заставляет состав алкоголя и уксусной кислоты выражать формулами $C_8H_6O_2$ и $C_8H_4O_4$, а бутириновой кислоты — формулой $C_{16}H_8O_4$, подтверждает для янтарной кислоты формулу $C_8H_3O_4$, найденную анализом. Но бутириновая кислота дает янтарную кислоту, а эта последняя опять может превращаться в бутириновую, и, следовательно, соображения, подобные тем, по которым формула эфилена C_8H_4 , а не C_4H_2 , делают для янтарной кислоты вероятной удвоенную формулу $C_{16}H_6O_8$, а для ее натронной соли — формулу $C_{16}H_4Na_2O_8$. Если бы в пользу формулы $C_{16}H_6O_8$ для янтарной кислоты говорило только это обстоятельство, то химики, быть может, не решились бы променять простейшую формулу $C_8H_3O_4$ на удвоенную, но, кроме высказанного, еще многие другие соображения подтверждают эту последнюю.

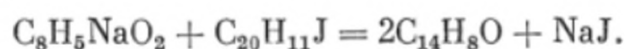
17. Здесь нельзя исчерпать до конца все доводы, но вот один из них: более одной трети водорода в янтарной кислоте металлом замещено быть не может; следовательно, формула $C_8H_3O_4$, содержащая всего три эквивалента водорода, представляет янтарную кислоту как одноосновную, т. е. содержащую один только пай водорода, замещаемого металлом при образовании солей; с формулой $C_{16}H_6O_8$ кислота эта становится двуосновной. Сравнивая одноосновные кислоты, например бутириновую с янтарной, находят значительное различие: янтарная кислота, кроме соли $C_{16}H_4Na_2O_8$, образует еще соль, содержащую вполовину менее металла — $C_{16}H_5NaO_8$. Если принять для кислоты формулу $C_8H_3O_4$, то последнюю соль приходится выразить формулой $C_8H_3O_4 + C_8H_2NaO_4$ и отказаться от

возможности объяснить, почему не образуется подобных солей у кислоты бутириновой и у многих других. Принимая, напротив, для янтарной кислоты формулу $C_{16}H_8O_8 = 118$ как выражение частицы, т. е. такого ее количества, которое соответствует количеству $C_{16}H_8O_4 = 88$ бутириновой кислоты, — причина образования двух солей у кислоты янтарной и одной соли у кислоты бутириновой объясняется весьма просто: первая содержит два эквивалента водорода, способного замещаться металлами, и смотря по тому, оба пая водорода или один только подвергается замещению, происходит образование той или другой соли; в бутириновой же кислоте замещаемого металлом водорода содержится лишь один эквивалент, и потому для нее существует возможность образования одной только соли.

18. Бывают случаи, в которых замещения не могут служить критерием для определения формулы вещества. Например, простейшее выражение состава так называемого винного, или эфилного, эфира, который может получаться из винного спирта чрез отделение воды, будет C_8H_5O ($C = 3$, $H = 1$, $O = 8$). Ясно, что проще этого нельзя написать формулу: приведенная здесь содержит только один эквивалент кислорода, но спрашивается, не будет ли частица эфира вдвое, втрое более выражаемого этой формулой? Продукты замещения водорода металлом для эфира неизвестны; хлор может замещать в нем H , но тело, при этом происходящее, имея состав C_8H_4ClO , говорит в пользу приведенной формулы и не разрешает вопроса о ее удвоении. Происхождение эфира из винного спирта, содержащего 8 эквивалентов углерода, также подтверждает формулу C_8H_5O . Формула эта действительно и была принимаема для эфира до тех пор, пока не сделались известными некоторые факты, касающиеся способов его происхождения. Если на натронное производное винного спирта $C_8H_5NaO_2$ действует так называемый иодистый эфил C_8H_5J , то выделяется NaJ и получается винный эфир. Уравнение этого происхождения, если формула эфира C_8H_5O , будет:



Все это, казалось бы, так, но, с другой стороны, известно тоже, что если на $C_8H_5NaO_2$ действует $C_{20}H_{11}J$ — иодистый амил, аналог иодистого эфила, то происходит вещество, аналогичное с винным эфиром, называемое эфилло-амильным эфиром. Принимая, что в этом последнем также содержится 1 эквивалент кислорода, формула его будет $C_{14}H_8O$, а уравнение его происхождения —



Ясно, что случаи образования обоих эфиров аналогичны, и понятно, что в эфире с частицей $C_{14}H_8O$ не может содержаться группа $C_{20}H_{11}$, участвовавшая в его образовании и более сложная, чем он сам. Но исследования показали, что при известных условиях из эфира $C_{14}H_8O$ могут происходить два вещества — одно содержащее C_{10} , другое заключающее C_8 ; а именно, при действии на эфилло-амильный эфир иодистого фосфора получают иодистый эфил C_8H_5J и иодистый амил $C_{20}H_{11}J$, которых формулы, содержащие один только эквивалент иода, не могут быть упрощены. Обстоятельство это ведет к заключению, что в эфире, дающем такие тела, находится по крайней мере C_{28} , т. е. что частичная формула его будет не $C_{14}H_8O$, а $C_{28}H_{16}O_2$. Так как способ образования, химический характер и превращения аналогичны у обоих эфиров — эфилло-амильного и эфилного, то и для последнего приходится принять удвоенную формулу — $C_{16}H_{10}O_2$.

19. Итак, сравнение тех весовых количеств, в которых элементы химически соединяются между собой, приводит к понятию об эквивалентах, а принятие веса эквивалента одного из элементов (водорода) за единицу дает возможность выражать числами вес эквивалента всех элементов.

Химические знаки, которым придается таким образом определенное, численное, весовое значение, позволяют представлять состав сложных тел формулами.

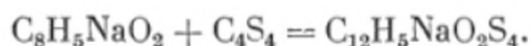
Изучение реакций, которым подвергаются тела, ведет, далее, к понятию о химической частице и выражению веса и состава частиц частичными формулами. Это изучение заставляет, например, как сейчас было показано, принять следующие частичные формулы:

для винного 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 винного эфира	$C_{16} H_{10} O_2 = 74$ и т. д.

Узнав, подобным образом, вес химических частиц многих соединений и определяя опытом наименьшие весовые количества, в которых входят в реакции, с этими частичными количествами, другие вещества, — судят о величине частиц последних. Опыт показывает, например, что, для реакции с 46 частями винного алкоголя, 60 частями уксусной, 88 частями бутириновой кислоты и проч., соляной кислоты нужно, по меньшей мере, 36,5 частей, т. е. количество, выражаемое формулой HCl (которая уже была приведена выше), и что, следовательно, частица соляной кислоты будет $HCl = 36,5$. Далее, оказывается также, что частичные количества окиси углерода, воды, сероводорода будут не те, которые выражаются формулами C_2O , HO , HS , а вдвое более, т. е. C_4O_2 , H_2O_2 , H_2S_2 , — что частица аммиака весит 17 и получает формулу N_3H_3 , — что частицы углекислоты и углесеры имеют формулы C_4O_4 , C_4S_4 , т. е. будут вчетверо более тех количеств, которые выражаются формулами CO и CS , приведенными выше. В самом деле, например, реакция воды на алкоголь натрия выражается уравнением:



а реакция того же тела на углесеру — уравнением:



Наконец, изучая реакции, в которых участвуют элементарные вещества, приходится заключить, что частицы многих элементов содержат в себе более одного эквивалента их, — что, например, частицы водорода, натрия, хлора будут:



Пан, или химические
атомы

20. Знакомство с составом всех тех веществ, величина частиц которых определена с достоверностью, приводит к убеждению, что наименьшее количество элементов, входящее в состав частиц, не всегда представляет один эквивалент, как это бывает для водорода, хлора, натрия и проч., — что, напротив, например кислород и сера встречаются в составе частиц

по меньшей мере в числе двух, азот — в числе трех, углерод — в числе четырех эквивалентов и т. п.

Это *наименьшее количество, входящее в состав частиц*, называется *пайным количеством*, *паем* или *химическим атомом* вещества. Те знаки, которые в предыдущем употреблены были для выражения эквивалентов, обыкновенно прилагаются к этим пайным количествам: таким образом, знаки пайных количеств водорода, хлора, натрия, представляющие, в то же время, и один эквивалент каждого из этих элементов, будут попрежнему:

$$H = 1; Cl = 35,5; Na = 23;$$

пай же кислорода и серы выразятся знаками:

$$O = 16 \text{ (2 эквивал.)}; S = 32 \text{ (2 эквивал.)}.$$

Пай азота, заключающий три эквивалента, и пай угля, содержащий четыре эквивалента, получают знаки:

$$N = 14; C = 12.$$

Согласно этому изменятся и формулы многих тел. Например:

окись углерода	CO	углекислота	CO ₂
вода	H ₂ O	сероводород	H ₂ S
болотный газ	C H ₄	эфилен	C ₂ H ₄
винный спирт	C ₂ H ₆ O	уксусная кислота	C ₂ H ₄ O ₂
винный эфир	C ₄ H ₁₀ O	янтарная кислота	C ₄ H ₆ O ₄ и проч.*

21. Из всего сказанного очевидно, что эквивалент представляет *наименьшее количество элемента, которым он может действовать химически на эквивалент другого элемента*, а пай — *наименьшее количество элемента, принимающее участие в образовании сложного тела (химической частицы)***. Число эквивалентов, заключающееся в паве, называют *атомностью*, или *количеством сродства*; таким образом, кислород и сера будут элементы двуатомные, углерод — элемент четырехатомный и т. д. Принимая за единицу количество сродства, принадлежащее паяю водорода и других одноатомных элементов, или, что все равно, количество сродства, принад-

* Прежде принимали, а некоторые и теперь еще принимают, для знаков C, O и S половинное значение, т. е. C = 6, O = 8, S = 16. Поэтому, для облегчения перехода от формул с этими старыми знаками к новым, иногда употребляют перечеркнутые знаки, $\bar{C} = 12$, $\bar{O} = 16$, $\bar{S} = 32$.

** Понятия об эквиваленте, паве и химической частице в том виде, как они здесь изложены, суть обобщенные выражения фактов, свободные от гипотез. Вопрос, почему химические соединения происходят не иначе, как в определенных пропорциях по весу и объему — разъясняется до некоторой степени, если принять *атомистическую* гипотезу, предполагающую, что тела состоят из мельчайших частей, неделимых даже и химически, — *атомов*. Если атомы различных элементов обладают различным весом, то ясно, что в соединениях составные части могут находиться только в тех (пайных, атомных) пропорциях по весу, которые выражают отношение веса атомов одного тела к весу атомов другого. Химическая частица как сложных тел, так и элементов является тогда агрегатом различных или тождественных атомов, химически соединенных, — агрегатом, способным делиться *только* при химических реакциях, но неделимым иначе. Те, которые принимают атомистическую гипотезу, определяют атом как *наименьшее, неделимое количество материи* и — химическую частицу как *наименьшее количество вещества, способное существовать в отдельном состоянии*. Вопрос о том, почему атомы обладают различным количеством сродства, — остается необъяснимым.

лежащее вообще эквиваленту, можно говорить, что пай кислорода и серы обладает двумя единицами сродства, пай угля — четырьмя единицами и т. д.

Ясно, что многоатомные пай, действуя на пай низшей атомности, являются причиной скопления последних в частице; четырехатомность углеродного пая обуславливает, например, нахождение четырех паев одноатомного водорода в частице болотного газа CH_4 , — четырех паев одноатомного хлора в частице CCl_4 , — двух паев двуатомного кислорода или двуатомной серы в частицах углекислоты CO_2 и углесеры CS_2 . Та же четырехатомность пая углерода и одноатомность водорода, хлора, натрия объясняют существование частиц состава CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_3Na и проч., в которых, из числа четырех единиц сродства, принадлежащего паю углерода, одни действуют на водород, другие на хлор или натрий. — Атомность выражается римской цифрой или черточками, поставленными у знака вещества, например H' , Cl' , O'' , S'' , C^{IV} .

Вместо того, чтобы говорить об эквивалентах веществ, иногда говорят об их *эквивалентных количествах*, разумея под этим названием равное число эквивалентов или вообще — количества, одаренные одинаковым числом единиц сродства. В этом смысле

	2H,	2Cl,	O,	S	и $\frac{1}{2}$ C
или	4H,	4Cl,	2O,	2S	и C

будут эквивалентные количества.

22. Пай H, соединенный с паем Cl, пай O или S, соединенный с H_2 , пай C, соединенный с H_4 , или Cl_4 , или с H_3 и Cl, с H_2 и Cl_2 , наконец, тот же пай C, соединенный с O_2 или S_2 , — дают частицы, не способные еще присоединять к себе новые одноатомные пай. Химическая сила (химическое сродство), прирожденная паям и способная условить образование из этих паев сложного тела, переходит, стало быть, как скоро соединение произошло, в действие, или, как говорят, насыщается; она является причиной, удерживающей разнородные пай в химическом соединении, в образовавшейся сложной частице. Словом, здесь совершается нечто подобное действию теплоты на тела: нужно определенное количество тепла, чтобы перевести данное количество воды из жидкого состояния в газообразное, но когда переход совершился, то присутствие тепла скрытого, не действующего на термометр, обозначается именно тем, что вода сохраняет вид пара, и только тогда, когда она утратит свое парообразное состояние, тепло, бывшее причиной его, снова является способным произвести возвышение температуры.

<p>Свободное сродство. Предельные и непредельные частицы</p>	<p>23. Атомность всякого пая, очевидно, определяется наибольшим числом одноатомных паев, с которыми этот пай может вступить в соединение, или, говоря вообще, наибольшим числом единиц сродства, принадлежащих тем паям, с которыми этот пай способен непосредственно соединиться. В то же время факты показывают, что пай не всегда является действующим всем количеством своего сродства. Так, например, пай углерода C^{IV}, кроме углекислоты CO_2, в которой обнаруживается максимум его химической деятельности, способен образовать еще окись углерода CO, где насыщена только половина углеродного сродства. В самом деле, частица окиси углерода может соединяться с кислородом, переходя в угольную кислоту, или с Cl_2, образуя фосген (хлорокись углерода) COCl_2. В окиси углерода, кроме углеродного сродства насыщенного, усло-</p>
--	---

вившего ее образование, находятся, следовательно, еще две единицы углеродного сродства, не подействовавшего, способного произвести присоединение новых паев. Такое сродство называется *свободным сродством*, и присутствие его в частице может быть обозначено формулой $(C^{IV}O^{II})$. Случай действия не всем количеством сродства имеет место и для многих других веществ, так что вообще многоатомные пай, входя в соединение, образуют или частицы *насыщенные — предельные*, такие, где нет более свободного сродства — способности к соединению, или частицы *непредельные*, способные соединяться далее.

Закон четности и его следствия

24. Факты показывают, что если не всегда, то почти всегда 1) пай, обладающий четной атомностью, если действует не всем сродством, то все-таки четным числом единиц сродства, а пай нечетноатомный действует если не всем сродством своим, то нечетным числом единиц сродства, 2) что нечетноатомные непредельные частицы не существуют.

Отсюда естественно вытекают следующие правила: а) нечетноатомные пай входят в состав химических частиц не иначе, как в четном числе, а четноатомные пай могут входить как в четном, так и в нечетном количестве; б) так как частица сложных тел заключает, по крайней мере, два эквивалента, а эквивалент обладает, по меньшей мере, одною единицею сродства, то всякая сложная частица обязана своим существованием действию, по крайней мере, двух единиц сродства; в) так как химические реакции происходят, по крайней мере, между двумя частицами и в каждой частице находятся, по меньшей мере, две единицы сродства, свободного или насыщенного, то в реакции участвуют всегда, по меньшей мере, четыре единицы сродства; и d) так как прямо соединяться, с предельными или непредельными частицами, может только непредельная частица, то для этого соединения (см. § 23) нужно, по крайней мере, две единицы свободного сродства. Первое из этих правил составляет важное вспомогательное средство при выводе частичной формулы вещества из результатов анализа.

Объемные пропорции. Закон объемности

25. До сих пор рассматривались только весовые количества веществ реагирующих, но уже выше замечено (см. § 8), что если сравнивать объемы, в которых газы взаимодействуют химически, то и здесь оказываются весьма простые отношения. Таким образом, из опыта известно, что для образования воды H_2O надобно 1 объем O и 2 объема H , для образования аммиака NH_3 надо 1 объем N и 3 объема H , для образования HCl — 1 объем H и 1 объем Cl . Очевидно, что в этих случаях отношения соединяющихся объемов будут те же, как и отношения паев, а именно: $H = 1$ объему $= 1$ единице по весу, $O = 1$ об. $= 16$ ед., $N = 1$ об. $= 14$ ед., $Cl = 1$ об. $= 35,5$ ед. — Ясно, следовательно, что вес пая является и выражением удельного веса газов по отношению к водороду. То же правило прилагается и к большей части тех элементов, для которых оно могло быть поверено опытом, т. е. для элементов, которые при обыкновенной температуре тверды или жидки, но могут быть нагреванием переведены в состояние газа (пара). Частицы водорода, хлора и т. п., очевидно, будут представлять 2 объема: $H_2 = 2$ единицам по весу, $Cl_2 = 2$ объемам $= 71$ единице по весу и т. д. Далее, опыт показывает, что частичные количества *сложных веществ*, например



и других, занимают, в газообразном состоянии, одинаковое пространство, и притом — то же самое, как и частицы водорода, хлора и проч. Удельный

вес газа этих сложных веществ по отношению к водороду будет, следовательно, выражаться отношением веса их частицы к весу частицы водорода ($=2$). Например:

$$\begin{aligned} \text{для воды} & \dots \dots \dots \frac{18}{2} = 9 \\ \text{для сероводорода} & \dots \dots \dots \frac{34}{2} = 17 \\ \text{для аммиака} & \dots \dots \dots \frac{17}{2} = 8,5 \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

Точно то же правило остается верным и для других сложных веществ; таким образом, удельный вес пара уксусной кислоты, винного алкоголя и винного эфира по отношению к водороду будет 30, 23 и 37:

$$\begin{aligned} \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 &= 12 \times 2 + 4 + 16 \times 2 = 60, \text{ и } \frac{60}{2} = 30 \\ \text{C}_2\text{H}_6\text{O} &= 12 \times 2 + 6 + 16 = 46, \text{ и } \frac{46}{2} = 23 \\ \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} &= 12 \times 4 + 10 + 16 = 74, \text{ и } \frac{74}{2} = 37 \end{aligned}$$

Вообще, стало быть, удельный вес пара какого-либо вещества, по отношению к водороду, равняется $\frac{\text{весу частицы}}{2}$, а частичные количества веществ занимают, в газообразном состоянии, вдвое более пространства, чем весовая единица (пай или эквивалент) водорода и пайные количества других веществ. Приняв за единицу (1 объем) пространство, занимаемое газом пайных количеств элементов, — пространства, занимаемые газом частиц, будут равняться 2 объемам. Отношения эти, существующие почти для всех достаточно исследованных веществ, составляют так называемый закон объемности*.

26. Убедившись, что закон объемности справедлив для всех хорошо изученных случаев, естественно предположить, что он прилагается везде или почти везде. Тогда представляется возможность пользоваться им для определения частичных формул тех веществ, которые могут переходить в газообразное состояние не разлагаясь; например, если анализ показал, что вещества имеют одинаковый процентный состав, выражаемый простейшими формулами CH_2 , но удельный вес газа первого тела по отношению к водороду $= 21$, а второго $= 28$, то формулы их будут:

$$\begin{aligned} \text{C}_3\text{H}_6 &= 12 \times 3 + 6 = 42; \frac{42}{2} = 21 \\ \text{C}_4\text{H}_8 &= 12 \times 4 + 8 = 56; \frac{56}{2} = 28. \end{aligned}$$

Также, например, если найдена для вещества простейшая формула CH , и опыт показал, что удельный вес его пара по отношению к водороду $= 39$, то частица будет $\text{C}_6\text{H}_6 = 6 \times 12 + 6 = 78$, откуда удельный вес $= \frac{78}{2} = 39$.

Заключение о величине частицы вещества, сделанное по удельному весу пара, почти всегда подтверждается подробным изучением реакций.

27. Итак, между удельным весом газа веществ, определенным по отношению к водороду, и между величиною их частицы существует весьма простое постоянное отношение. К сожалению, вошло в обычай выражать удельный вес газов не относительно водорода, а относительно атмосфер-

* Химики, принимавшие старый пай кислорода ($\text{O} = 8$), принимают объем его, вдвое меньший, чем объем пая водорода ($\text{H} = 1$), за единицу сравнения. По отношению к этой единице частицы будут занимать четыре объема. Вот почему формулы с прежними паями называются *четыrehобъемными* в отличие от новых *двухобъемных*. Например, C_4H_4 , где $\text{C} = 6$, будет *четыrehобъемная*, а формула C_2H_4 , где $\text{C} = 12$, *двухобъемная* формула этилена.

ного воздуха. Само собою разумеется, что постоянное отношение между величиной частицы и удельным весом газа и при таком обозначении остается фактом, но простота выражения и очевидность этого факта несколько затемняются.

Называя M вес частицы и d плотность газа относительно водорода, закон объемности выразится формулою:

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

С другой стороны, по точным опытам известно, что определенный объем воздуха в 14,44 раза тяжелее равного ему объема водорода и что, следовательно, плотность каждого газа D по отношению к воздуху найдется, если плотность того же газа d по отношению к водороду разделить на 14,44. Таким образом:

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

но $d = \frac{M}{2}$; вставляя его значение, получаем

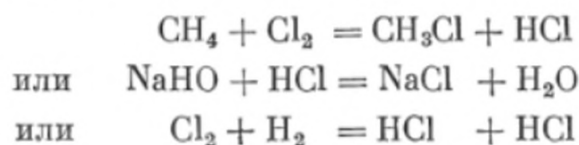
$$D = \frac{M}{14,44 \times 2} = \frac{M}{28,88},$$

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

Помощью этих формул легко, по найденной (относительно воздуха) плотности пара, сделать заключение о величине (весе) частицы или, зная вес частицы, вычислить теоретическую плотность пара. Очевидно также, что частное из веса частицы вещества на плотность пара будет постоянное число, а именно $= 28,876$, если взять плотность по отношению к воздуху, и $= 2$, если взять ее по отношению к водороду.

28. Понятие о химической частице и закон объемности дают возможность ближе определить различные виды реакций и судить, какая именно реакция происходит в данном случае.

Двойное разложение, или замещение, будет реакция, в которой частицы меняются некоторыми из своих составных частей и производят столько же новых частиц, сколько было до реакции. Взаимно замещающиеся составные части, само собою разумеется, должны быть эквивалентны. Примером может служить образование хлористого мафила из болотного газа:



Предельные частицы, как видно уже из самого понятия о предельности, способны только к этому виду реакций. Двойное разложение может, впрочем, происходить также и между неопредельными частицами, но эти последние могут еще подвергаться *соединению*: из двух или нескольких частиц образуется тогда меньшее число их. Прямое соединение возможно также, как показывает опыт, между неопредельной частицей и частицей предельной; но так как предельные частицы не имеют свободного сродства, а для соединения нужно действие сродства каждой из соединяющихся частей, то необходимо принять, что предельная частица, вступая в соединение, разлагается и сродство находившихся в ней паев вступает в взаимодействие с свободным сродством неопредельной частицы. Например, при

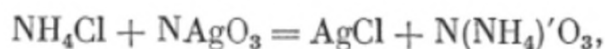
соединении окиси углерода CO'' с предельной частицей хлора Cl_2 , последняя разлагается и каждый пай Cl вступает в соединение с углеродом, которому принадлежало свободное сродство окиси углерода. Случай, прямо обратный соединению, будет *разложение* — образование из данного числа частиц большего числа их.

Так как пространства, занимаемые частицами в газообразном состоянии, равны, то очевидно, что при прямом соединении объем газов реагирующих веществ более объема газов тел происходящих, при разложении — наоборот, а при замещении объем этот остается без изменения. Отсюда ясно, что измерение объемов газа действующих и происходящих веществ или, что все равно, определение плотности их пара может служить для разрешения вопроса о том, будет ли данная реакция соединением, разложением или замещением.

Роль сложных групп
при реакциях

29. Количество свободного сродства (атомность) сложной группы находится, как видно из всего сказанного выше, в простой зависимости от атомности составных ее частей. Она будет равняться $A - a$, если чрез A обозначим сумму всех единиц сродства, принадлежащего паям, вошедшим в соединение, и чрез a — количество единиц сродства, действовавшего для образования сложной частицы. Для окиси углерода CO имеем $A = 4 + 2 = 6$, $a = 2 + 2 = 4$, и свободное сродство окиси углерода будет равняться 2 единицам, т. е. $A - a = 2$. Таким образом, частица окиси углерода эквивалентна паям кислорода, двум паям водорода, хлора и проч. Для угольной кислоты, болотного газа, хлористого аммония и вообще для предельных частиц $A = a$ и атомность = 0.

Непредельные частицы могут быть рассматриваемы как составные части предельных или ближе стоящих к пределу соединений, заключающих тот же элемент в составе; например, CO является составной частью углекислоты и фосгена, что можно выразить формулами $[\text{CO}''\text{O}'']^0$ и $[\text{CO}''\text{Cl}']^0$; аммиак может считаться составной частью нашатыря $[(\text{NH}_3)'' \text{H}'\text{Cl}']^0$. При двойных разложениях эти сложные составные части, подобно элементарным паям, естественно, могут переноситься в новые соединения, замещая другие составные части, которым они эквивалентны, например $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{CO}_2$, где, с одной стороны, двуатомная окись углерода и два пая одноатомного водорода, с другой — двуатомный пай кислорода и два пая одноатомного хлора поменялись местами и получились углекислота и хлороводород из воды и фосгена. Но, с другой стороны, из одного тела в другое (из одной частицы в другую) могут переходить, посредством двойных разложений, не только непредельные частицы, но и такие сложные группы, которые не представляют веществ самостоятельно существующих (частиц), следовательно — и те, которые одарены нечетным числом единиц свободного сродства. Например, одноатомная группа $(\text{CH}_3)'$, происшедшая из четырехатомного C чрез присоединение H_3 , не существует самостоятельно — не образует вещества с частицей этого состава, но, тем не менее, может переходить при двойных разложениях в новые соединения. — Так, частица $[(\text{CH}_3)'\text{Cl}']^0$, действуя на H_2 , может дать CH_4 и HCl , или, например,



причем неспособная к отдельному существованию, одноатомная группа $(\text{N}^{\text{V}}\text{H}_4)'$ — аммоний переходит в новое соединение, замещает эквивалентный ей пай серебра, в азотнокислом серебре, и дает азотнокислый аммоний.

Для того, чтобы такое перемещение всех групп было возможно, нет необходимости, чтобы каждая из них существовала в виде самостоятельного вещества хотя бы на одно мгновение, но можно, например, представить себе, что тело $a + b$ и тело $c + d$ меняются составными частями таким образом:

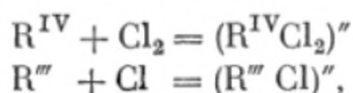
1-й момент	2-й момент
$\begin{array}{c c} a & c \\ + & + \\ \hline b & d \end{array}$	$\frac{a + c}{b + d}$

30. Итак, все вообще сложные группы, обладающие четным или нечетным свободным сродством, могут, при двойных разложениях, переноситься из одного соединения в другое, замещая при этом элементарные пай и другие группы, им эквивалентные. Пай или группы одинаковой атомности замещают одна другую, пай или группа двуатомная может заместить два одноатомных пая или группы, трехатомные — три одноатомных или одну двуатомную и одну одноатомную группу и т. д. Зависимость атомности сложных групп от составных частей, выражаемая, как указано выше, формулой $A - a$, само собою разумеется, применяется вполне и к группам, не представляющим частиц (нечетноатомным). Вместе с тем очевидно, что каждая группа, обладающая свободным сродством, может быть рассматриваема как происшедшая из предельной частицы, чрез потерю некоторых составных частей. С этой точки зрения, атомность группы (остатка) будет определяться количеством единиц сродства, принадлежащих тем паям или группам, которые отделились от частицы предельной, и можно сказать, что вообще в образовании частиц участвуют остатки от предельных частиц. Эти остатки, — будут ли они неполные частицы (нечетноатомные группы) или непредельные (четноатомные) частицы, — называются также *радикалами*. Название это можно употреблять преимущественно для обозначения групп, содержащих в составе углерод; для групп же безуглеродных сохранить название *остатков*.

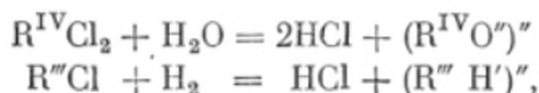
31. Так как для одного и того же сложного тела может быть много различных случаев отделения большего или меньшего количества паяв из состава частицы, то радикалы (остатки) этого тела для каждого такого случая будут различны по составу и по атомности. Если X — предельная частица, а 1 — количество какого-либо тела, находящееся в составе X и обладающее одной единицей сродства, то, обозначая чрез R остаток, получим:

$$\left. \begin{array}{l} X - 1 = R' \text{ одноатомный} \\ X - 2 = R'' \text{ двуатомный} \\ X - 3 = R''' \text{ трехатомный} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{радикал} \\ \text{или} \\ \text{остаток} \end{array}$$

Четноатомные R могут обыкновенно и сами по себе быть непредельными частицами (представлять действительно существующие вещества), и, согласно этому, для R'' , R^{IV} и проч. могут быть еще случаи, где они явятся действующими частью сродства, *производя в таком случае частицы непредельные*. В самом деле, возможны, например, случаи, которые, удерживая выше принятое обозначение, выразятся таким образом:



а частицы $(R'''Cl)''$ и $(R^{IV}Cl_2)''$ могут войти в двойные разложения, например, хоть с частицей водорода или водой, и дать следующую реакцию:



причем R^{IV} действует двумя единицами (половиной) своего сродства, — содержится как двуатомная группа, а R''' действует, как одноатомная группа, одной единицей (третью) своего сродства. Оба радикала являются здесь эквивалентными паям атомности низшей, чем их собственная, но четность одного и нечетность другого сохраняются (см. § 24).

Влияние двух или более
многоатомных паев
на усложнение частицы

32. После всего сказанного понятно, что если обращать внимание лишь на эмпирическую частичную формулу вещества, не принимая в расчет способ его происхождения и реакций, то закон атомности и зависящей от нее предельности покажется справедливым только для частиц, содержащих не более одного многоатомного пая в составе.

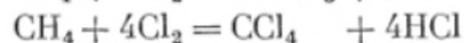
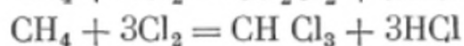
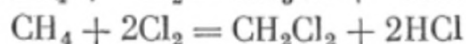
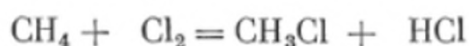
Так, в соединениях CH_4 , CCl_4 , NH_4Cl , где многоатомные C и N соединены с одноатомными водородом и хлором, ясно выражается четырехатомность углерода, пятиатомность азота, но если вещество содержит оба эти многоатомные элемента, то возможным становится, например, случай существования частицы $(C^{IV}H_3)'' + (N^VH_3J)'$, в которой обе одноатомные группы, соединяясь, дают предельное вещество с эмпирической формулой CH_6NJ — более сложное, чем можно было бы ожидать, если бы происхождение его условливалось только многоатомностью одного из элементов (C или N). — Точно так же мыслим случай $(C^{IV}H_3)'' + (HO)''$, где двуатомный кислород вводит с собою пай водорода, и получается вещество CH_4O , в котором C должен был бы считаться шестиатомным, если бы его сродство удерживало в соединении и H_4 и O. Вещества сложные, здесь упомянутые, существуют на самом деле: первое из них — аналог нашатыря — иодистый мэфиламмоний, второе — мэфильный алкоголь. Действительно ли способ химического взаимодействия элементарных паев в этих веществах таков, как выражено приведенными формулами, действительно ли углерод действует в них не более как четырьмя и азот — не более как пятью единицами сродства, — это могло бы казаться сомнительным без знакомства с некоторыми способами образования и превращения мэфильного алкоголя и иодистого мэфиламмония.

33. Мэфильный алкоголь CH_4O может быть получен двойным разложением хлористого мэфила с едким кали $CH_3Cl + KNO = CH_4O + KCl$; причем очевидно, что остаток $(HO)'$ соединяется с радикалом $(CH_3)'$, т. е. взаимодействуют: единица углеродного сродства, со стороны радикала CH_3 , и единица кислородного сродства, со стороны остатка HO.

Влияние паев на
химические отношения
других паев,
соединенных с ними.
Реакции веществ
как доказательство
рационального
состава тел

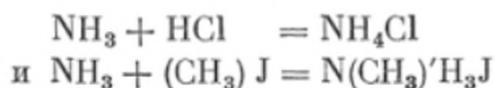
Далее, опыт показывает, что один и тот же элемент, находясь соединенным с различными другими элементами, обнаруживает различное химическое содержание. Так, например, водород воды, водород аммиака и водород хлороводорода или кислород воды и кислород угольной кислоты относятся к реагентам не одинаково. Следовательно, должно ожидать, что если изложенный взгляд справедлив, то подобное же различие будет иметь место и в более сложных телах. Например, в мэфильном алкоголе должно обнаружиться различие между водородом остатка HO и водородом

радикала CH_3 . В самом деле, в этом алкоголе 3 пая Н оказываются содержащимися отлично от четвертого: первые, соединенные с С, вообще относятся к реагентам так, как водород болотного газа CH_4 ; последний, соединенный с О, реагирует подобно водороду воды. Например, хлор, действуя на CH_4 , замещает водород пай за пай, элиминируя его в виде HCl , а именно:



Точно так же действует он и на 3 пая Н в радикале CH_3 мэфильного алкоголя. При действии хлористого фосфора на воду H_2O образуется HCl , т. е. Cl становится на место водяного остатка HO ; то же самое происходит и при действии хлористого фосфора на мэфильный алкоголь: из него выделяется водяной остаток HO и замещается паем Cl так, что происходит тело CH_3Cl — хлористый мэфил. Щелочные металлы — калий, натрий не изменяют болотного газа CH_4 , а из воды они вытесняют Н, замещая его: $\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 2\text{HNaO}$; также и в мэфильном алкоголе один пай Н способен вытесняться и замещаться этими металлами, между тем как остальные 3 пая ими не выделяются. Все эти реакции становятся просты и понятны, как скоро мэфильный алкоголь будет принят за соединение 2 остатков $(\text{CH}_3)'(\text{HO})'$, и 3 пая водорода являются в нем соединенными с С, как в болотном газе, а 1 пай — с О, как в воде.

В хлористом мэфиламмонии, $\text{N}^{\text{V}}(\text{Cl}^{\text{IV}}\text{H}_3)'\text{H}_3\text{Cl}$, 3 пая водорода должны содержаться подобно водороду болотного газа, а остальные три — подобно водороду нашатыря, который аналогичен хлористому мэфиламмонии по происхождению и свойствам. На эту аналогию происхождения ясно указывают следующие способы образования:

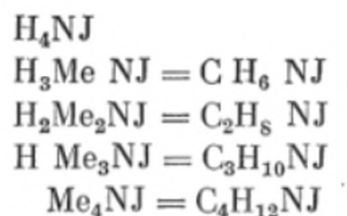


В самом деле, почти все те замещения, которым может подвергнуться водород нашатыря, повторяются и для иодистого мэфиламмония. Разница заключается лишь в том, что в первом замещение может простирается на четыре пая водорода, а в последнем — только на три, несмотря на то, что всех паев водорода в нем шесть, т. е. более, чем в нашатыре.

34. Таким образом, четырехатомность углеродного пая очевидна как в CH_4 , так и в CH_4O . Четырехатомный углерод в обоих случаях действует всем своим сродством: в одном теле — на четыре пая водорода, во втором — на три пая водорода и на эквивалентный водородному паю водяной остаток $(\text{HO})'$. Точно так же двуатомный кислород одинаково является причиной известного усложнения частицы в воде и в мэфильном алкоголе. В воде он удерживает два одноатомные пая водорода, в мэфильном алкоголе — пай водорода и одноатомный радикал CH_3 . Подобное же заключение приходится сделать и о роли азота в нашатыре и иодистом мэфиламмонии.

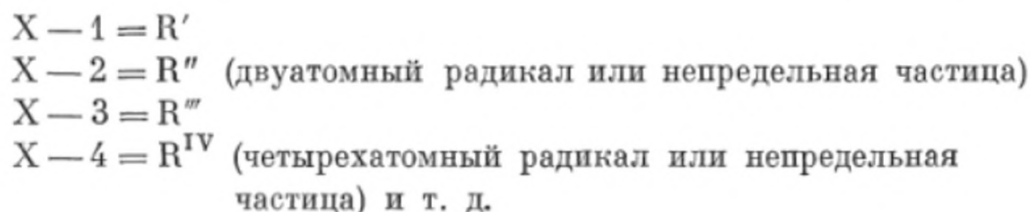
35. Присутствие двух или нескольких многоатомных паев в частице может, стало быть, условливать такую степень сложности, которая действием одного многоатомного пая не могла быть достигнута. Кроме случаев, приведенных выше, можно, например, указать еще на следующий:

кислородный пай в мэфильном алкоголе соединен с Н и CH_3 , но мыслим также случай его соединения с двумя группами CH_3 , которые таким образом и будут удержаны в одной частице. В самом деле, известно тело $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = \left. \begin{matrix} (\text{CH}_3)' \\ (\text{CH}_3)' \end{matrix} \right\} \text{O}''$, — так называемый мэфильный эфир. Один из способов его образования, выражаемый уравнением $\left. \begin{matrix} (\text{CH}_3)' \\ \text{Na}' \end{matrix} \right\} \text{O} + (\text{CH}_3)'\text{J} = \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{NaJ}$, содержание заключающегося в нем водорода к реагентам, подобное водороду болотного газа CH_4 , и, наконец, распадение его на частицы с одним паем С в составе, как скоро причина усложнения — кислород элиминируется (например, в реакции $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2\text{HCl} = 2(\text{CH}_3\text{Cl}) + \text{H}_2\text{O}$), подтверждают формулу $\left. \begin{matrix} (\text{CH}_3)' \\ (\text{CH}_3)' \end{matrix} \right\} \text{O}''$. Пятиатомный азот, разумеется, в состоянии будет произвести более значительную степень усложнения; так, например, с радикалом $(\text{CH}_3)' = \text{Me}$, водородом и иодом он дает следующие тела:



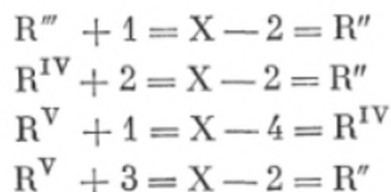
Количество водорода в этих телах, начиная от первого, прибывает, но количество водорода, способного к тем реакциям, которые свойственны водороду нашатыря (прямо соединенному с N), напротив, уменьшается; наконец, в последнем теле, самом богатом водородом, весь водород содержится подобно водороду болотного газа, и нет более водорода нашатырного. Как скоро сдерживающая причина (пятиатомный азот) будет удалена из этих тел, они распадаются на частицы, содержащие только один пай углерода. К сказанному необходимо прибавить, что роль элементарных паев относительно усложнения обыкновенно могут принимать на себя и эквивалентные им сложные группы. Теперь становится понятным, как прост механизм построения частиц, несмотря на то, что количество элементарных паев, в них входящее, может быть весьма значительно.

36. Построение это легко выразить общими формулами. Пусть X обозначает разные предельные частицы, единица (1) — количество вещества, находящегося в составе X, обладающее одной единицей сродства, а R — радикалы или остатки различного состава. Тогда получаем (см. § 30):



Так как R'' и R^{IV} могут сами представлять частицы — тела, самостоятельно существующие, то R''' , R^{IV} , R^{V} , кроме соединений $\text{R}''' + 3 = \text{X}$, $\text{R}^{\text{IV}} + 4 = \text{X}$, $\text{R}^{\text{V}} + 5 = \text{X}$, т. е. кроме предельных частиц, могут давать еще частицы неопредельные, способные существовать в виде

самостоятельных веществ, а также и входить в состав частиц предельных — быть радикалами; например:



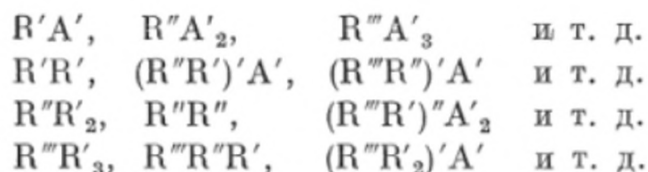
Обстоятельство это еще более разнообразит построение частиц.

Далее, из различных R может получаться множество новых, более сложных групп нечетноатомных, не существующих самостоятельно, но способных быть радикалами, т. е. входящих в состав частиц; например:



Здесь везде под знаком R подразумеваются, конечно, не группы определенного состава, а только неполные и неопределенные частицы¹ определенной атомности и какого бы то ни было состава.

37. Приняв во внимание, что эквивалентные радикалы (остатки) и паи обыкновенно могут замещаться взаимно, становится понятно, что из разнообразных R, одаренных различной атомностью, образуется почти бесконечное разнообразие частиц предельных и неопределенных. Если взять, например, водяной остаток HO' , обозначив его для краткости чрез A' , то для разных R и для A' получатся, между прочим, следующие случаи образования частиц:



Все это частицы предельные. Далее могут существовать, например, $(R'''A')''$, $(R'''R')''$ — частицы неопределенные. Если вместо водяного остатка A' или вообще вместо одноатомных паев, каковы Cl, Br, H и проч., войдет в соединение с R двуатомный кислород или пятиатомный азот, то усложнение еще увеличится. Очевидно, что как ни разнообразны бывают частицы, но закон их построения весьма прост и ясен.

38. Остаток $(H'O'')'$ обладает единицею свободного сродства, и эта единица принадлежит паю O, а в радикале $(CH_3)'$ или в частице $(CO)''$ свободное сродство принадлежит углероду, и вообще в какой-либо неопределенной или неполной частице свободное сродство принадлежит именно тем

Химическое
строение

или другим элементарным паям. Если, например, $(\text{CH}_3)'$ и $(\text{HO})'$ соединяются, то ясно, что это будет случай, в котором $\frac{3}{4}$ сродства углерода (3 единицы) действуют на водород, а $\frac{1}{4}$ сродства углерода (1 единица) — на половину (1 единицу) сродства кислородного пая, между тем как другая половина (единица) сродства кислородного действует на один водородный пай. Таким же образом, и во всех случаях, при взаимодействии различных паев, радикалов и остатков необходимо приходится рассматривать *порядок химического взаимодействия различных элементарных паев*, результатом которого будет существование определенной частицы. Этот порядок взаимодействия можно назвать *химическим строением** частиц, и справедливо будет, при настоящем состоянии науки, название *рациональных* формул придавать только формулам, выражающим химическое строение частиц. Такие рациональные формулы могут быть или *подробными*, т. е. выражающими взаимные химические отношения всех элементарных паев, или *сокращенными* — выражающими только отношения некоторых паев и сложных групп, находящихся в составе частиц.

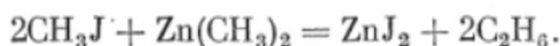
Теперь становится ясно, что не все эквивалентные пай и остатки всегда могут замещаться, не все пай и группы могут соединяться между собой, потому что для этого нужно, чтобы элементы, которым принадлежит сродство, могли, в данном случае, вступать в соединение друг с другом.

Так, например, двуатомный кислород в мафилльном алкоголе $\left. \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ связывает мафил и водород, действуя при этом на углерод и водород. То же может сделать и сера, с которой получается соответствующий алкоголю мафилльный меркаптан $\left. \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{S}$, но сомнительно, чтобы двуатомный цинк $\text{Zn}'' = 65,5$ или известковый $\text{Ca}'' = 40$ могли действовать подобным образом; в самом деле, соединения этих металлов с водородом до сих пор неизвестны и едва ли могут существовать.

39. Выше (§ 19) было сказано, что частица одноатомных элементов состоит из двух паев, тождественных между собою. Заключение это вытекает из того факта, что наименьшее относительное количество каждого из этих элементов, вступающее в реакцию с частичными количествами других тел, по крайней мере вдвое более наименьшего количества тех же элементов, способного находиться в составе сложных частиц. Но если тождественные одноатомные пай могут вступать между собою в соединение, то естественно ожидать того же и для паев многоатомных; а если, наконец, справедливо это последнее предположение, то усложнение частиц, вследствие присутствия в их составе двух или более многоатомных паев, должно быть возможно не только тогда, когда пай эти различны, но и тогда, когда они тождественны. Предположение это, по преимуществу относительно углерода, вполне подтверждается фактами. В самом деле, между телами, состоящими из углерода и какого-либо одноатомного элемента (в особенности — водорода), кроме тех соединений, частица которых заключает один углеродный пай, известна еще целая масса веществ с более сложными частицами. Способ происхождения

* Тот же порядок взаимодействия называют некоторые химики, например Kolbe, *химической конституцией* веществ. Термин этот неудобен потому, что ему нередко приписываются различные значения.

этих веществ часто ясно указывает на то, что углеродные паи соединены здесь один с другим. Например, иодистый мафил, действуя на цинкмафил, дает углеводород C_2H_6 :



Очевидно, что в этом углеводороде те единицы углеродного сродства, которые действовали, с одной стороны, на иод, с другой — на цинк, связывают паи углерода один с другим. Притом самый состав углеводородов, заключающих более одного пая угля, и их производных вполне согласуется с изложенными выше общими понятиями об атомности и химическом строении.

Две единицы сродства (см. § 24) представляют *minimum* химической силы, условливающий соединение двух паев; следовательно, если атомность одного из соединяющихся паев $= a$, другого $= a_1$, то наибольшая атомность группы, состоящей из этих двух паев (количество одноатомных паев, могущих к ней присоединиться) будет $= (a + a_1) - 2$. В случае взаимодействия двух углеродных паев $a = 4$ и $a_1 = 4$, следовательно, $(a + a_1) - 2 = 6$; для трех соединенных паев углерода атомность будет $= (4 + 4 + 4) - (2 + 2) = 8$, для четырех $= 16 - 6 = 10$, и вообще для n паев углерода *maximum* атомности группы, ими образованной, выразится формулой

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

Формула эта указывает, что к n паям углерода, соединившимся между собою, могут присоединиться еще, в предельной частице, $2n + 2$ паев одноатомного элемента, например — водорода.

Действительно, существует целый ряд углеводородов, которых состав выражается частичною формулой C_nH_{2n+2} .

Далее, то, что замечено выше для одного углеродного пая, и вообще — для многоатомных паев, относительно образования частиц непредельных, повторяется и для этих тел большей сложности; так, известен ряд углеводородов непредельных $(C_nH_{2n})^I$ и ряды углеводородов, еще более отстоящих от предела, например $(C_nH_{2n-2})^{IV}$.

Гомология.
Гомологичные,
гетерологичные,
изологичные ряды

40. Очевидно, что в подобном ряде, состоящем из членов все большей сложности (для первого члена $n = 1$, для второго $n = 2$, для третьего $n = 3$ и т. д.), состав каждого из членов будет отличаться от состава предыдущего и последую-

щего на CH_2 . Вообще разница между составом двух членов одного ряда будет $m(CH_2)$, где m = числу промежутков, разделяющих члены, или, что все равно, числу промежуточных членов $+ 1$. Члены такого ряда отличаются один от другого только тем, что в них заключается большее или меньшее число паев углерода, соединенных между собою, между тем как весь водород соединен с углеродом. Поэтому весьма естественно, что вещества одного и того же ряда обладают одинаковым химическим характером и одинаково относятся к различным реагентам, — что они химически аналогичны между собой. Члены одного и того же ряда, при действии известного реагента, действительно претерпевают одинаковые превращения, и вещества, происшедшие вследствие таких превращений, бывают аналогичны по химическому характеру и химическому строению,

а по составу отличаются один от другого на CH_2 , так же как и тела, из которых они произошли. Так, например:

угле- водороды		хлористые производные		алкоголи
C H_4	дает	$\text{C H}_3\text{Cl}$	и	$\text{C H}_3, \text{HO}$ и проч.
C_2H_6	»	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	и	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{HO}$ и проч.
C_3H_8	»	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	и	$\text{C}_3\text{H}_7, \text{HO}$ и проч.
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	»	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$	и	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}, \text{HO}$ и проч.

Вещества, отличающиеся одно от другого на $m(\text{CH}_2)$ и одинаковые по химическому характеру, называются *гомологичными* веществами, или *гомологами*, а ряды, ими образуемые, состоящие из членов с возрастающим количеством С и Н, несут название *гомологичных* рядов. Тела *одинаковой предельности*, заключающие остатки одной и той же углеводородной частицы, составляют так называемые *гетерологичные*, или *генетические* ряды (ряды происхождения). В приведенных примерах ряды вертикальные состоят из гомологов, а горизонтальные — из тел, принадлежащих к одному и тому же генетическому ряду.

Непредельные углеводороды обыкновенно могут подвергаться тем же изменениям, как и предельные, производя новые гомологичные ряды тел, отличающихся меньшим содержанием водорода, от соответствующих (содержащих одинаковое с ними количество углерода) предельных частиц. Таким образом являются еще ряды *изоогичные* — ряды веществ с одинаковым химическим характером и одинаковым количеством углерода, но с постепенно уменьшающимся количеством водорода.

Например:

углеводороды	алкоголи
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}, \text{HO}$
C_nH_{2n}	$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}, \text{HO}$
$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-3}, \text{HO}$
$\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-5}, \text{HO}$

и т. д.

Ясно, что способность углеродных паев соединяться между собою, обуславливающая происхождение гомологов, увеличивает чрезвычайно количество углеродистых соединений. Способность эта, в высшей степени присущая углероду, не принадлежит, однакоже, исключительно ему одному. Не невероятно, например, что разнообразие кремнистых соединений обуславливается, между прочим, способностью паев кремния вступать, подобно углероду, в соединение между собою.

41. Две единицы сродства представляют *minimum* химической силы, необходимой для соединения двух паев, но два многоатомные пая могут быть соединены между собою и бóльшим количеством единиц сродства. К такому заключению ведет изучение свойств некоторых непредельных частиц. Из трех углеводородов C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 первый представляет предельную частицу, а из двух остальных, если способ соединения в них углеродных паев тот же, как и в первом, один должен обладать двумя $(\text{C}_2^{\text{VI}}\text{H}_4)^{\text{II}}$, а другой — четырьмя $(\text{C}_2^{\text{VI}}\text{H}_2)^{\text{IV}}$ единицами свободного сродства. — В самом деле, первое из этих двух веществ может легко вступать в соединение с двумя, а второе с четырьмя одноатомными паями и переходить таким образом в предельную частицу. Следовательно, предположение, что во всех этих случаях два пая углерода соединены между собою

только двумя единицами сродства, становится вероятным. Предельная углеводородная частица, заключающая C_6 , будет C_6H_{14} , и для нее также известно изологическое (непредельное) тело C_6H_{12} , легко соединяющееся с двумя одноатомными паями. Но, кроме того, известен еще дальнейший изолог — углеводород C_6H_6 (бензол), частица которого, если углерод соединен в нем так же, как и в предельном веществе, должна обладать 8 единицами свободного сродства. Бензол действительно соединяется прямо с одноатомными паями, например с хлором, но дает не тело $C_6H_6Cl_8$, как следовало бы ожидать, а тело $C_6H_6Cl_6$. Это последнее должно бы обладать двумя единицами свободного сродства, а между тем оно далее прямо не соединяется, да и вообще производные углеводорода C_6H_6 оказываются более способными к замещениям, чем к прямым соединениям: они не переходят в производные предельной частицы C_6H_{14} так легко, как, например, производные непредельного углеводорода C_3H_6 переходят в производные предельного углеводорода C_3H_8 .

Все это заставляет предполагать, что в непредельном веществе C_6H_6 и его производных по крайней мере некоторые из паев углерода соединены между собою бóльшим количеством сродства, чем в углеводороде C_6H_{14} , и что количество это будет не 10 единиц, как в этом последнем, а по крайней мере 12 единиц, — что свободными остаются таким образом только 6 единиц (C_6H_6)^{VI} вместо восьми.

Подобные случаи имеют место и для многих других веществ. Впрочем, недостаток фактических данных еще препятствует решительнее судить о вопросе, здесь затронутом.

Полимерия

42. Способность многоатомных паев (различных или тождественных) соединяться между собою и производить таким образом усложнение частиц делает возможным образование веществ существенно различных, но имеющих одинаковый процентный состав. Так, например, во всех непредельных углеводородах общей формулы $C_nH_{2n} = n(CH_2)$ паявое отношение между углеродом и водородом одинаково (2 пая водорода на каждый пай углерода; на 12 ч. по весу углерода 2 ч. водорода), но величина частиц этих углеводородов бывает весьма различна и может быть выражена формулами C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 и т. д. Об этом уже можно судить по их физическим свойствам, в особенности же по плотности пара и по соединениям, которые они образуют с галоидами. В самом деле, например, хлористые соединения этих углеводородов будут иметь формулы:



В то же время удельный вес газа углеводорода C_3H_6 (пропилена) оказывается одною третью более удельного веса эфилена, удельный вес газа углеводорода C_4H_8 (бутилена) — вдвое более эфиленного и т. д. Словом, вещества эти представляют ряд частиц, все более и более сложных, хотя отношение угля к водороду во всех них одно и то же. Такое отношение состава тел называется *полимериею*; C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , ..., C_nH_{2n} будут *полимерные тела*, или *полимеры*.

Изомерия и метамерия вообще. Различие радикалов

43. Тела, имеющие одинаковый процентный состав и одинаковую величину частицы, тем не менее, могут быть различны по свойствам. Явление это известно под именем *изомерии* и *метамерии*, а вещества, в которых они встречаются, несут название *изомерных* и *метамерных* (изомеров, метамеров). Под именем метамерии понимают обык-

новенно различие более глубокое и притом такое, причины которого до некоторой степени уже известны; часто, однакоже, оба названия смешиваются.

Изомерия и метамерия обуславливаются бóльшим или меньшим различием химического строения. Ту же самую мысль выражают, говоря, что различие свойств в телах одинакового процентного состава зависит от различия радикалов или различия ближайших составных частей. В самом деле, понятно, что две частицы одинакового состава и величины, но различного химического строения, т. е. такие, в которых химическое взаимодействие паев распределено различно, должны, при известных реакциях, давать радикалы или остатки различного состава и что чем значительнее разница в химическом строении, тем менее глубоко должно быть изменение, которое частица претерпевает, для того чтобы различие состава радикалов обнаружилось.

Из сказанного выше (§ 31) видно, что одна и та же частица, смотря по реакциям, которым она подвергается, может давать радикалы (остатки) весьма разнообразные и чем сложнее частица, тем значительнее это разнообразие, — чем менее составных частей выделилось из тела, тем ближе к нему по составу и тем сложнее будет радикал. Таким образом, из двух каких-либо радикалов — остатков одной и той же частицы — становится возможным отличать, по отношению их к этой частице, радикал *ближайший* и радикал *отдаленный*. Такое обозначение, нередко употребляемое, очевидно имеет определенный смысл только для каждой данной пары остатков одной и той же частицы. Очевидно также, что чем отдаленнее радикал, тем он проще. Радикалы, состоящие из углеродных паев, непосредственно между собой соединенных, и из паев других элементов, присоединенных к углероду всем действующим сродством своим, могут быть отличены от других названием *простых* радикалов; *простейшими* из них, а вместе и отдаленнейшими, будут те группы, которые заключают только один углеродный пай с прямо к нему присоединенными, но не насыщающими всего его сродства паями других элементов.

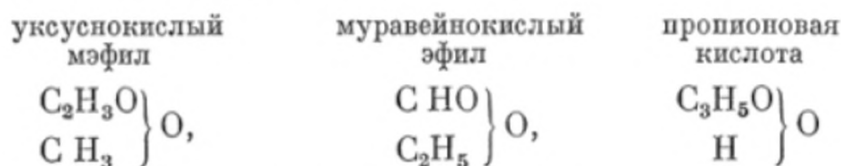
Ясно, что таким образом, при химических превращениях двух изомерных или метамерных частиц, смотря по степени их различия, могут являться ближайшие радикалы одинакового и отдаленные радикалы различного состава. Понятно также, что если, при известных, более или менее глубоких превращениях двух изомерных частиц, эмпирический состав получаемых из них радикалов, как ближайших, так и отдаленных, одинаков в обоих случаях, то, тем не менее, радикалы, являющиеся при изменениях еще более значительных, — радикалы, более прежних отдаленные (и менее сложные) или, наконец, отдаленнейшие (простейшие), будут различны по составу.

Различие изомерии и метамерии

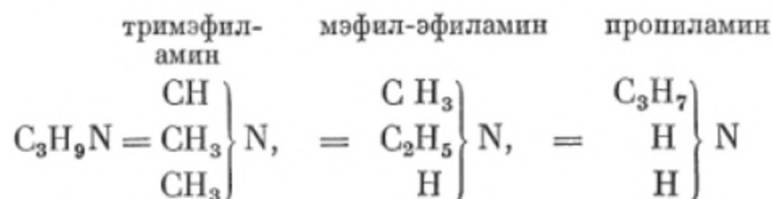
44. Из сказанного видно то отношение, в котором понятие о различии радикалов находится к явлениям изомерии или метамерии, — видно также, что понятие это, во всяком случае, сводится на более простое и определенное понятие о различии химического строения.

Руководясь этим последним, не трудно видеть, что степени различия между частицами одинаковой величины и одинакового процентного состава могут быть чрезвычайно разнообразны. Тем не менее, можно, однакоже, в отношении углеродных соединений придать терминам «*изомерия*» и «*метамерия*» определенное значение и назвать *метамерными* те из углеродных веществ, которые отличаются одно от другого способом химической связи, удерживающей находящиеся в них углеродные пай

в частице, *изомерными* же — тела, в которых способ связи между паями углерода одинаков и которые отличаются одно от другого только распределением других элементарных паев или безуглеродных групп относительно паев углерода (см. сноску на стр. 246). Метамеры будут, например, уксуснокислый мэфил, муравейнокислый эфил и пропионовая кислота. Эмпирическая формула всех этих тел одна и та же — $C_3H_6O_2$, но пай угля распределены в них различным образом, как видно из следующих сокращенных рациональных формул:

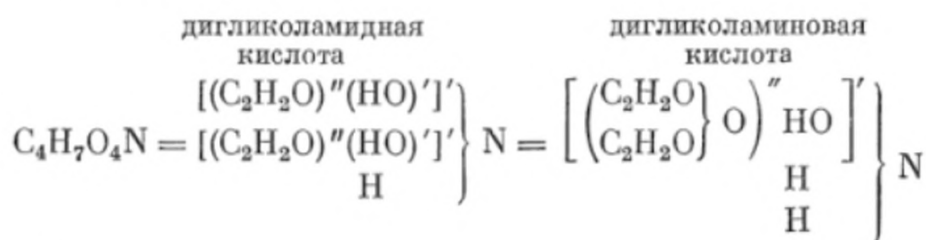


Подобный же пример представляют следующие тела, аналоги аммиака:



Все вещества эти содержат различные простые радикалы. Уксуснокислый мэфил и муравейнокислый эфил оба представляют нейтральные летучие жидкости, но первый разлагается щелочами на уксуснокислую соль и мэфильный алкоголь, второй — на эфильный (винный) алкоголь и муравейнокислую соль; пропионовая кислота маслообразна, гораздо менее летуча, чем два предыдущие тела, и одарена сильно кислыми свойствами. Тримэфиламин, мэфил-эфиламин и пропиламин все три щелочны, жидки, но имеют различную летучесть; первый не заключает водорода, соединенного с азотом и способного подвергаться замещению радикалами, второй содержит его один пай, третий — два пая.

Случай метамерии более тонкой встречается, например, в кислотах, состоящих из тождественных двуатомных простых радикалов и водяных и аммиакальных остатков:



Первая формула содержит два водяных остатка и один только пай водорода, непосредственно соединенного с азотом; вторая — содержит один водяной остаток (HO) и два пая водорода, соединенного с азотом.

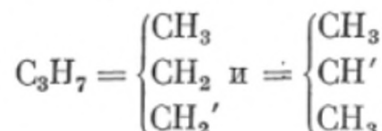
Два простых радикала (C_2H_2O) тождественны в обеих формулах, но посредственное соединение углеродных групп C_2 и C_2 , принадлежащих этим радикалам, в первом случае обуславливается трехатомным азотом, во втором — двуатомным кислородом.

Примером изомерии могут служить хлористый эфилен и хлористый эфилиден, имеющие формулу $C_2H_4Cl_2$. В обоих из них пай углерода одинаково непосредственно соединены один с другим, но есть основание думать, что пай водорода и хлора распределены здесь различно относи-

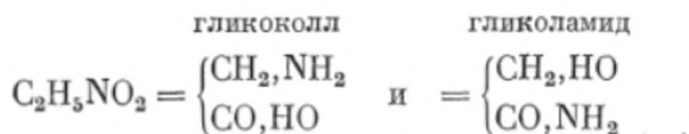
тельно паев углерода и что, по всей вероятности, это распределение в первом случае симметрично, во втором — нет.



Подобное же различие химического строения объясняет, быть может, изомерию пропиловых спиртов $\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \end{matrix} \bigg\} O$; распределение водорода относительно углерода в радикале пропила C_3H_7 , который соединен в них с водяным остатком, может представлять два случая:



Пример изомерии представляют также гликоколл и гликоламид:



Связь углеродных паев между собою и распределение соединенных с углем 2 паев водорода и пая кислорода в обоих этих телах одни и те же; остатки NH_2 и HO здесь также одинаковы, но при всем том вещества различны вследствие неодинакового распределения этих остатков относительно паев углерода: в первом теле с окисленным павом угля (CO) соединен остаток HO , а во втором — остаток NH_2 .

45. Изомерия и метамерия — различие веществ, заключающих одинаковое количество тождественных, но различно распределенных элементарных паев, находится в явной зависимости от взаимного влияния (см. § 33) этих паев. Свойства веществ ясно указывают, что каждый элемент обнаруживает определенное влияние на химическое содержание элементов, с ним соединенных, и — наоборот — сам подчиняется их влиянию. В телах, представляющих соединение элемента с веществами аналогичными, содержание его аналогично. Так, водород воды и галоидоводородных кислот относится к реагентам различно, но во всех галоидоводородных кислотах содержание его сходно, хотя не совершенно одинаково; вместе с тем каждый из галоидов обнаруживает неодинаковые отношения к различным веществам в своих соединениях — водородных, кислородных и проч.

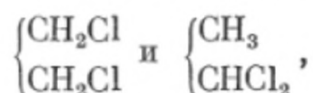
Влияние паев, соединенных посредством
Такое взаимное влияние соединяющихся элементов определяет, в известной степени, химический характер сложного вещества, и понятно, что если многоатомный элементарный пай непосредственно соединен с двумя или тремя различными другими элементами, то и здесь влияние, о котором идет речь, будет иметь место. Но, с другой стороны, радикалы и остатки входят в соединение подобно элементам, и естественно представляется вопрос — будут ли они, подобно элементарным паям, и в какой степени, подчиняться этому влиянию? Очевидно, что вопрос сводится на то, подчиняются ли элементарные пай влиянию других элементарных паев, непосредственно не соединенных с ними, но находящихся в составе той же частицы? В самом деле, сказать, что

в едком кали характер водяного остатка обуславливается влиянием пая калия — значит сказать, что влияние калия распространяется не только на кислород, непосредственно с ним соединенный, но и на водород, с которым калий связан только помощью двуатомного кислородного пая. Множество фактов решают утвердительно этот вопрос о взаимном влиянии пая, соединенных не непосредственно и между углеродными соединениями; один из наиболее поучительных примеров представляет влияние кислорода, соединенного с углеродом, на характер водорода в водяном остатке, соединенном с тем же углеродом. Например, два углеродные пая $\left. \begin{matrix} C \\ C \end{matrix} \right\}$, соединенные между собою, могут давать, между прочим, следующие соединения с водородом, кислородом и водяным остатком:

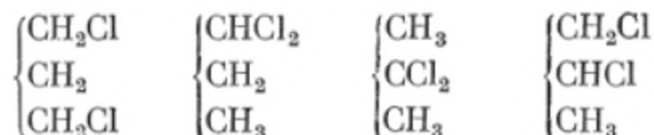


Содержание водорода водяного остатка в 1-м теле (эфильном алкоголе) и 2-м (уксусной кислоте) различно: в первом он замещается щелочными металлами только при действии самого металла, во втором — и при действии окисла. В 3-м теле (эфилгликоле) водород водяных остатков содержится так же, как и в эфильном алкоголе; точно так же содержится водород одного водяного остатка в 4-м веществе (гликолевой кислоте), но водород другого водяного остатка относится, в последнем случае, к реагентам подобно водороду водяного остатка в кислоте уксусной.

Дальнейшие следствия изложенных понятий об изомерии 46. Изомерия и метамерия получают таким образом естественное объяснение, и становится возможным, до некоторой степени, руководясь изложенными соображениями, судить а priori о числе изомеров и метамеров, отвечающих известной эмпирической формуле, а также — и о большем или меньшем различии свойств их. Очевидно, что изомеров должно быть больше для формул более сложных. Например, $C_2H_4Cl_2$ представляет два случая изомерии:

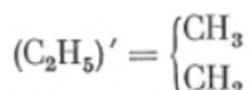


а для его гомолога $C_3H_6Cl_2$ можно ожидать существования четырех изомеров:

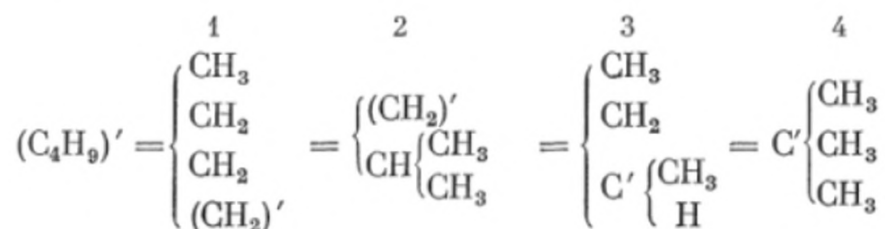


Вместе с тем ясно, что химическое строение первого и третьего из приведенных четырех изомеров более различается, чем, например, химическое строение первого и четвертого.

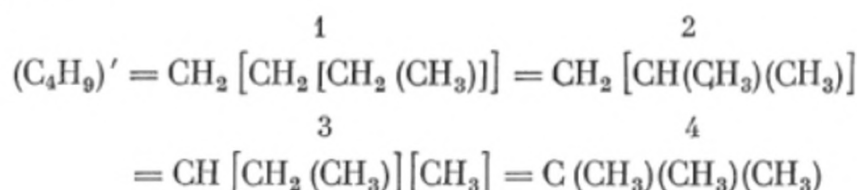
Далее, например, видно, что винный алкоголь $C_2H_5(OH)$ не должен иметь изомеров: для его радикала — эфила $(C_2H_5)'$ возможен лишь один случай химического строения:



Между тем, для ближайшего гомолога — радикала пропила $(C_3H_7)'$ мыслимы, как было сказано выше (см. § 44), два случая химического строения, а для более сложного гомолога $(C_4H_9)'$, вероятно, возможны четыре случая, которые могут быть выражены формулами:



или формулами:



Во всех этих случаях все пай углерода непосредственно соединены между собою, а распределение паев водорода между паями углерода более или менее различно*. — А priori, следовательно, можно ожидать существования двух изомерных пропильных и четырех бутильных алкогелей.

Опыту предстоит показать, действительно ли возможны все изомеры, предсказываемые теорией, и какое именно изменение свойств соответствует известному изменению химического строения. — Легко быть может, что некоторые из изомеров на деле не существуют, — что соответствующее им распределение паев не представляет случая прочного равновесия, и потому, при условиях, которые должны были бы произвести их, будут получаться, вследствие перемещения паев, другие близкие к ним тела.

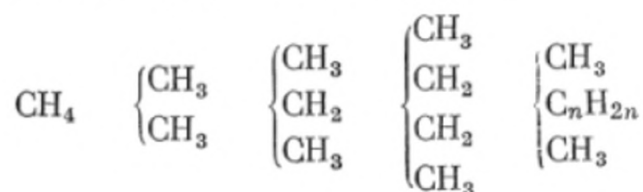
47. С другой стороны, еще нельзя утверждать, что высказанный выше принцип вполне достаточен для объяснения всех случаев изомерии. Существуют тела, состав которых делает различие химического строения невозможным, а между тем некоторые наблюдения заставляют принимать и здесь существование изомеров. Наблюдения эти, впрочем, еще недостаточны, и факты, сюда относящиеся, не могут быть признаны совершенно достоверными.

К числу тел, для которых различие химического строения немисливо, принадлежат, например, три простейшие (см. сноску на стр. 92—93) предельные углеводорода C_nH_{2n+2} . Необходимо принять, что все пай угля соединены в них между собою (каждая пара — наименьшим количеством

* Во многих случаях формулы химического строения теоретически возможных изомеров всего легче найти, если предположить, что сложная группа происходит чрез различные замещения водорода простейшими радикалами в соответствующей частице, содержащей один пай углерода. Например, второй ряд формул представляет бутыл, именно, как продукт замещения водорода в мэфиле (CH_3) мэфилом же, неизменным или таким, которого водород в свой черед подвергся замещению тем же мэфилом.

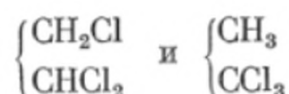
Знак ' в первом ряду приведенных формул указывает, которому из паев С принадлежит свободная единица сродства в радикале.

сродства, т. е. двумя единицами), что к двум из числа их присоединены по 3 пая, к третьему (в C_3H_8)—2 пая водорода:



Между тем, отсутствие случаев изомерии для этих углеводородов еще не доказано.

Далее, есть некоторые основания подозревать существование двух изомеров с формулой CH_3Cl и трех изомеров состава $C_2H_3Cl_3$.— Для первой формулы возможен только один случай химического строения, для второй — только два случая:



Для объяснения подобных случаев изомерии, если достоверность их подтвердится, придется принять, что действие четырех единиц сродства, принадлежащего углеродному паю, может быть различно; тогда можно будет говорить вообще о различии единиц сродства многоатомных паев. Изомерия вещества CH_3Cl зависела бы, таким образом, от различия способов присоединения хлорного пая. Наконец, еще далеко не уяснен вопрос о той изомерии, которая выражается главным образом в различии оптических свойств веществ (в круговой поляризации), и о том, объясняется ли этот ряд явлений изомериею химическою — различием химического строения, или это будет особый род изомерии, который мог бы получить название физической изомерии?

48. Здесь оканчиваются те обобщения, которыми обладает новейшая химия и которые составляют теоретическую часть ее. Чтобы избежать ошибок и увлечений, необходимо уяснить истинное значение этих теоретических понятий. Теорией в том смысле, как, например, теория света, химия не обладает: она далека еще от того совершенства, которое из одного гипотетического положения позволяет, путем математического анализа, выводить, как необходимые следствия, все факты, при котором, далее, полное согласие фактов с заключениями, сделанными a priori, возводит почти в истину первоначальную основную гипотезу. Все так называемые теории в химии суть только обобщения известного круга фактических знаний. Таково и понятие об атомности, но, развившись позднее других воззрений и основавшись на большей сумме знаний, оно обнимает и область фактов более обширную.

Относительная ограниченность теоретических понятий в химии видна уже из того, что они относятся только к известным, так называемым химическим свойствам материи, почти не касаясь других сторон ее проявлений, между тем как все частные свойства вещества несомненно находятся во взаимной причинной связи — все вытекают из обуславливаемых ее сущностью основных свойств, познать которые с разных сторон стремятся различные отрасли естествознания. Свойства каждого сложного вещества, без сомнения, обуславливаются и способом его происхождения, и всеми свойствами каждой составной части, но эта общность зависимости пока еще недоступна, и наука, исследующая лишь первые ее случаи,

принуждена принимать известное понятие, известное обобщение, как руководительную нить. Придерживаясь за эту нить, она идет до тех пор, пока развитие фактических знаний позволит новому понятию охватить больший прежнего круг явлений и создаст нового путеводителя. В этом смысле берет химия понятие об атомности с его следствиями, и вместо обширного, но еще недостижимого закона, говорящего, что натура сложного вещества определяется натурой, количеством и взаимным отношением составных частей, может поставить следующее правило: *химическая натура сложного вещества определяется натурой и количеством составных частей и химическим строением его частицы.*

Правило это недостаточно широко, но зато проверка его лежит в пределах опыта, а дальнейшее развитие фактических знаний укажет, в каких пределах и насколько оно справедливо и полезно.

Фактическая связь между химизмом, теплотою, светом и другими проявлениями деятельности материи очевидна: что свет есть движение, это — гипотеза, доросшая ныне почти до степени непреложной истины; что теплота — движение, это сделалось более чем вероятно с тех пор, как возникла механическая теория тепла, и, может быть, не ошибется тот, кто назовет движением все явления химизма. Если наступит время, которое уяснит причинную связь между всеми видами этого движения, то явления химизма получат свою механическую теорию, — теорию в полном смысле слова, — и, заняв свое место в науке, как определенная часть стройного целого, теория эта, наравне с другими частями — теориями другого рода движений, подчинится математическому анализу.

**Недостаточность
нынешних теоретических
воззрений**

49. Есть не мало примеров, что слишком одностороннее приложение известных воззрений — упрямое желание сохранить их — мешало развитию науки. Для этого развития, без сомнения, всего полезнее, когда теоретическим понятиям не прилагают значения более обширного, чем то, которое на самом деле принадлежит им. Полезно и даже необходимо поэтому, отдавая должную справедливость известным обобщениям и руководясь ими, в то же время не упускать из виду их недостаточности. — При настоящем развитии фактической части химии не трудно указать на примеры такой недостаточности теоретических воззрений, изложенных в предыдущем.

Понятие о химическом строении вытекает прямо из понятия об атомности, а это последнее основывается на понятии о химической частице, с которым тесно связан закон объемности. Между тем, в каждом из этих обобщений есть свои слабые стороны, — для каждого найдутся случаи, составляющие еще необъяснимые исключения. Так, например, непредельного углеводорода C_2H_2 , соответствующего окиси углерода (CO), неизвестно; неизвестны также тела CNOCl и $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, отвечающие хлорокиси углерода COCl_2 , и проч. По всем опытам, до сих пор сделанным, самая возможность их существования подлежит сильному сомнению, а их состав, казалось бы, должен вполне отвечать четырехатомности углеродного пая. — Далее, например, хлор, бром, иод в огромном большинстве своих соединений являются одноатомными подобно водороду, но хлор с иодом могут соединяться не только в пропорции JCl , но и в пропорции JCl_3 . Нечетноатомный азот может образовать с кислородом соединение NO (окись азота), которое, с этой формулой, удовлетворяет закону объемности, но является прямым противоречием понятию о нечетноатомности азота. Некоторые вещества (нашатырь, цианистый аммоний и проч.) занимают в газообразном состоянии не два, а четыре объема. Аномалию

эту объясняют тем, что при возвышенной температуре частица распадается на две, а при охлаждении две частицы снова соединяются, образуя первоначальное тело.— В самом деле, такое распадение для некоторых веществ фактически доказано, но для других оно, по некоторым опытам, является более чем сомнительным.

Число подобных примеров легко может быть размножено, но и сказанного здесь, кажется, достаточно для того, чтобы предостеречь от слепого доверия к нынешним теориям в химии, за пределами тех фактов, из которых они выведены. Доверие это было бы настолько же опасно, насколько неблагоприятно полное отрицание теорий. Руководясь ими неосторожно, можно попасть на ложный путь, но без них приходится ощупью отыскивать дорогу!

Очерк развития теоретических воззрений

Дуализм

50. Уже было замечено (см. § 7), что развитие органической химии началось тогда, когда химия минеральных веществ сложилась в научную форму и успела выработать свои теоретические воззрения. Факты, принадлежавшие минеральной химии, естественно приводили к бинарному, или дуалистическому, взгляду на состав сложных тел: неразлагаемые вещества — элементы соединяются между собою, происходящие двойные сложные соединения обладают способностью, при взаимном действии или при действии на них элементов, образовать более сложные вещества, заключающие три, четыре элементарные составные части и т. д. Основываясь на этом, химические соединения, по степени их сложности, делили на соединения 1-го, 2-го, 3-го порядка и каждое минеральное тело рассматривали как заключающее две простые или сложные составные части. В последнем случае сложное тело, представляющее составную часть другого вещества, более сложного, являлось содержащимся (предсуществующим, *préexistant*) в последнем. Таким образом, купоросное масло считалось состоящим из безводной серной кислоты и воды, селитра — из безводной азотной кислоты и окиси калия, что выражалось формулами $\text{SO}_3 + \text{HO}$, $\text{KO} + \text{NO}_5^*$ и т. д.

Электрохимическая теория

В связи с дуализмом возникла электрохимическая гипотеза, предложенная впервые Berzelius'ом и принятая почти всеми. Опираясь преимущественно на факт разложения некоторых веществ гальваническим током на две составные части, она объясняла и поддерживала дуализм. Гипотеза эта искала причину химического соединения в электрической полярности атомов, — в электрическом притяжении, и принимала, что в известных телах преобладает электричество положительное, в других — отрицательное; что, смотря по взаимному отношению разнородных электричеств, принадлежащих двум соединяющимся телам, одно из этих тел является электроположительной, другое — электроотрицательной составной частью. Полагали, что одно и то же тело может быть электроположительным в соединении с некоторыми электроотрицательными телами и электроотрицательным в других соединениях, образуемых им с веществами более электроположительными, чем оно само; согласно этому, тело, выделяющееся на аноде при электролизе одного из соединений, может выделяться на катоде при электролизе какого-либо другого его соединения. Руководясь электрохимической

* S = 16, O = 8.

ипотезой, распределяли элементы в так называемый электрический ряд, где каждый член должен был являться электроположительным относительно одного и электроотрицательным относительно другого, рядом с ним стоящего, вещества.

Несмотря на данные, прямо противоречащие электрохимической теории, несмотря на остроумные и весьма справедливые замечания Laurent'a (в его *Méthode de Chimie*), ясно указавшего на неточность толкования некоторых фактов, эта теория долго оспаривала место у новых воззрений и до сих пор еще не вполне оставлена иными химиками. Что же касается дуализма, то лишь в новейшее время, при развитии понятия об атомности, выяснился и определился тот круг фактов, в котором он справедлив, и сделался ясным смысл предсуществования одного сложного тела в составе другого.

51. Еще во времена флогистической теории, в 17-м и начале 18-го столетия, являлись воззрения на отличие состава веществ органических от состава тел минеральных: Becher выразил мысль, что в первых элементы соединены более сложным, а во вторых более простым способом; Stahl видел в телах органических преобладание начал водянистого и горючего, а в минеральных — начала землистого. Химия времен Lavoisier была по преимуществу химией кислородных соединений; эти соединения рассматривались как состоящие из кислорода и радикала, под именем которого разумелась вообще составная часть, соединенная с кислородом. Называя, например, углерод радикалом угольной кислоты, Lavoisier обозначал названием радикалов яблочного, щавелевого — ту часть, которая в кислотах этого имени находится в соединении с кислородом. При этом Lavoisier заметил, что радикалы сложных веществ минерального царства почти все просты, а радикалы тел органических обыкновенно состоят из угля и водорода, или — угля, водорода и азота. Berzelius принял и развил мысль Lavoisier о сложных радикалах. Приписывая им то же значение в телах органических, какое элементы имеют в минеральных соединениях, он руководился мыслью, что знания, относящиеся к составу минеральных веществ, могут привести к уяснению состава тел органических. Berzelius принимал сначала, что органические вещества, в противоположность минеральным, могут состоять из трех и более элементарных составных частей, прямо, не дуалистически, соединенных между собою, — что подобный состав может принадлежать и сложным радикалам, но, позже, появление некоторых фактов, противоречащих электрохимическому воззрению, заставило его отказаться от этого взгляда и принять, что радикалом не может считаться тело, содержащее кислород. Другие химики старались, между тем, тоже подвести органические вещества под взгляды дуалистические. Gay-Lussac и Dumas принимали некоторые группы органических тел за соединения более простого органического вещества с сложными минеральными веществами. Из этих воззрений сложилась так называемая эфиринная теория, относившаяся преимущественно к винному алкоголю и его производным. Алкоголь этот, его эфир, хлористый эфир рассматривались как соединение эфирина (нынешнего этилена) с водою, соляной кислотой и проч. С этой точки зрения, эфирин уподоблялся аммиаку, хлористый эфир — нашатырю и проч.

Liebig, определивший органическую химию как химию сложных радикалов, считал возможным существование радикалов, содержащих кислород, и рассматривал группы веществ, близких по происхождению, как двойные соединения одного и того же радикала с различными, преиму-

щественно — элементарными, телами. Так, например, бензойные соединения были для него соединениями бензоила — радикала, содержащего кислород, — с кислородом, хлором, серою. Для производных винного алкоголя принимался, как и ныне, бескислородный радикал эфил. К этим последним воззрениям примкнул вскоре Dumas, сдавшийся на личные убеждения Liebig'a, и радикальная теория сделалась господствующею. Радикалы, в смысле этой теории, были веществами *действительно существующими*, чем-то вроде сложных элементов. Незнание большей части из них в отдельном состоянии объясняли тем, что химия не сумела еще их выделить. В свободных радикалах надеялись найти способность соединяться, как в элементах, и эту мысль действительно подтверждали существование и свойства некоторых тел, например циана, открытого Gay-Lussac'ом еще в начале развития радикальной теории и приближающегося, по некоторым химическим отношениям, к галоидам. Готовые понятия об электрохимизме при этом целиком были перенесены из минеральной химии, приложены, вместе с теорией сложных радикалов, к телам органическим и долго мешали развитию новых взглядов, возбуждая ожесточенные прения.

52. Между тем, как теория сложных радикалов, с неразлучной в то время спутницей ее — электрохимической гипотезой, считала в числе своих приверженцев лучших представителей науки, уже накапливались факты, вскоре послужившие основанием новых воззрений. Открытием этих фактов химия обязана преимущественно французскому ученому: еще Gay-Lussac заметил, что хлор, действуя на воск, замещает в нем водород объем за объем, а потом Dumas, Laurent, Regnault, Malaguti и другие указали существование целых рядов таких продуктов замещения (металепсии). Обращая внимание исключительно на состав тел, подвергающихся замещению, и состав их замещенных производных, Dumas формулировал несколько эмпирических законов, относящихся к металепсии, а Laurent обратил внимание на самые свойства замещенных веществ и развил свою теорию замещения, противоречившую электрохимическим понятиям, по которым водород и хлор считались веществами почти противоположными одно другому. По мнению Laurent'a, хлор, замещая водород пай за пай, становится на его место и принимает на себя роль водорода, вследствие чего химические свойства первоначального вещества и его замещенных продуктов остаются аналогичными. Когда Berzelius напал на эти новые воззрения, то Dumas сначала заявил пред лицом парижской Академии, что он далек от принятия мнений Laurent'a, и указал на различие этих мнений от его собственных; вскоре, однакоже, открытие трихлороуксусной кислоты, сделанное самим Dumas, и множество фактов, добытых другими французскими химиками, привели его к принятию многих взглядов Laurent'a и к более обширному развитию понятий о замещении, — к так называемой теории типов.

Теория типов Dumas

Dumas явился при этом решительным противником электрохимических понятий: он выразил мысль, что не столько натура сложного вещества, сколько расположение в нем атомов — одинаковость типа — обуславливает химические свойства. Dumas разделил типы на *химические* и *механические*. К первым причислял он вещества, которые при одинаковом числе атомов, их составляющих, обнаруживают аналогию химических свойств, к механическим типам — вещества с различными химическими свойствами, но одинаковым числом атомов в составе. Так, уксусная и хлоруксусная кислоты причислялись к одному химическому типу, между

тем как уксусная кислота и винный (эфильный) алкоголь представляли тела одинакового механического типа.

Теория ядер Laurent, с своей стороны, преследуя мысль о замещении, предложил так называемую *теорию ядер* (*théorie des noyaux*), близкую к теории Dumas. Он принял, что вообще во всех органических веществах некоторые составные части ближе соединены между собою, чем остальные. Эти-то тесно связанные части он называл ядром и думал, что на ядра могут, так сказать, накладываться еще новые вещества, что эти последние могут быть удаляемы и присоединяемы, между тем как самое ядро способно изменяться лишь чрез замещение. Удаление из ядра атомов ведет к совершенному разрушению его, изменению вещества. Теория эта не приобрела большого значения в науке.

53. Эти новые различные воззрения, совершенно несовместные со взглядами электрохимическими, вызвали ожесточенные споры, доходившие иногда до оскорбительных личностей: Berzelius говорил даже о плохом состоянии мозга Laurent'a. Самые результаты работ последнего встречались с сомнением. Позже, напоминая об этом времени (в *Méthode de Chimie*), Laurent говорит, что готов простить дуализму оскорбления, но никогда не простит ему неверия. Споры, насмешки не остановили развития новых взглядов, но отчасти помешали вдаваться в крайности: так, Dumas, принявший было и возможность замещения углерода, скоро отказался от такого мнения. Число фактов замещения, между тем, прибывало, и аналогия химической роли водорода и хлора в продуктах металепсии становилась все очевиднее. Последователи радикальной теории поневоле должны были уступить, по крайней мере — до известной степени. Чтобы сохранить дуализм и электрохимическую теорию, Berzelius предлагал, одну за другою, новые рациональные формулы, основанные на чистых гипотезах, так что, наконец, Liebig заявил о своем несогласии с ним. По справедливому замечанию Liebig'a, законы, выработанные неорганической химией, должны быть прилагаемы в органической без натяжек и лишь там, где они действительно ведут к уяснению фактов; но где законы эти затемняют смысл явления, там полезно отдать предпочтение новым законам, выведенным в области самой органической химии.

Парные соединения Во время этих споров стремление к сохранению дуализма породило новое понятие: предположено было, что известные вещества, одаренные характеристическими химическими свойствами, преимущественно — вещества неорганические, могут соединяться с различными органическими телами, не имеющими резкого химического характера, что при этом первые сохраняют свои главные свойства. Например, было принято, что аммиак, соединяясь с органическими веществами, образует щелочи, что серная, щавелевая кислота дают подобным же образом кислоты. Органические вещества, то действительно существующие, то гипотетические, предполагавшиеся соединенными с аммиаком или кислотой и т. п., получили название *парных* веществ (*Paarling*), а соединения, рассматриваемые как состоящие из таких двух составных частей, названы были *парными соединениями* (*Gepaarte Verbindungen*). Страннее всего, что взгляд этот, защищавшийся преимущественно Berzelius'ом, помирил сторонников дуализма с замещениями, и возможность замещения в парных телах (*Paarling*) вскоре всеми была допущена.

Теория остатков 54. Между тем, знакомство с явлениями замещения и понятия о них расширялись все более и более. Dumas указал, что элементы в телах органических могут быть замещаемы не только другими элементами, но и сложными группами, ко-

торые в этих случаях могут быть сравниваемы с элементами и, по справедливости, названы сложными радикалами, а Gerhardt изложил свой особый взгляд на подобные случаи замещения. Он выразил мысль, что при усложнении тел замещением простые паи замещаются не веществами сложными, способными существовать отдельно, а скорее их остатками; что при взаимодействии двух тел обыкновенно выделяются из обоих, соединяясь между собою, известные простые составные части, а сложные остатки обоих действующих веществ также соединяются взаимно. Такие реакции Gerhardt назвал замещением остатками (*substitution par résidus*), а самое воззрение получило название *теории* или *закона остатков* (*théorie* или *loi des résidus*). Эти взгляды послужили основанием новых понятий о радикалах.

**Начало понятия
о химической частице**

Вскоре потом Gerhardt и Laurent явились проповедниками новых понятий о тех количествах тел, которые естественно могут быть сравниваемы между собою. Рассматривая соединения органические со стороны реакций (Laurent) и объема в газообразном состоянии (Gerhardt), эти химики пришли к различию понятий о химической частице, пае, эквиваленте, — к законам объемности и четности. Основываясь на этих законах, Laurent и Gerhardt изменили формулы множества веществ, и позднейшие исследования в большинстве случаев подтвердили эти изменения. На том же основании Gerhardt предложил изменить величину паев некоторых элементов ($C = 12$ вместо $C = 6$; $O = 16$ вместо $O = 8$ и проч.) и ввел двухобъемные формулы вместо четырехобъемных. Эти новые паи, встретившие сначала, особенно со стороны Berzelius'a, упорные противоречия, сделались ныне господствующими.

**Унитарная система
или теория**

55. Спустя несколько времени эти воззрения породили *унитарную систему* (*système unitaire*), развитую Gerhardt'ом сначала в его известном *Introduction* и приложенную потом вполне в его классическом *Traité de chimie organique*. Главнейшие и существенные черты новой теории, по всей справедливости заслуживающей название частичной, заключались в полном, последовательном приложении учения о химической частице и нового понятия (см. § 54) о радикалах. То и другое, как видно из всего предыдущего, почти вполне удержано и новейшими воззрениями. Менее существенными для этих воззрений было стремление Gerhardt'a понимать все виды реакций как двойное разложение, названное им *réaction type*, и взгляд Gerhardt'a на значение рациональных формул.

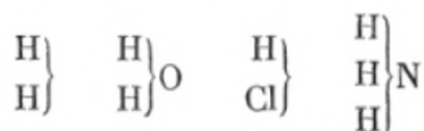
Унитарная теория делала приложение множества прежних дуалистических взглядов прямо невозможным. Выражая, например, азотную кислоту, едкое кали и воду частичными формулами HNO_3 , KHO и H_2O , она, очевидно, отрицала принимавшееся дуалистами содержание воды в обоих первых веществах.

Новое понятие о радикалах сделало ненужным существование их в отдельном виде. Радикалы прежней теории были вещества, дающие с другими телами ряды соединений, подобные ряду соединений какого-нибудь элемента; по новому понятию, радикалы суть такие группы, которые, встречаясь в составе различных сложных тел, имеют способность переноситься известными реакциями из одного тела в другое и могут быть рассматриваемы при этом как замещающие известные элементарные паи. В новейшее время это понятие о радикалах расширилось еще более и название радикала стало относиться к каждому (преимущественно углеродистому) остатку какой бы то ни было частицы.

Что касается до воззрений Gerhardt'a на двойное разложение и на рациональные формулы, то развитие новейших понятий о предельности и химическом строении показало, что они справедливы лишь до известной степени.

Типические формулы 56. Вместе с развитием понятий о замещении и с изменением понятия о радикалах сделалось возможным рассматривать сложные вещества как происходящие чрез замещение из более простых тел. Взгляд этот привел к слиянию химических типов Dumas с измененной теорией радикалов. Gerhardt и Williamson начали относить почти все тела к простейшим неорганическим соединениям как типам, из которых происходят более сложные вещества чрез замещение элементарных паев радикалами.

Воззрения эти при дальнейшей их разработке привели последователей унитарной теории к выражению состава веществ так называемыми типическими формулами, и унитарная теория, приняв эти формулы, сделалась известной под названием *теории типов* Gerhardt'a. Для выражения состава тел типическими формулами Gerhardt принял за типы четыре тела, взятые в частичных количествах: водород, воду, хлороводород и аммиак —



Развитию новой типической теории особенно содействовали открытия Wurtz'a и Hofmann'a, относящиеся к сложным, или замещенным, аммиакам. Вещества эти, сходные с аммиаком по свойствам, но содержащие углерод, могут быть рассматриваемы как аммиак, в котором углеродные радикалы стали на место водорода. Если радикал = R, то его сложные аммиаки (амины) будут:



Исследования Williamson'a над способами образования эфиров, приведшие к принятию для них частичных (удвоенных в сравнении с прежними) формул, и открытие Gerhardt'ом ангидридов одноосновных кислот также много помогли распространению и утверждению новых взглядов. Необходимо заметить, однакоже, что понятие о типах, как ни тесно слилось оно с унитарной системой, не представляет ее неотъемлемой, существенной принадлежности и не обладает тем значением для нее, какое имеет понятие о химической частице.

Понятия о химической конституции 57. Berzelius, его последователи и вообще сторонники теории сложных радикалов, употребляя рациональные формулы, говорили, что выражают ими *химическую конституцию* веществ. Формулами своими они желали обозначать присутствие (предсуществование, Praeexistenz) известных сложных веществ в составе более сложных тел (см. § 50), так что первые являлись составными частями вторых. Прежняя формула азотной кислоты $\text{NO}_5 + \text{HO}$ (где $\text{O} = 8$) выражала, что в этой кислоте водород с частью кислорода находится соединенным в виде воды, — что здесь, по выражению немецких химиков, находится Wasser als Solches. Ближайшего определения понятия о конституции не существовало, но дуалисты, при-

нимаемая атомистическую теорию Higgins'a и Dalton'a, объясняли существование определенных пропорций в соединениях тем, что вес неделимых частиц (атомов) одного элемента к весу атомов другого элемента находится именно в том отношении, в котором эти элементы в простейшем случае соединяются между собою. Так как атомы, естественно, могут при соединении только прилагаться один к другому в пропорциях: 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 2 : 3, 2 : 5 и проч., то необходимость определенных пропорций соединения и закона простых множителей очевидна. Следуя этому взгляду, принимали, что, например, в воде существует определенное отношение между атомами водорода и кислорода и что отношение это сохраняется там, где вода является составною частью другого тела.

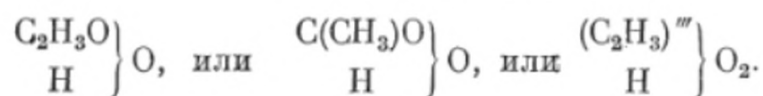
Таким образом, казалось, конституция обозначала расположение атомов. В этом смысле понимал конституцию Gerhardt, сказавший в своем *Traité*: «La constitution moléculaire c'est-à-dire le véritable arrangement des atomes». Последователи его заговорили, далее, о конституции в смысле расположения атомов *в пространстве*.

Взгляд унитаристов на значение рациональных формул

58. Развивая унитарную теорию, Gerhardt выразил новый взгляд на значение рациональных формул. Взгляд этот, принятый всеми последователями Gerhardt'a, принимаемый еще и ныне многими, не может быть назван вполне состоятельным, но, освободив в то время науку от старых укоренившихся предубеждений, он помог обобщить многое теоретически и на деле.

Понимая значение конституции так, как сказано выше, Gerhardt отрицал возможность судить о ней по химическим свойствам веществ. Он высказал мнение, что химические явления начинаются лишь тогда, когда вещество изменяется, т. е. перестает существовать, — что химические признаки дают, таким образом, возможность знать только, как он выразился, прошедшее и будущее вещества. В самом деле, с первого взгляда кажется естественным, что знакомство с внутренним состоянием существующего тела скорее может быть достигнуто физическими изысканиями, берущими его *in statu quo*, а не изучением химических превращений. Далее, Gerhardt указал на случаи образования одного и того же вещества различными реакциями, из различных веществ, как пример того, как шатки должны быть заключения о конституции, основанные на способе происхождения тела.

Все подобные соображения привели Gerhardt'a к заключению, что рациональные формулы могут выражать не расположение атомов, а только известные аналогии веществ, взаимные отношения их и некоторые превращения, к которым тела способны. Понимая именно таким образом смысл рациональных формул, Gerhardt и последователи его вправе были думать, что для одного и того же тела можно употреблять несколько рациональных формул потому, что одною формулою, понимаемою в этом смысле, нельзя выразить все аналогии известного вещества — все его отношения и превращения. По этим понятиям, например, для уксусной кислоты с одинаковым правом можно употреблять формулы:



Первая из них выражает большинство реакций уксусной кислоты — способность замещения в ней одного пая водорода и все те реакции,

в которых участвует радикал C_2H_3O ; вторая формула, представляя уксусную кислоту как муравейную $\left. \begin{matrix} CNO \\ H \end{matrix} \right\} O$, в которой Н замещен радикалом CN_3 (мэфилом), напоминает отношения уксусной кислоты к муравейной и те ее разложения, при которых происходят мэфильные соединения; третья формула указывает на возможность получения из уксусной кислоты производного $C_2H_3Cl_3$, в котором радикал C_2H_3 является соединенным с хлором.

Значение
«химической конституции»
по Kolbe

59. Противником унитарных воззрений, жарким защитником и главным представителем прежних идей явился Kolbe, но и он принужден был сделать немало уступок — принять многое из того, что было в унитарной теории действительным отражением фактов. Нельзя не сознаться, что наука обязана Kolbe сохранением тех старых воззрений, которые, очистившись от гипотез, явились точками прикосновения между старым, берцелиусовским, и новым, только что наступившим периодом теоретической химии.

В своем *Lehrbuch der Chemie* Kolbe дал, хотя не вполне ясно выраженное, определение понятия «химическая конституция». Он понимает под ним взаимные химические отношения отдельных паев (*die eigentlichen Angriffspunkte der chemischen Verwandtschaftskräfte*), а не расположение атомов в пространстве. — Считая определение конституции одною из главных задач химии, Kolbe в то же время сомневается, чтобы определение расположения атомов в пространстве могло когда-либо сделаться доступным. Становясь на эту точку зрения, он, естественно, считает невозможным принимать несколько рациональных (выражающих конституцию) формул для одного тела. Очевидно, что под именем конституции Kolbe понимает то, что названо выше химическим строением, и в этом смысле нельзя не согласиться с мнением его о рациональных формулах: химическое отношение между элементарными паями не может быть различно в одном и том же теле. Это отношение (химическое строение, конституция) определяет химические свойства тела, его превращения и проч. — Возможность судить по химическим свойствам тел о конституции в этом смысле не отрицал и Laurent. Наконец, сам Gerhardt, так сказать, невольно допускает ее: например, стараясь истолковать соединение эфилена C_2H_4 с хлором как двойное разложение, он говорит, что при взаимнодействии этих веществ образуются C_2H_3Cl и HCl , которые и остаются соединенными, а такой взгляд, очевидно, предполагает содержание (предсуществование) сложного тела — хлороводорода в более сложной частице — в хлористом эфиле $C_2H_4Cl_2$. Между тем, если понимать конституцию как расположение атомов в пространстве, то несостоятельность изучения химических реакций для ее определения понятна: например, в состав того же хлористого эфилена входит 2 объема хлора и 2 объема эфилена, и при соединении образуется 2 объема пара хлористого эфилена, т. е. происходит уменьшение объема наполовину, причем атомы, если они и удержали свое относительное расположение, очевидно должны сблизиться.

Всего страннее то, что и после определения конституции, которое дал Kolbe, последователи Gerhardt'a продолжали понимать попрежнему это слово даже и тогда, когда его употреблял Kolbe. Недоразумение это и до сих пор мешает слиянию теоретических понятий, в сущности весьма сходных.

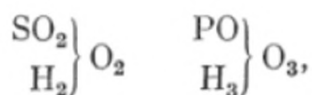
Kolbe старался удержать понятие о радикалах в его прежнем смысле и сохранить электрохимические и дуалистические взгляды.— Отрицая типические воззрения Gerhardt'a, он долго отрицал многие из частичных формул и даже ныне не принял их вполне. Замещения как факт не могли быть не приняты Kolbe; воззрения, на них основывающиеся, были даже развиваемы им подчас, быть может, с недостаточной осмотрительностью.

Многоосновность 60. Между тем, как теоретические взгляды сменялись один другим, совершенствуясь и расширяясь, развивалось более и более понятие о многоосновности.

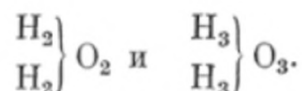
Еще во времена Berzelius'a известны были кислоты, которых формула, содержа некоторые составные части в нечетном числе паев, не могла делиться; а между тем эти кислоты, взятые в количестве, выраженном формулой, требовали более одного пая щелочи для полного насыщения; Berzelius обозначил их названием *многоосновных*. Позже Liebig развил понятие об этих кислотах в так называемую теорию многоосновных кислот и принял за многоосновные даже некоторые из таких кислот, формула которых могла подвергнуться делению. Соображения, руководившие Liebig'a в его заключениях, не были формулированы им с достаточной определенностью, в виде общего правила, и это заставило Laurent'a сказать (в *Méthode de Chimie*), что основность кислоты определяется авторитетом того химика, которому принадлежит мнение о ней. Gerhardt первый указал на признаки, всегда могущие служить основанием для суждения об основности кислот, и Laurent принял его взгляды. Само собою разумеется, что воззрения эти развивались в связи с постепенным уяснением понятия о частице и что, собственно говоря, определение основности сводится на определение величины частицы.

Выражая одноосновные кислоты как производные от типа воды $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \bigg\} \text{O}$, например азотную кислоту — формулой $\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \bigg\} \text{O}$, уксусную кислоту — формулой $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{matrix} \bigg\} \text{O}$,

Gerhardt и его последователи принуждены были для двуосновных кислот принимать удвоенный тип. Вместе с этим обозначением, естественно, развилось и понятие о существовании таких радикалов, которые замещают более одного пая водорода (эквивалентны двум или более паям H) и которые Gerhardt назвал двуатомными, трехатомными. Например, серная кислота, обыкновенная фосфорная кислота получили формулы:



отнесенные к типам:



Эквиваленты
Laurent'a и Gerhardt'a

61. Рассматривая металлические окислы, требующие более одного пая одноосновной кислоты для образования соли, Laurent и Gerhardt предложили сначала принимать разные эквиваленты для одного и того же металла — брать постоянно количество его, эквивалентное одному пая H. Они пришли, таким образом, к обозначению,

например, солей закиси железа формулой $\left. \begin{smallmatrix} \text{Fe} \\ \text{R} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$, а солей окиси — формулой $\left. \begin{smallmatrix} \text{fe} \\ \text{R} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$, где R представляет радикал одноосновной кислоты, а $\text{fe} = \frac{2}{3} \text{Fe}$.

В самом деле, в солях окиси, требующей для насыщения 3 паев одноосновной кислоты, Fe_2 эквивалентны 3 паям H, а в солях закиси Fe эквивалентен 1 паяю H. Железо в солях закиси обозначено было названием *ferrugosum*, а железо с эквивалентом, одною третью меньшим, в солях окиси — названием *ferricum*. Точно так же различили *manganosum* и *manganicum*, *surgosum* и *surgicum* и проч. Очевидно, что здесь рассматривались только эквивалентные количества, а понятие о частице оставалось в стороне. Мы знаем

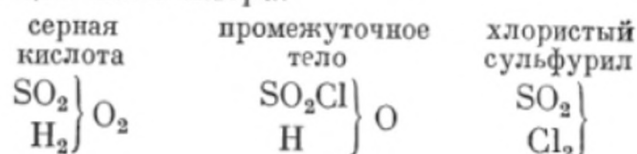
ныне, что формула $\left. \begin{smallmatrix} \text{fe} \\ \text{R} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$ солей окиси железа выражает не частичное, а меньшее количество вещества, но данные, и теперь еще не вполне достаточные для суждения о величине частицы в подобных случаях, в то время еще не существовали.

Многоатомность

62. Вскоре, однакоже, понятие о значении многоосновных кислот и многокислотных оснований, — таких, которых частицы требуют более одного пая одноосновной кислоты для насыщения, — выяснилось и расширилось. Замечено было, что есть много веществ, которых частицы требуют для известных двойных разложений более одной частицы других тел. Так, например, частица глицерина, представляющего по химическому характеру аналог винного алкоголя, может подвергаться двойным разложениям, в которых участвуют три частицы одноосновных кислот, между тем как винный алкоголь в соответствующих случаях реагирует только с одной частицей одноосновной кислоты. Вместе с тем начали вообще отличать частицы, требующие для реакции более одной частицы других веществ, и, обозначая это свойство общим названием *многоатомности*, оставили термин *многоосновность* для одних кислот, — для обозначения наибольшего количества паев металла, входящего в состав соли. Факты, добытые классическими исследованиями Wurtz'a, Berthelot над многоатомными алкоголями, легли в основание этих новых воззрений.

Смешанные типы

63. Между тем, для выражения состава массы новооткрытых веществ продолжали употреблять типические формулы и, таким образом, пришли невольно к так называемым смешанным типам, в которых утратились ясность и простота, составлявшие одно из главных достоинств типических формул. Для серной кислоты $\left. \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$ известно, например, производное — хлористый сульфурил SO_2Cl_2 . Вещество это может быть выражено формулой, произведенной от типа $\left. \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right\}$, но существует еще производное SHClO_3 , стоящее между серной кислотой и хлористым сульфурилом, представляющее серную кислоту, где не оба водяных остатка, как в хлористом сульфуриле, а один только замещен паяем хлора:



Чтобы удержать типическое воззрение, пришлось для промежуточного вещества взять смешанный тип и принять, что двуатомный радикал сульфурил (SO_2)" замещает в этом типе два пая водорода. Некоторые химики, для случаев, где Cl является замещающим водяной остаток (HO), предложили формулы такого вида:

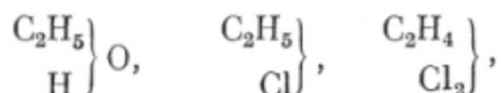


По мере того как размножалось число многоатомных производных, приходилось, следуя такому принципу, принимать новые разнообразные и многочисленные смешанные типы. Этот взгляд, предложенный Williamson'ом и Odling'ом и проводимый Kekulé в его Lehrbuch, остался мало распространенным.

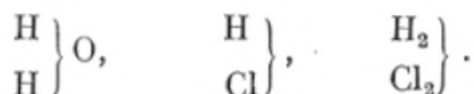
Механические,
или углеродистые,
типы

64. Необходимость смешанных типов, к которым невольно пришли последователи Gerhardt'a, уже служила доказательством недостаточности типических воззрений. Недостаточность эта обозначалась все ярче и ярче по мере умножения фактов, относящихся к многоатомным веществам. Скоро замечено было, что вещества, причислявшиеся по Gerhardt'у к различным типам, обладающие различным химическим характером, но содержащие одинаковое количество известной составной части (например, члены одного и того же генетического ряда), весьма удобно группируются около какого-либо простейшего соединения этой именно составной части, принятого за тип. Это был возврат к механическим типам Dumas, остававшимся до этого времени полузабытыми.

Для органических соединений, в которых уголь представляет наиболее существенную составную часть, типом послужили углеводороды, как простейшие из органических соединений, и потому типы эти назывались иногда углеродистыми. Следуя типам Gerhardt'a, например, винный алкоголь, хлористый эфил и хлористый эфилеи писали:



и производили их от типов:



С точки зрения углеродистых типов, все эти три тела рассматривались как происшедшие от углеводорода C_2H_6 , и получали формулы:

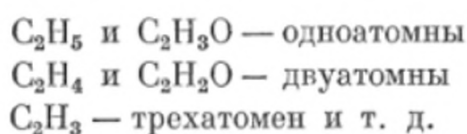


Угольная кислота
и окись углерода,
как типы, по Kolbe

В то же время углеводород C_2H_6 может быть рассматриваем как $\text{CH}_3(\text{CH}_3)$, т. е. как происшедший чрез замещение пая водорода в болотном газе CH_4 радикалом мэфилом CH_3 . Далее, болотный газ может быть сравнен с углекислотой, если дать ей формулу CO_4 , принимая $\text{O} = 8$. Таким образом, большинство органических веществ может быть рассматриваемо как соединения, происшедшие чрез заме-

щение кислорода в угольной кислоте или (если они неопредельны) в окиси углерода CO_2 , принимая также $\text{O} = 8$. Такой взгляд вскоре развит был Kolbe, отличающим в угольной кислоте половину кислорода под названием экстрарадикального и дающим ей, согласно тому, формулу $(\text{C}_2\text{O}_2)\text{O}_2$ (где $\text{C} = 6$ и $\text{O} = 8$). Истинная величина кислородного пая с его двуатомностью при этом была упущена из виду, что повело впоследствии к ошибочным выводам.

65. Далее, исследования показали, что между составом радикалов и их атомностью — способностью замещать при двойных разложениях определенное число паев водорода — существует известная связь, что атомность радикала увеличивается по мере выделения из него водорода или других составных частей; например:



Переход отсюда к новейшим воззрениям был легок; и в самом деле, выводы об атомности элементов, о зависимости от нее атомности остатков, о способности паев углерода соединяться между собою, с потерей части их атомности, не заставили долго ждать себя: Kekulé и Couper впервые выразили ясно эти мысли.

Учение о пределах Вместе и рядом с уяснением атомности элементов развивалось понятие о предельности, выступавшее все рельефнее по мере накопления новых фактов. Увлекаясь идеей двойного разложения, на которой типы по преимуществу основывались, Gerhardt считал этот вид реакций почти единственным и общим способом превращения всех веществ и во всех случаях; вместе с тем, существование частиц, способных к прямому соединению — настоящих радикалов в смысле дуалистическом, оставалось почти не замеченным. Но теперь факты прямого соединения начали размножаться и обратили на себя общее внимание. Ближайшее рассматривание состава частиц, способных соединяться, и сравнение его с составом частиц, не способных к соединению, повели к общим выводам, выразившимся, при помощи понятия об атомности, в учении о пределах, изложенном выше. В развитии его принимали [участие] весьма многие химики, между которыми можно указать, например, на Менделеева и Cahours'a.

Недостаточность углеродистых типов и типических воззрений вообще 66. В то же время, не трудно было заметить и то, что углеродистые типы настолько же недостаточны, как и типы Gerhardt'a. В самом деле, в известных случаях углеродистые типы также приходится удвоять, утроять подобно прежним ,

и ясность выражения от этого терпит. Например: $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ и $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{O}$, по Gerhardt'у, оба представляют тип $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$, а углеродистый тип C_2H_6 при-

ходится удвоить для выражения состава второго вещества. В типе $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{N}$ могут один, два и все три пая водорода быть замещены групп-

пой C_2H_5 ; каждое из этих производных, естественно, может быть отнесено

к типу $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} N$, но первое производное может быть причислено также

к типу углерода C_2H_6 и написано $C_2H_5(NH_2)'$; если же к типу того же углеводорода причислить соединения, где в аммиак дважды или трижды вошел радикал C_2H_5 на место водорода, то пришлось бы тип C_2H_6 удвоить и утроить. Но в то же время существуют, например, производные $C_2H_4(NH_2)'_2$, $C_2H_4(HO)'_2$ и промежуточное производное $C_2H_4(NH_2)'(HO)'$, которые удобно производятся от углеродистого типа C_2H_6 , а при сведении

их к типам Gerhardt'a требуют удвоенных типов $\left. \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N_2$, $\left. \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$ и сме-

шанного типа $\left. \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$, так что опять теряется простота и ясность выражения.



Далее, существует, например, случай, где в воде один пай водорода замещается радикалом C_2H_5 , а другой пай водорода — радикалом C_5H_{11} , так что

получается тело $\left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix} \right\} O$. Спрашивается: к типу какого углеводорода —

C_2H_6 или C_5H_{12} причислить это тело? Между тем ясно, что оба углеводорода, с одинаковым правом, могут быть приняты за тип. Недостаточность всех типических воззрений сделалась таким образом очевидна, и, при помощи уже ясно выраженного понятия об атомности элементов, оставалось сделать один шаг, чтобы перевести понятие о типах на более широкое понятие об усложнении частиц, производимом многоатомными элементами вообще. Логическая необходимость повела отсюда, как показано было выше, к понятию о способе химической связи между элементарными паями в сложных частицах, — к химическому строению. Вместе с тем, стало ясно, что истинный смысл и главная заслуга типов Gerhardt'a заключается в выражении ими усложнения частицы, производимого дву- и трехатомными паями, — что принятие смешанных типов как отвлеченных и сложных формул, которые сами по себе, без сравнения с производными от них телами, ничего существенного не выражают и не уясняют, вызвано было скорее привычкой к типическим формулам, чем действительной потребностью науки.

Современное
состояние
теоретических
воззрений в химии

67. Обобщения, изложенные в предыдущем отделе, проглядывают, более или менее, почти во всех воззрениях, высказываемых различными учеными в новейшее время. Однако они еще не приняты вполне и до сих пор не были проводимы

с достаточной последовательностью. Два различные рода новейших воззрений, или — лучше сказать — воззрения, которые считаются различными их авторами, но в сущности расходятся преимущественно по способу выражения, изложены в учебниках Kolbe и Kekulé.

Последний, следуя воззрениям Gerhardt'a, развивая их и добавляя новыми понятиями об атомности элементов и проч., дошел, вследствие желания сохранить типические взгляды, до смешанных типов, которых

недостаточность и бесполезность едва ли требуют доказательств после всего того, что сказано выше. Стараясь удерживать понятие о рациональных формулах как формулах превращений (а не конституции или химического строения), Kekulé считает возможными различные рациональные формулы для одного и того же тела. Принимая конституцию в смысле расположения атомов в пространстве, он думает даже, что выражение ее формулами, располагающимися на плоскости бумаги, невозможно. Между тем, не трудно понять, что если бы было доказано, что расположение атомов в пространстве обуславливает их взаимную химическую зависимость, и если бы определение этого расположения было доступно, то нашлись бы формулы для его выражения, как находятся они в математике для определения положения точки в пространстве.

В то же время, введя раз понятие об атомности элементарных паев и зависимости от нее атомности сложных групп, Kekulé не мог не допустить, что рациональные формулы часто выражают не одни реакции, к которым тело способно, а нечто большее. В самом деле, то тут, то там в сочинении Kekulé довольно ясно, хотя отрывочно, выражается понятие о химической зависимости между отдельными паями в частице (о конституции в смысле Kolbe, — о химическом строении) — понятие, прямо противоречащее употреблению нескольких формул для одного и того же вещества. Вместе с тем, Kekulé остается не всегда последовательным понятию об атомности элементарных паев, и между рациональными формулами, которые дает он различным телам, встречаются иногда изображающие их в виде соединения двух предельных частиц.

68. Kolbe, с своей стороны, употребляет формулы в смысле конституции (химического строения). Он был поборником прежних понятий — ожесточенным противником унитарной теории и типических воззрений вообще, но факты дали и ему почувствовать свою власть: многие из частичных формул (эфиров, ангидридов одноосновных кислот и проч.), которые Kolbe долго отвергал, были им приняты, и он сам выразил особый типический взгляд на органические вещества (см. § 64), — взгляд, недалеко отстоящий от механических типов Dumas, которые Kolbe считал прежде игрою в формулы, едва ли заслуживающею места в учебнике. Атомность элементов, которая собственно и составляет действительный смысл механических типов, зависимость от нее атомности радикалов и понятие о предельности также вошли в круг теоретических воззрений Kolbe, и, несмотря на то, он остался верен прежним паям углерода ($C = 6$, $O = 8$) и проч. и прежней формуле воды ($HO = 9$). Kolbe признает, что углерод входит в состав органических веществ, по меньшей мере, в числе двух паев, — называет $C_2 = 12$ карбонилем, но не уступает требованиям последовательности, когда дело касается кислорода и его аналогов. Он предполагает присутствие воды ($HO = 9$) в составе всех тел, содержащих (по принятому в предыдущем взгляду) водяной остаток, и, принимая $O = 8$, в то же время, вопреки понятию об атомности, лишает себя возможности объяснить, какою химическою связью эта вода удерживается в частицах, чем соединены два радикала в эфирах и проч. Уксусная кислота будет, например, по Kolbe, $HO.C_2H_3(C_2O_2)O$. — Далее, это ведет Kolbe к ложному взгляду на водяной остаток (по Kolbe — радикал *оксил*) как на перекись водорода или ее изомер. Правда, приняв $O = 16$, Kolbe лишился бы возможности производить тела от окиси углерода и углекислоты (см. § 64) как типов, но ясно, что в формулах, которые он дает этим веществам ($C_2O_2 = 28$, $C_2O_4 = 44$), пай кислорода ($O = 8$) являются только представителями единиц сродства, и формулы CN_2 (ипотетический

мэфилен) и CH_4 (болотный газ), или знаки C'' , C^{IV} , были бы также вполне достаточны для отнесения к ним, как типам, различных сложных веществ.

Приняв сначала замещение как факт — по необходимости, Kolbe ныне сам развивает этот взгляд и, увлекаясь, так сказать, наружностью формул, оставляет иногда на втором плане конституцию (химическое строение), понятие о которой служит исходной точкой его воззрений. Выводы, к которым приводили Kolbe формулы замещения, не всегда подтверждались опытами. — Для того, чтобы взгляды Kekulé и Kolbe слились в один, недостает почти только того, чтобы первый с большей решительностью проводил принцип химического строения и чтобы второй принял действительный пай кислорода $\text{O} = 16$. Определеннее, последовательнее других и вполне отчетливо проводит принцип химического строения Erlenmeyer в своих отдельных статьях, касающихся различных вопросов, интересных в теоретическом отношении.

69. Ко всему сказанному остается прибавить, что если некоторые из остальных химиков и выражали вкратце свои воззрения, то все они более или менее приближались к принятым в этом сочинении. Например, из числа авторитетов науки, Wurtz, по поводу своих исследований над углеводородами, указывает на возможность объяснить их изомерию соображениями, подобными изложенным в § 46-м. Другие ученые, также по поводу исследований, ими произведенных, излагали воззрения, в которых ясно отражались те же понятия о химическом строении, но понятия эти формулировались ими как-то нерешительно и неопределенно. Так, например, Heintz, встречаясь с радикалами, заключающими водяной остаток и т. п., изображает их формулами типическими и называет *типическими* радикалами; Wislicenus, вместо того чтобы положительно говорить о нахождении в частице окисленного водорода (водяного остатка) и о кислотном характере, который водород принимает, когда кислород, с ним соединенный, соединяется другой единицей своего сродства с группой CO (см. § 45), говорит об *отрицательном* значении сродства группы CO (negative Aequivalenzwerth), об удовлетворении этого сродства в *смысле водного типа* (im Sinne des Wassertypus), т. е. — водяным остатком. Наконец, есть химики, как, например, Berthelot, которые почти вовсе отвергают теоретические взгляды и употребляют преимущественно эмпирические формулы.

Из сказанного в первом отделе видно, что химический характер каждого пая, находящегося в сложной частице, и отношения его к реагентам в значительной степени обуславливаются натурой и распределением других паяв, помещенных в той же частице, или, что все равно, составом и химическим строением сложного вещества. Вместе с тем, очевидно, химический характер самого вещества, так сказать, складывается из химических содержаний его элементарных составных частей. — Попытка — охарактеризовать, до некоторой степени, эти отношения в их взаимной зависимости — предлагается в конце этого сочинения.

Классификация органических соединений

Зависимость классификаций от теоретических воззрений. Прежние классификации

70. Размещение веществ в различные отделы и группы, так же как и вывод общих понятий, теоретических воззрений, предполагает предварительное знакомство со свойствами, достаточное для того, чтобы судить о большем или меньшем сходстве тел между собою. Естественно поэтому, что развитие теорий в химии и постепенное усовершенствование химических классификаций шли рука об руку.

Покамест знакомство с органическими веществами было поверхностно и касалось преимущественно внешних свойств, между тем как их превращения и взаимные отношения оставались почти неизвестными, классификации органических соединений не могли быть естественными, с химической точки зрения. Вещества группировали тогда по местонахождению их в природе, по цвету, консистенции и т. п., делили их на летучие масла, смолы, красильные вещества и проч.— Более близкое, но все еще неполное знакомство с химическими свойствами известной части органических соединений заставило отличать кислоты, алкалоиды, средние (индифферентные) тела и делить первые на летучие и нелетучие, вторые — на бескислородные и содержащие кислород, третьи — на азотистые и безазотные и т. д.

Появление теоретических воззрений позволило — относительно тех веществ, по крайней мере, к которым эти воззрения прилагались, — перейти к системам более научным. Каждая теория вносила в классификацию свой оттенок: последователи эфиринной теории (см. § 51) сближали винный алкоголь и его производные, как соединения одного и того же тела — эфирина, с разными веществами; последователи теории сложных радикалов ставили вместе тела, в которых принимали один и тот же сложный радикал; теория ядер (см. § 52) послужила Laurent'у основанием довольно полной классификации, которая принята Gmelin'ом в его сочинении (*Handbuch der Chemie*), отличающемся полнотою.

Развитие понятия о химической частице, — о тех количествах, в которых вещества соответствуют, в химическом отношении, одно другому и естественно могут быть сравниваемы, — доставило науке более твердые основания для суждения о сходстве веществ, а гомология, впервые указанная Schiel'ем, привела к так называемой рядовой классификации, которой начала положены были Gerhardt'ом и которая вполне разработана им в знаменитом *Traité de chimie organique*.

71. Считая физические свойства и химический характер (кислотность, щелочность, индифферентность) признаками второстепенными в отношении

классификации, Gerhardt принял за ее основание метаморфозы веществ. Он сгруппировал вместе тела близкие по способу образования, происходящие одно от другого, и составил из них ряды гетерологичные или генетические (см. § 40). За генетическим рядом веществ с наименьшим количеством угля он помещает другие генетические ряды, заключающие тела, содержащие все более и более углерода и гомологичные (см. § 40) с телами низших рядов. Таким образом, генетические ряды располагаются, так сказать, в общий гомологичный ряд. За рядами предельных веществ Gerhardt описывает, в том же порядке, тела непердельные, изоогичные с первыми. Каждый генетический ряд подразделяется, в классификации Gerhardt'a, на группы, образуемые веществами, в которых может быть принят один и тот же радикал, и их ближайшими производными, например телами, которые представляют продукты замещения водорода в радикале хлором и бромом. — Наконец, тела каждой группы рассматриваются по порядку как производные четырех типов, принятых Gerhardt'ом (см. § 56).

Такое расположение веществ, по рядам гомологичным, генетическим и изоогичным, действительно опирается на факты — на отношения веществ по составу, которому соответствуют определенные отношения химических свойств, но оно может строго прилагаться лишь к телам, в частице которых все пай углерода непосредственно соединены между собою; да и здесь даже является произвол относительно помещения тела в том или другом месте генетического ряда. В самом деле, располагая тела в ряд гомологичный или в ряд изоогичный, естественно начинать в первом случае с простейших членов, во втором — с предельных тел, как представляющих наименее сложные химические явления, а затем, далее, уже самая правильность изменения состава веществ определяет место каждого члена в таких рядах. В ряде генетическом, напротив, состав членов может быть разнообразен настолько же, как и их химические отношения. — Таким образом, от личного взгляда классификатора зависит сближение одних и разделение других членов генетического ряда, и во всяком случае приходится призвать на помощь, для этой последней группировки, какой-либо новый принцип, не зависящий от понятия о гомологии и гетерологии.

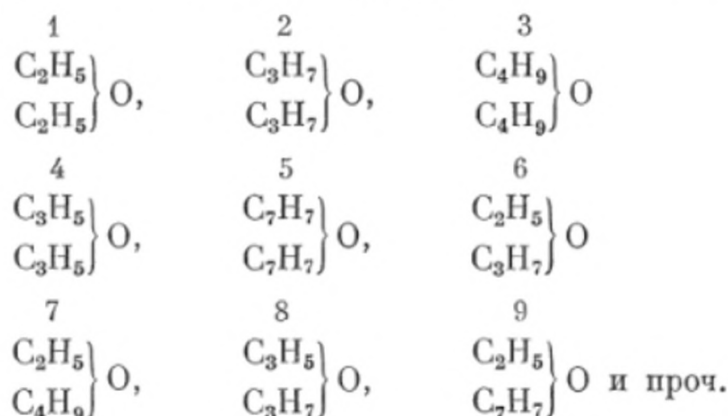
Например,

хлористый эфил	хлористый эфилен	винный алкоголь	эфилгликол
C_2H_5Cl	$C_2H_4Cl_2$	$C_2H_5(OH)$	$C_2H_4(OH)_2$

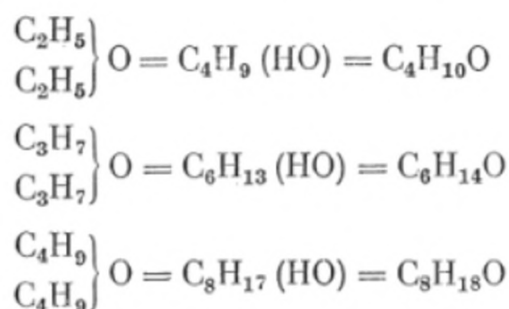
все принадлежат к одному генетическому ряду и легко могут быть превращаемы один в другой; из них два первые сходны между собою по содержанию хлора, два последние — по содержанию водяного остатка HO, и, в то же время, по содержанию углеводородного радикала C_2H_5 . хлористый эфил приближается к винному алкоголю, а хлористый эфилен, по своему радикалу C_2H_4 , становится рядом с эфилгликолом. За основание группировки здесь можно принять как ту, так и другую черту сходства: первая требует сближения обоих хлористых производных, с одной стороны, и обоих гидратных тел (содержащих HO) — с другой; вторая, напротив, заставляет ставить хлористый эфил вместе с винным алкоголем, а хлористый эфилен вместе с эфилгликолом. Если прибавить к этому, что, например, в хлористом эфиле $C_2H_4Cl_2$ при одних превращениях радикалом является $(C_2H_4)''$, а при других — группа $(C_2H_4Cl)'$, отвечающая эфилу $(C_2H_5)'$, и что вообще (см. § 31) понятие о содержании в веществе

известного радикала лишено определенного, неизменного значения, то становится ясно, что основания, принятые Gerhardt'ом, не могут считаться вполне удовлетворительными для деления генетических рядов на группы. Недостаточность типов, служивших Gerhardt'у для подразделения групп, указана выше (§ 66).

72. Что касается до тел, в которых радикалы, заключающие непосредственно соединенные между собою углеродные пай, связаны многоатомными паями других элементов, то подобные вещества могут быть причисляемы, с одинаковым правом, к различным гомологичным, генетическим и изоогичным рядам.— Например, алкогольные радикалы $(C_2H_5)'$, $(C_3H_7)'$, $(C_4H_9)'$, представляющие остатки предельных частиц, и радикалы $(C_3H_5)'$, $(C_7H_7)'$ —остатки частиц непредельных, могущие действовать одной единицей сродства (являться одноатомными), дадут с паем кислорода O" следующие соединения (эферы):



Из них вещества 1, 2 и 3 хотя и заключают гомологичные радикалы, но по эмпирическим формулам $C_4H_{10}O$, $C_6H_{14}O$, $C_8H_{18}O$ будут отличаться на $C_2H_4 = 2(CH_2)$ и кажутся членами гомологичного ряда, не непосредственно стоящими один за другим. По этим формулам, их можно счесть принадлежащими к генетическим рядам тел, содержащих углеродные группы C_4 , C_6 , C_8 , между тем как они только метамерны с алкоголями этих рядов:



На самом же деле, по происхождению, эфиры 1, 2 и 3 принадлежат к генетическим рядам 2-му, 3-му и 4-му. Почти то же можно сказать и о веществах 4 и 5.— Но если принять за основание причисления к тому или другому ряду и действительное происхождение веществ — состав радикалов, то и тогда эфир 6 может быть поставлен как во 2-й, так и в 3-й генетический ряд, эфир 7 — во 2-й и 4-й, эфир 9 — во 2-й и 7-й генетические ряды. В то же время, эфир 8 имеет одинаковое право на причисление к ряду тел предельных (по радикалу C_3H_7) или к ряду, изоогичному с первым, тел непредельных (по радикалу C_3H_5); эфир 9 может быть оди-

наково отнесен к производным эфилным, заключающим радикал $(C_2H_5)'$ (эфил), или к производным бензойным, содержащим $(C_7H_7)'$ (бензил).

Ясно, что для азота, способного связывать в частице три радикала и даже более, сложность упомянутых отношений весьма значительно увеличится, и если принципы гомологии и изологии будут приняты за единственные основания классификации, то представится обширное поле личному взгляду классификатора.

В этом отношении действительно может быть сделан упрек классификации, предложенной Gerhardt'ом: тела, заключающие несколько радикалов, соединенных посредственно, помещаясь в ней близ производных одного из этих радикалов, часто, по необходимости, ставятся далеко от других веществ, по происхождению настолько же к ним близких.

73. Последователи Gerhardt'a (Limpricht, Kekulé), описывая органические вещества, предпочли ставить вместе члены каждого гомологичного ряда. Такое сближение оправдывается химической аналогией гомологов, но, приняв его, пришлось располагать гомологичные ряды один за другим и составить из них, так сказать, общий генетический ряд. Размещение гомологичных рядов в таком генетическом ряду основывается у Limpricht'a, а еще более у Kekulé, на атомности радикалов, заключающихся в составе тел. За гомологичными рядами веществ предельных и некоторых, близко к ним примыкающих, неопредельных соединений эти химики ставят ряды неопредельные, содержащие значительно более углерода, нежели водорода.

Такая классификация представляет опять многие из неудобств, свойственных рядовой системе Gerhardt'a. Понятие об атомности радикала, содержащегося в теле, представляет много неопределенного уже потому, что почти в каждом соединении можно принимать радикалы различного состава и атомности: смотря по способу превращения, часто одно и то же вещество дает то радикал одноатомный, то радикал многоатомный. Вследствие этого, одного принципа атомности радикалов недостаточно даже для причисления к определенным отделам многих из тех веществ, в которых все атомы углерода находятся в непосредственной связи. Личный взгляд классификатора, по необходимости, опять выдвигается здесь на первый взгляд. — Что же касается до тел с частицами, составленными из различных радикалов, соединенных посредственно — многоатомными паями, то они, как и в классификации Gerhardt'a, являются имеющими равное право на помещение в различных рядах и группах.

74. Ныне, когда понятия о типах, радикалах и проч. сводятся на более широкие понятия о химическом строении, об атомности элементов и зависящем от того усложнении частиц, распределение веществ по отделам и группам, на основаниях, принятых Gerhardt'ом или Kekulé, не может вполне удовлетворить требованиям современной науки. Свободные от произвола начала прежних классификаций — гомологию и изологию — приходится подчинить понятию об усложнении частиц, в его зависимости от атомности элементарных составных частей и химического строения. Уяснив черты сходства и различия веществ по отношению ко всем этим началам, химия приобретает возможность составить систему более определенную — такую, в которой место каждого тела менее прежнего зависит от рода реакций, со стороны которых это тело было преимущественно изучаемо. Рядовое расположение — гомология и изология, прилагаясь строго, как было сейчас показано, только к телам, в которых все атомы углерода непосредственно соединены между собою, послужит, в такой

новой классификации, лишь к образованию тесных отделов — к сближению веществ наиболее сходных.

Ближайшее понятие
о рядовой системе

Для того, чтобы приложить ряды к классификации, необходимо прежде всего уяснить подробнее их значение. Не только при описании тел, когда они по необходимости вытягиваются в одну линию, — не только при размещении их на плоскости, но даже и при расстановке веществ по трем направлениям, в пространстве, рядовая система не дает возможности расположить тела так, чтобы место каждого из них определялось всеми его аналогиями.

Пример лучше всего объяснит эту последнюю мысль. Для предельного углеводорода C_2H_6 известны гомологи C_3H_8 , C_4H_{10} и т. д.; для каждого из них могут существовать хлористые производные — C_2H_5Cl , C_3H_7Cl , C_4H_9Cl , гидратные производные (содержащие водяной остаток) — $C_2H_5(HO)$, $C_3H_7(HO)$, $C_4H_9(HO)$ и различные другие дериваты. — Все эти вещества могут быть расположены на плоскости, в горизонтальные — генетические, и вертикальные — гомологичные ряды:

углеводороды	хлористые производные	алкоголи
C_2H_6	C_2H_5Cl	$C_2H_5(HO) \dots$
C_3H_8	C_3H_7Cl	$C_3H_7(HO) \dots$
C_4H_{10}	C_4H_9Cl	$C_4H_9(HO) \dots$
C_nH_{2n+2}	$C_nH_{2n+1}Cl$	$C_nH_{2n+1}(HO) \dots$

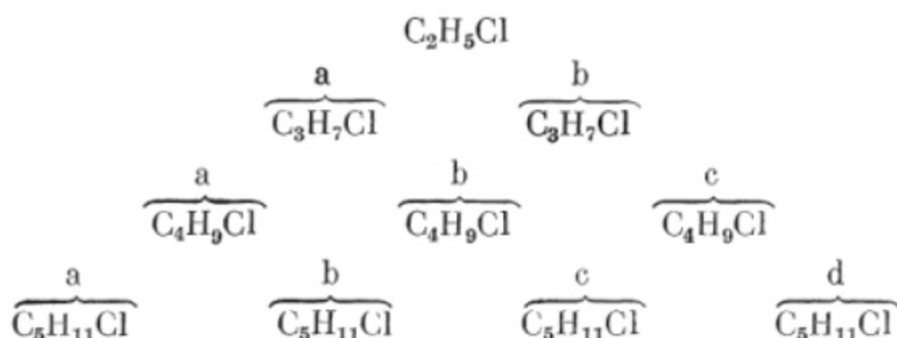
Определенному отношению по составу действительно отвечает здесь известное отношение по свойствам.

Далее, для этих веществ существуют изоологи, отличающиеся только меньшим количеством водорода и находящиеся, по свойствам, в определенном отношении как к первым веществам, так и между собою. Если предположить, что все теоретически возможные изоологи действительно существуют, то, например, для веществ C_4H_{10} , C_4H_9Cl и $C_4H_9(HO)$ получаются следующие (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
$C_4H_9(HO)$	$C_4H_7(HO)$	$C_4H_5(HO)$	$C_4H_3(HO)$	$C_4H(HO)$

Генетические ряды будут теперь идти в вертикальном направлении, и ясно, что, размещая тела на плоскости, приходится отказаться от обозначения одного рода рядов: в первом из приведенных примеров нет рядов изоологичных, во втором — рядов гомологичных. Едва ли нужно прибавлять, что, зная состав какого-либо тела, легко предвидеть состав его гомологов и определить a priori, каким простейшим членом начнется гомологичный ряд. Например, для тела $C_2H_2O_4$ низший гомолог невозможен, для тел C_6H_6 (бензол) и $C_7H_6O_2$ (бензойная кислота) низшие, теоретически возможные, гомологи будут: C_4H_2 и $C_5H_2O_2$, так что в генетических рядах, заключающих вещества с двумя и тремя паями угля в составе, будет недоставать тел, соответствующих бензолу и кислоте бензойной. — Что касается до высшего предела гомологичных рядов, то теория не указывает его: a priori, усложнение возможно до бесконечности. — Количество членов в гетерологичных рядах определяется разнообразием состава

ва, которое тем значительнее, чем сложнее вещества, составляющие ряд, и чем разнообразнее составные части. — Длину рядов изоэтичных обыкновенно легко предвидеть: очевидно, например, что для этилена C_2H_4 возможен только один низший изоэти C_2H_2 и один высший — C_2H_6 (предельное вещество); для бензола C_6H_6 низший теоретически возможный изоэти будет C_6H_2 , а самый высший (предельный) C_6H_{14} и т. п. (см. § 39). Будущие исследования решат, какие из членов разных рядов, кажущиеся возможными теоретически, существуют на деле (сравнить § 47). — Понятно, что сохранение рядов всех трех упомянутых порядков возможно только при расположении тел по трем направлениям, т. е. в пространстве, но и этих трех направлений достанет вполне лишь в том только случае, если каждой формуле отвечает одно тело. Между тем выше (см. § 44) было замечено, что, например, для формулы $C_3H_7(НО)$ существуют изоэти и что, без сомнения, они возможны и для других формул. Таким образом, формула является, во многих случаях, представительницей не одного тела, а целой группы изоэтичных веществ. Между степенью сложности, выражаемой формулой, и количеством изоэтичных, по всей вероятности, существует известное отношение, так что, с увеличением сложности, правильно и, кажется, весьма быстро возрастает число изоэтичных. Можно представить себе, что изоэтичные, отвечающие всем членам гомологического ряда, взятые вместе, составят расходящиеся ряды, которых центром явится простейшее вещество, не имеющее изоэтичных. Если принять, что в гомологическом ряду тел $C_nH_{2n+1}Cl$ число изоэтичных увеличивается на один с усложнением состава на CH_2 , и обозначить изоэтичные буквами, поставленными наверху, то получились бы следующие ряды:



Очевидно, что для подобных изоэтичных не достанет места даже и в системе рядов, расположенных по трем направлениям; очевидно также, что если обращать внимание только на эмпирические формулы веществ, то известная правильность отношений по составу будет иметь место в этой системе и по направлениям диагональным, по которым также явятся определенные ряды тел.

Такая рядовая система вместит вещества, в которых все атомы углерода соединены непосредственно между собою, но соединения, заключающие непрямо (посредством многоатомных элементов — кислорода, азота и проч.) соединенные радикалы, останутся вне ее.

Сравнение рядовой
системы веществ,
указанное Gerhardt'ом

75. Расположение тел в рядовой классификации Gerhardt сравнивает с игрою карт, разложенною так, что все карты одинаковой масти и постепенно увеличивающегося значения находятся на одной вертикальной линии, а рядом с ними, также вертикальными рядами, помещены, в том же порядке, карты других мастей. Карты одной масти, но различного значения Gerhardt сравнивает с рядами тел, происходящих

одно от другого, но обладающих различным химическим характером (рядами генетическими), а карты различных мастей, но одинакового значения, составляющие горизонтальные ряды, он уподобляет рядам тел, различных по происхождению, но имеющих сходный химический характер,— рядам гомологичным или рядам изолатичным.— Если некоторых карт и не доставало бы в такой системе, то их место, тем не менее, будет известно, и не видя их, всякий может себе составить об них понятие. Чтобы дополнить и развить это сравнение, можно принять, что ряды карт, расположенные горизонтально, представляют гомологичные ряды веществ,— что на первую игру карт наложены, с сохранением прежнего порядка, еще несколько игор, состоящих из карт все меньшего и меньшего размера, так что в верхней колоде будут находиться самые малые карты. Тогда лежащие одна на другой карты одинаковой масти и одинакового значения, но размера постепенно уменьшающегося, изобразят ряды изолатичные, которых направление будет перпендикулярно к плоскости, образуемой рядами первых двух родов,— первой игрою карт. К этому необходимо прибавить, что в таких рядах, идущих по трем направлениям, известные отдельные карты должны быть выброшены, потому что в рядах веществ, особенно — в изолатичных, существуют перерывы, пробелы, для которых соответствующие тела не только еще не открыты, но вообще не существуют и не могут существовать (см. § 74); далее, весьма многие отдельные карты отвечают не одному веществу, а целой группе изомерных (но не метамерных, см. § 44) веществ. Несколько карточных игор, расположенных таким образом, действительно представят картину классификации тех углеродных соединений, где все паи угля непосредственно соединены между собою; для того же, чтобы сравнение вполне отвечало фактам, нужно принять еще, что от каждой карты может быть отрезана более или менее значительная часть и что два, три и более таких отрезка могут опять быть соединены тем или другим способом. Отрезки разной величины будут тогда отвечать радикалам и остаткам, и так как они могут быть взяты от карт не только сходных, но и от весьма различных, то очевидно, что сложенные из них составные карты будут весьма часто иметь смешанное значение и что две составные карты, сложенные из одинаковых отрезков, тем не менее, могут еще отличаться способом их соединения (— натурою паев и остатков, связывающих простые радикалы в частице).

Значение
рядовой системы
для современной
классификации

76. При описании, размещение тех веществ, в частице которых все паи угля непосредственно соединены между собою и которые, следовательно, помещаются в изложенной рядовой системе, не представит затруднений. Понятно, что из этой системы можно брать, в известном порядке, один за другим, ряды того или другого рода, и как скоро известен порядок, в котором происходило это отделение рядов от всей системы, то целостность последней всегда может быть восстановлена.

Само собою разумеется, что всего естественнее сближать те соединения, которые представляют наибольшую аналогию химическим свойствам; естественно также предпослать описание соединений простейших описанию тел более сложных и представляющих более запутанные отношения. Приняв в руководство эти соображения, справедливо будет, основываясь на химическом сходстве гомологов и изолатов, группировать их вместе. Таким образом всегда могут быть поставлены рядом: гомологичный ряд предельных веществ, начинающийся простейшим членом; ряд гомологичный неопредельных веществ — ближайших изолатов тел пер-

вого ряда; гомологичные ряды дальнейших изомеров, все более и более неопредельных.

Если представить себе рядовую систему, размещенную в пространстве так, что гомологичные и изомеричные ряды идут в горизонтальной плоскости, по двум направлениям, перпендикулярным одно к другому, а гетерологичные ряды расположены вертикально и перпендикулярно к плоскости, образуемой рядами первых двух рядов, то понятно, что такое собрание гомологов и изомеров будет, так сказать, представлять один из горизонтальных пластов системы.

Если бы дело шло о классификации только тех соединений, которые помещаются в рядовой системе, то оставалось бы разместить эти пласты в известной последовательности, один за другим, в общий гетерологичный ряд. Но этого мало; кроме веществ, принадлежащих к рядовой системе, масса тел, стоящих вне ее, должна найти рациональные места в классификации. Понятия о химическом строении, об атомности элементов и усложнении частиц, от них зависящем, приходят здесь на помощь.

**Общие основания
современной
классификации**

77. Химическая классификация будет естественна, если главным основанием сближения одних тел и разделения других служит аналогия или различие химической природы их; а природа эта опреде-

ляется (см. § 48) природой составных частей, их количеством и химическим строением частицы. Педантически строгое проведение этих оснований могло бы, правда, сделаться неудобным, и есть случаи, где необходимо пожертвовать ими для достижения большей простоты и ясности, но, прилагаемые к классификации без натяжек, эти основания представляют, кажется, при настоящем состоянии науки наиболее надежную точку опоры. Что касается природы элементов, то содержание одного из них — углерода, постоянно присутствующего в органических соединениях, естественно не входит в расчет при классифицировании последних. Другие элементы, соединяясь с углеродом, вносят в происходящие вещества определенный отпечаток. Те из элементов, которые аналогичны между собою, дают и соединения аналогичные, а между тем известно, что сходство элементов проявляется преимущественно в одинаковой атомности, с которою обыкновенно соединяется большее или меньшее сходство и других химических признаков. Если принять в расчет, что атомностью элементов обуславливается и возможность определенного, характеристического усложнения частиц, то справедливым кажется разделить углеродистые соединения, прежде всего, по атомности элементов, находящихся в их составе.

Углеводородные соединения одноатомных элементов могут быть разделены далее, по природе составных частей, на два отдела — на углеводороды и на галоидные производные углеводородов, содержащие, кроме водорода, еще галоид, или состоящие только из угля и галоида.

Количество непосредственно связанных между собою атомов углерода имеет, как показывают факты, мало влияния на химический характер вещества; почти то же самое можно сказать и о количестве водорода, прямо соединенного с углеродом; а так как в углеродных соединениях одноатомных элементов, например в углеводородах, все атомы угля необходимо должны быть соединены взаимно и все атомы одноатомного элемента — водорода всегда прямо соединены с углем, то углеводороды будут все гомологичны или изомеричны между собою. Все они находят, таким образом, место в изложенной выше рядовой системе и, представляя один из пластов ее, естественно должны быть поставлены вместе, подобно гомологам и изомерам вообще.

Количество галоида и его натура обнаруживают известное влияние на химический характер веществ. Согласно этому, галоидные производные углеводородов могут быть различены, по количеству галоида, на хлористые, двуххлористые и проч., а по натуре его — на хлористые, бромистые, иодистые.

К галоидным соединениям углеводородов удобно могут быть примкнуты тела, им соответствующие, но содержащие, вместо галоида, группу $(\text{NO}_2)'$. В самом деле, эти так называемые нитропроизводные во многом отвечают соединениям галоидным.

Что касается до химического строения соединений углерода с одноатомными элементами, то из сказанного видно его значительное сходство во всех этих веществах. Возможным является здесь только, в некоторых случаях, различие распределения одноатомных паев относительно паев углерода (см. §§ 44 и 46), т. е. случаи настоящей изомерии. Но изомеры вообще весьма сходны по химическим свойствам и, естественно, должны быть поставлены рядом один с другим, так что для подразделения класса углеродных соединений одноатомных элементов химическое строение является почти не имеющим значения.

78. В органических соединениях двуатомных элементов углерод, частью сродства соединенный с двуатомным элементом, другой частью сродства обыкновенно бывает соединен с элементами одноатомными, преимущественно — с водородом, иногда же с водородом и галоидом. Согласно этому, соответственно каждому порядку углеродных соединений, заключающих двуатомный элемент и водород, могут существовать еще, так же как для углеводородов, галоидные производные, к которым примкнут производные нитрованные, содержащие группу $(\text{NO}_2)'$. — Затем, углеродистые соединения двуатомных элементов, по натуре этих последних, распадаются на кислородные и сернистые. Как те, так и другие могут быть подвергнуты дальнейшему делению по количеству паев двуатомного элемента, по химическому строению и проч. Например, в кислородных соединениях кислород действует на углерод или половиною своего сродства, между тем как другая насыщена водородом, или всем сродством своим. В соединениях первого рода (в гидратных телах) будет, следовательно, заключаться водяной остаток $(\text{H}'\text{O}'')$. В то же время простой радикал, т. е. группа, состоящая из соединенных между собою паев угля, с прямо к ним присоединенными паями других элементов, может состоять или только из угля и водорода, или из угля, водорода и кислорода, соединенного с углем обеими единицами своего сродства. — Таким образом, гидратные соединения распадутся на тела с углеводородными простыми радикалами, или алкоголи, и тела с окси-углеводородными (содержащими кислород) простыми радикалами, или кислоты. Количество водяных остатков, или, что все равно, атомность простых радикалов, с которыми эти водяные остатки соединены, придает телам, с своей стороны, определенные свойства и ведет к делению алкоголей и кислот на одноатомные, двуатомные, трехатомные и т. д. Наконец, количество кислорода, присоединенного к углю обеими единицами сродства (находящегося в простом радикале), послужит основанием дальнейшего подразделения группы кислот.

Другой отдел кислородных соединений, в которых кислород весь соединен с углем, может быть отличен от тел гидратных названием *ангидридных* веществ, или *ангидридов*. Кислородный пай может здесь связывать в частицу два одноатомных радикала, а если один из радикалов многоатомен и соединен с несколькими паями кислорода — с каждым одной единицей сродства, то ясно, что могут произойти частицы, заключающие

три и более радикала, связанных посредством кислорода.— Таким образом и здесь, как в гидратных соединениях, явится основание для новых подразделений, опирающихся на количество кислорода (атомность радикалов, участвующих в усложнении частицы) и на состав радикалов, которые с ним соединены.

Наконец, если простые радикалы, находящиеся в соединении с кислородом, многоатомны, то возможным делается случай образования *ангидридо-гидратов* — веществ промежуточных между обоими предыдущими отделами и заключающих, с одной стороны, водяные остатки, с другой — кислородные паи, соединенные обоими единицами сродства с углеродом, как в ангидридах.

Что касается до сернистых соединений, то сера, обладающая способностью присоединять к себе кислород в количестве, большем одного пая, и удерживающая эту способность даже и тогда, когда она соединена с углеродом, делает еще необходимым образование особой группы тел (*сульфопроизводных*), содержащих окисленную серу.

79. Углеродистые соединения элементов трехатомных, по натуре последних, могут быть разделены на азотистые, фосфористые, мышьяковистые и проч. По содержанию в простом радикале угля и водорода или угля, водорода и кислорода азотистые соединения распадутся на *амины* и *амиды*; по содержанию в радикале галоида или водяного остатка становится возможным отличать, с одной стороны, галоидные производные аминов и галоидные производные амидов, с другой — *гидратамины* и *гидратамиды*. По атомности радикалов, входящих в состав частицы и условливающих присоединение большего или меньшего количества паев азота, амины и амиды могут быть разделены на одноатомные, двуатомные (диамины и диамиды), трехатомные (триамины, триамиды) и т. д. Наконец, в каждом отделе аминов и амидов, по количеству радикалов, связанных с азотом, а вместе и по количеству водорода, с ним соединенного, могут быть отличены амины или амиды первичные, где треть азотного сродства насыщена углем радикала, а две трети водородом; вторичные, где две трети азотного сродства действуют на уголь, а одна треть на водород; третичные, где водорода, прямо соединенного с азотом, нет. Далее, так как азот и его аналоги могут, в известных случаях, действовать пятью единицами сродства, как это бывает в нашатыре NH_4Cl , то для каждого амина являются еще соответствующие соединения, в которых насыщены все пять единиц азотного сродства. Особые группы азотистых соединений составят, далее, так называемые *азопроизводные*, в которых, вероятно, содержится группа $(\text{NN})''$, и соединения цианистые, заключающие группу $(\text{CN})'$ — циан.

Фосфористые, мышьяковистые соединения и ближайшие аналоги их, являясь во множестве случаев аналогичными с азотистыми соединениями, обладают той особенностью, что остатки их частиц особенно склонны играть роль, аналогичную роли металлов, и давать, таким образом, целые ряды производных, так сказать повторяющих металлические соединения минеральной химии.

Производные эти составят отдельную группу, а к ним, в виде особой группы, естественно примкнут собственно так называемые металлорганические вещества, заключающие различные, преимущественно — металлические, элементы в соединении с углеводородными радикалами. В самом деле, остатки этих последних в большинстве случаев также способны образовать ряды производных, близко походящих на неорганические соединения металлов.

80. Согласно всему сказанному, классификация органических соединений, основанная на натуре составных частей, на атомности их и на химическом строении, будет иметь, в главных чертах, следующий вид

Класс I-й. Соединения углерода с одноатомными элементами.

Группа 1-я. Углеводороды — C_nH_m .

а) предельные — C_nH_{2n+2} .

б), в) и т. д. — непредельные, более и более удаляющиеся от предела — C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} и т. д.

Группа 2-я. Галоидные производные углеводородов, предельные и непредельные — $C_nH_mCl_x$, $C_nH_mBr_x$, C_nCl_m и проч.

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

Класс II-й. Углеводородистые соединения, содержащие двуатомные элементы (кислород, серу).

А) Соединения гидратные, содержащие водяной остаток $(HO)'$ или аналогичную с ним группу $(HS)'$.

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

а) одноатомные, или моногидраты, $\left. \begin{matrix} (C_nH_m)' \\ H \end{matrix} \right\} O$, предельные и непредельные.

б), в) 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, содержащие серу вместо кислорода — $\left. \begin{matrix} C_nH_m \\ H_x \end{matrix} \right\} S_x$.

а), б) и т. д. — одноатомные, двуатомные и проч.

Группа 3-я. Галоидные производные алкоголей; например $\left. \begin{matrix} C_nH_mCl_y \\ H_x \end{matrix} \right\} O_x$.

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

а) одноатомные, предельные и непредельные — $\left. \begin{matrix} (C_nH_mO) \\ H \end{matrix} \right\} O$.

б), в), д) и т. д. — двуатомные одноосновные (с одним паям кислорода в радикале) — $\left. \begin{matrix} (C_nH_mO)'' \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$;

двуосновные (с двумя паями кислорода в радикале) — $\left. \begin{matrix} (C_nH_mO_2)'' \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$; трехатомные — $\left. \begin{matrix} (C_nH_mO_3) \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_3$ и высшей атомности, — предельные и непредельные.

Группа 5-я. Галоидные производные и нитропроизводные кислот различной атомности и предельности; например

$\left. \begin{matrix} C_nH_m(Cl \text{ или } NO_2)_z O_y \\ H_x \end{matrix} \right\} O_x$.

- Группа 6-я. Сульфопроизводные — вещества кислые, заключающие серу окисленную и соединенную с углеродом радикала.
- В) Ангидриды или окислы простых радикалов — тела, где кислород (или сера) насыщает углеродное сродство одного (например — двуатомного) простого радикала или нескольких радикалов, соединяя их в одну частицу.
- Группа 7-я. Ангидриды алкоголей (углеводородных радикалов) или эфиры простые и смешанные.
- а) одноатомные предельные и непредельные $\left. \begin{matrix} (C_nH_m)' \\ (C_nH_m)' \end{matrix} \right\} O$.
- б), в) и т. д. — двуатомные $\left. \begin{matrix} (C_nH_m)'' \\ (C_nH_m)'_2 \end{matrix} \right\} O_2$ и т. п., трехатомные и высшей атомности.
- Группа 8-я. Альдегиды и кетоны — окислы углеводородных двуатомных радикалов $(C_nH_m)''O$, находящиеся в особом отношении к кислотам и алкоголям.
- Группа 9-я. Ангидриды кислот, или окислы окси-углеводородных радикалов различной атомности и предельности; например $\left. \begin{matrix} (C_nH_mO)' \\ (C_nH_mO)' \end{matrix} \right\} O$, $(C_nH_mO)''O$ и т. п.
- Группа 10-я. Ангидриды смешанные, алкогольно-кислотные или сложные эфиры различной атомности и предельности; например $\left. \begin{matrix} (C_nH_mO)' \\ (C_nH_m)' \end{matrix} \right\} O$, $\left. \begin{matrix} (C_nH_mO_y)'' \\ (C_nH_m)'_2 \end{matrix} \right\} O_2$ и т. п.
- Группа 11-я. Ангидридо-гидраты, или неполные ангидриды многоатомных радикалов; например $\left. \begin{matrix} [(C_nH_m)''(HO)']' \\ [(C_nH_m)''(HO)']' \end{matrix} \right\} O$ и т. п.
- Класс III-й.* Углеродистые соединения, содержащие элементы трехатомные и высшей атомности.
- А) Соединения азотистые.
- Группа 1-я. Амины — соединения азота с углеводородными радикалами.
- а) амины одноатомных радикалов, предельных и непредельных; первичные $\left. \begin{matrix} (C_nH_m)' \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$, вторичные $\left. \begin{matrix} (C_nH_m)'_2 \\ H \end{matrix} \right\} N$, третичные $(C_nH_m)'_3 N$; их пятиатомные производные, например $(C_nH_m)'_4 NCl$ и проч.
- б), в) и т. д. — амины двуатомных радикалов (диамины), например $\left. \begin{matrix} (C_nH_m)'' \\ H_4 \end{matrix} \right\} N_2$ и т. п.; амины трехатомных радикалов (триамины) и проч.; их пятиатомные производные.
- Группа 2-я. Галоидные производные аминов.
- Группа 3-я. Гидратамины — амины многоатомных углеводородных радикалов, соединенных с водяным остатком; например $[(C_nH_m)''(HO)']'H_2N$ и т. п.
- Группа 4-я. Амиды, или соединения окси-углеводородных радикалов.
- а) амиды одноатомных радикалов, первичные, вторичные, третичные — предельные и непредельные, например $\left. \begin{matrix} (C_nH_mO)' \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$, $\left. \begin{matrix} (C_nH_mO_x)'' \\ H_4 \end{matrix} \right\} N_2$ и проч.

- б), с) и т. д. — амиды многоатомных радикалов — диами-
ды, триамиды и проч.
- Группа 5-я. Гидратамиды — амиды окси-углеводородных радикалов, со-
единенных с водяными остатками: амидокислоты и аминовые
кислоты различной предельности.
- Группа 6-я. Имиды — соединения двуатомных радикалов с двуатомным
остатком (NH)^{''}; нитрилы — соединения трехатомных ради-
калов с азотом N^{'''}.
- Группа 7-я. Цианистые соединения — тела, заключающие радикал (CN)['].
- Группа 8-я. Азопроизводные различных соединений — тела, содержащие
группу (NN)^{''}.
Прибавление к соединениям азотистым.
Мочевые производные и тела, к ним близкие.
- В) Углеродистые соединения фосфора, мышьяка, сурьмы.
- Группа 9-я. Соответствующие аминам фосфины, арсины, стибины и их
пятиатомные соединения.
- Группа 10-я. Соединения, содержащие остатки фосфинов, арсинов и проч.,
играющие роль, аналогичную роли металлов.
- Группа 11-я. Металлоорганические соединения — тела, заключающие угле-
водородные радикалы в соединении с металлами, и вещества,
к ним близкие.
- Соединения одноатомных металлов (калия, натрия).
 - Соединения двуатомных металлов (цинка, ртути).
 - Соединения бора.
 - Соединения кремния и четырехатомных металлов (олова
и свинца).

Отношения между физическими и химическими свойствами веществ

Общая связь между химическими и физическими свойствами

81. Нельзя сомневаться в том, что состав веществ и все свойства их, как химические, так и физические, находятся во взаимной причинной связи (см. § 48).— Согласно этому, полное разъяснение законов, управляющих деятельностью материи — ее проявлениями, может быть достигнуто только всесторонним изучением всех свойств в их взаимной зависимости. К сожалению, не много еще шагов сделали на этом пути, который в будущем обещает полное слияние химии с физикой и подчинение всех выводов обеих наук основным законам механики. В настоящее время, в большинстве случаев, приходится ограничиваться приближениями или даже намеками.

При нынешнем развитии общих понятий в химии трудно согласиться с мнением, на стороне которого еще недавно было большинство ученых, — с мнением, что только изыскания над физическими свойствами сложных веществ могут вести к уяснению взаимных отношений, в которых находятся, в этих веществах, их составные части. Но, в то же время, нельзя не признать, что исследование физических свойств имеет, для достижения упомянутой цели, огромное значение. Вот почему знакомство с теми, хотя и малочисленными, обобщениями, к которым успели привести эти исследования, не будет лишним после знакомства с обобщениями чисто химическими и может предшествовать изложению фактов, на которых последние обобщения преимущественно опираются.

В некоторых случаях определенные отношения между известными физическими и химическими свойствами найдены только для элементов, а для сложных, в том числе и для углеродистых веществ, остаются почти неизвестными. Хотя физические свойства углеродистых веществ должны быть поставлены здесь на первом плане, но и отношения, касающиеся элементов, не могут быть пройдены молчанием: при изучении тел сложных не будет лишним все то, что касается свойств их составных частей.

Наружные свойства органических тел; их состояния

82. Обобщений, указывающих на отношения наружных свойств веществ к их составу, почти неизвестно. Вообще можно сказать, однакоже, что свойства эти в органических телах бывают более или менее сходны, если вещества аналогичны химически и если масса их частиц близки.

Что касается состояний углеродистых соединений, то, при обыкновенной температуре, одни из них тверды, другие жидки, третьи газообразны, и это состояние зависит менее от природы составных частей и химического строения, чем от величины частицы: при аналогии первых двух

моментов, вместе с увеличением веса частицы, обыкновенно является в телах стремление приближаться от газообразного состояния к жидкому, от жидкого — к твердому, так что газообразное состояние представляется сравнительно редко и принадлежит только веществам весьма малой сложности. — При одинаковом весе частицы некоторое влияние на состояние веществ оказывает, повидимому, также и натура известных составных частей; так, например, если сравнивать вещество с его производными, в которых тот или другой галоид вошел на место водорода, то, по мере того как водород сменяется хлором, который в свободном состоянии газообразен, бромом, который жидок, иодом, который тверд, — в происходящих веществах замечается наклонность приближаться от газообразного состояния к жидкому, от жидкого к твердому. — Подобное же явление имеет место, когда натура галоида, замещающего водород, остается постоянной, но увеличивается количество его паев, входящих в состав частицы: вещества, представляющие продукты большего охлорения или обромления, чаще бывают тверды, нежели производные, содержащие меньшее количество галоида. Подобные же явления замечаются при сравнении кислородных веществ с их сернистыми аналогами или производных азотистых с аналогичными фосфористыми, мышьяковистыми соединениями.

Твердые органические вещества часто являются в кристаллическом состоянии, некоторые же — преимущественно те, которые отличаются значительной сложностью частицы, — существуют только в аморфном виде. Кристаллические формы углеродистых соединений бывают весьма разнообразны, но вообще можно заметить, что тела, аналогичные по составу и химическому строению частицы, нередко кристаллизуются в одной и той же форме, — бывают изоморфны.

Для некоторых органических веществ, весьма сходных, почти тождественных в химическом отношении, встречается характеристическое отличие, заключающееся в появлении на кристаллах полугранных (гемидрических) плоскостей, правых и левых. Присутствие или отсутствие этих плоскостей совпадает с особым родом оптической деятельности веществ, — с их действием на поляризованный луч света (см. ниже).

Запах углеродистых соединений

83. Об отношениях запаха, органических веществ к их химическим свойствам можно сказать не многое. Так называемые крепкие, едкие запахи более или менее совпадают с способностью тел

легко обнаруживать их химическую деятельность; они принадлежат обыкновенно веществам, которые, обладая летучестью, легко вступают в химические реакции. В самом деле, едким запахом обладают, например, нередко хлорангидриды кислот, отличающиеся легкостью, с которою они вступают в двойные разложения, — простейшие неопределенные тела, характеризующиеся стремлением к прямому соединению, и т. п.

Определенная аналогия запаха, как кажется, обуславливается во многих случаях сходством составных частей; множество тел, состоящих из угля, водорода и галоида, пахнут сходно: хлороформ, хлористый эфилен, бромистый эфилен и проч.; все почти сернистые соединения, в которых сера находится не в окисленном состоянии, имеют неприятный, сильный, упорно сохраняющийся запах (меркаптаны и т. п.). Особые характеристические запахи часто принадлежат телам, состоящим из угля, водорода и металла. Замечательно, что те из производных последних веществ, в которых металл, частью сродства, соединен с кислородом, так же как и углеродистые вещества, содержащие окисленную серу, напротив, обыкновенно имеют весьма слабый запах или не имеют его вовсе.

**Вкус
углеродистых
соединений**

Что касается вкуса углеродистых соединений, то можно заметить, что вещества, обладающие едким запахом, часто имеют также и едкий вкус. Связь эта понятна, если думать, что как то, так и другое свойство обуславливается химической деятельностью вещества (см. выше).— На вкус веществ имеет, как кажется, влияние не столько величина их частицы и натура составных частей, сколько аналогия химического строения: многоатомные спирты обладают вообще сладким вкусом, кислоты — вкусом более или менее кислым, хотя последние, различаясь часто весьма значительно по количеству составных частей, а иногда и по их натуре, имеют только ту общую черту, что содержат часть кислорода в простом радикале и заключают еще в своем составе водяные остатки (см. § 80).

**Цвет
углеродистых
веществ**

84. Огромное большинство органических соединений в чистом состоянии бело или бесцветно. Для тех органических тел, которые окрашены, можно, в немногих случаях, указать на некоторую связь между составом и цветом; в других случаях зависимость цвета от состава остается совершенно загадкой.

Если в состав органических веществ входят элементы, дающие окрашенные соединения, и если притом элементы эти соединены с углем лишь посредственно, то происходящие вещества удерживают характеристический цвет, свойственный соединениям элемента; так, например, медь и никель дают, с органическими кислотами, зеленые соли, хлористая платина и золото образуют, с хлористыми замещенными аммониями, желтые двойные соединения и т. п.— В некоторых, так сказать, сверх-предельных соединениях насыщенная частица является соединенной особым, менее тесным образом с известными паями; присоединение этих паяв уже не отвечает определенной атомности и может быть уподоблено присоединению кристаллизационной воды. В таких случаях иногда пай, присоединенный к частице, вносят в нее свой характеристический цвет; таковы, например, соединения иодистых замещенных аммониев (в которых уже пять единиц азотного сродства насыщены) с иодом или соединение окиси эфилена с бромом. Первые обладают темным цветом и особым блеском, напоминающими иод, второе — краснооранжевым цветом, свойственным бром.— Подобным же образом некоторые вещества или группы вносят в тела, в известных случаях, свой определенный оттенок и тогда, когда образующееся соединение не сверх-предельно. Например, большинство нитро-продуктов—тел, содержащих группу (NO_2), соединенную с углеродом,—отличаются цветом более или менее желтым, а между тем азотоватый ангидрид, содержащий азот и кислород в этой же пропорции, имеет оранжево-красный цвет (Laurent). Некоторые из сложных веществ, богатые углеродом (гуминовые вещества), обладают цветом темнотурпеновым, намекающим на присутствие здесь углерода в состоянии угля. Наконец, окрашивание некоторых органических соединений, иногда — весьма яркое, является, повидимому, совершенно неожиданно и, при настоящем состоянии знаний, кажется совершенно не зависящим от химических свойств и состава. Такие случаи весьма разнообразны, и можно сказать общего про некоторые из них только то, что с ярким окрашиванием нередко совпадает способность вещества прямо соединяться с водородом и превращаться в новые неокрашенные тела, которые, при окисляющих влияниях, могут снова терять водород и переходить в прежнее окрашенное соединение.

85. Постоянное отношение между весом частицы и плотностью веществ, взятых в газообразном состоянии, представляет, между обобщениями, касающимися физических свойств, наиболее важное и наиболее исследованное, возвысившееся на степень закона (закона объемности). Закон этот составляет одно из важнейших пособий для определения веса частицы соединений и был уже изложен выше (см. § 26). Исключения, которые здесь встречаются (см. § 49), весьма малочисленны и, не мешая важному значению закона объемности, могут только служить предостережением от излишней доверчивости при его приложении. К сказанному выше остается здесь еще прибавить, что для элементов исключения из закона объемности встречаются, повидимому, чаще, чем для сложных тел. Изучение ртутных соединений заставляет принять, что металл этот двуатомен и обладает атомным весом $Hg'' = 200$, а плотность ртутного пара ведет к заключению, что частица металла весит также 200, т. е. равняется атому, между тем как в большинстве случаев частица элементов заключает 2 атома. Частица кислорода, с точки зрения химических реакций, может считаться равной одному атому $O'' = 16$; в самом деле, эти именно 16 частей представляют наименьшее количество кислорода, входящее в реакции с частичными количествами других веществ, а плотность кислорода ведет к принятию для него частицы $O_2 = 32$, так что показания химических реакций и закона объемности в этом случае расходятся. Фосфор, которого вес атома $P = 31$, в газообразном состоянии, и даже при температурах весьма высоких, оказывается в 62 раза плотнее водорода, т. е. вдвое против того, как должно бы ожидать, судя по его аналогии с азотом; частица фосфора, удовлетворяющая закону объемности, будет, таким образом, не P_2 (аналогично азоту, которого частица $= N_2 = 28$), а $P_4 = 124$. — Плотность паров серы, которой атом равно вдвое больше кислородного, также долгое время представляла исключение: вместо того, чтобы быть вдвое тяжелее кислорода, пар серы, при температурах около 500° , оказался в 6 раз плотнее его, и только в новейшее время опыты, сделанные при температуре 860° и 1040° , дали цифру, отвечающую теории. — То, что имеет место для серы, повторяется и для некоторых органических соединений: пары их приобретают вполне газообразное состояние и удовлетворяют закону объемности только при температурах, лежащих значительно выше точки кипения. Примером такого содержания может служить уксусная кислота.

86. То, что известно об отношениях удельного веса твердых и жидких веществ к их составу, позволяет угадывать, что отношения эти подчиняются определенным законам, которые, однако, остаются еще неизвестными. Подмечены только, так сказать, отрывки их проявлений, поведшие к установлению некоторых правил, лишь приблизительно отвечающих фактам. Отношение веса химической частицы веществ к их удельному весу (частное из веса частицы на удельный вес) несет название *удельного объема* тел, и упомянутые правила относятся именно к этим удельным объемам. Что касается твердых веществ, то малочисленные относящиеся к ним наблюдения позволяют только сказать, что тела аналогичные химически, и преимущественно такие, которые изоморфны, часто имеют близкие удельные объемы.

Сравнение удельных объемов жидких соединений повело к более определенным заключениям. — Очевидно, что удельные объемы изменяются с температурой, и при выводе их это обстоятельство может быть принимаемо в расчет различным образом. Обыкновенно для вычисления удель-

ных объемов жидкостей берут их плотность при температуре кипения, считая эти температуры, при которых упругость паров одинакова, соответствующими (Hermann Kopp).—Результаты сравнений удельных объемов, найденных таким образом, ведут, однакоже, как замечено выше, только к приблизительным правилам, и подобные же правила могут быть выведены из сравнения удельных объемов, взятых при обыкновенной температуре (Менделеев). Из сравнения удельных объемов жидких органических веществ оказывается: 1) что тела изомерные и метамерные имеют обыкновенно близкие удельные объемы; 2) что во многих гомологичных рядах, вместе с правильным изменением состава, правильно изменяются удельные объемы, и вообще тела, аналогичные химически, оказываются, при одинаковой разности состава, имеющими одинаковую разность удельных объемов; 3) что тела, которые могут быть рассматриваемы, как происшедшие одно от другого замещением двух паев водорода павом кислорода или — наоборот, имеют близкие удельные объемы; также близкие удельные объемы принадлежат телам, которые по составу отличаются так, что формула одного = формуле другого $+ nC - nH_2$. Надобно заметить, впрочем, что все правила эти прилагаются преимущественно лишь к веществам, которых химические отношения (вероятно и химическое строение) более или менее сходны. Далее, замечено также (Менделеев), что при двойном разложении суммы удельных объемов тел действующих и тел происходящих бывают близки между собою; что при соединении удельный объем происходящего тела менее суммы удельных объемов реагирующих веществ, а при разложении — наоборот (ср. § 28). Ясно, что эти правильности, касающиеся удельных объемов, могут вести, в известных случаях, к приблизительному определению, а priori, удельного веса жидкостей по их составу, — к заключениям о величине частицы по удельному весу и к заключениям о химических аналогиях вещества, когда вес его частицы и удельный вес известны.

Ко всему сказанному можно прибавить, что некоторые химики, стараясь открыть правильности, относящиеся к удельному весу тел, принимали вес воды, для сравнения с ним веса равного объема других тел, не за единицу, а за $9 = HO$ (где $O = 8$). Этим способом полагали яснее и проще выразить некоторые отношения. Наконец, довольно интересно замечание Playfair'a, касающееся отношения удельного веса углерода в различных состояниях к весу его пая ($C = 12$): удельный вес алмаза приблизительно представляет $\sqrt[2]{12} = 3,46$; удельный вес графита недалек от $\sqrt[3]{12} = 2,29$; а удельный вес древесного угля будет около $\sqrt[4]{12} = 1,87$.

Расширение
от теплоты

87. Из сказанного в предыдущих параграфах видно, как важно знакомство с величиной расширения тел от теплоты. Только зная это расширение, можно, например, судить об удельных объемах при различных температурах *.— В совершенно газообразном состоянии все вещества, простые или сложные, и при всех температурах расширяются одинаково; другими словами — расширение газов не зависит от их натуры или состава, оно находится всегда в прямом отношении к возвышению температуры. Само собою разумеется, что давление, под которым происходит расширение газов, должно быть при этом постоянно и одинаково. Опыты

* Во всех случаях, касающихся измерения температуры, за нормальный термометр принимается термометр воздушный. Указание на градусы в этом сочинении относится к столбцовой шкале.

показали, что определенное количество газа, если давление остается постоянным, при возвышении температуры на 1° , расширяется на $\frac{1}{273} = 0,00366$ своего объема, т. е. коэффициент расширения газов для одного градуса $= 0,00366$. Таким образом, если объем определенного количества газа, при температуре 0° и определенном давлении, принять за единицу, то при возвышении температуры на t градусов увеличенный объем под тем же давлением V_t будет:

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

Необходимо заметить, впрочем, что хотя в обыкновенных случаях и принимается один и тот же коэффициент для расширения всех газов, но это не вполне точно: различие коэффициентов расширения, хотя весьма малое, существует и для постоянных газов, а газы, способные быть превращенными в жидкости, вообще имеют коэффициент расширения больший, чем газы постоянные. — Расширение твердых и жидких веществ бывает неравномерно при различных температурах и неодинаково для различных веществ, так что между ним и составом веществ до сих пор не открыто никакой зависимости. Вообще расширение идет тем быстрее, чем выше температура. Коэффициент расширения жидкостей при температурах, лежащих ниже их точки кипения, — менее значительный, чем коэффициент расширения газов при температурах, лежащих выше точки кипения, при которых вещество сохраняет жидкое состояние только в силу увеличенного давления, — возрастает до того, что становится значительно большим коэффициента расширения газообразных тел (Drion, Андреев). — Таким образом, расширение жидкостей, кипящих при низкой температуре, например — сернистого ангидрида, сгущенного в жидкость, и т. п., превышает величину расширения газов уже при температурах, не достигающих 100° . — Так как расширение жидкостей не равномерно, то зависимость объемов одного и того же количества жидкости, взятой при различных температурах, не может быть выражена приблизительно такою простою формулою, как для газов. Если объем жидкости при 0° принять за единицу, то для выражения этой зависимости выводится из опытов следующая формула:

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

где V_t представляет искомый объем при температуре t , а a , b и c — величины постоянные, различные для разных тел. Значение a , b и c должно быть определено для каждого тела опытами.

Температура плавления и застывания 88. Отношения, о которых говорено было выше, между молекулярным состоянием органических веществ при обыкновенной температуре и их составом сохраняются, более или менее, и при изменении температуры. Некоторые вещества, как, например, алкоголя с низким весом частицы, не переходят в твердое состояние даже и при температурах весьма низких; для них известно только жидкое и газообразное состояние; для других тел известно состояние жидкое и твердое, но они лишены способности превращаться в пар — улетучиваться без разложения; третьи соединения существуют только в твердом виде и не могут ни плавиться, ни испаряться; некоторые тела, наконец, способны являться во всех трех видах — твердом, жидком и газообразном. Расстояние температуры плавления или застывания от температуры кипения у этих последних веществ бывает весьма различно, так что нет возможности указать на определенное отношение между ним и составом: некото-

рые тела и кипят, и застывают трудно; другие, наоборот, несмотря на низкую точку кипения, переходят сравнительно легко в твердое состояние. Относительно температуры плавления и застывания органических веществ замечено вообще, что для тел гомологичных она возвышается с увеличением веса частицы. У изологов, вместе с увеличением количества угля относительно водорода, точка плавления, повидимому, также возвышается. При этом необходимо заметить, что иногда, и преимущественно для тел меньшей сложности, встречаются резкие исключения из первого правила: например, муравейная кислота застывает около -1° , уксусная — около $+16^{\circ}$, а бутириновая — ниже -20° . — Довольно интересные отношения, касающиеся температуры застывания, встречаются, повидимому, между некоторыми настоящими изомерами (§ 44); судя по аналогии, настоящий бутильный алкоголь должен превращаться в твердое состояние лишь при температуре весьма низкой, но существует изомер его, способный сохранять кристаллический вид даже при температуре, лежащей около $+20^{\circ}$. Весьма малое количество примеси иногда имеет значительное влияние на способность веществ сохранять твердое состояние: только что названный изомер бутильного алкоголя, так же как и фенол (фениловый алкоголь), имеющий в чистом состоянии, при температуре около $+30^{\circ}$, кристаллический вид, остаются жидкими при 0° , как скоро есть в них следы воды; подобным же образом малая примесь воды к уксусной кислоте делает ее весьма трудно застывающею.

Ко всему сказанному нужно прибавить, что температура плавления и застывания в большинстве случаев не бывает одна и та же и что есть не мало случаев, при которых вещество может быть охлаждено ниже температуры застывания и не застывает: вода может быть, при известных условиях, охлаждена ниже 0° не замерзая, растворы солей могут быть пересыщены и т. п. Далее, как температура плавления, так и температура застывания изменяются с изменением давления: увеличение давления повышает их, как скоро при переходе тела из твердого состояния в жидкое объем его увеличивается. Известно, что исключений из этого последнего правила мало, и самое резкое и важное из них представляет вода. — Выше замечено было, что для тел твердых и жидких с повышением температуры вообще увеличивается быстрота расширения; но кроме того, в момент перехода веществ из твердого состояния в жидкое обыкновенно происходит весьма значительное увеличение объема.

Температура кипения

89. Зависимость температуры кипения веществ от их состава представляет правильности довольно определенные, но и здесь еще не открыто общего закона. Обыкновенно берут температуры кипения под давлением в 760 миллиметров, но нет причины думать, чтобы это так называемое нормальное давление было то, при котором закон, управляющий отношениями температуры и кипения к составу, выражался всего проще, — чтобы различные вещества, во время кипения под этим постоянным давлением, находились в аналогичных, соответствующих состояниях. Кроме того, опыты показали, что температура кипения, так же как температура плавления, зависит от побочных причин — от молекулярных влияний тел, находящихся в прикосновении с кипящим веществом. Некоторые жидкости могут, даже в обыкновенных сосудах, быть нагреты до температуры выше той, при которой их пар производит давление, превышающее нормальное давление атмосферы; в таких случаях сотрясение, введение в массу жидкости твердых веществ или пузырьков газа обыкновенно вдруг производит обильное отделение паров. Некоторые жидкие или

расплавленные вещества, находясь окруженными со всех сторон другими жидкостями, могут быть, не застывая, охлаждены значительно ниже точки застывания или нагреты гораздо выше температуры кипения и не кипят (Dufour).

Сравнивая точки кипения разных органических веществ, приходят к заключению, что вещества более простого состава кипят легче: в гомологичных рядах усложнение состава на CH_2 сопровождается, в большей части случаев, возвышением температуры кипения на 12° , 15° , 19° или около того. Разность эта для каждого гомологичного ряда обыкновенно бывает постоянна. Натура составных частей и относительное количество их также оказывает определенное влияние на температуру кипения: вообще замечено, что увеличение количества углерода и кислорода, когда количество других составных частей не изменяется, повышает точку кипения; увеличение количества водорода, напротив, понижает ее. Аналогичные элементы, заменяя один другой, действуют на температуру кипения определенным образом: например, хлористые соединения кипят легче бромистых, бромистые — легче иодистых. Химическое строение имеет также известное влияние на точку кипения: метамеры и изомеры кипят обыкновенно при различных температурах. Тела, содержащие одинаковое количество атомов углерода, кипят труднее, если все эти атомы соединены между собой непосредственно, и — легче, когда они связаны многоатомными цепями других элементов.

Вообще, если сравнивать аналогичные тела, то одинаковому различию состава или химического строения соответствуют одинаковые разности точек кипения. Понятно, что это последнее правило имеет часто весьма важное практическое значение. — Надобно также заметить, что здесь приблизительно справедливо правило, подобное высказанному выше относительно удельных объемов: при двойных разложениях сумма температур кипения действующих тел приближается к сумме температур кипения тел происходящих.

Правила эти, однакоже, приблизительно справедливы не для всех органических веществ: так, например, в гомологичном ряде двуатомных спиртов (гликолов) точка кипения не возвышается с усложнением частицы на CH_2 , а, напротив, понижается — для некоторых членов на 5° , для других — на 7° и 8° . Если подобные исключения до сих пор еще редки, то легко быть может, что это зависит только от недостатка наблюдений, относящихся к телам высшей атомности. Во всяком случае, оно достаточно указывает на то, как еще мало походят найденные правильности на настоящий закон.

Особенного внимания, и преимущественно в практическом отношении, заслуживает также то обстоятельство, что некоторые смеси не могут быть разделены перегонкой: смесь частицы бромистого этилена ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$) с частицей бромистого пропилена ($\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$) обладает постоянной точкой кипения, лежащею между точками кипения обоих веществ, взятых в чистом состоянии (Bauer); смесь винного спирта с углесерой, содержащая 8% последнего тела, перегоняется не разделяясь, а если большее количество углесеры смешать с небольшим количеством спирта и перегонять, то, несмотря на то, что температура кипения углесеры значительно ниже температуры кипения спирта, этот последний успевает перегнаться весь, прежде чем перешло все количество жидкости; таким образом в известный момент перегонки в остатке получается чистая углесера (Berthelot). По всей вероятности, и разделение многих других смесей не может быть достигнуто перегонкой.

Теплоемкость

90. За исключением постоянных газов (см. след. §), одинаковые по весу количества веществ требуют различного количества теплоты для возвышения температуры на одно и то же число градусов. Принимая за единицу количество тепла, возвышающее на 1° температуру единицы по весу воды, сравнивают с ним количества теплоты, возвышающие на 1° температуру весовой единицы других тел, и эти последние количества тепла называют *удельною теплотою* или *теплоемкостью* веществ. Если сравнивать количества теплоты, возвышающие на 1° не температуру равных количеств по весу, а температуру частичных количеств сложных тел — частичную теплоемкость, то обнаруживаются некоторые правильности. Таким образом замечено для органических тел аналогичного состава, что вообще, с увеличением веса химической частицы, частичная теплоемкость возрастает, что, при двойных разложениях, сумма частичных теплоемкостей действующих веществ приближается к сумме частичных теплоемкостей тел происходящих.

Гораздо важнее заключения, к которым ведут наблюдения над теплоемкостью элементов, взятых в пайных количествах. Зная теплоемкость весовой единицы и назвав ее C , находят пайную теплоемкость из пропорции:

$$1 : C = P : X,$$

где P — вес пая. Отсюда $X = CP$, т. е. пайная теплоемкость будет произведение веса пая на теплоемкость единицы. Опыты показали, что пайная теплоемкость элементов, взятых в твердом состоянии, приблизительно одна и та же (около 6). Прежде полагали, что пай некоторых элементов обладает теплоемкостью вдвое меньшей, но ныне уже для многих из них есть и химические доводы, требующие удвоения пая, — говорящие в пользу многоатомности этих элементов. Таким образом, пайная теплоемкость сделалась важным пособием при суждении о настоящей величине пая элементов⁴, а удвоение многих паев, доставив возможность приложить к телам минеральным обобщения, выработанные в органической химии, помогло укрепить убеждению, что законы химических явлений как для органических, так и минеральных веществ одни и те же.

Неравенство теплоемкостей эквивалентных количеств аналогичных сложных тел, и равенство теплоемкостей таких же количеств сходных элементов, может считаться указанием на то, что между последними существуют отношения другого рода, нежели между первыми, хотя вес пая в группе аналогичных элементов иногда изменяется так же правильно, как и вес эквивалентных количеств сложных тел в каком-либо определенном ряде.

Ко всему сказанному можно прибавить, что теплоемкость веществ вообще увеличивается с возвышением температуры и что, быть может, упомянутые правильности выразились бы яснее, если бы известно было, какие температуры, при определении теплоемкостей, должны считаться соответствующими для различных веществ.

Скрытая теплота

91. В предыдущем параграфе не было упомянуто, что теплоемкость находится в определенном отношении к изменению, претерпеваемому объемом вещества, подлежащего перемене температуры. Там, где это изменение объема значительно, как, например, у тел газообразных, теплоемкость значительно изменяется, смотря по тому, расширяется ли газ свободно при возвышении температуры или он удерживается в прежнем объеме; т. е., как говорят, находится ли

он под *постоянным давлением* или при *постоянном объеме*. При последнем условии теплоемкость бывает меньше, и разность этих двух теплоемкостей представляет то количество теплоты, которое при первом условии, не производя возвышения температуры, является причиною увеличения объема: это будет *скрытая теплота расширения* *. Понятие это вполне уясняется механическою теориею тепла (см. сноску): при нагревании под постоянным объемом остается в экономии та работа, которая, при нагревании под постоянным давлением, выражается расширением и несет название *внешней работы*. При сообщении теплоты газам, находящимся под постоянным давлением, часть ее идет на то изменение состояния вещества, которое проявляется возвышением температуры, другая — выражается в виде наружной работы. Скрытая теплота расширения, очевидно, будет не что иное, как переход известной части работы из формы термической в другую форму. При сообщении теплоты телам, в которых частицы обнаруживают известное сцепление, часть тепла переходит еще в так называемую *внутреннюю работу*, уменьшающую это сцепление и приближающую тело к состоянию совершенного газа, при котором сцепление = 0. Если состояние постоянных газов и не вполне подходит к такому идеально-совершенному газообразному состоянию, то тем не менее они близки к нему, и внутренняя работа может считаться для них не существующею. Понятно, что в таком предположении, при нагревании одного и того же количества газа до одной и той же температуры, один раз — под постоянным давлением, другой — под постоянным объемом, останется, в последнем случае, сохраненным все количество теплоты, производящее, в первом случае, наружную работу. Но работа эта может быть измерена, и при выражении ее в единицах работы, а теплоты, оставшейся в экономии, в единицах теплоты, — между обоими числами должно быть получено отношение, отвечающее механическому эквиваленту теплоты. Такие определения действительно сделаны и дали для этого эквивалента цифру, тождественную с найденной прямыми опытами. — Любопытно также заключение, к которому ведет механическая теория тепла, если принять в расчет коэффициент расширения газов, равный для 1° , как было указано выше, $= \frac{1}{273}$. При определенной температуре газ производит определенное давление и может быть рассматриваем как запас силы, изменяющийся пропорционально температуре: он увеличивается, и давление возрастает для каждого градуса на $\frac{1}{273}$. — Ясно, что при понижении темпера-

* Величина действия силы выражается количеством работы, которую сила производит, и так как работа может быть всегда сравнена с поднятием известной тяжести на определенную высоту, то за единицу работы обыкновенно принимают *килограмметр*, т. е. поднятие одного килограмма на высоту одного метра. Если известное количество работы, например падение определенной тяжести с определенной высоты, употребляется для того, чтобы поднять другую тяжесть, то, как известно, количество получаемой работы почти всегда бывает, *повидимому*, менее количества работы употребленной; на самом же деле, во всех подобных случаях, кроме той получаемой работы, которая прямо может быть измерена, развиваются еще теплота или электричество, т. е. часть работы переходит в новую форму, которая проявляется не движением тела в пространстве, но представляет, без сомнения, особый род движения материи внутри массы тела. Таким образом, работа лишь видоизменяется, никогда не тратясь, что и составляет *закон сохранения сил*. Прямыми опытами доказано, что везде, где расходуется около 425 единиц (килограмметров) работы, не производя никакого действия кроме термического, развивается единица (calorie) тепла, т. е. количество, способное возвысить на 1° температуру одного килограмма воды. Это постоянное отношение носит название *механического эквивалента теплоты*; воззрение же на теплоту как работу, с его следствиями, составляет механическую теорию теплоты (см. V e r d e t, Exposé de la théorie mécanique de la chaleur).

туры до -273° запас силы делается $= 0$ и газ не будет более производить давления, не будет иметь стремления расширяться (Verdet). — Температура -273° несет название *абсолютного нуля* температуры.

Нужно прибавить ко всему сказанному, что вывод об отсутствии внутренней работы в телах газообразных вообще справедлив только приблизительно, но приближение это весьма значительно для газов постоянных, между тем как для газов, способных быть превращенными в жидкости, являются, напротив, большие отклонения.

92. В телах не газообразных между частицами вещества существует сцепление — зависимость, вследствие которой частицы или удерживаются в определенном взаимном положении (в твердых телах), или, двигаясь более или менее свободно одна около другой, оказывают, однакоже, известное сопротивление при удалении их друг от друга (в жидкостях капельных). Чтобы победить эту зависимость частиц, нужна определенная внутренняя работа, нужно употребление известного количества теплоты. Таким образом, при нагревании тела переходят из твердого состояния в жидкое — плавятся, из жидкого состояния в газообразное — испаряются, причем определенное количество работы, сообщенное частицам вещества, теряет свою термическую форму, делается *скрытой теплотой плавления* или *скрытой теплотой испарения*. Отношения первой к составу веществ пока еще не замечено; что же касается второй, то есть некоторые указания на то, что она возрастает вместе с возвышением точки кипения. Очевидно, что для тел жидких и твердых, так же как и для тел газообразных, должна существовать еще скрытая теплота расширения — теплота, переходящая в наружную работу, но наблюдений, относящихся к этому предмету, не существует.

Только при знакомстве с механическим значением теплоты уясняется вполне, как это видно из сказанного, понятие о теплостойкости. Между тем, как теплота, сообщаемая свободно расширяющемуся, совершенному газу, частью производит наружную работу, частью возвышает температуру, теплота, сообщаемая твердому или жидкому телу (также свободно расширяющемуся, как это бывает обыкновенно), производит три действия: наружную работу, возвышение температуры и работу внутреннюю. Понятно, что если и не обращать здесь внимания на первую, то, тем не менее, в понятии о теплостойкости веществ заключается понятие о количестве тепла, нужного для получения двух различных результатов — возвышения температуры и внутренней работы. Отношение между количеством тепла, переходящего в последнюю, и между натурой веществ вообще остается неизвестным; но есть основания полагать, что количество тепла, собственно производящего возвышение температуры, одинаково для всех тел, взятых в равных количествах по весу. Принимая во внимание это последнее обстоятельство и равенство пайных теплостойкостей твердых элементов (см. § 90), приходится заключить, что чем больше вес пая элементов, тем менее внутренняя работа, происходящая в них при нагревании до одной и той же температуры.

Калорические явления
при химических
реакциях

93. Кроме термических отношений, обнаруживаемых веществами в то время, когда они остаются неизменными химически, весьма важные факты представляют термические явления, имеющие место при химическом превращении тел: в то время, как происходит химическое действие, всегда отделяется или поглощается теплота. Сделано весьма много определений, относящихся к этому предмету, но

добытые ими факты могут считаться только приблизительными, так как опыты сопряжены здесь с различными затруднениями и прямые результаты их требуют различных поправок, для которых не всегда есть данные. Понятно, например, что может обнаруживаться менее или более тепла, чем сколько производится его реакцией; случай этот будет иметь место, если вещество, образовавшееся при реакции, потребует, для сохранения свойственного ему состояния при той температуре, какую имели реагирующие тела, более или менее теплоты, нежели сколько нужно было для этих последних: если два вещества, находившиеся в растворе, соединились и происшедшее соединение осадилось в твердом виде, то к количеству теплоты, произведенному реакцией, присоединится еще та теплота, которая в растворе, поддерживая тела в жидком состоянии, была скрытою. Для измерения количества теплоты, отделяющегося или поглощающегося при реакции между определенными количествами веществ, принимают за единицу количество ее, способное нагреть на 1° определенную единицу, по весу, воды. Некоторые из числовых данных, полученных таким образом, ведут, с некоторою вероятностью, к заключениям, которые стоят быть замеченными, а именно: тепловые явления, сопровождающие образование сложного вещества, бывают равны и противоположны тем, которые имеют место при его разложении; будет ли происходить образование сложного вещества сразу или предшествует ему образование других менее сложных тел, которые потом слагаются в это сложное вещество, — количество тепла, отделяющегося или поглощающегося, остается одно и то же; при сложных химических процессах, где участвуют и где получаются в результате несколько веществ, окончательный термический результат складывается из всех частных термических явлений, сопровождающих разложение и образование тех веществ, которые действительно разлагаются и образуются во время реакции. — Что касается собственно углеродистых соединений, то наблюдения над ними относятся почти исключительно к количеству теплоты, развивающейся при их горении. При этом, между прочим, найдено, что для углеводородов количество теплоты, развивающейся при горении равного их количества, вообще уменьшается по мере возрастания веса частицы; для тел гомологичных, содержащих кислород, это количество возрастает вместе с увеличением веса частицы, и вообще вещества тем более развивают теплоты при горении, чем менее они содержат кислорода относительно других составных частей.

**Термохимическая
теория. Отношение
между теплотою
и химизмом**

94. Термические явления, сопровождающие химические превращения, повели к некоторым интересным соображениям, касающимся связи между ними и силой химического сродства. Вещество, способное входить в соединение, может быть рассматриваемо как содержащее определенное и, при постоянной температуре, постоянное количество внутренней работы. Если вещество вступает в химическое действие, то количество внутренней работы в нем изменяется и является в термической форме. Если оно убывает, то происходит отделение теплоты; если же оно, наоборот, прибывает, то теплота поглощается. Такое предположение дает право по количеству теплоты, отделяющейся или поглощающейся при химических действиях, судить об изменении количества внутренней работы. Во всех тех случаях, где количество внутренней работы, при соединении, убывает, вещества оказывают стремление соединяться, и выделение теплоты в таких случаях может служить мерилем сродства. При разложении таких соединений

происходит соответственное поглощение теплоты. В редких случаях бывает, однако, и наоборот: вещества не соединяются прямо, а, соединенные косвенными способами, дают соединения, которые, разлагаясь, выделяют теплоту. В таких соединениях составные части обладают количеством внутренней работы, бóльшим того, которое они содержат в свободном виде, и образование таких соединений должно сопровождаться поглощением теплоты. Например, при сжигании определенного количества какого-либо вещества в закиси азота отделяется более теплоты, чем при его сжигании в кислороде, так что часть теплоты должна здесь считаться происходящею от разложения азотистой закиси (сравни § 93); в самом деле, закись азота не образуется прямым соединением составных частей своих, а образование ее не прямыми путями сопровождается поглощением теплоты.

Воззрения эти еще не обобщены достаточно, но в будущем, и особенно тогда, когда применено будет к ним понятие о химическом строении веществ, они обещают приобрести значительный интерес. Уже и ныне, основываясь на них и руководясь термическими явлениями, удавалось делать замечательные, и подтверждавшиеся опытами, заключения о тех химических реакциях, какие можно ожидать между различными веществами (см. *Thomson. Die Grundzüge eines thermochemischen Systems*).

Сцепление.
Волосность

95. Между частичками твердых или жидких веществ существует, как известно и как уже замечено выше, определенная связь, называемая сцеплением, — та связь, которая побеждается внутреннею работою при плавлении и испарении. Действие сцепления, как и вообще действие молекулярных сил, замечается только на расстояниях бесконечно малых, например для твердых веществ лишь тогда, когда они плотно прилегают одно к другому поверхностями, чрезвычайно тщательно пришлифованными. В твердых телах сцепление удерживает частички в определенном и, при постоянных условиях, постоянном положении относительно друг друга; в жидкостях капельных сцепление противится разделению частичек, но мало препятствует движению одной из них около другой. Для разных жидкостей действие силы сцепления как в том, так и в другом отношении бывает неодинаково. В то же время между известными жидкостями и твердыми телами также может обнаруживаться сцепление, условливающее явление увлажнения поверхности или прилипания. Таким образом, если волосная трубка погружается в жидкость, способную увлажнить ее стенки, то вследствие прилипания и сцепления жидкость поднимается до большей или меньшей высоты, которая, при одинаковой температуре, постоянна для одной и той же жидкости и трубки. При одинаковом радиусе трубки высота поднятия жидкостей может вести к заключению о величине сцепления между их частичками. Так как высота поднятия для одной и той же жидкости, но разных трубок, при одинаковой температуре, обратно пропорциональна радиусу трубок, то произведение радиуса трубки на высоту поднятия, для каждой жидкости, при одной и той же температуре, есть величина приблизительно постоянная — так называемый коэффициент сцепления. Возвышение температуры уменьшает коэффициент сцепления. Между коэффициентом сцепления и составом замечена некоторая связь: если сравнивать произведение из коэффициента сцепления на удельный вес и на вес химической частицы вещества, названное *частичным сцеплением* (Менделеев), то оказывается, что в гомологичных рядах частичное сцепление увеличивается с увеличением веса частицы.

Большая или меньшая склонность частиц к движению друг около друга обуславливается большей или меньшей подвижностью капельных жидкостей, часто составляющею важный наглядный признак.

Особый род явления, примыкающий к подвижности, будет транспирация жидкостей — быстрота истечения их сквозь тонкие трубки под одинаковым, определенным давлением и при одинаковой температуре. Опыты показали (Poiseuille, Hagen, Graham), что для смесей различных капельных жидкостей, например воды и алкоголя, воды и азотной кислоты и проч., наименьшей быстроте истечения обыкновенно отвечает определенное паевое отношение между количествами обеих жидкостей.

Гораздо проще отношение, касающееся скорости истечения газов из тонких отверстий. Состав не имеет здесь влияния: под одинаковым давлением квадраты скоростей истечения различных газов обратно пропорциональны их плотностям. Основываясь на этом, скоростью истечения пользуются для определения плотности газов.

Растворение

96. Вещества капельно-жидкие, не действуя друг на друга химически, могут, однакоже, смешиваться или во всех пропорциях, или так, что для количества одного из них по отношению к количеству другого существует для определенной температуры определенный *maximum*. Таким же образом относятся между собою газы или пары. Словом, как капельные жидкости, так и газы могут взаимно растворяться. Капельно-жидкие тела, действуя на газы или на твердые вещества, способны во многих случаях усваивать первым и вторым капельно-жидкое состояние: они поглощают газы и растворяют твердые тела. Для твердых тел, так же как и при взаимном растворении жидкостей, существует обыкновенно определенный *maximum*, изменяющийся с изменением температуры; а количество поглощаемых газов обуславливается температурой и тем давлением, которое растворяющийся газ произвел бы, находясь один в том пространстве, где он заключен. — Явления растворения, по тем случаям в особенности, где жидкости, не действуя друг на друга химически, растворяются взаимно во всех пропорциях, приближаются к смешению чисто механическому, при котором между частицами смешиваемых веществ нет никакого действия, но, с другой стороны, определенный *maximum* растворяющегося вещества и сопряженный с растворением переход веществ из твердого или газообразного состояния в капельно-жидкое или из жидкого в парообразное напоминает явления химизма. Растворение, однакоже, отличается от последнего изменчивостью пропорций, их зависимостью от физических условий и постепенностью, с которой пропорции эти изменяются, и которые совершенно удаляются от определенных, постоянных (пайных) пропорций, составляющих неперемное условие всех химических явлений. Оно удаляется от последних также и тем, что растворенные вещества сохраняют, в значительной степени, многие из своих свойств. Вообще, в большинстве случаев нет возможности решить, сопутствуется ли растворение химическим действием или нет.

Если смешать две жидкости, которые, как, например, эфир и вода, растворяются взаимно в определенной пропорции, то получается два слоя, из которых один будет содержать раствор эфира в воде, а другой — раствор воды в эфире. — В этом случае, как и в других, справедливо отличить растворяемое вещество от растворяющего; второе будет то, которое, без нарушения однородности раствора, может быть прибавлено к нему во всякой пропорции. Из двух слоев, которые могут быть получены при взаимном растворении жидкостей, каждый содержит, для определенной

температуры, определенное количество обоих веществ. Если же растворимость увеличивается, например вследствие возвышения температуры, то она может дойти до того, что состав обоих слоев делается одинаков. Вместе с тем уничтожается причина их отдельного существования: весь раствор делается однородным, и жидкости способны будут смешиваться во всех пропорциях.

Случай, аналогичный последнему, представляет взаимное отношение совершенных газов: они смешиваются во всех пропорциях, между тем как пары, напротив, могут примешиваться к газам только в определенном количестве, возрастающем с возвышением температуры.

97. Растворимость газов в капельных жидкостях, усложняясь натурой жидкости и газа, зависит, как сказано выше, от температуры и давления. — Обыкновенно газы, способные превращаться в капельно-жидкое состояние, более растворимы, чем газы постоянные; газы, содержащиеся в составе углерод, склоннее растворяться в жидкостях углеродистых. — Зависимость между количествами растворяющегося газа и давлением выражается, в большинстве случаев, весьма просто: это количество возрастает пропорционально давлению, или (что все равно, так как объем газа уменьшается пропорционально давлению) объем растворяющегося газа для всех давлений один и тот же. Влияние температуры на количество газов, растворяющихся в капельных жидкостях, не подлежит простому закону: с возвышением температуры количество растворяющегося газа всегда уменьшается, но отношение между этим уменьшением и возвышением температуры различно для различных газов и жидкостей. Для выражения растворимости или поглощаемости газов жидкостями служит коэффициент поглощения, обозначающий, какое количество газа по объему, измеренному под нормальным давлением и температурой (760 мм и 0°), поглощается единицей, по весу, жидкости.

Поглощение газов жидкостями имеет практическую важность; оно может служить для заключения о том, представлял ли исследуемый газ смесь различных газов или нет. Так как газы растворимы в различной степени, то состав смеси от обрабатывания ее растворителем, очевидно, должен измениться.

Что касается растворения твердых тел в капельных жидкостях, то относительно влияния состава веществ можно здесь заметить, что сходство натуры составных частей вещества растворяющего и растворяемого, повидимому, вообще способствует растворению. Например, тела, богатые кислородом, обыкновенно легче растворимы в воде, чем в винном спирте, в эфирном эфире или в капельно-жидких углеводородах; твердые углеводороды, наоборот, легче растворяются в жидких углеводородах и труднее всего в воде. Таким образом, члены гомологических рядов, по мере возрастания веса частицы и увеличения, вместе с тем, относительного содержания угля и водорода, становятся менее растворимыми в воде и более растворимыми в жидкостях, богатых углем и водородом. Возвышение температуры, в значительном большинстве случаев, увеличивает растворимость. Иногда оно почти не имеет влияния, а в редких случаях растворимость, в известных пределах, увеличивается с понижением температуры. Это последнее явление, быть может, объясняется переходом веществ в новые соединения, например в содержащие другое количество кристаллизационной воды и т. п. Некоторые вещества обнаруживают способность образовывать, при известных условиях (медленном охлаждении насыщенного раствора, преимущественно — защищенного от действия воздуха), *пересыщенные* растворы, содержащие более растворенного тела,

чем сколько соответствует количеству растворяющей жидкости и температуре. Такие растворы, при сотрясении, смешивании, особенно же в прикосновении с кристаллом того самого тела, которое находится в растворе, быстро выделяют весь избыток его. К сказанному можно прибавить, что, в большинстве случаев, при растворении происходит уменьшение объема: объем раствора бывает менее суммы объемов растворенного и растворившего веществ. Замечено также, что при смешении насыщенных растворов одного и того же вещества в двух различных, но взаимно вполне растворяющихся жидкостях большая или меньшая часть растворенного тела выделяется.

Весьма интересно влияние растворенных веществ на упругость пара, выделяющегося из водных растворов, и на температуру замерзания последних. Вообще упругость пара уменьшается и температура замерзания понижается с увеличением количества растворенного вещества, но уменьшение и понижение являются пропорциональными этому количеству для одних веществ тогда, когда считать их растворенными в безводном состоянии, для других — только в таком случае, если эти вещества рассматриваются содержащимися в растворах в виде соединений с кристаллизационной водою (Wüllner, Rüdorff).— Уменьшение упругости пара, выделяющегося из некоторых растворов, содержащих два тела, химически не действующие друг на друга, не представляет суммы тех понижений упругости, которые производятся каждым из веществ, взятым отдельно,— обстоятельство, указывающее на то, что тела, химически друг на друга не действующие, тем не менее, находясь в растворе, взаимно влияют одно на другое (Wüllner).

Диффузия.
Диализ. Осмос

98. Если приводятся в сообщение пространства, наполненные различными газами, или приходят в прикосновение слои жидкостей или растворов, способных растворяться взаимно, то газы или жидкости постепенно сами собою смешиваются. Явление это несет вообще название *диффузии*. Смотря по натуре диффундирующих веществ, диффузия происходит с различной скоростью, которая обыкновенно возрастает с возвышением температуры. Различием быстроты, с которой диффундируют различные газы, пользуются для отличия смесей газов от газов химически однородных; понятно, что если смесь оставить диффундировать, то состав ее (так же как и при обработке смеси газов растворителями, см. § 97) изменится.

Если слой раствора твердого вещества приводится в прикосновение с слоем той самой жидкости, которая служила растворяющим средством, то ясно, что здесь, собственно говоря, будет диффундировать твердое тело в однородной жидкости. Смотря по натуре твердого вещества, диффузия может происходить с различной быстротой, и если раствор содержал, например, два твердых тела, одаренных неодинаковою способностью диффузии в употребленной жидкости, то таким образом одно вещество, до известной степени, может быть отделено от другого. Например, если налить в высокий сосуд водяного раствора, заключающего хлористый калий и хлористый натрий, а сверх него — слой чистой воды, то, чрез несколько времени, обе соли проникнут до верхних слоев жидкости, но количество их в этих слоях будет различно: хлористого калия, который диффундирует быстрее, будет в них больше, чем хлористого натрия. Подобное же явление имеет место, если раствор вещества приводится в прикосновение не с жидкостью, а с студенистою массой. Студень проникается веществом мало-помалу, и, смотря по натуре диффундирующего вещества, быстрота, с которой явление совершается, бывает чрезвычай-

чайно различна. Также различна бывает способность веществ, находящихся в растворе, проникать сквозь скважистые твердые перегородки — обожженную глину, бумагу, растительный пергамент: одни вещества проходят сквозь них весьма легко, другие весьма мало или не проходят вовсе. На этой способности может быть основано не только отделение тел, находящихся в растворе, одних от других, но даже и химическое разложение некоторых соединений. Такой способ отделения веществ получил название *диализа* (Graham). — Замечательно, что большинство веществ, легко диффундирующих при диализе, одарено способностью кристаллизоваться, а тела, не проникающие сквозь перегородки, напротив, обыкновенно являются только в аморфном виде. Основываясь на этом, Graham называет первый род веществ *кристаллоидами*, а второй *коллоидами*. К числу коллоидов принадлежат многие, преимущественно весьма сложные, органические вещества. По замечанию Graham'a, коллоиды обыкновенно способны являться в двух видах — растворимом в воде и не растворимом, свернувшимся, *пектозном* состоянии. — Диализируя, например, раствор кремнекислого натрия в избытке соляной кислоты или раствор, содержащий треххлористое железо с гидратом окиси железа, Graham отделил в первом случае весь хлористый натрий и соляную кислоту, во втором — хлористое железо и получил водяные растворы гидрата кремневой кислоты и гидрата окиси железа. Растворы эти, при известных условиях, легко свертываются, образуя студенистые массы: растворенное вещество переходит в нерастворимое, *пектозное* состояние.

Явления, зависящие от способности скважистых перегородок, условливающей диализ, — способности пропускать в неравном количестве вещества, из которых одно прикасается к одной, а другое к другой стороне перегородки, несут вообще название *осмоса*, или *эндосмоса*. Явления этого рода имеют место не только для твердых тел, находящихся в растворах, как это бывает при диализе, но также и для капельных жидкостей. Неодинаковой проницаемостью животных перепонки для воды и алкоголя объясняется, например, то обстоятельство, что винный спирт, налитый в пузырь, мало-помалу теряет воду: эта последняя легче алкоголя проникает сквозь перепонку и постоянно испаряется на ее наружной поверхности. — Что касается газов, то быстрота проникновения их сквозь перегородки возрастает с уменьшением их плотности.

Оптические
свойства веществ.
Лучепреломление
и светорассеяние

99. Свет, проходящий сквозь вещества, может подвергаться, как известно, преломлению и разложению на цветные лучи. Обыкновенно, вместе с увеличением преломления, возрастает и светорассеяние — разность между величинами преломления различных цветных лучей, но это увеличение не идет пропорционально преломлению. Известно, что красные лучи преломляются менее, а фиолетовые более других видимых лучей, но нельзя не упомянуть и о том, что существует замечательное исключение из этого общего правила: в парах иода фиолетовые лучи преломляются менее красных (Roux). Относительно влияния состава веществ на лучепреломление можно заметить, что в органических веществах оно обыкновенно тем значительнее, чем больше относительное количество угля, содержащегося в составе этих веществ. Таким образом, для членов одного и того же гомологического ряда преломление возрастает правильно с усложнением частицы. — Замещение части водорода кислородом иногда не изменяет его. Изомерные вещества обладают обыкновенно близкой способностью преломления.

**Плеохроизм.
Флуоресценция
и фосфоресценция**

ных и преломленных. В этом последнем случае цвета лучей обоего рода обыкновенно бывают дополнительными друг для друга. Явление это, совпадающее обыкновенно с значительным блеском, имеет место для некоторых органических соединений (мурексида, платиноцианистых солей и проч.).— Некоторые тела обнаруживают способность делаться самосветящимися под влиянием лучей света. Свет, издаваемый ими, бывает обыкновенно меньшей преломляемости, нежели тот, который вызвал явление. Это явление может быть произведено и лучами наибольшей преломляемости, невидимыми для глаза, лежащими за фиолетовым концом спектра; они делаются, таким образом, возбудителями видимых лучей. Если возбужденный свет исчезает немедленно, как скоро возбуждающий перестал действовать, то явление называется *флуоресценцией* (ее обнаруживают, например, некоторые соединения урана, а из органических веществ — некоторые соединения хинина, эскулин и проч.); если же тело продолжает светить некоторое время и после того, как на него действовал свет, то способность эта несет название *фосфоресценции*.

**Вращение плоскости
поляризации,
его отношение
к гемиздрии**

Некоторые кристаллические вещества обнаруживают способность пропускать, по различным направлениям, неодинаковые цветные лучи; для других тел бывает различен цвет лучей отраженных и преломленных. В этом последнем случае цвета лучей обоего рода обыкновенно бывают дополнительными друг для друга. Явление это, совпадающее обыкновенно с значительным блеском, имеет место для некоторых органических соединений (мурексида, платиноцианистых солей и проч.).— Некоторые тела обнаруживают способность делаться самосветящимися под влиянием лучей света. Свет, издаваемый ими, бывает обыкновенно меньшей преломляемости, нежели тот, который вызвал явление. Это явление может быть произведено и лучами наибольшей преломляемости, невидимыми для глаза, лежащими за фиолетовым концом спектра; они делаются, таким образом, возбудителями видимых лучей. Если возбужденный свет исчезает немедленно, как скоро возбуждающий перестал действовать, то явление называется *флуоресценцией* (ее обнаруживают, например, некоторые соединения урана, а из органических веществ — некоторые соединения хинина, эскулин и проч.); если же тело продолжает светить некоторое время и после того, как на него действовал свет, то способность эта несет название *фосфоресценции*.

100. Наиболее замечательное из оптических свойств, встречающееся в некоторых органических соединениях, есть действие их на поляризованный луч света — способность вращать плоскость поляризации *. Существуют и твердые

* Луч света, отраженный под острым углом или прошедший сквозь кристалл, одаренный способностью двойного лучепреломления, приобретает особые свойства, делается поляризованным. При отражении эти свойства являются с наибольшею полнотою тогда, когда падение и отражение луча происходило под определенным углом, различным для различных веществ и находящимся в определенном отношении к показателю преломления этих веществ, а именно — когда отраженный луч перпендикулярен к преломленному. Для обыкновенного стекла упомянутый *угол поляризации* составляет с перпендикуляром $56^{\circ}—57^{\circ}$. Плоскость, в которой находятся лучи падающий и отраженный, называется *плоскостью поляризации*. Если луч, поляризованный отражением от одного зеркала, падает на другое под углом поляризации, и это второе зеркало поставлено так, что плоскость падения луча отраженного совпадает с плоскостью поляризации луча, отраженного первым зеркалом, то поляризованный луч отражается вторым зеркалом подобно обыкновенному лучу; если же второе зеркало вращать, не изменяя угла падения, так, чтобы плоскость падения на второе зеркало перекрещивалась более и более с плоскостью поляризации луча, то луч, отражаемый вторым зеркалом, слабеет и, наконец, исчезает вовсе, когда плоскость поляризации пересекается под прямым углом с плоскостью падения на второе зеркало. При поляризации луча прохождением сквозь кристаллы, одаренные способностью двойного лучепреломления, также существует определенная плоскость поляризации. Если два прозрачных поляризующих прибора поставлены так, что плоскости их поляризации параллельны, то свет проходит сквозь них; если же один из приборов вращать, то свет слабеет и вовсе перестает проходить, когда плоскости поляризации пересекутся под прямым углом.

Некоторые вещества обладают способностью вращать на больший или меньший угол, вправо или влево, плоскость поляризации луча, сквозь них проходящего. Если между двумя поляризующими приборами (например, николевыми призмами), поставленными так, чтобы плоскости поляризации пересекались под прямым углом и луч не проходил, поставить вещество, вращающее плоскость поляризации, то луч не будет исчезать совершенно, потому что угол пересечения плоскостей изменился, уклонился от прямого угла на тот угол, на который вращающее вещество отклонило плоскость поляризации. Теперь, для того чтобы получить поглощение луча, приходится повернуть тот прибор, на который падает луч, поляризованный и прошедший сквозь вращающее вещество, на угол, равный углу отклонения плоскости поляризации, произведенному веществом. Поворот, очевидно, должен быть сделан вправо или влево,

минеральные тела (кварц, хлорнокислый натрий, киноварь и проч.), которых кристаллы одарены этим свойством, но растворы этих веществ не действуют на поляризованный луч; также не действует на него, например, и сплавленный, аморфный кремнезем. Способность вращения, вероятно, зависит здесь от кристаллического сложения вещества.—Органические тела, обладающие способностью вращения, напротив, обнаруживают ее в растворах, а иногда, как, например, сернокислый стрихнин,— в кристаллах и растворе; она принадлежит также и многим жидким органическим соединениям. Здесь нет, следовательно, зависимости между кристаллизацией и оптической деятельностью: последняя гнездится в натуре частиц и называется поэтому *частичною способностью вращения* (*pouvoir rotatoire moléculaire*). При одинаковых условиях величина вращения и его направление обуславливаются натурой веществ, но определенных отношений между ними и химическим составом не замечено. Оптическая деятельность проявляется преимущественно в веществах, вырабатываемых организмами; вещества того же самого состава и почти одинаковых химических свойств, но полученные искусственно, синтетическими путями, обыкновенно не действуют на поляризованный луч света, между тем как производные, получаемые из веществ оптически деятельных, часто и сами обладают этой деятельностью, хотя величина ее и даже направление могут быть другие. Температура, а в некоторых случаях и примесь известных оптически недействительных веществ, и другие условия могут изменять величину вращения и направление его, хотя состав вращающего вещества остается не измененным. Прибавление борной кислоты к раствору обыкновенной (вправо-вращающей) виннокаменной кислоты увеличивает вращение; нагревание виннокаменной кислоты уменьшает ее оптическую деятельность и делает, наконец, направление вращения обратным. Известковая соль правой виннокаменной кислоты, вращающая в водном растворе вправо, вращает влево, если растворить ее в соляной кислоте. Вращение, производимое растворами обыкновенной (правой) глюкозы (виноградного сахара), уменьшается при нагревании; кроме того, свежий раствор ее, приготовленный в холоде, вращает сильнее тотчас после приготовления и слабее чрез несколько времени.

101. Если вещество, оптически деятельное, способно кристаллизоваться, то почти всегда на его кристаллах присутствуют полугранные

смотря по тому, взято было вправо-или влево-вращающее вещество. Таково явление для лучей простых, а для белого, сложного луча оно усложняется вследствие того, что угол вращения плоскости поляризации одним и тем же веществом различен для различных простых (цветных) лучей и тем больше, чем больше преломляемость луча.—Таким образом, при белом луче полного поглощения света не бывает ни при каком положении переднего поляризующего прибора (анализатора), а происходит только поглощение из него известных лучей, и, следовательно, тот свет, который не поглощается, является окрашенным. Это окрашивание изменяется при вращении анализатора, и оттенки, здесь являющиеся, те же, как в ньютоновых кольцах. Если при начале опыта оба поляризующие прибора — поляризатор и анализатор были поставлены так, что их плоскости поляризации были параллельны, то для веществ, вращающих вправо, цвета, изменяясь, следуют один за другим, при вращении анализатора вправо, в том порядке, как расположены они в ньютоновых кольцах, начиная от периферии и идя к центру, а для тел, вращающих влево, изменение цветов, при таком же вращении анализатора, идет наоборот. Надобно еще заметить, что для одного и того же вращающего вещества угол отклонения плоскости поляризации, производимого этим веществом, пропорционален толщине его слоя или, что все равно, количеству вещества, встречаемого лучом на своем пути. В растворах, очевидно, вращение будет пропорционально также концентрации.

(гемиэдрические) плоскости *. Такие плоскости являются и на кристаллах кварца. Определенному правому или левому положению гемиэдрических плоскостей отвечает и определенное направление вращения: кристаллы кварца, вращающие вправо, обладают правыми, а вращающие влево — левыми полугранными плоскостями. Если перекристаллизовать кристаллы вещества, обладающие одинаковой определенной гемиэдрией, и если это вещество обнаруживало оптическую деятельность только в кристаллическом виде, то опять получаются кристаллы с обеими гемиэдриями. Напротив, в кристаллах веществ, обладающих способностью молекулярного вращения, определенному и постоянному направлению последнего соответствует определенная постоянная гемиэдрия: все кристаллы обыкновенной виннокаменной кислоты постоянно обнаруживают одну и ту же гемиэдрию. Здесь замечательны отношения, впервые указанные Pasteur'ом: для некоторых органических веществ, например для виннокаменной кислоты, существуют видоизменения, не отличающиеся составом и химическими свойствами, но отличные по оптической деятельности. Кроме обыкновенной, правой виннокаменной кислоты, известна левая виннокаменная кислота, вращающая плоскость поляризации влево, а также еще и оптически недействующая виннокаменная кислота, вовсе не имеющая влияния на поляризованный луч света. Правая и левая виннокаменные кислоты обнаруживают значительную склонность к соединению между собою и дают при этом виноградную, или паравиннокаменную, кислоту, также не действующую на поляризованный луч, но отличную от собственно так называемой недействующей кислоты и способную снова разлагаться на правую и левую виннокаменные кислоты. Кристаллы левой виннокаменной кислоты постоянно обнаруживают левую гемиэдрию, между тем как на кристаллах недействующей виннокаменной и виноградной кислот полугранные плоскости не появляются вовсе. Подобные же отношения замечены и для некоторых других веществ. Итак, здесь причина различного вращения и соответствующей тому гемиэдрией гнездится в самих частицах вещества: в них обнаруживается несовместимость, и отсюда — для упомянутых явлений — название *частичной диссимметрии* (*dissymétrie moléculaire*), данное Pasteur'ом.

Таким образом, молекулярная диссимметрия является причиною изомерии веществ, — изомерии весьма тонкой, обнаруживающейся почти только гемиэдрией и различием отношений к поляризованному лучу. Необходимо заметить, однакоже, что с различием оптическим соединяются еще иногда и некоторые отличия в степени растворимости некоторых производных, в количестве их кристаллизационной воды и т. п. Особенно же замечательно то обстоятельство, что химическое содержание диссимметричных веществ, почти одинаковое, когда они соединены с веществами, оптически не деятельными, становится весьма различно в соединениях с оптически деятельными телами: правая и левая виннокаменные кислоты дают, с некоторыми оптически деятельными органическими щелочами, соединения, сильно различающиеся большинством своих свойств. Не

* Полугранными плоскостями называются те, которые притупляют не все одноименные части кристалла, а только половину их. Увеличение притупления этими плоскостями перевело бы кристалл в полугранную форму: из куба произойдет, например, таким образом правильный тетраэдр. Если гемиэдрия является в формах, принадлежащих не к правильной системе, то полугранные плоскости могут являться то на одной, то на другой, противоположной стороне кристалла. Один кристалл представляет тогда как бы отражение другого в зеркале, их формы будут несовместимы (*non superposables*), и становится возможным, по положению полугранных плоскостей, отличать правую и левую гемиэдрию.

менее интересно — также различие отношений правой и левой кислоты к некоторым низшим организмам (Pasteur), — отношение, обнаруживающееся при брожении: правая кислота при этом легко изменяется, а левая остается неизменной.

Химические действия света

102. Известно, что простые (цветные) лучи, лежащие к фиолетовой стороне спектра, и преимущественно лучи ультрафиолетовые, невидимые для глаза, способны производить различные химические действия; так, например, многие серебряные соединения под влиянием света претерпевают разложение, водород и хлор под тем же влиянием вступают в соединение и проч. Влияние света на химические изменения углеродистых веществ уже видно из его значения для жизненного процесса растений, но, кроме того, и при менее сложных химических явлениях, имеющих место в углеродистых веществах, свет часто способен играть важную роль. Его влияние обнаруживается здесь преимущественно в образовании или разложении галлоидных производных: одни из них происходят при содействии света (фосген или хлорокись углерода, различные продукты оклорения, являющиеся при действии хлора на органические тела вследствие замещения им водорода и т. п.), другие (некоторые иодистые соединения) разлагаются, выделяя свободный галлоид. — Особенного внимания заслуживает то обстоятельство, что определенное количество света способно произвести химическое действие только в определенном количестве веществ, или, другими словами, для определенного химического действия тратится (переходит в новую форму работы) определенное количество света.

Химические действия электричества

Электролиз — разложение химических соединений электрическим током — не имеет для органических веществ того значения, как для тел минеральных; органические тела почти никогда не бывают проводниками электричества, и действия тока, которые имеют место в их водных растворах, являются обыкновенно как следствия химического влияния кислорода или водорода, происходящих от разложения воды. С другой стороны, тот закон, что электрический ток, проходя последовательно чрез различные соединения и разлагая каждое из них, выделяет везде составные части в *эквивалентных количествах*, представляет много интереса в теоретическом отношении. Факт, подобный, например, тому, что железо, обнаруживая в солях окиси атомность в полтора раза большую, чем в солях закиси, выделяется, одним и тем же током, из вторых в количестве в полтора раза большем, нежели из первых, достаточно указывает на важность отношения между химическим действием электричества и понятием об атомности, играющем ныне столь важную роль в химической теории.

Что касается до статического электричества, то нельзя не заметить, что оно может являться фактором, производящим важные изменения в химических свойствах; таков случай превращения, действием его, кислорода в озон.

Частности

Класс I.

Соединения углерода с одноатомными элементами

Группа 1-я. Углеводороды

Способы образования углеводородов вообще 103. Углерод вступает в соединение с водородом трудно и только при особых условиях. Прямое соединение угля и водорода, взятых в свободном состоянии (образование *ацетилена* C_2H_2 , см. ниже § 110), происходит под влиянием сильного электрического тока, когда он раскаливает угольные полюсы, помещенные в атмосфере водорода, и дает электрический свет (Berthelot). Уголь соединяется также с водородом, если оба элемента, в момент выделения их из соединения, встречаются один с другим при возвышенной температуре: при пропускании чрез раскаленную медь смеси паров углесеры с сероводородом или с сероводородом и окисью углерода могут образоваться *болотный газ* CH_4 , *эфилен* C_2H_4 и *пропилен* C_3H_6 (Berthelot). Соединяя уголь с некоторыми элементами и замещая последние водородом, можно получить углеводороды. Таким образом, хлороуглеродистые соединения дают углеводороды; при восстанавливающем действии водорода в состоянии выделения (*in statu nascendi*, *nascirender Wasserstoff*) углеродистый кальций, подвергаясь двойному разложению с водою, производит углеводород *ацетилен* и водную известь (Wöhler). Углеводороды, газообразные и жидкие, происходят также при растворении чугуна, преимущественно белого, заключающего сравнительно значительное количество химически соединенного угля (Proust, Schrötter, Reynolds, Schafhäutl, Kastner, Hahn). Обыкновеннейший случай образования углеводородов представляет сухая перегонка углеродистых веществ, преимущественно состоящих из угля, водорода и кислорода. Так как некоторые из тел, могущих производить этим способом углеводороды (например, муравьиная кислота), могут быть сами приготовлены синтетически из элементов, то такое получение углеводородов представляет один из не прямых способов их синтеза (Berthelot).

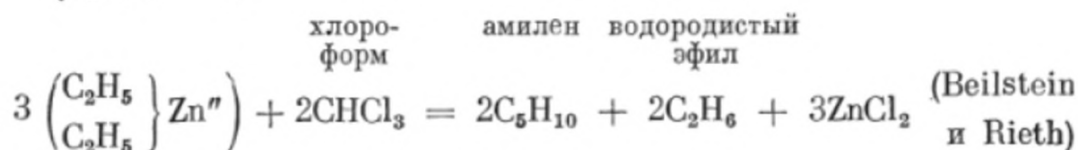
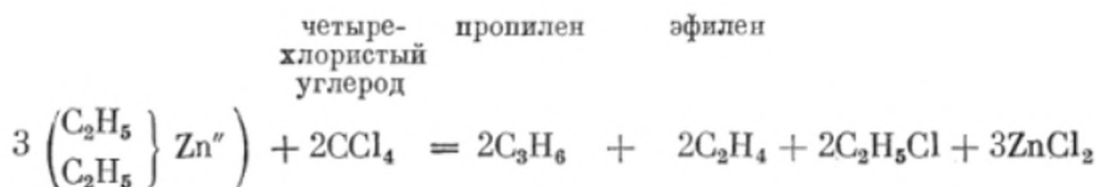
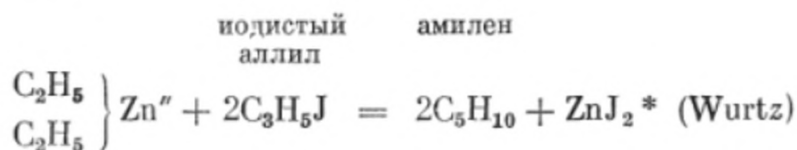
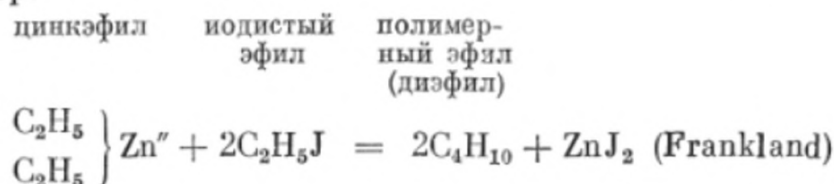
Углеводороды, происходящие из разных органических веществ сухой перегонкой, содержат или то же количество угля в частице, какое было в этих органических телах, или меньшее или большее число атомов его. Последний случай будет представлять синтез, так как углеродные атомы здесь входят в соединение друг с другом (см. § 39). Такое взаимное соединение углеродных атомов, возвышение веса частицы, или также потеря части водорода и переход к углеводородам большей неопределенности — могут происходить и при действии возвышенной температуры на углеводороды. Так, простейший из углеводородов *болотный газ* CH_4 может давать (при накаливании в запаянной стеклянной трубке) *нафталин* $C_{10}H_8$ и водород или (при действии искр сильного индукционного снаряда)

ацетилен C_2H_2 и водород (Berthelot). Наоборот, некоторые углеводороды, так же при действии возвышенной температуры, могут выделять часть угля или даже совершенно распадаться на свои составные части: эфилеи C_2H_4 при сильном краснокальном жаре дает уголь и болотный газ, а этот последний может частью разлагаться на уголь и водород. Эти факты, противоречащие, повидимому, друг другу, объясняются, вероятно, тем, что, с одной стороны, углеводороды, богатые углем, наименее предельные и преимущественно обладающие значительным весом частицы, с другой — простейший из предельных углеводородов — болотный газ — более способны сопротивляться действию жара, чем углеводороды предельные или недалеко отстоящие от предела и одаренные средним весом частицы.

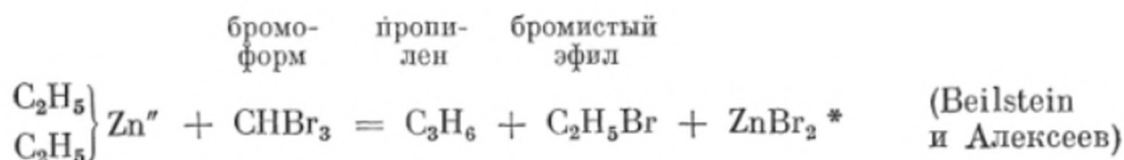
К § 103. Способность непредельных углеводородов к прямому соединению дает возможность к интересным синтезам. При температуре размягчения стекла ацетилен переходит в свои полимеры — стирол и метастирол (см. § 116); он может соединяться также с эфилеином, бензолом и нафталином, образуя новые углеводороды (с эфилеином — вероятно C_4H_6). При тех же условиях ацетилен и эфилеи могут соединяться с водородом (Berthelot).

104. Переходы от углеводородов низшей сложности, обладающих меньшим весом частицы, к высшим могут совершаться и посредством чистых реакций, в которых является возможность следить за ходом превращения. Так, вообще, галоидные производные углеводородов, действуя на металлоорганические соединения (соединения углеводородных радикалов с металлами), могут образовать галоидное соединение металла, между тем как углеродные пай, связывавшие, с одной стороны, металл, с другой — галоид, вступают в соединение друг с другом (ср. § 39) и производят углеводороды с более или менее возвышенным весом частицы.

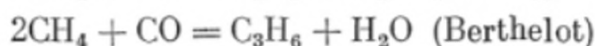
Например:



* В этой реакции происходят вместе с C_5H_{10} еще и другие различные углеводороды C_nH_{2n+2} и C_nH_{2n} , представляющие, вероятно, продукты второстепенных разложений.



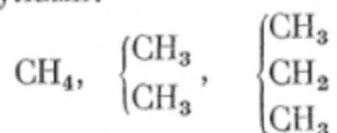
Непредельные углеводородные частицы или группы могут также вступать в соединение между собою при выделении их из соединений: действием натрия из иодистого аллила получается таким образом углеводород *диаллил* C_6H_{10} (Berthelot и de Lucas), из бромистого фенила (бромбензола) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ — углеводород *дифенил* $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$; из смеси двух галоидных соединений могут точно так же чрез потерю галоида и взаимное соединение углеводородных групп происходить более сложные углеводороды; например, иодистый эфил $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ и иодистый бутил $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$ с натрием производят углеводород *эфил-бутил* C_6H_{14} (Wurtz), а иодистый мэфил CH_3I и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ таким же образом дают *толуол* C_7H_8 (Fittig и Tollens); из иодистого мэфилена CH_2I_2 при нагревании с водою и медью образуется *эфилен* C_2H_4 (Бутлеров) и его высшие гомологи. Интересны также реакции усложнения, происходящие при возвышенной температуре между болотным газом и окисью углерода и дающие *ацетилен* C_2H_2 или *пропилен* C_3H_6 .



Частицы непредельных углеводородов могут еще соединяться между собою — удвоиться, утроиться и т. д. и производить полимеры при действии серной кислоты, хлористого цинка и проч., например, *амилен* C_5H_{10} переходит таким образом в *диамилен* $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, в *триамилен* $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$ и проч. (Berthelot).

Предельные
углеводороды

105. Согласно теоретическим понятиям, изложенным выше, в гомологичном ряде предельных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ можно ожидать случаев изомерии для высших членов, начиная с 4-го, между тем как для низших трех членов, CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8 изомерия, с точки зрения химического строения, представляется невозможной, если только единицы сродства, принадлежащего углеродному паю, не различаются одна от другой по своему действию (см. § 47).— В самом деле, для приведенных трех простейших членов немисливо другого способа связи между углеродными паями и другого распределения паев водородных относительно паев углерода, кроме выраженных формулами:



или, что все равно, формулами:



* Особенного внимания заслуживает то обстоятельство, что аналогичные бромистые и хлористые соединения дают иногда, под одинаковыми условиями, различные реакции. Приведенные здесь уравнения, выражающие действие хлороформа и бромформа на цинкэфил, указывают один из замечательных случаев такого различия.

** Эти два рода формул, так же как и приведенные в § 46 для выражения случаев изомерии радикала бутила (C_4H_9) и как вообще те, которые употреблены в общей части этого сочинения, могут служить образцом всех других.— Тот или другой вид

Между тем, для 4-го члена гомологического ряда предельных углеводородов C_4H_{10} является возможность двух различных случаев, для 5-го — C_5H_{12} — трех случаев, для 6-го — уже восьми случаев химического строения и т. д.

К такому заключению легко придти, если рассматривать каждый из предельных углеводородов как происходящий из непосредственно низшего гомолога его, чрез замещение одного атома водорода радикалом метилом $(CH_3)'$ (ср. примечание к § 46). При этом становится очевидным,

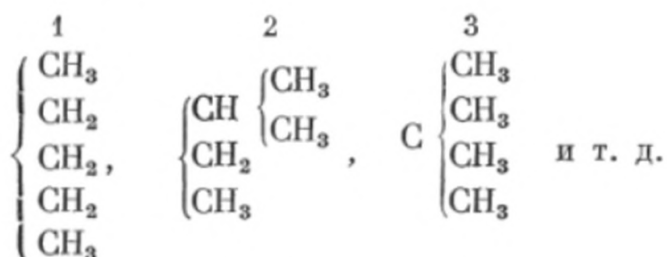
что в углеводороде $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{Bmatrix}$ могут быть два случая такого замещения:



и



Далее, ясно, что для двух формул, выражающих два случая химического строения, возможные для углеводорода C_4H_{10} , может быть всего три различных случая замещения водорода метилом, и что, следовательно, для углеводорода C_5H_{12} теоретически возможны три случая химического строения:



106. Фактов, относящихся к изомерии предельных углеводородов, почти не существует. Правда, привыкли различать по происхождению, — называть различными именами и считать изомерными некоторые предельные углеводороды, получаемые не аналогичными реакциями, но точных наблюдений сделано здесь еще весьма мало. — Производя название углеводородов предельных от имен одноатомных радикалов $(C_nH_{2n+1})'$,

формулы или формулы смешанные, например $\begin{Bmatrix} CH_2(CH_3) \\ CH_3 \end{Bmatrix}$ и проч., всегда будут приво-

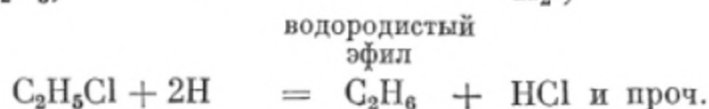
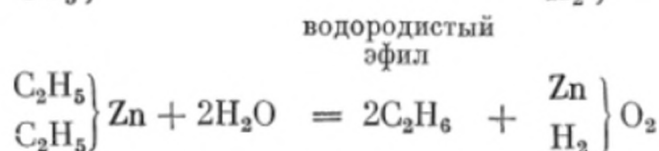
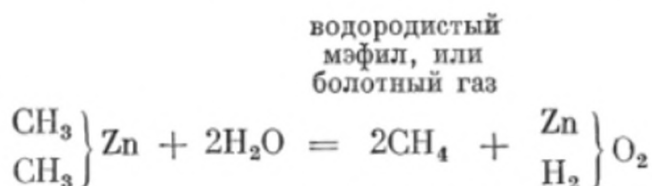
дятся здесь в смысле *полных* или *сокращенных* формул химического строения (рациональных формул — см. § 38): они будут выражать способ химической связи или между всеми, или между некоторыми элементарными атомами, находящимися в частице.

Необходимо еще заметить, что сказанное в § 47 требует исправления: то, что говорится в нем о невозможности изомерии в предельных углеводородах, относится

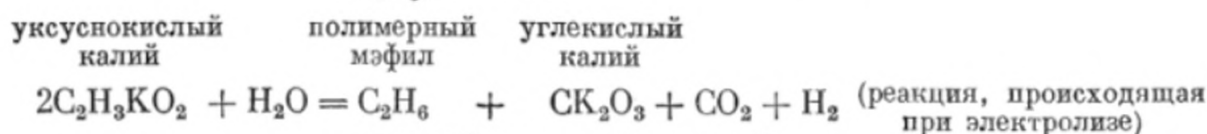
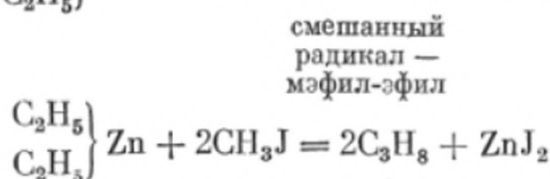
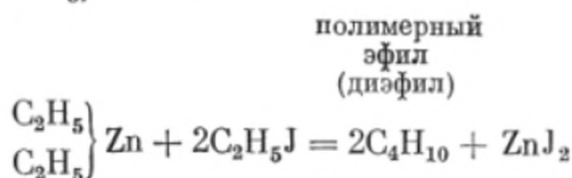
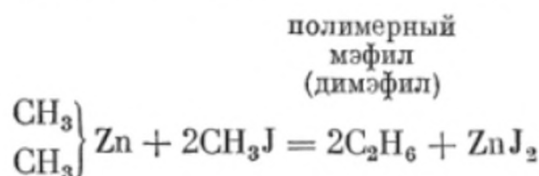
только к первым трем членам этого гомологического ряда, и формулы $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{Bmatrix}$ и $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ C_nH_{2n} \\ CH_3 \end{Bmatrix}$

выражают не единственно возможный, а лишь простейший случай химического строения высших предельных углеводородов.

мэфила (CH_3)', эфила (C_2H_5)', пропила (C_3H_7)', бутила (C_4H_9)' и т. д., называют обыкновенно *водородистыми радикалами* те, которые происходят, например, чрез замещение водородом металла металлоорганических соединений или галоида в предельных галоидных производных углеводородов (Frankland), например в $\text{C}_n(\text{H и Cl})_{2n+2}$. Таким образом происходят:



То же название водородистых радикалов прилагается преимущественно и к предельным углеводородам, находящимся между продуктами сухой перегонки, между тем как предельные углеводороды, образующиеся при двойных разложениях галоидных производных углеводородов с металлоорганическими соединениями (Frankland), при электролизе солей одноосновных кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ (Kolbe), при действии натрия на галоидные соединения или смесь галоидных соединений (Wurtz, Fittig), получают название *полимерных радикалов* и *смешанных радикалов*. Например:



Водородистые радикалы, полимерные радикалы и различные смешанные радикалы обыкновенно считались между собою изомерными, но тождественность *водородистого эфила* и *димэфила* (см. § 105) ныне доказана (Schorlemmer), а вероятно, есть и другие случаи тождества препельных углеводородов, считающихся изомерными. Понятие о химическом строении может здесь служить руководителем; можно, например, ожидать, что диэфил, образующийся соединением между собою двух паев

эфила $(C_2H_5)' = \left(\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} \right)'$, обладает химическим строением, 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 будет тождествен с тем водородистым

бутилом, который получится чрез замещение хлора водородом в изомерных хлористых бутилах C_4H_9Cl , имеющих химическое строение

$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$ и $\begin{matrix} CH_3 \\ CHCl \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$. В самом деле, тождественность эта подтверждается до

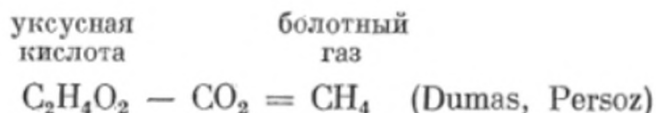
некоторой степени фактически тем обстоятельством, что хлористое производное C_4H_9Cl , полученное действием хлора на *полимерный эфил*, можно превратить в обыкновенную бутириновую кислоту (Schöyen), которая, судя по всем аналогиям, должна таким же путем образоваться и из

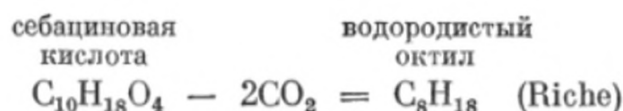
упомянутого *водородистого бутила* $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$.

С другой стороны, принимая во внимание изомерию радикалов $(C_nH_{2n+1})'$, содержащих более двух паев угля, уже доказанную опытом (см. ниже § 129), не трудно понять, как часто, вообще, смешанные или полимерные радикалы, получаемые из изомерных галоидных производных, должны быть не тождественны, а только изомерны между собою. В самом деле, например, водородистые бутилы, приготовленные чрез замещение хлора водородом, в одном случае, в хлористом бутиле

$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$, в другом — в хлористом бутиле $CH \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$, вероятно, будут различны.

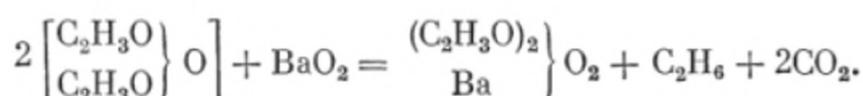
Кроме тех реакций, о которых было сказано выше, предельные углеводороды могут получаться потерей угольной кислоты из одноатомных предельных кислот (см. § 168) состава $C_nH_{2n}O_2$ и двуатомных двуосновных кислот (см. § 183) $C_nH_{2n-2}O_4$, при сухой перегонке со щелочами. — Кислоты отделяют при этом углекислоту





Целый ряд гомологичных предельных углеводородов может образоваться чрез отнятие воды у одноатомного алкоголя, причем главными продуктами являются, однакоже (см. ниже), непредельные углеводороды C_nH_{2n} .— Таково действие хлористого цинка на амильный алкоголь $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ (Wurtz). Далее, целые ряды предельных и непредельных гомологичных углеводородов содержатся в продуктах сухой перегонки, находящихся в природе или приготовленных искусственно, например в американской нефти (керосине), в наиболее летучей части дегтя каменного угля и проч.

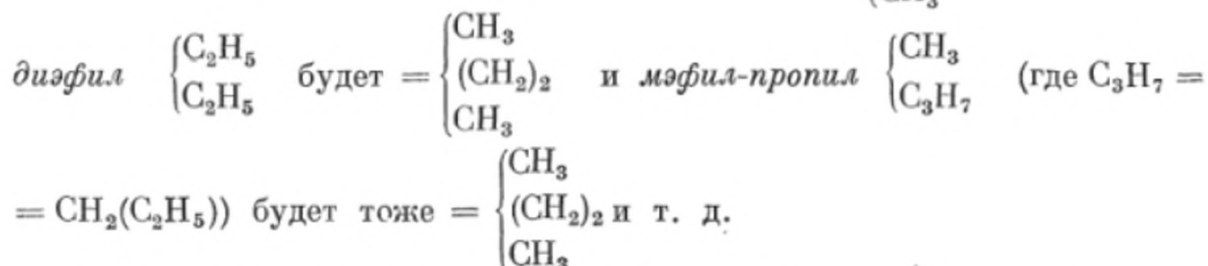
К § 106. 1) Легкий способ получения *димэфила* основывается на действии избытка перекиси бария на уксусный ангидрид при нагревании (Schützenberger):



Реакция эта, при которой, так же как при электролизе, выделяется углеводородная группа кислоты, вероятно, может прилагаться и к другим, более сложным аналогам.

2) Предельные углеводороды американской нефти обладают, как видно, строением $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_n\text{H}_{2n} \\ \text{CH}_3 \end{Bmatrix}$. Они дают вообще, охлорением и последующими двойными разложениями, алкоголи нормальные.

Некоторые смешанные радикалы $\begin{Bmatrix} \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \text{C}_m\text{H}_{2m+1} \end{Bmatrix}$ при исследовании (Schorlemmer) оказались также тождественными с углеводородами нефти.— В самом деле, если радикалы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ принадлежат нормальным алкоголям, т. е. имеют строение $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_n\text{H}_{2n} \end{Bmatrix}$, то предельные углеводороды, получаемые соединением двух таких радикалов, какова бы ни была сложность последних, должны всегда иметь строение $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_n\text{H}_{2n} \\ \text{CH}_3 \end{Bmatrix}$. Например,

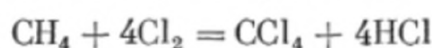
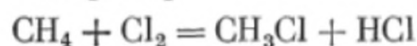


3) Изомерия предельного углеводорода C_4H_{10} доказана (Бутлеров, см. § 289). Факты оказались здесь совершенно согласными с предположениями, высказанными ранее, основанными на принципе химического строения.

Далее оказалось также, что *эфил-амил* C_7H_{16} изомерен с углеводородом, получаемым из кислоты азелаиновой (см. §§ 185 и 186) (Schorlemmer).

107. При обыкновенной температуре простейшие предельные углеводороды газообразны, одаренные средним весом частицы — жидки, а более сложные, присутствующие, вероятно, в парафине, — тверды. Летучесть их вообще уменьшается с возвышением веса частицы. Для предельных углеводородов одинакового эмпирического состава, но различного происхождения найдены близкие, но не вполне одинаковые точки кипения, и еще не решено, обуславливается ли это различие несовершенной чистотой веществ, которые подвергались исследованию, или их изомерией. Последняя, зависящая, как видно из сказанного выше, от незначительных различий в химическом строении, по всей вероятности, должна выражаться лишь незначительными различиями физических и химических свойств. Предельные углеводороды вообще не растворимы в воде, и жидкие из них легче ее. Все они горючи и дают при сгорании, подобно другим органическим веществам, пламя тем более яркое, чем больше в них угля относительно водорода, т. е. чем выше стоят они в гомологичном ряде, чем значительнее вес их частицы.

Подобно предельным телам вообще, эти углеводороды способны подвергаться только одному виду реакции — замещению. Галоиды, действуя на них, производят выделение водорода в виде галоидоводородной кислоты и образуют галоидные производные, содержащие более или менее галоида, смотря по энергии действия и по условиям, при которых происходила реакция. Например:

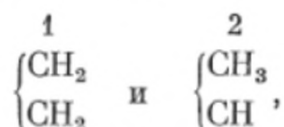


и вообще —

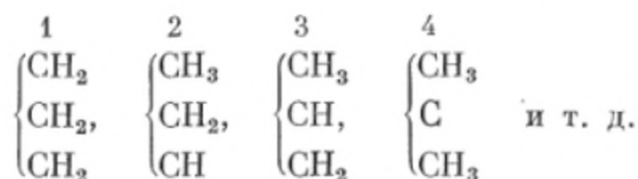


Замещая галоид, при помощи двойных разложений, удастся перейти от углеводородов к другим веществам: вводя, например, водяной остаток (НО)' вместо галоида, получают *алкоголи*; заменяя галоид одноатомным аммиакальным остатком (NH₂)', производят щелочи — так называемые *амины*.

108. А priori можно предвидеть для непредельных углеводородов C_nH_{2n} случаи изомерии более многочисленны, чем для углеводородов предельных. Для формулы C_2H_4 мыслимы два случая химического строения:



между тем как предельный углеводород, содержащий то же количество угля, может представлять только один случай химического строения (см. выше). Для C_3H_6 возможны уже четыре случая:



Фактов, сюда относящихся, нет еще почти вовсе. До сих пор известен только один углеводород состава C_2H_4 — *эфилен*. Так как он может

образоваться чрез взаимное соединение двух групп CH_2 (см. §. 104), то для него вероятна рациональная формула $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{Bmatrix}$. По аналогии

естественно предполагать существование углеводорода $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 = \text{C}_3\text{H}_6, \\ \text{CH}_2 \end{Bmatrix}$

и в то же время известно, что углеводород с этой эмпирической формулой C_3H_6 (*пропилен*), получаемый известным путем из *иодистого аллила* $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$, дает, соединяясь с водою, одноатомный алкоголь, которого

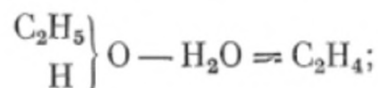
химическое строение выражается формулой $\begin{Bmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3) \\ \text{H} \end{Bmatrix} \text{O} - \text{В}$ про-

пилене, производящем такой алкоголь, трудно допустить химическое

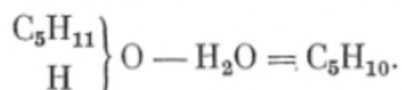
строение, выражаемое формулой $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{первой из четырех приведен-} \\ \text{CH}_2 \end{Bmatrix}$

ных выше, а скорей надо предположить, что он отвечает одной из трех последних формул. Таким образом, с одной стороны аналогия, с другой — факты заставляют верить существованию изомерных пропиленов.

Кроме тех общих способов образования углеводородов, которые прилагаются и к углеводородам C_nH_{2n} , эти последние образуются чрез потерю воды из одноатомных алкогелей, чрез потерю галоидоводородной кислоты или галоида из некоторых предельных галоидных производных и также чрез замещение галоида в непредельных галоидных производных, например в $\text{C}_n(\text{H и Cl})_{2n}$, водородом. При действии серной или борной кислоты на винный алкоголь отнимается вода и происходит эфилен:

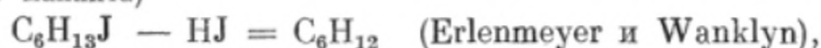


при действии хлористого цинка на обыкновенный амильный алкоголь главным продуктом (ср. § 104) является амилен:



Некоторые из изомерных видоизменений $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{J}$, при действии различных реагентов, отнимающих HJ , могут давать углеводороды C_nH_{2n} . Например:

йодистый
псейдогексил
(получаемый
из маннита)



йодистый
псейдобутил
(из эритрита)



Бромистый эфилен $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, при нагревании с металлической медью и водою, производит эфилен, теряя бром (Berthelot). При тех же условиях

образуется эфилен, вместе с малым количеством своих высших гомологов, чрез усложнение частицы, из *иодистого мэфилен* CH_2J_2 (Бутлеров). Судя по образованию предельных углеводородов — так называемых смешанных радикалов — из смеси галоидных соединений действием натрия, можно ожидать, что, обрабатывая смесь иодистого мэфилен с иодистым эфиленом — веществом, способным выделить иод, удастся образовать

видоизменение пропилен, имеющее химическое строение $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{Bmatrix}$. Иодистое

соединение такого пропилен вместе с иодистым мэфиленом, вероятно,

может дать *бутилен* C_4H_8 подобного же химического строения $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{Bmatrix}$.

Идя таким же образом далее, можно надеяться получить и высшие углеводороды C_nH_{2n} , имеющие химическое строение $n(\text{CH}_2)$.

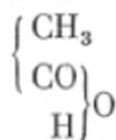
Далее, иодистый аллил $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$, при нагревании с металлической ртутью и серной кислотой, принимая водород вместо иода, производит пропилен C_3H_6 (Berthelot) (см. выше).— Интересен также случай образования эфилен при электролизе янтарнокислой соли (Kekulé), соответствующий происхождению, например, полимерного мэфила при электролизе уксуснокислой соли (см. выше).

янтарнокислый
натрий

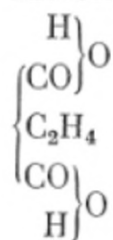


В самом деле, сравнивая рациональные формулы уксусной и янтарной кислот, легко заметить, что роли радикала мэфила (в кислоте уксусной) и эфилен (в кислоте янтарной) аналогичны:

уксусная
кислота



янтарная
кислота

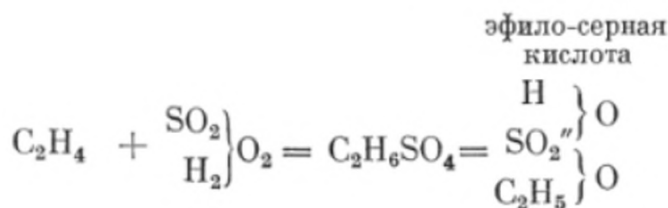
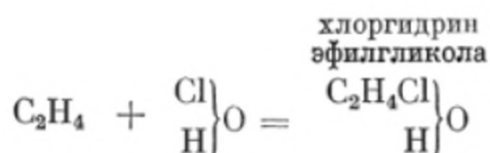
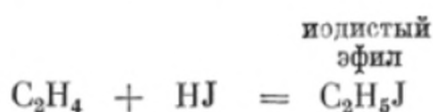
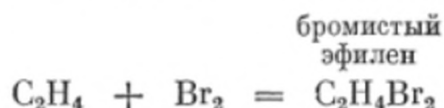


109. Число известных членов в гомологичном ряде углеводородов C_nH_{2n} весьма значительно ; но замечательно, что возможно низший член *мэфилен* CH_2 , по всем наблюдениям, до сих пор сделанным, оказывается не способным существовать самостоятельно в виде отдельной частицы: во всех реакциях, где, судя по аналогии, можно было бы ожидать его образования, происходят, как сейчас было указано, его высшие гомологи.

По наружным свойствам, по зависимости консистенции и летучести от величины веса частицы, непредельные углеводороды C_nH_{2n} весьма близки к предельным. *Эфилен*, *пропилен* и *бутилен* (C_4H_8) газообразны при обыкновенной температуре, но последний, охлаждаясь, легко превращается в жидкость; дальнейшие члены жидки. Высшие гомологи, например *цетен* $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$, *церотен* $\text{C}_{27}\text{H}_{54}$, *мелен* $\text{C}_{30}\text{H}_{60}$, тверды, кристал-

личны. Самые высшие члены, с весом частицы, еще не определенным, составляют, как кажется, главную часть парафина. Точка кипения углеводородов C_nH_{2n} лежит, повидимому, вообще несколько ниже точки кипения соответствующих, содержащих то же количество углерода, предельных углеводородов.

Со стороны химических реакций, для описываемых углеводородов, как и для других веществ непредельных, характеристична способность прямого соединения с насыщенными частицами, с галоидами, галоидоводородными кислотами, с хлорноватистой кислотой $\left. \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$ (Carius), с крепкою серной кислотой и проч. Таким образом, известны, например, между прочим, следующие реакции:



Такие же реакции имеют место для значительно-сложных членов этого ряда, как, например, для цетена. Чрез замещение, посредством двойных разложений, брома, иода и проч. водяными остатками удается переходить от этих продуктов прямого соединения к алкоголям двуатомным (гликолам, см. § 142) и другим различным веществам. Способностью углеводородов C_nH_{2n} к прямому соединению с галоидами пользуются обыкновенно для выделения их из газообразных смесей.

Непредельные углеводороды C_nH_{2n-2} 110. Низший член, содержащий один пай угля, является здесь невозможным, а для следующего за ним члена *ацетилен* C_2H_2 и высших гомологов приходится, руководясь понятиями, изложенными выше, предположить

существование случаев изомерии, например $C_2H_2 = \left\{ \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \right.$ или $= \left\{ \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{C} \end{smallmatrix} \right.$

и т. д. Уже и для эфилен а priori кажется возможным существование изомеров, отличающихся от тех двух, которых формулы приведены выше (§ 108), тем только, что углеродные пай соединены в них между собою не двумя, а четырьмя единицами сродства, и что, следовательно, сродства свободного в них не осталось. Для эфилен, однакоже, нет фактов, подкрепляющих такое предположение, между тем как ацетилен является, смотря по способу его приготовления, то обладающим способ-

ностью соединяться легко только с двумя паями, то — с четырьмя паями брома (Berthelot, Reboul).— Поэтому можно предположить с некоторою вероятностью, что существуют и ацетилены, обладающие не четырьмя, а только двумя единицами свободного сродства, такие, следовательно, где два пая угля соединены между собою четырьмя единицами сродства.

Кроме способов образования ацетилена, о которых сказано было выше, он и его гомологи — *аллилен* C_3H_4 (Савич, Морковников), *кротонилен* C_4H_6 (Caventou), *валерилен* C_5H_8 (Reboul), *гексоилен* C_6H_{10} (Caventou) — все могут быть получаемы действием алкогольного раствора едкого кали, при нагревании, на бромистые соединения соответствующих углеводородов C_nH_{2n} , причем эти последние теряют весь бром и часть водорода; например,



Аллилен может, таким образом, происходить даже и из различных, изомерных между собою галоидных производных; он получается, например, не только из $C_3H_6Br_2$, приготовленного соединением пропилена с бромом, но также из галоидного соединения того же состава (см. § 108), добываемого из ацетона C_3H_6O (Friedel).— Еще неизвестно, будут ли аллиллены, таким образом приготовленные, тождественны или только изомерны между собою. Кроме того, аллилен может происходить и потерей одного только галоида без водорода, при действии натрия на галоидные производные состава $C_3H_4Cl_4$ (Fittig, Wicke):



Случай образования ацетилена при электролизе малеинокислых и фумарокислых солей (Kekulé), изомерных между собою, соответствует упомянутому выше случаям получения полимерного мафила из уксуснокислой соли и эфилена из янтарнокислой соли:



Особенно замечательно то обстоятельство, что ацетилен, получаемый таким образом из малеиновой кислоты, кажется не тождествен, а только изомерен с ацетиленом, приготовленным из фумаровой кислоты (Kekulé). — По своим физическим свойствам углеводороды C_nH_{2n-2} приближаются к предельным и к углеводородам C_nH_{2n} , но, насколько известно, они еще менее летучи, чем соответствующие им, по количеству угля, члены этого последнего ряда.

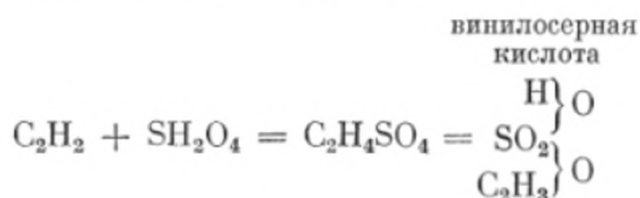
К § 110. 1) Из бромистого диамилена, действием алкогольного щелока едкого натра, и из бромистого триамилена (см. § 104), при нагревании с уксуснокислым серебром, получены (Вауер) высшие гомологи ацетилена — *рутилен* $C_{10}H_{18}$ и *бенилен* $C_{15}H_{28}$. Оба они жидки, но последний довольно густ; оба способны соединяться с бромом в довольно непостоянные соединения. Бромистое соединение рутилена, теряя HBr , дает, кажется, углеводород формулы терпенов $C_{10}H_{16}$.

2) Ацетилен представляет постоянный продукт неполного сгорания различных органических веществ, даже и очень богатых углем, например нафталина (Berthelot).

111. Со стороны химических свойств для большинства углеводородов C_nH_{2n-2} характеристична та энергия, с которой они реагируют с галоидами, соединяясь с двумя или с четырьмя атомами их. Реакция хлора на ацетилен бывает обыкновенно до того сильна, что происходит слабый взрыв, сопровождающийся полным разложением углеводорода и выделением угля. — Для высших гомологов ацетилена тоже известны реакции прямого соединения с бромом, совершающиеся с большой энергией. С некоторыми другими частицами углеводороды C_nH_{2n-2} также могут вступать в соединение; по крайней мере, для ацетилена известен случай соединения с водородом — переход в этилен, имеющий место, если медное соединение ацетилена обрабатывается цинком и жидким аммиаком:



Далее, для ацетилена существует случай соединения с $2HJ$ — переход в $C_2H_4J_2$ — и случай соединения с серной кислотой, причем происходит неопредельная винилосерная кислота, аналогичная предельной этилосерной, образующейся соответствующим путем из этилена:



Особенно характеристична также для углеводородов C_nH_{2n-2} , по крайней мере для простейших из них — ацетилена и аллилена, способность давать особые соединения, заключающие медь или серебро. При пропускании ацетилена чрез аммиакальные растворы хлористой меди или азотнокислого серебра получается в первом случае красный, во втором — желтоватый порошок, представляющий, как думают, ацетилен, в котором часть водорода замещена металлом и который соединен еще с окисью металла. Такие ацетиленные соединения обладают способностью производить сильный взрыв от удара или нагревания. Соответствующие аллиленные производные взрываются слабее. При обработке металлических соединений кислотами отделяются ацетилен или аллилен, и потому образованием этих соединений пользуются для отделений ацетилена и аллилена от других газов и для получения их в чистом состоянии.

Существуют и еще углеводороды, если не аналогичные по свойствам, то по крайней мере гомологичные по эмпирической формуле с упомянутыми*; таковы, например, *изопрен* C_5H_8 (изомер валерилена) — один из продуктов сухой перегонки каучука и гутта-перчи, *ментен* $C_{10}H_{18}$, получаемый чрез потерю воды из мятной камфоры при обработке ее безводной фосфорной или крепкой серной кислотой, *конилен* C_8H_{14} (Wertheim),

* Неполнота аналогии химических свойств при гомологии эмпирического состава, замечаемая не только в ряде этих углеводородов, но и в других различных рядах, объясняется, вероятно, существованием изомеров почти для каждой формулы. Обстоятельство это делает возможным, что члены ряда, в настоящее время известные, хотя и гомологичны по формулам эмпирическим, но не вполне аналогичны по своему химическому строению.

приготовленный особыми превращениями из алкалоида цикуты — кониина, *камфолен* C_9H_{16} , образующийся отнятием воды у кислоты камфарной, и др. Кроме того, сюда же должен быть причислен полимерный *аллил*, или *диаллил*, C_6H_{10} , получаемый действием металлического натрия на иодистый аллил (см. § 104), относящийся к нему так же, как димэтил C_2H_6 относится к иодистому мэфилу CH_3J , и изомерный с *капроиленом*, материалом для приготовления которого первоначально послужил предельный углеводород C_6H_{14} (водородистый гексил), добытый из американской нефти. Относительно полимерного аллила стоит заметить, что он, как и следует ожидать для неопределенного вещества, обладающего четырьмя единицами свободного сродства, может вступать в соединение с одной частицей разных веществ, например иодистоводородной кислоты, производя соединение, ближе стоящее к пределу $C_6H_{11}J$, или с двумя частицами той же кислоты, образуя тело предельное $C_6H_{12}J_2$ (Wurtz). Последнее, теряя иод действием натрия, может переходить в углеводород C_6H_{12} , относящийся, по эмпирической формуле, к диаллилу так же, как эфилен относится к ацетилену (Wurtz).

Непредельные
углеводороды C_nH_{2n-4}

112. Углеводороды C_nH_{2n-4} , вместе с углеводородами, еще далее их стоящими от предела, о которых будет сказано ниже, лишены способности соединяться прямо с таким количеством паев, какое нужно для дополнения их до предельного типа C_nH_{2n+2} . — Обстоятельство это заставляет предполагать, с некоторою вероятностью, что в телах этих, так же как, быть может, и в одном из видоизменений ацетилена (см. § 110), углеродные пай соединены друг с другом количеством единиц сродства бóльшим, чем в предельных углеводородах. Ряд углеводородов C_nH_{2n-4} обнаруживает еще замечательную и, в настоящее время, не объяснимую особенность: в нем исключительно известен один член $C_{10}H_{16}$, существующий в весьма значительном числе изомерных видоизменений, между тем как высшие и низшие члены остаются до сих пор неизвестными и, быть может, вовсе не существуют. Понятно, что для частицы такой значительной сложности, какова $C_{10}H_{16}$, возможно большое разнообразие химического строения, а следовательно — и многочисленные случаи изомерии; но трудно сказать, может ли быть таким образом действительно объяснено существование всех изомеров, которые здесь встречаются и которых отличия, весьма тонкие, нередко выражаются преимущественно только в различном действии на поляризованный луч света. — Быть может, в углеводородах $C_{10}H_{16}$, при совершенной тождественности химического строения, встречается некоторое различие в свойствах — явление, вполне заслуживающее, если существование его будет доказано, название *физической изомерии* (см. § 47).

К § 112. Ныне открыт один углеводород, принадлежащий к ряду C_nH_{2n-4} , — *валилен* C_5H_6 (Reboul), имеющий способность соединяться с Br_6 в кристаллическое предельное соединение $C_5H_6Br_6$. Судя по этой способности, приходится принять в валилене то же строение углеродной группы C_5 , как в предельном углеводороде C_5H_{12} , в амиле C_5H_{10} и валериле C_5H_8 (способном давать $C_5H_8Br_4$). Валилен, вместе с обромленным валериле C_5H_7Br , образуется действием алкогольного щелока едкого натра на двубромистый валериле. Валилен представляет жидкость, кипящую около 50° . С аммониакальным раствором хлористой закисной

меди он дает желтое соединение $C_5H_5\}(Cu_2)''$, получаемое также дей-

ствием однобромленного валерилена на тот же медный раствор. Соляная кислота выделяет из медного соединения валилен, и на этом основывается способ его отделения. С серебром получается валиленное соединение белого цвета.

Высшие углеводороды того же ряда C_nH_{2n-4} , содержащие от 12 до 16 паев угля в частице, найдены (Schorlemmer) в дегте каменного угля. В какой степени способны они соединяться с бромом — еще не решено.

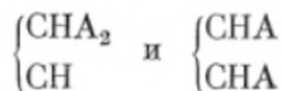
113. Многочисленные изомерные видоизменения углеводородов $C_{10}H_{16}$, известные под общим названием *терпенов*, или *камфенов*, значительно распространены в растениях и составляют так называемые *бескислородные (углеводородные) летучие (эфирные) масла*. Обыкновеннейшими представителями этих масел могут служить видоизменения *терпентинного масла*, или скипидара, добываемые из разных хвойных растений. Существуют также случаи образования углеводородов $C_{10}H_{16}$ химическими превращениями. Так, например, из особого алкоголя *борнеола* $C_{10}H_{18}O$ (борнееновой камфоры), чрез потерю воды, при действии фосфорного ангидрида, происходит *борнеен* $C_{10}H_{16}$, точно также как из эфирного алкоголя образуется эфилен; при сухой перегонке каучука и гуттаперчи получается, между прочим, *каучин* $C_{10}H_{16}$. Отличаясь значительно один от другого по запаху и по отношению к поляризованному лучу света, терпены вообще довольно близки по удельному весу (0,84—0,87) и по точке кипения (160—180°). Почти все они жидки, но искусственно (из так называемой искусственной камфоры — твердого хлористоводородного соединения скипидара, нагревая его с мылом) может быть получено и твердое видоизменение $C_{10}H_{16}$, наружностью похожее на камфору и называемое собственно *камфеном* (Berthelot). При различных обработках, из природных терпенов легко получают новые изомерные видоизменения. Кроме того, терпены склонны переходить в полимеры: действием серной кислоты на скипидар может, например, быть приготовлен *колофен* $C_{20}H_{32}$; некоторые природные углеводороды (эфирные масла) представляют также полимеры терпенов. Обладая весом частицы в полтора раза или два раза бóльшим, чем терпены, вещества эти являются принадлежащими по составу к рядам более неопредельным (C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n-8}); по свойствам, однакоже, они аналогичны терпенам. Способность соединяться прямо с предельными частицами, свойственная всем неопредельным телам, в углеводородах $C_{10}H_{16}$ выражается не резко: особенно легко они вступают в соединение только с галоидоводородными кислотами, причем различные изомерные видоизменения присоединяют различное количество частиц кислоты, не доходящее, впрочем, до того, чтобы образующиеся соединения были предельны. Углеводороды $C_{10}H_{16}$ также могут вступать в соединение с бóльшим или меньшим количеством воды, но, вообще, образование этих соединений происходит медленно и только при особых условиях. Кристаллический гидрат скипидара — алкогольное вещество *терпин*, $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$, — получается при продолжительном прикосновении скипидара с водою, особенно в присутствии азотной кислоты и винного спирта. Теряя последовательно более и более воды, терпин переходит сначала (при высушивании, чрез отделение кристаллизационной воды) в безводный терпин, $C_{10}H_{20}O_2$, потом (действием кислот при нагревании и других различных реагентов) может быть превращен в *терпинол*, $C_{20}H_{34}O = 2C_{10}H_{16} + H_2O = 2C_{10}H_{20}O_2 - 3H_2O$. Частицы как галоидоводородных, так и водных соединений терпенов оказывают, однакоже, мало способности к сохранению своей целости: они трудно подвергаются двойным разложениям и оказывают стремление к распа-

дению, причем выделяется снова углеводород $C_{10}H_{16}$, обыкновенно уже не тождественный, а только изомерный с первоначальным.

Терпены вообще довольно легко подвергаются окислению: они поглощают кислород воздуха, переходя в смолы, вещества обыкновенно кислые, обладающие возвышенным весом частицы; сильными же окисляющими реагентами, например кипячением с азотной кислотой, некоторые из терпенов могут быть превращаемы в кислоты довольно простого состава (скипидар может, например, давать терефталевую кислоту $C_8H_6O_4$).— Твердый углеводород $C_{10}H_{16}$ камфен способен прямо соединяться с O и давать лавровую (обыкновенную) камфору $C_{10}H_{16}O$ (Berthelot).

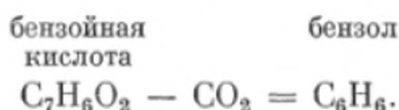
Углеводороды C_nH_{2n-6} 114. В углеводородах ряда C_nH_{2n-6} , называемых обыкновенно *ароматическими* углеводородами, так же как и в терпенах, неопределенность выражается не резко: количество одноатомных паев, прямо присоединяющихся к ним, не доходит до того, чтобы образовалась частица, представляющая предельный тип C_nH_{2n+2} (ср. § 39), и, вообще, самое присоединение происходит далеко не так энергично, как, например, у непредельных веществ C_nH_{2n} и C_nH_{2n-2} . Напротив, углеводороды C_nH_{2n-6} обнаруживают, в большинстве случаев, характеристическую склонность к замещениям, т. е. содержатся подобно предельным веществам. В самом деле, известны целые ряды производных, которые относятся к этим углеводородам так же, как различные предельные вещества к углеводородам C_nH_{2n+2} .

Основываясь на вышеизложенном, можно сделать здесь, относительно способа соединения углеродных паев между собою, ту же догадку, которая выражена по поводу углеводородов C_nH_{2n-4} . — Руководясь понятием о химическом строении, нетрудно прийти к заключению, что случаи изомерии для углеводородов C_nH_{2n-6} могут быть многочисленны; и в самом деле, для них известно не мало изомеров. Кроме того, к этим углеводородам, как и вообще к телам значительной неопределенности, могут быть отнесены некоторые соображения относительно возможности изомерии в производных, происходящих чрез соединение одних и тех же частиц. В самом деле, если группа обладает более чем двумя единицами свободного сродства, то ясно, что в тех случаях прямого соединения ее с другими группами, где образовавшиеся частицы все еще не доходят до предела, эти частицы могут быть изомерны, несмотря на то, что те группы, чрез соединение которых они произошли, были во всех случаях тождественны: изомерия может условливаться здесь тем, что соединение происходит в одном случае действием единиц сродства, принадлежащих одним, в другом случае — принадлежащих другим паям углерода. Так, например, если химическое строение ацетилена выражается формулой $\begin{Bmatrix} CH \\ CH \end{Bmatrix}$ и если, следовательно, каждый из двух паев угля сохраняет свободными две единицы сродства, то, при соединении такого ацетилена с одноатомной какой-либо группой A' , может быть 2 случая:



115. Углеводороды C_nH_{2n-6} могут происходить чистой реакцией из так называемых *ароматических* одноатомных кислот $C_nH_{2n-8}O_2$. Превращение это происходит при сухой перегонке названных кислот

со щелочами и вполне отвечает получению предельных углеводородов из предельных одноатомных кислот (см. § 106):



В то же время, для ароматических углеводородов встречается и случай образования, соответствующий происхождению предельных углеводородов из двусловных предельных кислот (см. там же). Кислота двуатомная *фталевая* дает, например, бензол, так же как себаценовая производит углеводород C_8H_{18} :



Есть также случай происхождения углеводорода $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ чрез потерю воды: обыкновенная (лавровая) камфора $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, теряя воду при нагревании с ангидридом фосфорной кислоты, производит *цимол* $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$. Далее, весь ряд углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ образуется при сухой перегонке различных веществ, если температура была при этом довольно высока. Они в особенности присутствуют в дегте, получаемом сухой перегонкой каменного угля (при приготовлении светильного газа) и находятся также в некоторых сортах нефти. Наконец, цимол встречается в царстве растительном: он представляет бескислородную составную часть масла римского тмина (*Cuminum cuminum*). Ароматические углеводороды, добываемые из продуктов сухой перегонки (из дегтя каменного угля и проч.) и другими упомянутыми выше способами, получили следующие названия: C_6H_6 — *бензол*, C_7H_8 — *толуол*, C_8H_{10} — *ксилол*, C_9H_{12} — *кумол* и $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ — *цимол*. Но углеводороды такого же состава могут быть приготовляемы, с другой стороны, чистым синтетическим способом (ср. § 104) — действием натрия на смесь галоидных производных предельных $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (J или Br) с непредельными $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}$ Br (Fittig и Tollens), например:



Такие углеводороды называются сообразно их происхождению: из иодистого мэфила CH_3J и бромистого фенила (однобромленного бензола) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ происходит этим способом *мэфил-фенил* C_7H_8 , из бромистого эфила $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и бромистого фенила — *эфил-фенил* C_8H_{10} , из иодистого мэфила и бромистого бензила (однобромленного толуола) — *мэфил-бензил* C_8H_{10} — вещество того же эмпирического состава, как и эфил-фенил. Далее, из бромистых эфила и бензила приготовлен *эфил-бензил* C_9H_{12} , из бромистого амила $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ и бромистого фенила — *амил-фенил* $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$. При сравнении этих синтетически приготовленных углеводородов с получаемыми из дегтя каменного угля оказалось, что некоторые из них между собою изомерны, другие тождественны: толуол есть не что иное, как мэфил-фенил; мэфил-бензил также тождествен с эфил-фенилом, но только изомерен с ксилолом. Можно принять с большой вероятностью, что в получаемых синтетически углеводородах сохраняется химическое строение радикалов, из которых они сложились, и, следовательно, при знакомстве с этим последним можно будет сделать заключение о их собственном строении. Число изомерных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$, способных быть

полученными синтетически, без сомнения, очень значительно, и их полное изучение обещает разъяснить все случаи изомерии опысываемого ряда, а между тем и ныне уже, как видно из сказанного, сделалось ясно, что углеводороды дегтя каменного угля не представляют гомологов, вполне соответствующих друг другу по химическому строению, — обстоятельство, еще более подтверждающееся некоторыми из их химических отношений. — По всей вероятности, и при сухой перегонке, так же как и в различных других случаях, могут получаться различные изомеры ароматических углеводородов. Это, конечно, и было причиной, что показания различных лиц о свойствах бензола, толуола и их гомологов довольно разноречивы.

Ароматические углеводороды все вообще представляют бесцветные, сильно лучепреломляющие жидкости, способные гореть с отделением сильной копоти. Они вообще не растворимы в воде и менее плотны, чем она. Точка их кипения довольно высока: бензол кипит около 80° , более сложные гомологи — около 100° и выше. Уже и в физических свойствах некоторых ароматических углеводородов, гомологичных по составу, замечается отсутствие аналогии; например, бензол застывает в кристаллы около $+5^{\circ}$, а толуол ниже -20° (ср. § 88). Еще яснее выражается это отсутствие аналогии в химических свойствах: толуол можно превратить в особый алкоголь, способный окисляться в кислоту (бензойную), а бензол не дает алкоголя, производящего окислением кислоту. Химические же отношения и преимущественно окисление разных изомерных видоизменений ароматических углеводородов (хромокислым калием с серной кислотой) дают возможность судить и о том, какие из этих изомерных видоизменений наиболее — в известном отношении, по крайней мере, — соответствуют друг другу. Так, толуол (мэфил-фенил), эфил-фенил и амил-фенил — все дают при окислении кислоту бензойную $C_7H_6O_2$, а ксилол (мэфил-бензил) и эфил-бензил производят терефталевую кислоту $C_8H_6O_4$. Легко быть может, что и вообще все те ароматические углеводороды, в которых присутствует остаток бензола — фенил $(C_6H_5)'$, будут превращаться в бензойную, а все заключающие остаток толуола — бензил $(C_7H_7)'$ — в терефталевую кислоту.

Кроме изомеров, которых отношения таким образом, до некоторой степени, разъяснены, существуют, повидимому, и еще некоторые видоизменения, мало исследованные: в дегте каменного угля присутствует (если справедливо наблюдение Church'a) *парабензол*, изомерный с бензолом, кипящий около 97° ; с ксилолом изомерен, быть может, *петрол* (из некоторых сортов нефти); для формулы C_9H_{12} известны, повидимому, также несколько изомеров: эта формула принадлежит не только кумолу из дегтя каменного угля и кумолу из кислоты куминовой ($C_{10}H_{12}O_2$ — $CO_2 = C_9H_{12}$), но также углеводородам, происходящим из ацетона C_3H_6O (см. § 168) усложнениями, при действии веществ, отнимающих воду. Из этих последних углеводород, получаемый влиянием серной кислоты, называется *мезитиленом*, а для приготовленного превращением ацетона, сначала (действием щелочей) в *форон* $C_9H_{14}O$ ($= 3C_3H_6O - 2H_2O$), потом (действием фосфорного ангидрида) — в углеводород ($C_9H_{14}O - H_2O = C_9H_{12}$), сохранено название кумола. Для такого кумола доказана способность превращаться окислением в кислоту бензойную, но неизвестно, тождествен или только изомерен он с мезитиленом. Далее, цимол $C_{10}H_{14}$, получаемый из камфоры, едва ли тождествен с цимолом, находящимся в римском тимине, так как продукты, получаемые действием на них брома, повидимому, не вполне одинаковы. С обоими цимолами

изомерен, быть может, *парацимол*, получаемый попеременным действием брома и натрия на некоторые терпены (углеводороды $C_{10}H_{16}$). Наконец, если справедливо показание, что между природными терпенами есть такие, которые (например, летучее масло кубебы) имеют частицу $C_{15}H_{24}$, то эти углеводороды являются, по эмпирическому составу, гомологами описываемых углеводородов, но действительной аналогии, аналогии химического строения и превращений, здесь, однакоже, нет. Непредельность углеводородов C_nH_{2n-6} выражается, когда реагируют на них галоиды; хлора и брома может присоединиться таким образом к бензолу 6 паев. Водород в состоянии выделения также, кажется, способен соединяться с бензолом, но продукты этой реакции еще не исследованы. С особенною легкостью подвергаются углеводороды C_nH_{2n-6} замещению в них водорода галоидами и группой $(NO_2)'$; остатки их, например $(C_6H_5)'$ и т. п., входя в состав различных производных, вообще вносят в них и эту склонность к замещению.

К § 115. 1) Новейшие исследования (Fittig, Beilstein, Warren и др.) значительно разъяснили взаимные отношения и химическое строение ароматических углеводородов. В продуктах сухой перегонки (каменного угля и т. п.) присутствуют, как оказалось, только четыре из них: *бензол*, *толуол*, *ксилол* и *кумол*; цимол же нет тут вовсе. Толуол, ксилол и кумол суть не что иное, как более или менее мэфилированный бензол. В самом деле, толуол получается чрез замещение мэфилом одного пая водорода в бензоле, ксилол происходит при таком же замещении в толуоле (см. § 115), а кумол — при том же замещении в ксилоле.

Замещение в толуоле (мэфил-фениле) $C_6H_5(CH_3)$ может относиться или к паю водорода мэфильного, или к паю водорода фенильного, но в первом предположении должен образоваться эфил, и из толуола получился бы эфил-фенил. Между тем этот последний углеводород приготовлен и оказался не тождественным, а изомерным с ксилолом. Ксилол приходится считать, таким образом, *двумэфилированным бензолом* $C_6H_4(CH_3)_2$. Далее опыт показал, что при окислении бензойную кислоту дают те из ароматических углеводородов, которые представляют бензол с *одним* замещенным паем водорода (толуол, эфил-фенил, амил-фенил), а *толуиловая* (бета-толуиловая) кислота (действием разведенной азотной кислоты) или продукт ее окисления — *терефталевая* кислота (действием хромокислого калия с серной кислотой, ср. § 115) — получаются из двузамещенного бензола — из ксилола. Вообще, следовательно, в продукте окисления, кроме углерода, принадлежавшего бензолу, сохраняется еще столько паев угля, сколько паев водорода в бензоле были замещены. Но так как кумол из дегтя каменного угля не дает ни бензойной, ни толуиловой или * терефталевой кислоты, то он представляет, по всей вероятности, трехзамещенный — *трехмэфилированный бензол* $C_6H_3(CH_3)_3$. — Кумол, получаемый из куминовой кислоты, изомерен как с кумолом из дегтя каменного угля, так и с мезитиленом (ср. § 221). Он производит при окислении бензойную кислоту, и потому с вероятностью можно считать его *однозамещенным бензолом* (пропил-бензолом или псеидопропил-бензолом) **.

* Из него происходит окислением чуть ли не *гомотолуиловая* кислота $C_9H_{10}O_2$.

** Случаи большего или меньшего замещения водорода в бензоле различными радикалами C_nH_{2n+1} и изомерию продуктов такого замещения можно, разумеется, предвидеть заранее: формуле C_6H_{12} должны, например, отвечать четыре изомера — *пропил-фенил*, *псеидопропил-фенил*, *мэфил-эфил-фенил* и *тримэфил-фенил* (кумол дегтя каменного угля).

Так как синтез изомерных ароматических углеводородов достигается посредством обромленных производных, причем замещающий радикал становится, по всей вероятности, на место брома, то приходится заключить, что бром в однобромленном толуоле и в однобромленном ксилоле, из которых получены синтетически ксилол и кумол, стоит на месте фенильного водорода. Существует, однакоже, и возможность замещения мэфильного водорода в толуоле хлором. Последний случай — случай образования так называемого *хлорбензила* $C_6H_5(CH_2Cl)$ имеет место, когда хлором обрабатывается кипящий толуол; при охлорении же охлажденного толуола или при охлорении в присутствии иода, хотя бы и при нагревании, получается изомерный с хлористым бензилом *хлортолуол* $C_6H_4Cl(CH_3)$ (Beilstein). Хлорбензил и хлортолуол отличаются по точке кипения и по своему химическому содержанию: первый кипит при 176° и легко выменивает свой хлор, второй кипит при 158° и, подобно однохлоренному бензолу (хлорфенилу), почти неспособен к двойным разложениям. При окислении хромовой кислотой из хлорбензила происходит бензойная кислота, а при окислении хлортолуола и нитротолуола (очевидно соответствующего хлортолуолу по строению) получаются хлородрациловая и нитродрациловая кислоты (ср. § 182). Такое содержание дает возможность судить о способе помещения хлора и группы NO_2 в означенных кислотах. Различие в отношении помещения паев хлора существует и для двуххлоренных производных толуола, которых (предполагая, что пай водорода в бензоле все одинаковы по своему химическому помещению) возможно три (Beilstein): $C_6H_3Cl_2(CH_3)$, $C_6H_4Cl(CH_2Cl)$, $C_6H_5(CHCl_2)$. В самом деле, известны три двуххлоренные изомера. Один из них, происходящий обыкновенно при охлорении, обменивает легко один из двух паев хлора; он образуется в чистом виде, если хлористый бензил охлоряется при содействии иода. Другой изомер, способный к обмену обоих паев хлора, есть не что иное, как хлорбензол, долженствующий, разумеется, по способу своего происхождения (см. § 215) иметь строение, соответствующее последней из трех приведенных формул. Третий изомер $C_6H_3Cl_2(CH_3)$ получается, если обработке хлором, в присутствии иода, подвергается толуол; в нем оба пая хлора не вымениваемы; при окислении хромовой кислотой он дает двуххлородрациловую кислоту.

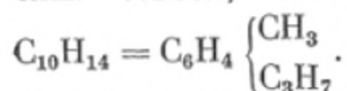
Знакомство с строением галоидных производных толуола дает возможность судить и о строении происходящих из них изомерных углеводородов $C_{14}H_{14}$ — гомологов дифенила (см. § 118). *Дибензил*, получаемый из хлорбензила, имеет, без сомнения, строение $\begin{cases} CH_2(C_6H_5) \\ CH_2(C_6H_5) \end{cases}$, а из бромтолуола $C_6H_4Br(CH_3)$ происходит изомерный с дибензилом *дитолил* $\begin{cases} C_6H_4(CH_3) \\ C_6H_4(CH_3) \end{cases}$ (Fittig).

2) Парабензол, вопреки наблюдениям Church'a, оказался вовсе не существующим, да и вообще факты, заявленные Church'ем и относящиеся к ароматическим углеводородам, не подтвердились. Вместе с этим изгладились и противоречия, встречававшиеся в наблюдениях относительно ароматических углеводородов.

3) Петрол тождествен с ксилолом, т. е. представляет не что иное, как двумэфилированный бензол.

4) Цимол из масла римского тмина и цимол из камфоры положительно различны и изомерны между собою (Fittig). Так как первый из них,

подобно ксилолу, дает при окислениях толуиловую или терефталевую кислоту, то всего вероятнее, что он представляет двузамещенный бензол, быть может — *мэфилированно-пропилированный бензол*



Цимол из камфоры производит при окислении особенную кислоту, еще не изученную ближе.

Углеводороды C_nH_{2n-8} и C_nH_{2n-10} 116. Исследован лучше один только представитель ряда C_nH_{2n-8} *циннамол*, или *стирол* (Blyth и Hofmann) C_8H_8 , относящийся к коричной кислоте $C_9H_8O_2$ так же, как бензол относится к бензойной, и получающийся из нее соответственным образом:



Кроме того, стирол получается при сухой перегонке некоторых смолистых веществ — драконовой крови, перувианского бальзама — и содержится готовым в жидкой стираксе, из которой получается перегонкой с водою. Тождественность получаемых таким образом продуктов, впрочем, далеко не доказана, а напротив, скорее можно полагать, что здесь получаются изомеры; в самом деле, стирол из жидкой стираксы обладает характеристической способностью переходить, при нагревании до 200° , в полимер — твердое, прозрачное некристаллическое тело *метастирол*, а стирол некоторых других происхождений не подвергается такому превращению. Сильно окисляющими реагентами стирол переводится в бензойные производные, содержащие C_7 в частице, — обстоятельство, указывающее на аналогию его с толуолом и эфил-фенилом и на то, что он, вероятно, может быть получен присоединением к фенилу группы C_2H_3 , подобно тому как толуол происходит присоединением мэфила к фенилу. По физическим свойствам стирол близок к углеводородам C_nH_{2n-6} , относительно которых он играет, очевидно, ту же роль, как эфилен и его гомологи относительно предельных углеводородов. В самом деле, он, подобно углеводородам C_nH_{2n} , вступает в прямое соединение с галоидами, которые, однакоже, насколько это до сих пор известно, присоединяются к нему легко только в количестве двух паев, образуя тела, соответствующие по степени неопределенности углеводородам C_nH_{2n-6} . В то же время стирол склонен и к замещениям, подобно углеводородам C_nH_{2n-6} .

Со стиролом гомологичны по формуле углеводород C_6H_4 — твердое тело, получающееся действием серной кислоты на фенильный эфир $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \right\} O$, и углеводород C_7H_6 , образующийся чрез потерю воды из бензильного алкоголя C_7H_8O .

Из числа углеводородов C_nH_{2n-10} известны так называемые *холестерилины* — вещества с высоким весом частицы, изомерные между собою и получаемые из алкогольного тела *холестерина* чрез отнятие воды действием серной или фосфорной кислоты:



Холестерилины представляют вообще твердые, большею частью кристаллические тела (Zwenger). Сюда же может быть отнесен углеводород $C_{20}H_{30}$, происходящий действием натрия из тела $C_{20}H_{30}O$, представля-

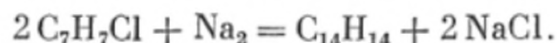
ющего, быть может, особый алкоголь и полученного из смолы гальбанум (Mössmer).

К § 116. При сухой перегонке сернистого бензила получается, между прочим, углеводород *толуилен* C_7H_6 , представляющий, по эмпирической формуле, непосредственно низший гомолог циннамолла (Märker). Еще не известно, аналогичен ли толуилен с циннамоллом по своим химическим отношениям.

Углеводороды
 C_nH_{2n-12} , C_nH_{2n-14} ,
 C_nH_{2n-16} и C_nH_{2n-18}

117. Формуле C_nH_{2n-12} отвечает *нафталин* $C_{10}H_8$ и его изомер *метанафталин*, встречающиеся между продуктами сухой перегонки. Метанафталин, полученный в числе продуктов сухой перегонки смол, мало исследован, а нафталин представляет один из обыкновеннейших продуктов разложения углеродных веществ при калильной температуре; он присутствует в дегте каменного угля и, вообще, образуется, если углеродистые вещества, хотя бы и такие, которые одарены незначительным весом частицы, как, например, эфирный алкоголь, уксусная кислота и проч., пропускаются в виде паров чрез раскаленные сосуды или трубки. Он может образоваться даже из болотного газа (см. § 103). Нафталин представляет твердое, белое, летучее вещество, одаренное особым запахом, почти нерастворимое в воде, но растворимое легко в жидких углеводородах и несколько растворимое в углеродистых жидкостях, содержащих кислород. Он кристаллизуется удобно, образуя ромбические таблицы, плавится при 79° , кипит при 218° .— Соединяясь прямо с хлором, нафталин принимает его 2 или 4 пая; соединение нафталина с бромом заключает 2 пая последнего. Нафталин более склонен, впрочем, подвергаться замещениям, причем количество замещаемого в нем водорода обуславливается энергией реакции и может последовательно увеличиваться до того, что, например, с хлором происходит тело $C_{10}Cl_8$ (Laurent). Так же легко подвергается нафталин и нитрованию—замещению водорода группой (NO_2) .— Нитрованные продукты, подвергаясь новым различным превращениям, дают возможность переходить к другим производным; галоидные же производные нафталина, представляющие многочисленные случаи изомерии, а также и продукты его соединения с галоидами, почти не оказывают способности подвергаться двойным разложениям. Сильно окисляющие реагенты, разрушая частью связь между углеродными паями нафталиновой частицы, дают начало кислотам фталевой $C_8H_6O_4$ и щавелевой $C_2H_2O_4$. В нафталине—веществе, которое дает при реакциях прямого соединения продукты, далеко не доходящие до предела, и которое отличается прочностью частицы, способностью переносить весьма возвышенную температуру,— пая угля, вероятно, связаны друг с другом значительным числом единиц сродства и притом так, что два пая отделяются от остальных восьми легче, чем эти последние друг от друга.

118. К углеводородам C_nH_{2n-14} принадлежат так называемые *дифенил* $C_{12}H_{10}$ (Fittig), *дибензил* $C_{14}H_{14}$ и *дикуминил* $C_{20}H_{26}$ (Cannizzaro и Rossi), получаемые синтетически, подобно предельным полимерным радикалам (см. § 106), при действии натрия на галоидные соединения фенила, бензила и куминила, например:



Вещества эти тверды, кристалличны и способны к реакциям замещения.

Представителями ряда C_nH_{2n-16} будут, по эмпирическому составу, мало известный *хризен* $C_{12}H_8$ (Williams), углеводород $C_{13}H_{10}$ и *стильбен* $C_{14}H_{12}$. Все они также тверды и кристаллизуются. Хризен впервые получен при сухой перегонке янтаря, потом открыт также в дегте каменного угля; углеводород $C_{13}H_{10}$ получается из особого алкоголя—*бензгидрола* (см. § 141) $C_{13}H_{12}O$ выделением воды (Linnemann), а стильбен образуется при сухой перегонке тиобензойного альдегида C_7H_6S .

Наконец, углеводород, из всех наиболее богатый углем и наиболее не-предельный, отвечающий формуле C_nH_{2n-18} , будет *ретен* или *антрацен* $C_{14}H_{10}$ (Fritzsche, Anderson). Он кристалличен, бел, плавится при 213° и находится, подобно нафталину, между продуктами разложения органических веществ при высоких температурах. Антрацен способен и к прямым соединениям, и к замещениям; для него известны соединения с шестью паями брома и двумя паями хлора.

Сравнивая ряды углеводородов различной неопределенности, легко заметить для некоторых из них случаи полимерии, если так можно выразиться, случайной — полимерии между веществами, не имеющими ничего общего по происхождению. Полимерен, например, ацетилен C_2H_2 с бензолом C_6H_6 и стиролом C_8H_8 или также —валерилен C_5H_8 с терпенами $C_{10}H_{16}$.

Группа 2-я. Галоидные производные углеводородов

Отношение по составу
к другим веществам.
Номенклатура

119. Под именем галоидных производных углеводородов разумеются здесь все вещества, состоящие из угля, водорода и галоидов или из угля и галоидов. По отношению к углеводородам одинаковой с ними предельности эти производные могут рассматриваться как продукты замещения, происшедшие чрез замену большего или меньшего количества паев водорода равным числом паев галоида. Такой взгляд выражается в номенклатуре галоидных производных прилагательными *охлоренный*, *обромленный* и т. д.; тело CH_3Cl по отношению к болотному газу CH_4 является *одно-охлоренным* болотным газом; $C_2H_2Br_2$ по отношению к эфилеу — *двубромленным* эфилеом; $C_{10}Cl_8$ представит *восьмиохлоренный* нафталин и проч. Относительно углеводородных частиц или радикалов, отстоящих от предела далее, чем сравниваемые с ними галоидные производные, эти последние могут называться галоидными соединениями первых; например CH_3Cl можно разуметь как *хлористый мэфил*—соединение Cl с $(CH_3)'$; $C_2H_4Br_2$ и $C_2H_2Br_2$ будут, в том же смысле, *бромистый эфиле* и *двубромистый ацетилен*, т. е. соединения C_2H_4 или C_2H_2 с Br_2 и т. д. Смешанный взгляд ведет к одновременному употреблению тех и других прилагательных; например $C_2H_3Cl_3$, происшедший чрез замещение хлором одного пая водорода в хлористом эфиле $C_2H_4Cl_2$, может называться *одно-охлоренным хлористым эфилеом*, а производное того же состава, образовавшееся чрез замещение двух паев водорода в хлористом эфиле C_2H_5Cl , явится *двухохлоренным хлористым эфилеом*. Подобным же образом тело $C_{10}Cl_{10}$ будет *двуххлористый восьмиохлоренный нафталин* и т. п. Очевидно, таким образом, что вещество одного и того же состава, при сравнении его с различными другими телами, может получать различные назва-

ния. Наконец, при сравнении галоидных производных с гидратными соединениями (закрывающими водяные остатки), галоидные производные представляются *галоидангидридами* — *хлорангидридами*, *бромангидридами*, т. е. веществами, происшедшими чрез замещение водяных остатков галоидами. Таким образом, хлористый мэфил CH_3Cl является хлорангидридом

мэфильного алкоголя $\left. \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$, бромистый эфилен $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ — бромангидридом соответствующего двуатомного алкоголя — эфил-гликола $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ и проч.

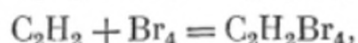
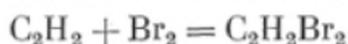
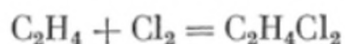
Общие способы образования

Галоидные производные углеводов происходят или замещением (водорода, водных остатков и проч.), или прямым соединением; непредельные из них могут образоваться еще распадением предельных. Производные, богатые галоидом, могут также выменивать галоид на водород — делаться менее охлоренными, менее обромленными и т. д.

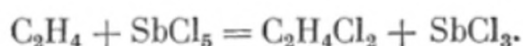
Свободные галоиды, преимущественно хлор и бром*, замещают в предельных частицах водород, непосредственно соединенный с углем, выделяя галоидоводородную кислоту:



Если действию галоида подвергается непредельная частица, склонная к прямым соединениям, то галоид сначала присоединяется к ней:



но, действуя далее, он может замещать водород (ср. §§ 107 и 109). Такие реакции прямого соединения происходят не только при действии свободного галоида, но и при действии веществ, легко отдающих его, например пятихлористой сурьмы:

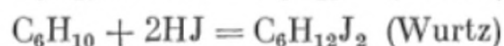
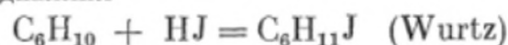


Легкость, с которою охлорение происходит в присутствии иода, зависит также, по всей вероятности, от действия образующегося тут треххлористого иода.

Непредельные частицы могут соединиться прямо и с галоидоводородными кислотами, приближаясь или возвращаясь таким образом к пределу:



диаллил

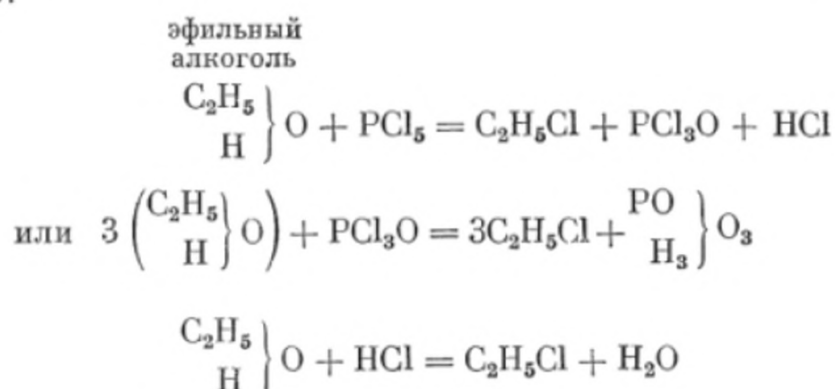


В гидратных соединениях, при действии на них галоидных соединений фосфора** или галоидоводородных (хлористо-водородной и бромисто-

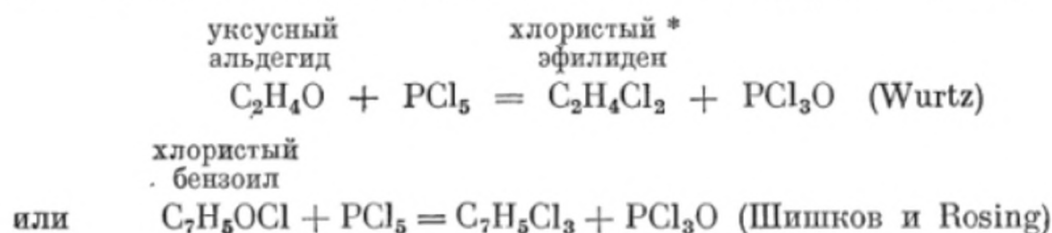
* Свободные хлор и бром реагируют вообще на органические вещества с особенною легкостью при содействии света или при нагревании и присутствии свободного иода (Hugo Müller).

** В практике, например при приготовлении иодистого мэфила, иодистого эфила и т. п., обыкновенно подвергают алкогольи совместному действию иода и фосфора.

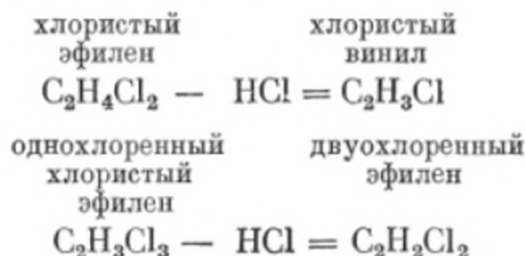
водородной) кислот, может происходить замещение водяных остатков галоидом, причем образуются галоидные производные углеводов. Например:



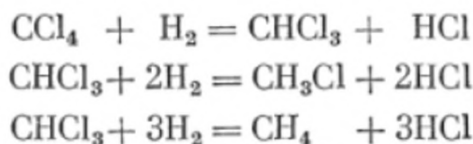
Кислород, прямо соединенный с углем, также может замещаться галоидами при действии галоидных соединений фосфора; например:



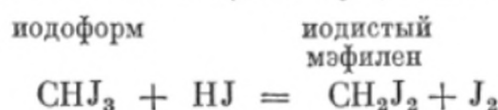
Галоидные производные могут терять, при действии щелочей или при нагревании, галоидоводородную кислоту, производя такие же производные неопределенные и содержащие менее галоида:



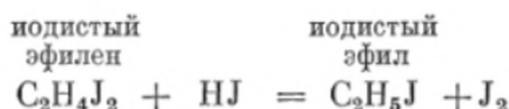
Реакция, обратная замещению водорода галоидами, происходит при действии водорода в состоянии выделения; производные, более охлоренные, могут, таким образом, переходить в тела, содержащие менее хлора, и даже в углеводороды:



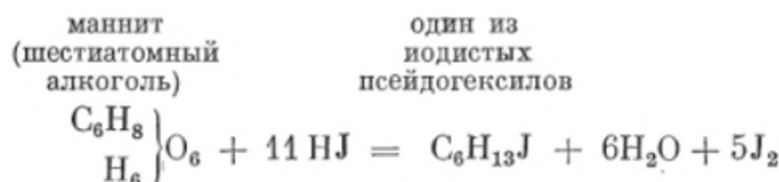
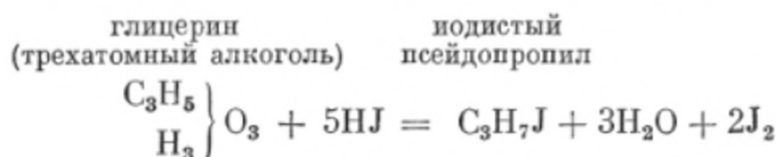
Интересный случай подобной же обратной реакции представляет действие иодоводородной кислоты на галоидные производные, причем иод выделяется в свободном состоянии (Wanklyn, Kekulé, A. W. Hofmann):



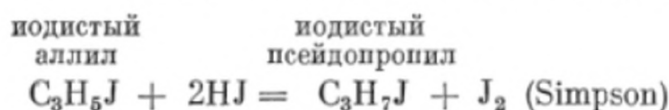
* Называющийся также, по другому способу своего происхождения, *одно-охлоренным хлористым эфилом*.



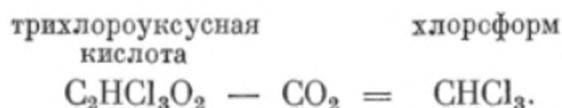
Такое восстанавливающее действие иодистоводородной кислоты смешивается с замещающим, когда она реагирует на некоторые многоатомные спирты. Одна часть водных остатков в этих последних замещается тогда водородом, а другая иодом (Erlenmeyer и Wanklyn).



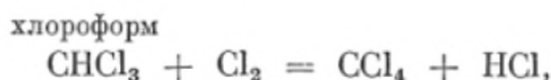
Реакции эти, вероятно, происходят так, что сначала замещением образуются галоидные производные или неопределенные, или содержащие столько же атомов галоида, сколько в спирте было водных остатков (см. выше образование галоидных производных углеводов действием галоидоводородных кислот на спирт), а потом эти производные подвергаются восстанавливающему действию иодистоводородной кислоты. Неопределенные галоидные производные углеводов могут, в самом деле, при действии иодоводородной кислоты присоединять водород. Например:



Галоидные производные углеводов простейшего состава, содержащие мало водорода и много галоида, а также производные, не содержащие водорода (хлоруглероды), получают большей частью особыми реакциями: например, хлороформ CHCl_3 образуется при разрушении различных более сложных частиц, подвергнутых одновременному действию окисляющих и окисляющих реагентов; иодоформ CHI_3 получается подобным образом из винного спирта. Иногда галоидные производные углеводов происходят при разложении других галоидных производных более сложного состава. Так, например, хлороформ образуется из трихлоруксусной кислоты реакцией, соответствующей образованию болотного газа из кислоты уксусной (см. § 106):



Далее, четыреххлористый углерод CCl_4 образуется, например, не только совершенным замещением водорода в болотном газе или в продуктах его окисления



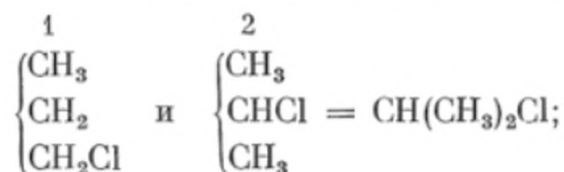
но также действием хлора при высокой температуре на пары углерода CS_2 (Kolbe) или нагреванием последней с пятихлористой сурьмой

(A. W. Hofmann), причем выделяется свободная сера; пропускание паров четыреххлористого углерода, смешанных с хлором, чрез раскаленные трубки дает начало Julin'ову хлороуглероду или двуххлористому восьми-охлоренному нафталину $C_{10}Cl_8Cl_2$ (Regnault). Так как от хлороуглеродов можно перейти к галоидным производным, содержащим водород, или к углеводородам (см. § 103), а тела эти сами способны к новым превращениям, то образование хлороуглеродов из углесеры, получаемой прямым соединением угля и серы, представляет один из случаев синтеза органических веществ из элементов.

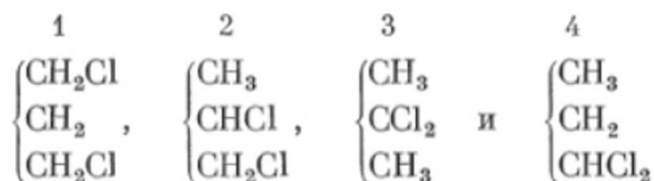
К § 119. Галоидные производные углеводородов, не образующиеся, как известно, влиянием одного иода, легко происходят — так же как и галоидные производные фенолов и кислот — действием иода с иодной кислотой (Kekulé) или действием одной иодной кислоты (Peltzer).

Изомерия
галоидных производных
углеводородов

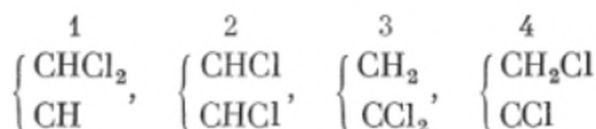
120. Руководясь понятиями о химическом строении, не трудно придти а priori к заключению, что случаи изомерии должны быть здесь довольно многочисленны, — что для галоидных производных известной предельности они многочисленнее, чем для углеводородов такой же предельности, и что число теоретически возможных изомеров возрастает в известной степени вместе с увеличением числа паев галоида, находящихся в составе. Таким образом, например, для предельного углеводорода C_3H_8 возможен только один случай химического строения (ср. § 105), а для его одноохлоренного производного — два случая:



для двухохлоренного производного $C_3H_6Cl_2$ возможны, вероятно, четыре случая:



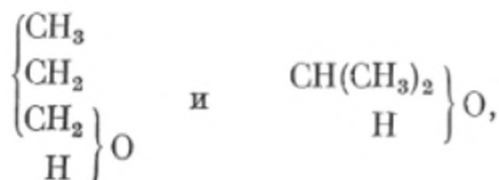
Число этих случаев, очевидно, определяется прежде всего числом случаев изомерии тех углеводородных радикалов нечетноатомных или четноатомных (непредельных частиц), которые, в галоидных производных, находятся в соединении с галоидами. Кроме того, в непредельных галоидных производных число теоретически возможных случаев изомерии, вероятно, увеличивается еще от различия паев, сродство которых остается свободным (см. § 114). Для галоидных производных углеводородов, заключающих 2 пая угля в составе, будут, таким образом, возможны следующие изомеры: для C_2H_5Cl — один случай, потому что возможен только один случай химического строения радикала C_2H_5 (см. § 46); для $C_2H_4Cl_2$ — два случая, обуславливаемые двумя случаями химического строения радикала C_2H_4 (см. § 108); для $C_2H_2Cl_2$ — четыре случая; из них два определяются различием химического строения группы C_2H_2 , а другие два — различием роли паев угля, которым принадлежит свободное сродство, а именно:



К § 120. (См. прибавление к § 115).

Изомерия предельных
галогидных производных
углеводородов

121. Предельные из описываемых производных наиболее исследованы. Для них, собственно, фактически известно не мало случаев изомерии, но в большинстве случаев нет еще достаточно данных, для того чтобы судить о химическом строении этих изомерных частиц и объяснить, таким образом, причину их различия. Только для немногих галогидных производных может быть дано это объяснение с некоторой вероятностью. Можно, например, принимая для этилена строение $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right.$ (см. § 108), полагать, что хлористый этилен должен иметь формулу $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right.$ и объяснять его изомерию с хлористым этилидом тем, что последний имеет строение $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CHCl}_2 \end{array} \right.$. В самом деле, хлористый этилид происходит из уксусного альдегида (см. § 119) замещением кислорода хлором, а для уксусного альдегида $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ есть причины принимать строение, выражаемое формулой $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CHO} \end{array} \right.$. И в других случаях, где есть основание для суждения о химическом строении веществ, дающих, определенными превращениями, галогидные производные, является возможность делать подобным же образом заключение о строении этих последних. Изомерные хлорангидриды $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, происходящие из изомерных спиртов $\left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, которых строение будет



без сомнения имеют соответствующее строение —



Вообще, можно сказать, что изомерные между собою галогидные производные происходят обыкновенно или из веществ различных неаналогичными превращениями, как в первом из приведенных случаев, или бывают, как во втором случае, продуктами аналогичных превращений тел, изомерных между собою. По мере изучения хода превращения и химического строения частиц, производящих галогидные производные, уясняются, конечно, и понятия о химическом строении этих последних. Надобно, однакоже, заметить, что заключения, выведенные из аналогий, требуют здесь некоторой осторожности: как ни близки вообще между собою производные хлористые и бромистые, но между ними встречаются иногда замечатель-

ные различия: например, *хлористый* эфил C_2H_5Cl , при замещении двух паев водорода хлором, дает $C_2H_3Cl_3$ — так называемый *двуохлоренный хлористый* эфил, и это последнее тело изомерно, а не тождественно с *одноохлоренным двуххлористым* эфилеиом, получаемым чрез замещение хлором одного пая водорода в *хлористом* эфилеи $C_2H_4Cl_2$, а между тем из *бромистого* эфила C_2H_5Br и *двубромистого* эфилеи получают обромлением не два изомерных вещества с формулой $C_2H_3Br_3$, а одно и то же тело этого состава — тело, которое с одинаковым правом может быть названо или *однобромленным двубромистым* эфилеиом, или *двубромленным бромистым* эфилеиом. Кроме того, к галоидным производным углеводородов относятся по преимуществу некоторые наблюдения над случаями изомерии, не объяснимой одним различием химического строения. Если правильность таких наблюдений подтвердится, то придется принять различие единиц сродства у многоатомных паев*. Сюда относятся, например, указания на существование двух изомеров CH_3Cl (Kolbe, Baeyer), трех изомеров $C_2H_4Br_2$ (Wurtz, Caventou) и трех изомеров $C_2H_3Cl_3$ (Regnault, Hübner), а между тем для первой формулы мыслим только один случай химического строения, для двух последних — только по два случая химического строения для каждой.

122. Большинство предельных галоидных производных углеводородов представляет, при средней температуре, бесцветные, сильно лучепреломляющие, летучие жидкости, обыкновенно более плотные, чем вода. С одной стороны, чем проще их состав и чем менее в них галоида, тем они летучее, с другой — хлористые бывают летучее соответствующих бромистых, бромистые летучее иодистых (ср. § 82). Таким образом, хлористый мэфил CH_3Cl газообразен, бромистый мэфил CH_3Br жидок и кипит около $+13^\circ$, иодистый мэфил CH_3J кипит при $+43^\circ$; далее, хлористый мэфилеи CH_2Cl_2 кипит около 40° , хлороформ $CHCl_3$ при 61° , а четыреххлористый углерод CCl_4 при 77° . — Впрочем, химическое строение самого углеводородного радикала тоже имеет значительное влияние

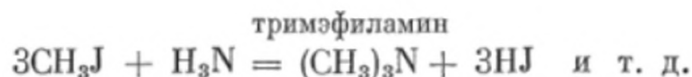
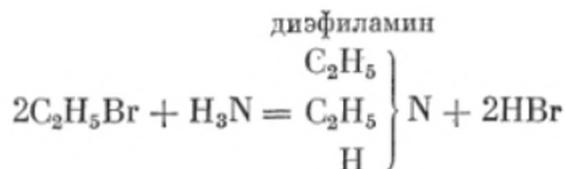
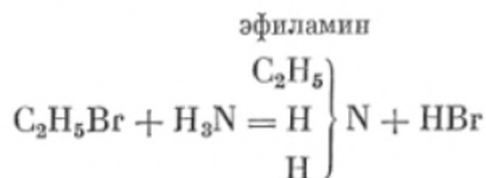
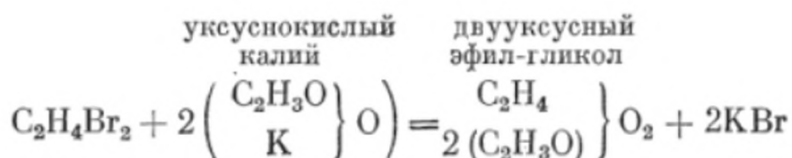
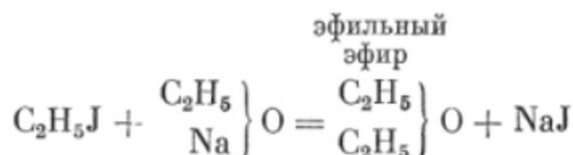
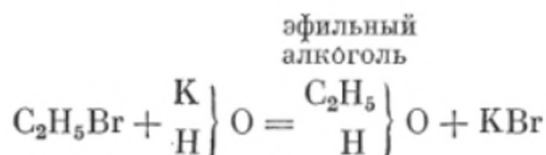
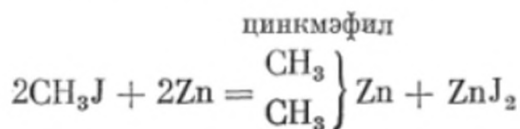
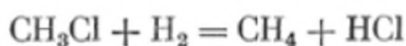
на летучесть; например; $C_4H_9Cl = \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2Cl \end{cases}$ хлористый *нормальный* бутил

кипит около 70° , а $C_4H_9Cl = C(CH_3)_3Cl$ — хлористый *третичный* псеидобутил (тримэфилированный мэфил) (см. § 46) при $50 - 51^\circ$. — Из числа бромистых производных те, которые содержат довольно много угля и галоида в частице, нередко бывают тверды, а из числа иодистых имеют твердый вид даже и некоторые соединения, обладающие довольно простым составом, но содержащие много иода относительно других составных частей; например, *иодоформ* CHI_3 , *четыреиодистый ацетилен* $C_2H_2I_4$ и *двуйодистый эфилеи* $C_2H_4I_2$ представляют кристаллические тела. В особенности интересно здесь то, что изомер иодистого эфилеи, происходящий присоединением иодоводородной кислоты к ацетилену ($C_2H_2 + 2HI = C_2H_4I_2$), жидок при обыкновенной температуре (Berthelot). Последнее обстоятельство указывает ясно, что обобщения, касающиеся отношения физического состояния галоидных производных к их составу, только приблизительно.

* Такое различие могло бы быть постоянным, т. е. гнездящимся в самой натуре пая, или преходящим — зависящим от условий, под которыми, в данном случае, происходило химическое действие.

Хлористые и бромистые производные углеводородов обыкновенно более или менее горючи; они дают пламя с характеристичным зеленым окрайком и выделяют при горении хлор и бром в виде галоидоводородной кислоты. Иодистые производные горят вообще трудно и при быстром нагревании издадут фиолетовые пары свободного иода.

Со стороны химических свойств многие из веществ описываемого отдела замечательны по легкости, с которой они вступают в двойные разложения, выменивая свой галоид на эквивалентное количество других элементов или групп. При этом галоид выделяется всего чаще или в виде галоидоводородной кислоты, или в виде соединения с металлом. Например:



Такие разложения дают возможность производить многочисленные превращения — образовать массу разнообразных новых соединений — и делают галоидные производные важными с научно-практической стороны. Всего легче вступают в двойное разложение иодистые вещества, бромистые — труднее, а хлористые часто вовсе не способны подвергаться ему. Особенно замечательно то, что из различных изомеров одни бывают

способнее претерпевать реакции в одном, другие — в другом направлении. Так, иодистый амил $C_5H_{11}J$, полученный из обыкновенного амильного алкоголя $\left. \begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \end{matrix} \right\} O$, более склонен к двойным разложениям, а изомер

его, приготовленный прямым соединением амилена C_5H_{10} с иодоводородной кислотой, хотя и может выменивать свой иод, но особенно легко теряет HJ и выделяет амилен, из которого он произошел. — В производных, содержащих несколько паяв галоида, часто не все пайи его выделяются с одинаковой легкостью. Например, бромистый эфилен $C_2H_4Br_2$ во многих случаях отдает только один пай брома, и одноатомный его остаток $(C_2H_4Br)'$ — *однобромленный эфил* входит тогда в новые соединения. Тот же бромистый эфилен, при реакциях более энергичных, выделяет два пая брома и производит вещества, содержащие двуатомный эфилен.

Кроме галоидных предельных производных, содержащих один только галоид, существуют и смешанные, заключающие, например, два различных галоида; таковы: хлор-иодоформ $CHCl_2J$, бром-иодоформ $CHBr_2J$, хлор-иодэфилен C_2H_4ClJ и т. п.

Непредельные
галоидные производные
углеводородов

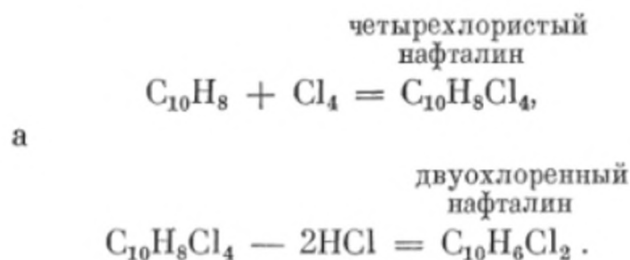
123. Из наименее непредельных производных, обладающих двумя только единицами свободного сродства, известны преимущественно простейшие члены, заключающие C_2 и C_3 в частице, а более других исследовано соединение C_3H_5J — *иодистый аллил*, приготовляемый обыкновенно действием иодистого фосфора на соответствующий трехатом-

ный алкоголь глицерин $\left. \begin{matrix} C_3H_5 \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_3$ (ср. § 119). Непредельные галоидные производные углеводородов представляют летучие жидкости, иногда склонные к прямому соединению (преимущественно с галоидами) и переходу в предельные вещества, но способные также подвергаться двойным разложениям, с образованием новых непредельных тел. Положительных фактов, относящихся к изомерии этих веществ, еще нет, но зато для C_2H_3Br *бромистого винила* или *однобромленного эфилена* и его аналогов по непредельности — $C_2H_2Br_2$ и C_2H_2ClBr — известны случаи перехода в полимеры — твердые, нелетучие вещества (A. W. Hofmann, Савич, Hugo Müller). — Кроме соединений винила и аллила, к галоидным производным, отвечающим по непредельности углеводородам C_nH_{2n} , могут быть отнесены еще соединения терпенов с двумя частицами галоидоводородной кислоты ($C_{10}H_{16} + 2HCl = C_{10}H_{18}Cl_2$), соединение диаллила с одной частицей иодоводорода ($C_6H_{10} + HJ = C_6H_{11}J$), соединение бензола с шестью паями хлора ($C_6H_6 + 6Cl = C_6H_6Cl_6$) и т. п.

Простейшие галоидные производные с четырьмя единицами свободного сродства не известны почти вовсе, а из более сложных исследованы по преимуществу производные, происходящие из терпенов соединением с одной частицей галоидоводородной кислоты. — Отсутствие способности вполне возвращаться к пределу, характеризующее терпены, сохраняется в этих производных. Тела эти имеют мало склонности вступать в двойные разложения, а скорее выделяют углеводород, из которого они произошли, и приближаются по этому свойству к предельным галоидным производным, образующимся чрез соединение некоторых углеводородов C_nH_{2n} (амилена и проч.) с галоидоводородной кислотой. — Для галоидоводородных соединений терпенов, так же как и для самих этих углеводородов, известны многочисленные изомерные изменения, часто весьма близкие одно к другому и отличающиеся преимущественно содержанием к поляризованному лучу

света, иногда же значительно разнящиеся и по наружным свойствам. Из французского скипидара (терпена из *Pinus maritima*), действием хлористоводородной кислоты, получаются, например, вместе жидкое соединение $C_{10}H_{17}Cl$ и твердое камфароподобное тело того же состава — так называемая *искусственная камфора* (ср. § 113).

Галоидные производные типа $C_n(HCl)_{2n-6}$, представляющие довольно много случаев изомерии, относятся к ароматическим углеводородам так же, как производные $C_n(HCl)_{2n+2}$ к углеводородам предельным, и получают-ся реакциями, аналогичными способом происхождения предельных галоидных производных углеводородов. Галоидные производные углеводородов высшей неопределенности представляют большую частью твердые кристаллические вещества, мало способные выменивать свой галоид на новые пай или группы. Те из них, которые произошли прямым присоединением галоида к углеводородам высшей неопределенности (бензолу, нафталину и проч.), легко распадаются, теряя половину своего галоида в соединении с водородом и образуя производное, представляющее продукт замещения. Например:



Такие продукты замещения, например охлоренные нафталины, суть вообще весьма прочные соединения, отдающие галоид почти только тогда, когда вся частица их подвергается разрушению. Продукты эти способны обыкновенно к прямым соединениям в той же степени, как и углеводороды, из которых они произошли. Случаев изомерии встречается здесь, именно — в различных производных нафталина, весьма много, и эта изомерия выражается уже в различии кристаллической наружности веществ (Laurent).

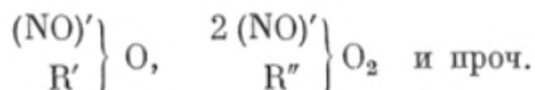
Группа 3-я. Нитропроизводные углеводородов

124. Группа (NO_2) — азотноватый окисел (радикал азотной кислоты $\left. \begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix} \right\} O$) соединяется с предельными веществами прямо, а в предельных замещает водород пай за пай, подобно галоидам.

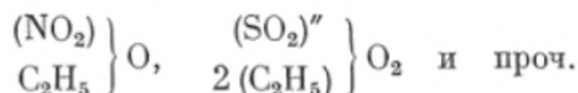
Образующиеся такими реакциями тела — так называемые *нитропроизводные* — могут быть рассматриваемы параллельно галоидным производным. Будучи по происхождению аналогами галоидных производных, нитропроизводные обладают, однакоже, своеобразным характером, обусловленным особенностями азотноватой группы и ее сложной натурой.

Так как азот может действовать тремя или пятью единицами сродства, то понятно, что для группы (NO_2) могут существовать два способа присоединения к другим паям и группам. Если в ней деятельны только три единицы азотного сродства, то ее присоединение совершается сродством кислородным; если же действуют все пять единиц азотного сродства, то четыре

из них связываются сродством двух паров кислорода, а пятая условливает соединение группы $(\text{NO}_2)'$ с другими парами или группами. Таким образом, для веществ, содержащих группу $(\text{NO}_2)'$, мыслимы два рода особой изомерии, условливаемой способом присоединения этой группы, а различие химического содержания разных тел, заключающих $(\text{NO}_2)'$, к одним и тем же реагентам придает вероятность высказанному предположению. Настоящими нитропроизводными могут быть названы вещества, в которых группа $(\text{NO}_2)'$ удерживается азотным сродством; те же производные, где присоединение этой группы происходит сродством кислородным, будут, собственно говоря, представлять производные азотистой кислоты — такие вещества, где радикал этой кислоты (NO) связан посредством кислорода с какою-либо группой R:



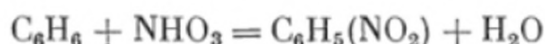
С этой точки зрения они являются параллельными производным других кислот — так называемым сложным эфирам (см. § 128), например азотнокислородному эфиру, сернокислородному эфиру



Для строгого разграничения настоящих нитропроизводных от производных азотистой кислоты в настоящее время, однако, во многих случаях еще недостает наблюдений.

**Номенклатура
и способы
происхождения**

125. Нитропроизводные приравнивают обыкновенно к телам, из которых они могут считаться происшедшими чрез замещение водорода, и обозначают их прибавлением к имени этих тел слов *нитро-*, *динитро-*, или *бинитро-*, *тринитро-*, или прилагательных *нитро-* *ро-* *ванный*, *динитро-* *ро-* *ванный* и т. д. Таким образом, производное $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ будет *четыре-нитро-* *ро-* *ванный* *формен* (четыре-нитро-ро-ванный болотный газ), $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)$ будет *нитробензол*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ — *динитробензол*, $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$ — *тринитронафталин* и т. д. Такая номенклатура, служащая для настоящих нитропроизводных, употребляется нередко и для тех, которые хотя и представляют, по всей вероятности, производные азотистой кислоты, но еще не достаточно исследованы для того, чтобы положительно выяснилась их натура; те же вещества, в которых присутствие радикала азотистой кислоты $(\text{NO})'$, соединенного с остальной частью состава посредством кислорода, не подлежит сомнению, называются *азотистокислыми*, например *азотистокислый эфир*, *азотистокислый амил* и проч. Нитропроизводные, и притом, как кажется, обоих родов, происходят или замещением или соединением. Замещение совершается обыкновенно при действии крепкой азотной кислоты, причем водород, подвергающийся замещению, выделяется в виде воды. Например:

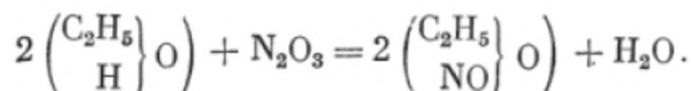


или

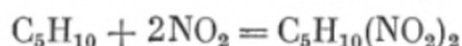
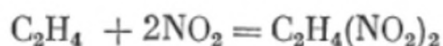


Большее или меньшее количество замещаемого водорода определяется продолжительностью и энергией реакции. Присутствие веществ, жадно

соединяющихся с водою, вообще способствует нитрованию: смесь крепких азотной и серной кислот нитрует энергичнее, чем одна азотная кислота. Вместо азотной кислоты нередко употребляют смесь серной кислоты с азотнокислой солью, например с селитрой. — Те вещества, которые окисляются азотной кислотой при нагревании, бывают иногда, тем не менее, способны нитроваться, если действие происходит в холоде, а для некоторых весьма легко окисляемых веществ, например для терпенов, нитропроизводных неизвестно вовсе. Производные азотистой кислоты (не настоящие нитропроизводные) могут происходить и двойным разложением гидратных соединений с ангидридом азотистым. Таким образом происходит, например, из эфирного алкоголя азотистокислый эфир (сложный эфирный эфир азотистой кислоты)



Образование это представляет, собственно говоря, замещение водорода водяного остатка радикалом кислоты азотистой. — Те из неопределенных тел, которые особенно склонны к прямым соединениям, могут образовать нитропроизводные при действии оранжевых паров азотноватого окисла, соединяясь с ним при обыкновенной температуре или при содействии нагревания. Такой реакции подвергается, например, эфирен (Семенов), амилен (Guthrie) и т. п.



Происходят ли при этой реакции преимущественно производные азотистокислые или настоящие нитропроизводные, — еще трудно сказать.

**Изомерия, свойства
и превращения
нитропроизводных**

126. Об изомерии нитропроизводных углеводов вообще можно сказать то же, что об изомерии производных галоидных: она обуславливается, очевидно, одними и теми же причинами в обоих случаях. Данных, относящихся сюда, вообще мало; существование изомеров замечено, однакоже, например, для нитропроизводных дифенила*, нафталина и проч.

Физические свойства нитропроизводных углеводов весьма разнообразны: между ними встречаются и жидкости, и твердые вещества, способные кристаллизоваться; вообще же, вместе с увеличением количества группы NO_2 , замечается здесь склонность к переходу в твердое состояние. Жидкие нитропроизводные обладают обыкновенно довольно значительным

* Замечательно то обстоятельство, что при обработке дифенила дымящейся азотной кислотой получаются разом два изомера — *динитродифенил* и *изодинитродифенил*. Явление это становится понятным, если принять во внимание, что роль водородных паев относительно углерода в дифениле $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ не может быть одинакова для каждого водородного пая. В самом деле, вообще, если в каком бы то ни было теле роль эта одинакова (если все пай водорода относятся к паям других составных частей симметрично), то изомерные замещенные производные не могут происходить при одной и той же реакции; например, все равно, заместится в эфирене $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\}$ тот или другой пай водорода. Но если бы существовал углеводород $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \end{array} \right\}$, где пай водорода не симметричен, то для него, очевидно, могло бы быть два случая замещения одного пая водорода, например $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH} \end{array} \right\}$ и $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CBr} \end{array} \right\}$.

удельным весом. — Цвет нитропроизводных нередко бывает более или менее желт, — обстоятельство, по замечанию Laurent'a, как бы намекающее на присутствие здесь оранжевой (в газообразном состоянии) группы NO_2 . Нередко нитропроизводные, как настоящие, так и азотистокислые¹, бывают мало постоянны — обладают способностью легко разлагаться на различные продукты, причем вообще кислород, бывший в соединении с азотом, служит для окисления других элементов. Большинство нитропроизводных способно разлагаться с более или менее сильным взрывом при нагревании или от удара, причем разложение также обуславливается переходом кислорода от азота к другим элементам. В этом отношении встречается, однакоже, странная аномалия: четырехнитрованный болотный газ $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ способен перегоняться без разложения, и это тем замечательнее, что продукт, менее богатый кислородом, — трехнитрованный болотный газ, или *нитроформ* $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$, взрывается при нагревании. С химической стороны, нитропроизводные замечательны по превращениям, которые они способны претерпевать под различными влияниями. Эти превращения различны для настоящих нитрованных веществ и для производных азотистокислых. Свойственные первым особенно интересны. — При действии восстанавливающих (отнимающих кислород или придающих водород) реагентов группа NO_2 настоящих нитропроизводных теряет весь кислород и принимает вместо него два пая водорода, превращаясь в аммиакальный остаток $(\text{NH}_2)'$. Такое превращение происходит при действии сероводорода и сернистого аммония (Зинин), олова с соляной кислотой (Beilstein), цинка или железа с кислотами и т. п., иногда даже под влиянием иодистоводородной кислоты (Lautemann). Таким образом, например, из нитробензола $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)$ получается *фениламин*, или *анилин* $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)$, из нитронафталина $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NO}_2)$ — *нафтиламин* $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NH}_2)$ и проч. Восстановление особого рода имеет место для некоторых настоящих нитропродуктов при действии на них амальгамы натрия; из двух частиц нитрованного соединения образуется при этом одна частица нового тела. Первым продуктом является здесь вещество, которое можно назвать *азоксипроизводным*, при дальнейшей реакции образуется *азопроизводное**, а это последнее, если восстановление продолжается, переходит в *гидразопроизводное*. Таким образом из двух частей нитробензола $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)$ получают последовательно (Алексеев):

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ *азоксибензол*,

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$ *азобензол*,

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$ *гидразобензол* или *бензидин*.

Между тем как азот, соединенный (в настоящих нитропроизводных) с углем, остается в том же положении и после превращения их восстановлением, азотистокислые производные, при восстанавливающих реакциях, а также при действии щелочей, обыкновенно теряют группу NO , вместо которой становится пай водорода. Таким образом азотистокислые производные переходят в гидратные соединения, т. е. содержатся так же, как и вообще те вещества (соли, сложные эфиры), в которых радикал кислоты удерживается в соединении посредством кислорода.

Замечательно еще то обстоятельство, что присутствие значительного количества групп NO_2 может, повидимому, придавать кислотный харак-

* Вещества эти не должны быть смешиваемы с производными, содержащими группу $(\text{NN})''$, которые могут ныне, в отличие от азопроизводных, получить название *диазопроизводных*. В азопроизводных, по всей вероятности, не содержится пая азота, соединенных между собою.

тер — способность при действии щелочей замещаться металлом — тому водороду, который связан с углеродным паем, соединенным с этими группами. По крайней мере, нитроформ $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ имеет кислые свойства (Шишков): его водород содержится подобно водному водороду кислот, т. е. водороду водяных остатков, соединенных с окисленными элементами.

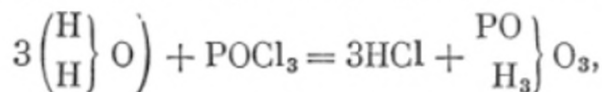
Наравне со смешанными (содержащими различные галоиды) галоидными производными, существуют и смешанные нитрогалоидные производные. Таков, например, *нитрохлороформ*, или *хлорпикрин* $\text{C}(\text{NO}_2)\text{Cl}_3$, образующийся почти во всех случаях, где нитрованные тела подвергаются охлоряющему и окисляющему действию белильной извести; сюда же относятся: тело $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$, приготовленное Marignas'ом из хлористого производного нафталина действием азотной кислоты — *тринитробромистый* углерод, или обромленный *нитроформ* $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{Br}$, получаемый замещением водорода в нитроформе (Шишков), и т. п. К настоящим нитропроизводным близко стоят так называемые *нитрозопроизводные* — тела, где вместо группы $(\text{NO}_2)'$ находится группа $(\text{NO})'$, соединенная с углеродом своим азотом, действующим трехатомно. Вещества эти отличаются иногда характеристической окрашенностью, но их вообще известно еще весьма мало.

Класс II.

Углеродистые соединения, содержащие двуатомные элементы

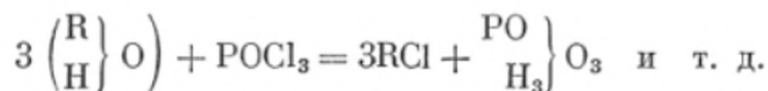
Группа 1-я. Алкоголя, или гидраты углеводородных радикалов

Общая характеристика 127. Представляя соединения углеводородных радикалов с водяным остатком или водяными остатками, алкоголи естественно являются, до известной степени, аналогами воды: водород водяных остатков (водород, соединенный с кислородом) способен в них подвергаться многим характеристическим реакциям, свойственным водороду воды. Аналогия алкоголей и воды тем более заметна, что углерод, соединенный с водородом (*гидрогенизированный* углерод), связывающий здесь водяной остаток, сам является аналогом водорода: водяной остаток, соединяясь с ним, сохраняет свой водный химический характер несравненно более, чем тогда, когда он входит в соединение с окисленным (соединенным с кислородом) углем, как это бывает в органических кислотах. В самом деле, и теория сложных радикалов, и типическая теория не упустили из виду аналогии алкоголей с водою: первая рассматривала их как водные окислы углеводородных радикалов $RO + HO$ (где $O=8$), вторая производила алкоголи от типа воды чрез замещение водорода углеводородным остатком. Вода, как насыщенное, предельное соединение, способна только к двойным разложениям; она входит в настоящие химические* реакции обыкновенно не иначе, как разлагаясь на водород и водяной остаток, которые переносятся в новые соединения. Такое участие воды в превращении позволяет рассматривать одно из этих новых соединений — то, в которое перешел водород, как продукт замещения водяного остатка в воде, а образование другого — как продукт замещения водорода в воде. — Точно те же две характеристические реакции принадлежат и всем алкоголям вообще: они способны подвергаться двойным разложениям, которые представляют или замещение водорода в водяном остатке, или замещение водяного остатка, и притом реакции эти происходят вообще при тех же условиях, при которых им подвергается вода. Вода, при действии натрия, выделяет водород и дает $\left. \begin{matrix} H \\ Na \end{matrix} \right\} O$ — едкий натр, алкоголь $\left. \begin{matrix} R \\ H \end{matrix} \right\} O$ (где R представляет углеводородный радикал) выделяет водород и производит $\left. \begin{matrix} R \\ Na \end{matrix} \right\} O$ — *алкоголят натрия*. Хлорокись фосфора дает с водой реакцию, выражаемую уравнением:

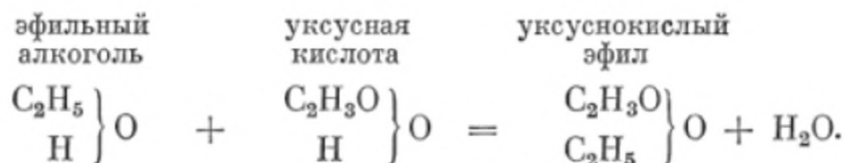


* Присоединение кристаллизационной воды нельзя считать настоящей химической реакцией. Присоединение это не отвечает обыкновенной атомности веществ.

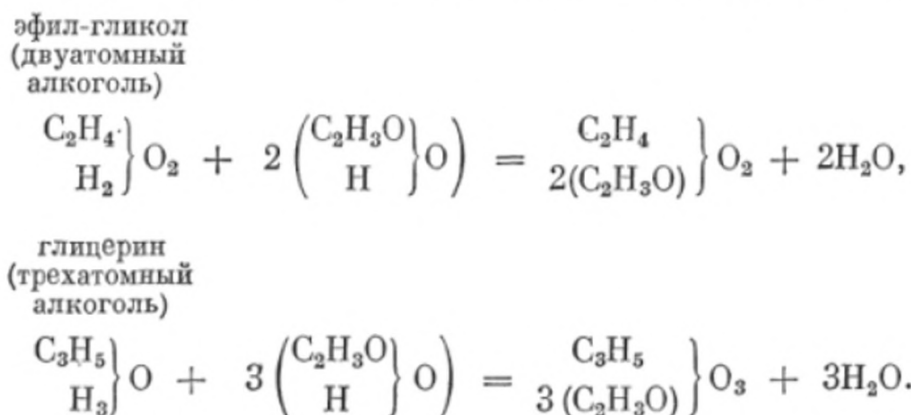
а с алкоголем происходит соответствующее разложение:



128. Особенно характеристический и свойственный собственно алкоголям случай замещения водорода водяного остатка имеет место при действии на них кислот. Из двух водяных остатков: одного — принадлежащего алкоголю, другого — находящегося в кислоте, образуется вода, которая и выделяется, а остающийся, таким образом, от этих водяных остатков кислород связывает в частицу радикал алкоголя и радикал кислоты, образуя особый ангидрид — так называемый сложный эфир — вещество, способное, при известных условиях, опять реагировать с водой — подвергаться обратному превращению и возрождать алкоголь и кислоту, из которых оно произошло. Например:



Если алкоголь двуатомен, т. е. содержит два водяные остатка, или трехатомен, то он способен реагировать таким же образом с двумя или тремя частицами одноосновной кислоты и выделить две, три частицы воды:



Такие реакции происходят вообще постепенно и тем скорее, чем возвышеннее (в пределах, в которых вещества не подвергаются разложению) температура*. Влияние времени является здесь существенным моментом (Berthelot), и время с теплотой, до известной степени, могут заменять друг друга. Относительное количество реагирующих веществ также обнаруживает важное влияние: чем больше взято алкоголя, тем более кислоты входит в реакцию, и, наоборот, чем более употреблено кислоты, тем более алкоголя подвергается этерификации, но реакция, однакоже, никогда не доходит до конца — до полного превращения того или другого из взятых тел; она останавливается в известных границах, при которых образовавшийся сложный эфир, оставшиеся кислота и алкоголь и выделившаяся вода представляют систему тел, находящихся в химическом равновесии. Для обыкновеннейших одноатомных алкоголей и кислот, если они реагируют в количестве 1 частицы на 1 частицу, максимум образующегося сложного эфира представляет около 65—75 сотых того количества эфира,

* Обыкновенно нагревают алкоголь с кислотой в запаянной трубке.

которое образовалось бы, если бы вся кислота и весь алкоголь вошли в реакцию. Соответствующий ряд обратных явлений имеет место, если сложный эфир подвергается действию воды.

Способность алкоголей реагировать с кислотами служит одним из лучших средств для распознавания алкогольной природы веществ, т. е. для открытия содержания в них водяных остатков, соединенных с гидрогенизированным углем. Если же вес частицы алкоголя известен, то количество частиц кислоты (когда она взята в избытке), входящих в реакцию, и количество выделяющихся частиц воды, приходящихся на одну частицу реагирующего алкоголя, указывают на количество упомянутых водяных остатков (атомность алкогольного вещества). Например, если каждые 62 части по весу эфил-гликола ($C_2H_6O_2 = 62$, т. е. 1 частица) могут войти в реакцию с 120 частями уксусной кислоты ($2C_2H_4O_2 = 2 \times 60 = 120$, т. е. 2 частицами), выделяя 36 частей воды (2 частицы), то эфил-гликол двуатомен — содержит два алкогольных водяных остатка. По количеству содержащихся в них водяных остатков алкоголи разделяются на *одно-, дву-, трех-, четырех- и шестиатомные*; пятиатомных алкоголей до сих пор неизвестно. Далее, кроме алкоголей предельных, которые преимущественно исследованы, известны еще алкоголи, более или менее удаляющиеся от предела.

а) Одноатомные алкоголи, или моногидраты углеводородных радикалов

Изомерия
одноатомных предель-
ных алкоголей

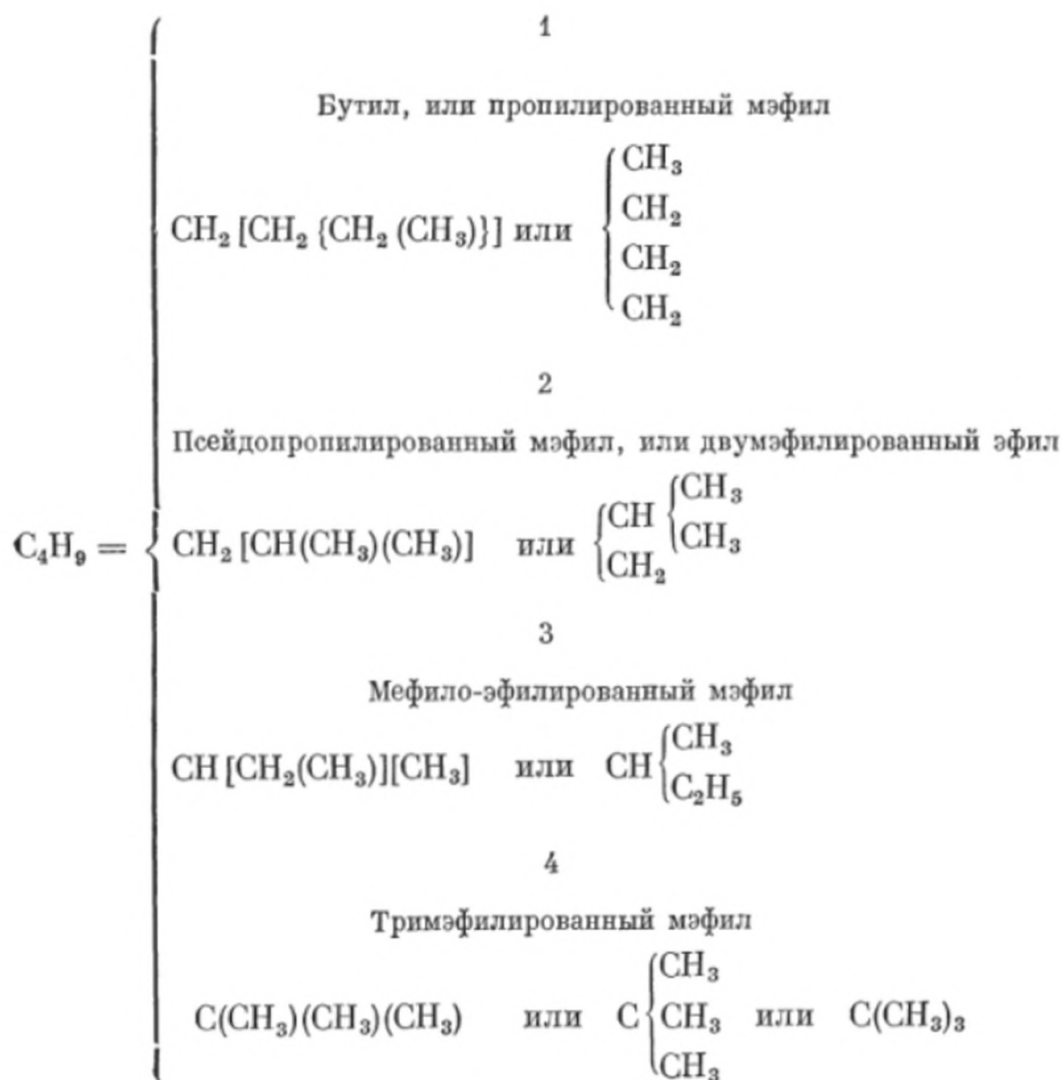
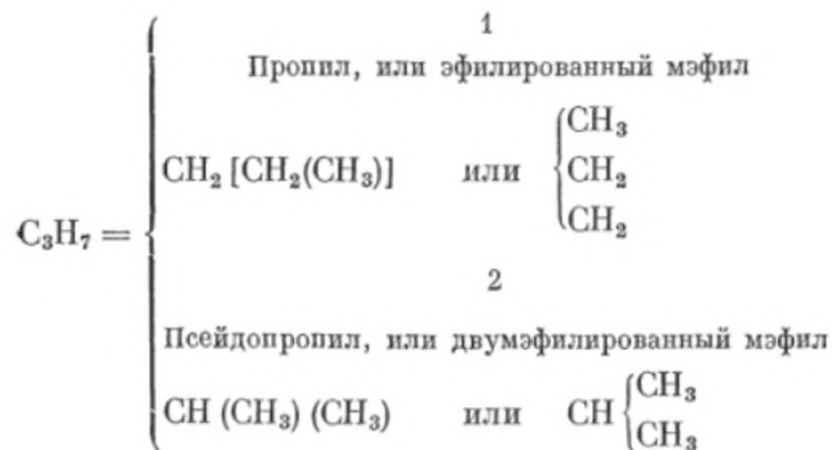
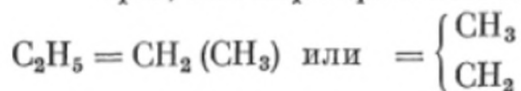
129. Для одноатомных предельных алкоголей доказано существование некоторых случаев изомерии, вполне соответствующих понятию о химическом строении, но еще далеко не решен вопрос о том, действительно ли способны существовать все те изомеры, которые, на основании этого понятия, кажутся теоретически возможными. Ясно, что изомерия предельных алкоголей вообще может условливаться только изомерией их радикалов, которые для одноатомных предельных алкоголей будут $(C_nH_{2n+1})'$. Случаи изомерии, теоретически возможные для каждого радикала $(C_nH_{2n+1})'$, можно найти, рассматривая его как происшедший из простейшего гомолога, мэфила $(CH_3)'$, чрез замещение в этом последнем одного, двух или всех трех паев водорода низшими (по количеству паев углерода) радикалами того же гомологичного ряда, или, что все равно, чрез замещение водорода в мэфиле мэфилом же, которого водород, в свой черед, опять замещен, более или менее, тем же мэфилом (ср. §§ 46 и 105). Таким образом, оказывается, что для каждого из первых двух простейших алкоголей с радикалами *мэфилом* $(CH_3)'$ и *эфилом* $(C_2H_5)'$ различные случаи химического строения невозможны, — что для радикала *пропила* $(C_3H_7)'$ могут иметь место два случая химического строения (ср. § 44), для радикала *бутила* $(C_4H_9)'$ — четыре случая (ср. § 46), а для *амила* $(C_5H_{11})'$ — восемь случаев и проч. В то же время, пользуясь именами, существующими для радикалов этого ряда, можно составить и рациональную номенклатуру многих изомеров*.

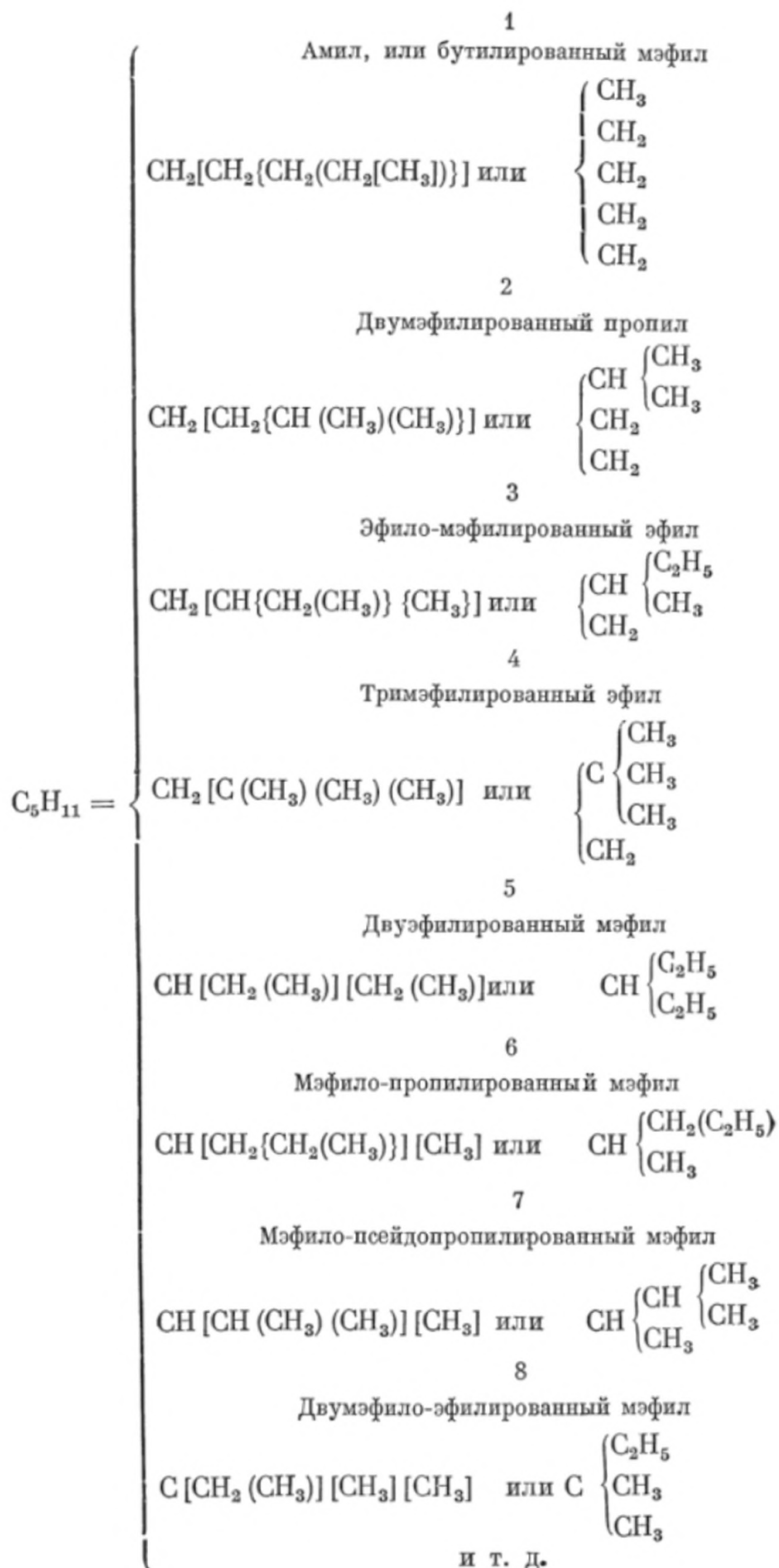
* Для того чтобы сократить и сделать более удобными названия изомерных алкоголей, Kolbe предлагает называть мэфильный алкоголь *карбинолом* и производить от него другие названия. Таким образом, мэфилированный мэфильный алкоголь будет *мэфил-карбинол*, тримэфилированный мэфильный алкоголь — *тримэфил-карбинол*, мэфил-эфилированный мэфильный алкоголь — *мэфил-эфил-карбинол* и т. д. Надобно, впрочем, заметить, что существующих названий алкогольных радикалов, во всяком случае, не достанет для *всех теоретически возможных* изомерных алкоголей.

мэфил



эфил, или мэфилированный мэфил





Число теоретически возможных изомеров, вместе с возрастанием веса частицы, должно, как видно, увеличиваться весьма быстро и для высших членов будет огромно.

130. При взгляде на приведенные формулы легко заметить, что в одном из двух изомерных пропилов пай угля, связывающийся в алкоголе с водяным остатком (угля, принадлежащего тому мэфилю, который рассматривается как подвергающийся замещению), соединен с двумя паями водорода, а в другом пропиле тот же пай угля соединен только с одним паем водорода. В различных бутилах этот пай угля является соединенным: в первых двух случаях — с двумя паями водорода, в третьем — с одним паем водорода, а в последнем — водорода, соединенного с ним, нет вовсе, или, что все равно, все пай водорода в мэфиле подверглись, в этом последнем случае, замещению. Те же три случая повторяются для изомерных амилов и должны встречаться во всех высших радикалах. Согласно тому, радикалы и алкоголи, их содержащие, могут быть разделены на 1) *первичные*, где пай угля, соединенный с водяным остатком, связан непосредственно с двумя паями водорода, или, другими словами, где в мэфиле замещен только один пай водорода, 2) *вторичные*, где тот же пай угля соединен непосредственно с одним паем водорода (где в мэфиле замещены 2 пая водорода), и 3) *третичные*, где водорода, непосредственно соединенного с этим паем угля, нет вовсе (где замещены все 3 пая водорода в мэфиле). — Ни одно из этих обозначений, очевидно, не прилагается к 1-му члену гомологичного ряда — мэфилю, в котором три пая водорода соединены непосредственно с углем, для 2-го члена ряда — эфила — будет существовать только один первичный случай; для 3-го члена уже есть первичный и вторичный случай — пропи́л и псе́йдопропи́л, но нет третичного, а начиная с 4-го члена — бутила, являются возможными все три случая.

Название алкоголя собственно дано было сначала телу $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, т. е.

веществу, называемому ныне алкоголем эфилным. Согласно этому, те из первичных алкоголей, которых радикал имеет вообще химическое строе-

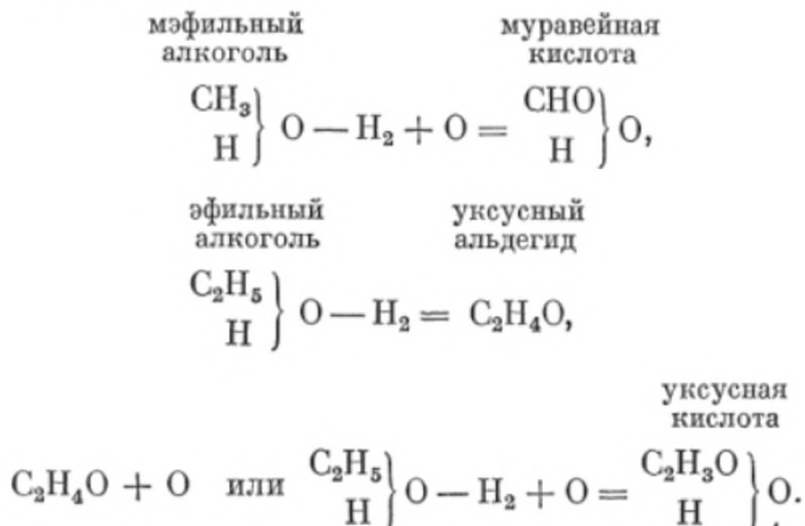
ние $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ (\text{CH}_2)_n \end{array} \right\}$ и где он, следовательно, представляет, подобно эфилу, мэфил,

в котором один пай водорода замещен непосредственно низшим радикалом, могут быть названы *нормальными* алкоголями, между тем как все изомеры их получают имя *псе́йдоалкоголей*. Что в радикале нормальных алкоголей действительно содержится непосредственно низший гомологичный радикал (в эфиле — мэфил, в пропи́ле — эфил и т. д.), — это доказывается фактами. В самом деле, алкоголи нормальные легко превращаются в кислоты простым замещением, а в этих последних присутствие непосредственно низших алкогольных радикалов не подлежит сомнению.

Превращение
одноатомных алко-
голей окислением

131. Хотя главные характеристические черты алкогольного характера, описанные выше и условливаемые в особенности присутствием водяного остатка, принадлежат, повидимому, одинаково алкоголям первичным, вторичным и третичным, но одно из превращений, считавшееся прежде неотъемлемым признаком алкоголей, по крайней мере — одноатомных, характеризует, как оказалось ныне, одни первичные алкоголи. Превращение это совершается при окислении и заключается в том, что алкоголи теряют сначала 2 пая водорода, образуя так называе-

мый альдегид, а потом, при дальнейшем окислении, принимают пай кислорода и переходят в кислоту — вещество, подобно алкоголю, содержащее водяной остаток, но заключающее один пай кислорода в радикале. К образованию альдегида оказывается, однакоже, неспособным простейший спирт — метильный. Кислота, если ее сравнить с соответствующим спиртом, представляется продуктом замещения 2Н паем О в радикале спиртом. Например:



При сравнении химического строения этильного спирта и уксусной кислоты —



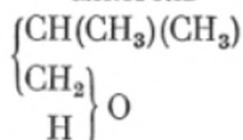
или пропилового спирта и пропионовой кислоты —



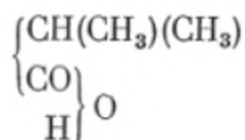
видно, что замещению кислородом, при образовании кислоты, подвергаются 2 пая водорода, соединенные с тем углеродом, который связывает водяной остаток. К такому переходу в альдегиды и кислоты с тем же количеством углерода, какое было в спирте, способны, без сомнения, не только нормальные спирты, но также и первичные псевдоалкоholes. К сожалению, это еще не доказано фактически, но если высказанная догадка справедлива, то каждому из изомерных первичных спиртов соответствует особая кислота, и кислоты, происходящие из таких изомерных спиртов, должны быть изомерны между собою. Например:



первичный псевдобутильный
(димэфилированный эфирный)
алкоголь



изо- или псевдобутириновая
кислота (ср. § 170)



Что касается вторичных алкоголей, то, судя по данным, до сих пор собранным, они, будучи не способны к замещению водорода кислородом (переходу в кислоты), тем не менее могут терять окислением 2 атома водорода и переходят при этом в так называемые кетоны — тела, близкие к альдегидам, но не способные присоединять кислород и переходить в кислоты с тем же количеством углерода в частице, а распадающиеся, при окислении, на кислоты с меньшим количеством углерода. Псевдопропиловый алкоголь дает, таким образом, кетон уксусный, или *ацетон* (Kolbe, Friedel, Berthelot).

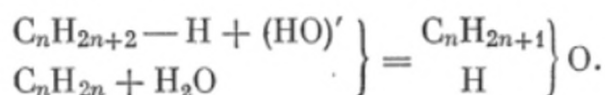
Продукты превращения третичных алкоголей окислением пока еще мало исследованы. Судя по одному известному примеру, они, окисляясь, вовсе не переходят в вещества с равным количеством углерода в частице, а распадаются прямо на кислоты более простого состава, заключающие в своих частицах углерода менее, чем было в алкоголе.

К § 131. Третичные алкоголи распадаются при окислении, производя предельные одноатомные кислоты, содержащие менее углерода, чем сколько его было в алкоголе (Бутлеров).

Таким образом, является следующая правильность: для первичных алкоголей существует две фазы окисления без распада частицы — переход в альдегид и переход в кислоту; для вторичных алкоголей — одна фаза — переход в кетон; для третичных алкоголей окисление без распада вовсе не имеет места. Между строением третичных алкоголей и натурой кислот, происходящих при их окислении, существует, по видимому, правильная, но еще не выясненная зависимость. Тримэтил-карбинол дает уксусную и пропионовую кислоты и немного кислоты муравьиной, метил-диэтил-карбинол — одну уксусную кислоту, пропион-димэтил-карбинол — уксусную и пропионовую кислоты. Замечательна близость продуктов окисления у первого (простейшего) и последнего из названных третичных алкоголей, между тем как метил-диэтил-карбинол, изомерный с последним, дает, несмотря на то, что он сложнее тримэтил-карбинола, одну уксусную кислоту без пропионовой.

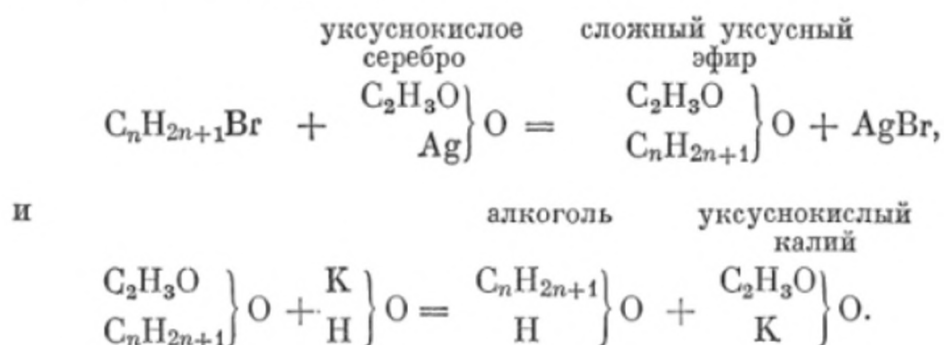
Общие способы
образования одно-
атомных предельных
алкоголей

132. Простейший, со стороны теоретической, способ образования предельных алкоголей — способ, дающий возможность приготовить многие из них синтетически, из элементов, — это получение алкоголей из углеводов предельных замещением водорода водородным остатком, а из углеводов непредельных C_nH_{2n} — присоединением воды:



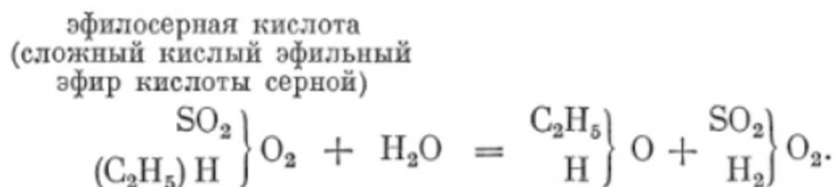
Ни то, ни другое превращение, однакоже, не происходит прямо: оба совершаются при помощи образования из углеводов таких соединений, которые, новыми превращениями, переходят в алкоголи. Таким

образом, углеводороды предельные C_nH_{2n+2} , при действии хлора и брома, могут давать одгалогидные производные $C_nH_{2n+1}Cl$ и $C_nH_{2n+1}Br$, которые, подвергаясь двойному разложению с солями (преимущественно серебряными) разных кислот, дают сложные эфиры, способные, действием щелочей, выделять алкоголь. Например:



Таким образом получен, из болотного газа, простейший предельный алкоголь — мэфильный $\left. \begin{array}{c} CH_3 \\ H \end{array} \right\} O$ (Berthelot), а из углеводородов предельных, находящихся в американской нефти, — многие высшие алкоholes или, быть может, псейдоалкоholes (Pelouze и Cahours).

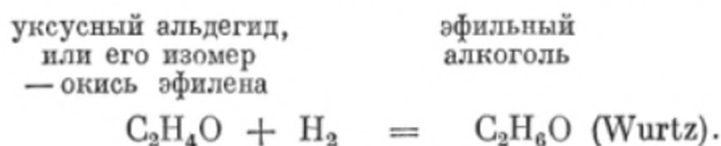
Непредельные углеводороды C_nH_{2n} соединяются, при нагревании, с галогидоводородными кислотами; некоторые из них соединяются также с серною кислотой (пропилен, полученный из иодистого аллила, — легко, эфилена — медленно, при помощи продолжительного сбалтывания). Одноатомные производные, таким образом приготовленные, превращаются в алкоholes способом, только что описанным, а сернокислые соединения эфилена и пропилена — простою перегонкою с водою; например:

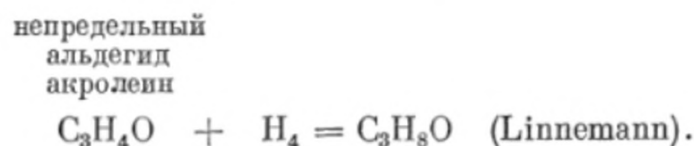
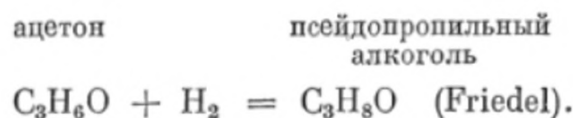


Первым способом, из амилена, приготовленного действием хлористого цинка на обыкновенный амильный алкоголь (полученный брожением), происходит один из псейдоалкоholes $C_5H_{12}O$, названный *гидратом амилена* (Wurtz).

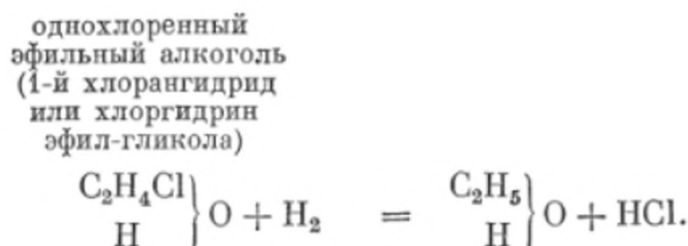
Подобным же образом, при посредстве серной кислоты, из эфилена образуется нормальный (вероятно — единственно возможный, см. выше) эфильный алкоголь, из пропилена — псейдопропильный алкоголь.

Превращением, обратным окислению первичных алкоholes в альдегиды и вторичных псейдоалкоholes в кетоны, образуются алкоholes из этих веществ присоединением водорода в состоянии выделения, при действии амальгамы натрия и воды (Wurtz) или цинка с аммиаком (Login). Той же реакцией могут они образоваться из изомерных с альдегидами окисей некоторых углеводородов C_nH_{2n} , а также, судя по образованию пропильных алкоholes, — из непредельных альдегидов и алкоholes:

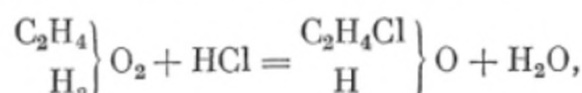




Восстанавливающее действие выделяющегося водорода дает также возможность от галоидных производных алкоholes переходить к алкоholes; например:

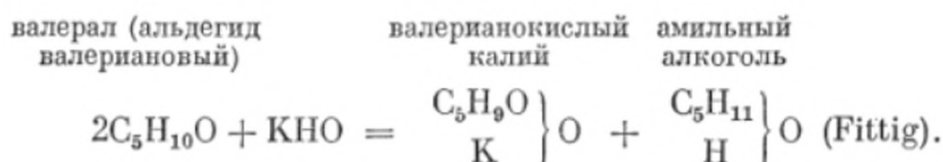


Так как подобные галоидные производные могут получаться из многоатомных алкоholes, замещением водяного остатка —



а из непредельных углеводов C_nH_{2n} (см. § 109) — присоединением хлорноватистой кислоты, то этим способом можно превращать в одноатомные алкоholes как углеводороды C_nH_{2n} , так и алкоholes многоатомные.

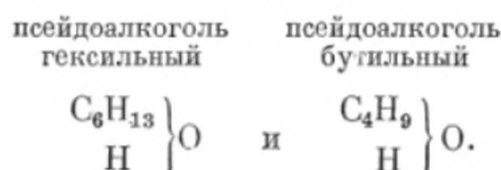
Особого рода процесс восстановления может иметь место при действии едкой щелочи на альдегид; одна частица альдегида превращается тогда в соль кислоты, а другая восстанавливается в алкоголь на счет составных частей щелочи:



Далее, превращение многоатомных предельных алкоholes в одноиодистые производные углеводов предельных (иодистоводородною кислотой, см. § 119) также дает возможность переходить от алкоholes многоатомных к одноатомным; из шестиатомного алкоholes маннита

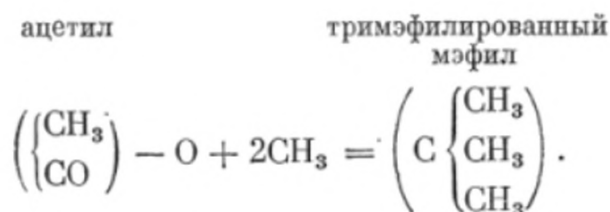
$\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_8 \\ \text{H}_6 \end{array} \right\} \text{O}_6$

и четырехатомного эритрита $\left. \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_6 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{O}_4$ получены этим способом псеидоалкоholes с тем же количеством паев угля:



Таким же образом от трехатомного алкоголя глицерина $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \cdot \text{H}_3 \end{matrix} \bigg\} \text{O}_3$ можно перейти к псевдопропильному алкоголю, а от эфил-гликола к эфильному алкоголю. Кроме того, замещая водород сначала галоидом, потом, при действии, например, цинкмэфила $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ или цинкэфила $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$, — алкогольным радикалом, можно, вероятно, синтетически образовать радикалы высших алкоголей и псевдоалкоголей. Продукт, полученный таким образом из охлоренного эфильного эфира $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \end{matrix} \bigg\} \text{O}$, чрез замещение хлора эфилем (Lieben и Bauer), представляет, вероятно, эфир одного из бутильных алкоголей, а чрез такое же замещение в так называемом дву-охлоренном эфире $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{matrix} \bigg\} \text{O}$ получится, быть может, эфир одного из псевдогексильных алкоголей. Между различными псевдоалкоголями, еще недостаточно исследованными, чтобы судить о их химическом строении, быть может, находятся и спирты третичные; но действительно третичные спирты получают особой синтетической реакцией, а именно: третичный псевдобутильный спирт (тримэфилированный мэфильный) происходит при продолжительном действии хлористого ацетила (хлорангидрида уксусной кислоты) на цинкмэфил (Бутлеров). Радикал этого

алкоголя $\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ образуется здесь замещением пая кислорода в ацетиле $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})'$ — радикале уксусной кислоты — эквивалентным количеством мэфила — 2CH_3 :



Реакция эта дает сначала особое сложное кристаллическое соединение, из которого, при действии воды, выделяется третичный бутильный псевдоалкоголь. Заставляя действовать хлорангидриды различных кислот, гомологичных с уксусной, или употребляя цинкэфил $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ вместо цинкмэфила и т. п., можно получать такими же реакциями другие, более сложные третичные спирты.

Самое образование вторичных спиртов из кетонов и третичных спиртов способом, только что описанным, дает возможность судить о химическом строении этих спиртов. Известно, что ацетон содержит

дважды мэфил и что ему принадлежит рациональная формула $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$;

известно также, что в уксусной кислоте содержится мэфил и что ее строение

выражается рациональной формулой $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \bigg\} \text{O}$. Переход ацетона в псевдопро-

пильный алкоголь совершается замещением кислорода водяным остатком и паем водорода, которые присоединяются к углю, а такому присоединению подвергается, без сомнения, тот пай угля, от которого отделился кислород, так как сродство двух других паев угля сполна насыщено, и потому ясно,

что образующийся алкоголь должен иметь формулу $\left[\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{\text{H}} \text{O}$.

Точно так же понятно, что чрез замещение О посредством 2 (CH₃) в уксусной кислоте, уже содержащей мафил (CH₃), должно образоваться тело, содержащее трижды группу (CH₃), — имеющее химическое строение $\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{\text{H}} \text{O}$.

133. В описанных случаях образования алкоголей одноатомных предельных шаг за шагом можно следить за превращением, продуктом которого является алкоголь. Но кроме этих рациональных, если можно так выразиться, случаев, существуют и другие способы получения алкоголей, менее интересные в научном, но часто весьма важные в практическом отношении. Так, мафильный алкоголь является, под названием *древесного спирта*, постоянным продуктом сухой перегонки дерева, и в практике получается только этим способом; *энантильный*, или *гептильный*, алкоголь (или, быть может, псейдоалкоголь) приготовлен нагреванием клещевинного (рицинового) масла с едким кали; обыкновенный и обильный источник получения *эфильного* алкоголя представляет спиртовое брожение — особое сложное превращение (см. ниже § 155), претерпеваемое растворами некоторых высших алкогольных (сахаристых) веществ под влиянием органического процесса низших растений (фермента или дрожжей). Вместе с эфильным алкоголем, при спиртовом брожении, образуются, хотя в несравненно меньшем количестве, алкоголь нормальный пропильный и алкоголи (нормальные же или первичные псейдоалкоголи) — бутильный, амильный, капроильный или гексильный, а, по некоторым указаниям, также и гептильный.

В разных растительных и животных продуктах нередко находятся, в готовом состоянии, радикалы тех или других алкоголей, удерживаемые в частице посредством кислорода (в сложно-эфирных веществах) или азота (в аминах и амидах) и легко выделяющиеся в виде алкоголя простыми превращениями. Летучее масло гольтерии (*Gaultheria procumbens*) представляет, например, мафильный эфир салициловой кислоты, спермацет включает цетиловый эфир (*цетил* = (C₁₆H₃₃)') пальмитиновой кислоты, в так называемом китайском воске (растительного происхождения) содержится цериловый эфир (*церил* = (C₂₇H₅₅)') церотиновой кислоты, а в пчелином воске — мирициловый эфир (*мирицил*, самый сложный из радикалов предельных алкоголей = (C₃₀H₆₁)') кислоты пальмитиновой; далее, например, креатин и креатинин, встречающиеся в мускулах, моче и проч., кофеин или теин, находящиеся в чае и кофе, содержат радикал мафил, соединенный посредством азота с другими группами, и т. п.

Физические свойства
одноатомных предель-
ных алкоголей

134. Наружный вид и вообще физические свойства алкоголей нормальных (или, по крайней мере, тех, которые считаются гомологами нормального эфильного алкоголя, но из которых иные представляют, быть может, первичные псейдоалкоголи) изменяются правильно и постепенно с возвышением веса частицы. Низшие алкоголи представляют

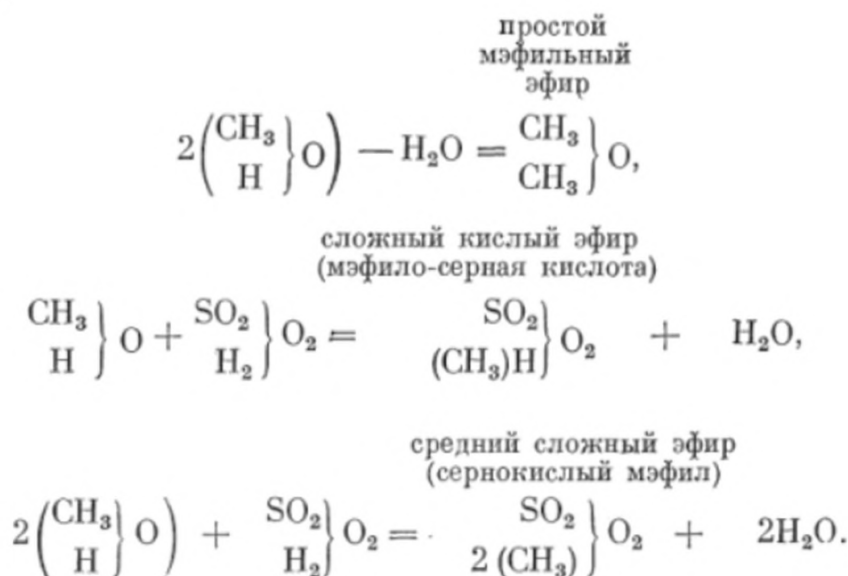
бесцветные, легкоподвижные жидкости, средние имеют более или менее маслообразную консистенцию, а высшие (цетильный, церильный, мирицильный алкоголи) являются в виде белых кристаллических веществ, жирных на ощупь и довольно легко плавящихся в маслообразные жидкости. Температура кипения одноатомных предельных нормальных алкоголей возвышается приблизительно на 19° с усложнением состава на CH_2 , и такое возвышение делает наиболее сложные из них неспособными перегоняться сполна под обыкновенным атмосферным давлением: церильный и мирицильный алкоголи, при нагревании, улетучиваются только отчасти, частью же распадаются на воду и углеводороды (церотен $\text{C}_{27}\text{H}_{54}$, мелен $\text{C}_{30}\text{H}_{60}$, см. § 109).

Псейдоалкоголи еще не достаточно известны, чтобы можно было говорить о их физических свойствах вообще, но, по данным, теперь известным, надобно думать, что точка кипения вторичных и третичных алкоголей лежит обыкновенно, и иногда значительно, ниже точки кипения нормальных (или, по крайней мере, первичных) алкоголей с тем же количеством угля в частице: третичный псеидобутильный алкоголь кипит, например, ниже пропильного и псеидопропильного (вторичного) алкоголя.

Также правильно, повидимому, увеличивается для большинства алкоголей удельный объем (ср. § 86), а у твердых алкоголей возвышается и температура плавления. Низшие алкоголи смешиваются с водою во всех пропорциях, средние растворимы в ней до известной только степени, и притом — тем менее, чем выше вес их частицы, а высшие алкоголи нерастворимы вовсе в воде, но растворимы в низших алкоголях. Растворимые в воде алкоголи обладают жгучим вкусом. Запах низших алкоголей, сходный у стоящих рядом членов гомологичного ряда, изменяется, однакоже, так, что при сравнении достаточно отдаленных друг от друга гомологов является мало сходным. Как на представителя запаха низших алкоголей можно указать на алкоголь винный или эфилый (*алкоголь* — собственно так называемый); этот спиртовый запах у низшего мэфильного является несколько более пронизательным, а идя выше в гомологичном ряду, запах изменяется, приближаясь более и более к своеобразному, хотя также спиртовому, вызывающему кашель запаху амильного алкоголя. Наконец, высшие алкоголи являются веществами непахучими. Низшие алкоголи горючи прямо, а высшие — при помощи светильни; голубое пламя первых почти не светит, но чем выше вес частицы алкоголя, а следовательно, чем значительнее в нем относительное количество углеорода, тем светящее пламя, которое он дает при горении. Жидкие алкоголи служат хорошим растворяющим средством для множества органических веществ, богатых углем и нерастворимых или мало растворимых в воде; со многими веществами они могут вступать в соединение того рода, какой представляет кристаллизационная вода, и, таким образом, подобно этой воде, являются иногда условливающими кристаллизацию. Не растворяется в алкоголях большая часть кислородных солей.

Частности 135. Одноатомные алкоголи представляют между углеродистыми веществами одну из наиболее исследованных и важных групп, а от названий их произведены имена множества других соединений, с которыми они связаны своими превращениями (становятся в один генетический ряд, см. § 71). Более подробное знакомство с каждым из алкоголей в отдельности становится поэтому особенно интересным.

Мэфильный алкоголь, или *древесный спирт*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ имеет удельный вес при $0^\circ = 0,8142$, кипит при $60 - 66,5^\circ$, представляя ту особенность, что температура кипения обнаруживает здесь большую зависимость от разных побочных условий — натуры сосуда, его формы и т. п. Кипение древесного спирта отличается неровностью: оно порывисто и сопровождается толчками. При смешении мэфильного алкоголя с водою происходит уменьшение объема. С баритом, хлористым кальцием этот алкоголь образует кристаллические соединения, являясь *кристаллизационным* алкоголем. — Калий, натрий действуют на мэфильный алкоголь легко и производят кристаллические алкоголяты, замещая водный водород; вообще, мэфильный алкоголь легко подвергается превращениям, в том числе и окислению в муравейную кислоту (без образования альдегида), которое легко совершается под влиянием всех окисляющих реагентов, и даже свободного кислорода, в присутствии губчатой платины. — Серная кислота, смотря по ее количеству и температуре, или отнимает воду у мэфильного алкоголя и образует эфир (простой) мэфильный, или вступает в двойные разложения:



Эфильный (винный) алкоголь $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ имеет удельный вес при $0^\circ = 0,8095$, кипит при $78,4^\circ$ под нормальным давлением в 760 m. m. — При самом сильном охлаждении (около -100°) густеет, но не застывает. Смешение его с водою развивает теплоту и сопровождается сжатием, шахитм которого приблизительно отвечает пропорции $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$. Подобно мэфильному алкоголю, винный алкоголь может нередко являться кристаллизационным алкоголем. Он также легко подвергается превращениям вообще и, между прочим, окислению в уксусный альдегид (альдегид — собственно) и уксусную кислоту. Окисление его кислородом воздуха происходит особенно легко при содействии низших растительных организмов, развивающихся на поверхности жидкости, если она содержит примесь азотистых и фосфорнокислых соединений, необходимых для их питания (Pasteur). Такое превращение составляет так называемое уксусное брожение. При действии азотной кислоты, из эфильного алкоголя могут образоваться, медленным окислением, *глиоксал* (вещество, могущее считаться альдегидом двуосновной щавелевой кислоты), *гликоловая*, *глиоксиловая* и *щавелевая* кислоты. — Хлор, отнимая водород и охлоряя, дает с эфильным алкоголем, кроме других побочных продуктов, *трех-*

охлоренный альдегид, или *хлорал*, C_2HCl_3O .—Серная кислота действует так же, как на метильный спирт, и, кроме того, может еще давать эфир:



Нормальный пропиловый спирт C_3H_8O получен как продукт брожения, он же, судя по точке кипения, происходит, вместе с псевдопропиловым спиртом, присоединением водорода к неопределяемому *акриловому альдегиду* (*акролеину*) C_3H_4O (Linnemann). Кипит около 96° (Chancel), растворяется в воде, но не во всех пропорциях.— *Псевдопропиловый* (вторичный) спирт получается, как сказано выше, из пропиленов, глицерина и ацетона. Псевдопропиловый спирт кипит около 85° (Friedel), смешивается с водою во всех пропорциях и обладает способностью растворяться в водном растворе хлористого кальция: менее — при нагревании и более — при обыкновенной температуре.

Нормальный бутиловый спирт получен из продуктов брожения (Wurtz). Кипит при 109° . Удельный вес при $18^\circ, 5 = 0,8032$. Для растворения требует $10\frac{1}{2}$ частей воды при 18° . Окислением дает бутириновый альдегид C_4H_8O и бутириновую кислоту $C_4H_8O_2$. По химическим отношениям вообще весьма сходен с метильным спиртом.— Особый *бутиловый псевдоалкоголь*, вероятно вторичный, кипящий около 97° , получается из иодистого соединения C_4H_9I , приготовляемого действием иодистоводородной кислоты на эритрит $C_4H_6\left\{ \begin{smallmatrix} C_4H_6 \\ H_4 \end{smallmatrix} \right\} O_4$ (De Luynes). Этот псевдобутиловый спирт

и его производные отличаются способностью легко образовывать бутилы.— *Третичный бутиловый псевдоалкоголь* (*триметилкарбинол*), о приготовлении которого говорено было выше, имеет особый спиртовой и вместе камфарный запах. Отличается замечательною способностью застывать, если он совершенно безводен, в кристаллы уже при температуре $+20 - 25^\circ$, а в смеси с весьма малым количеством воды остается жидким даже при 0° . Кипит около 82° . Упорно удерживает воду, так что чрезвычайно трудно отделить ее последние следы (Бутлеров).

К § 135. Изопропиловый (вторичный) спирт получается, присоединением водорода, не только из ацетона, но также — вместе с аллиловым спиртом — из акролеина. Превращение это может происходить в кислой жидкости (действием цинка и соляной кислоты), между тем как превращение предельных альдегидов в спирты удается только в щелочных растворах (Linnemann).

136. Обыкновенный *амиловый спирт* $C_5H_{12}O$ (нормальный спирт или, быть может, первичный псевдоалкоголь) представляет главную составную часть сивушного (преимущественно картофельного) масла. К нему относится то интересное наблюдение (Pasteur), что существует амиловый спирт, вращающий плоскость поляризации влево, и другой, не действующий на поляризованный луч; смесь этих обоих оптических различных видоизменений и находится в обыкновенном амиловом спирте. Отличаются ли эти видоизменения одно от другого своим химическим строением или представляют случай чисто *физической изомерии*, — вопрос, еще не решенный. Последнее, кажется, вероятнее. Между двумя оптически различными амиловыми спиртами существуют, впрочем, и тонкие химические различия; так, например, амилосерновокислый барий

$$\left. \begin{matrix} 2\text{SO}_2 \\ 2(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{Ba}'' \end{matrix} \right\} \text{O}_4$$
, полученный из оптически недеятельного алкоголя, гораздо растворимее, нежели приготовленный из алкоголя, вращающего плоскость поляризации. Это оптическое различие двух амильных алкоголей сохраняется и во многих из их производных. — Амильный алкоголь кипит около 132° , окисляющими реакциями превращается в *валеральдегид* и в кислоту *валериановую*. С хлористым цинком, теряя воду, образует амилен C_5H_{10} , его полимеры — *диамилен* $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, *триамилен* $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$ и различные другие углеводороды непредельные C_nH_{2n} и предельные $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (Wurtz). — Из числа амильных псевдоалкоголей известен пока еще только один — так называемый *гидрат амилена*, получающийся из тела $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$ (иодгидрата амилена), приготовленного прямым соединением амилена с иодистоводородной кислотой (Wurtz). Из иодистого соединения алкоголь этот получается действием влажной окиси серебра. Быть может, это один из вторичных алкоголей и даже, судя по продуктам, чуть ли не *мэфило-пропилированный* (Kolbe) или *мэфило-псевдопропилированный* *мэфильный* алкоголь (Морковников). При окислении амиленгидрата не получается валерала и валериановой кислоты, но происходят уксусная кислота, ацетон (Wurtz), и, кажется, также особый кетон — $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (Kolbe). Гидрат амилена обладает особым запахом, отличным от запаха амильного алкоголя, и кипит при температуре сравнительно низкой — около 108° . При большинстве реакций он, подобно псевдобутильному алкоголю, получающемуся из эритрита, обнаруживает склонность выделять амилен, но, при действии серной кислоты, дает преимущественно, теряя воду, продукты усложнения амилена — *диамилен*, *триамилен*.

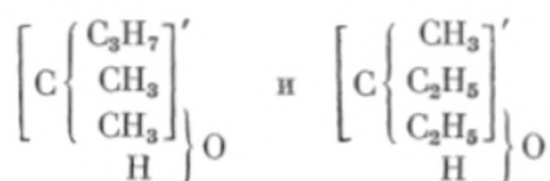
Гексильный, или *капроильный*, нормальный (или, по крайней мере, первичный) алкоголь $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, получаемый из продуктов брожения и превращающийся окислением в капроновую кислоту, кипит около 150° . Та же температура кипения принадлежит алкоголю, получаемому из водородистого гексила C_6H_{14} , находящегося в американской нефти, но продукты окисления последнего неизвестны, и вообще данных для суждения о его химическом строении еще нет. Один из вторичных *псевдогексильных* алкоголей получается из иодистого псевдогексила $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$, приготовленного* действием иодистоводородной кислоты на маннит (Erlenmeyer и Wanklyn, ср. § 119), так же как амиленгидрат готовится из иодгидрата амилена. Кипит ниже нормального алкоголя, а именно около 136° . Подобно многим псевдоалкоголям, он обнаруживает склонность выделять гексилен C_6H_{12} или продукты его усложнения, а окислением превращается в тело $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, обладающее свойствами, заставляющими его причислять к кетонам. Более сильное окисление производит здесь *бутириновую* и *уксусную* кислоты, так что, сравнивая это окисление с окислением псевдопропильного алко-

голя, дающего ацетон $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, превращающийся в свой черед

в уксусную и угольную кислоты, можно догадываться, что описываемый псевдогексильный алкоголь есть или *мэфилобутилированный* или *эфилопропилированный* *мэфильный* алкоголь (Erlenmeyer и Wanklyn).

* Повидимому, тот же самый продукт и тем же способом происходит из изомерного с маннитом *дульцита* или *мелампирита* (см. § 153).

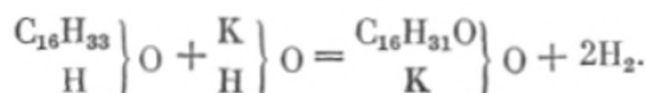
Два третичных гексильных псевдоалкоголя *димэтил-пропил-карбинол* и *диэтил-мэтил-карбинол*—



происходят: первый — действием хлористого бутирила (хлорангидрида бутириновой кислоты $\text{C}_4\text{H}_7\text{OCl}$) на цинкэтил, второй — действием хлористого ацетила на цинкэтил. Первый алкоголь кипит около 115° , второй — около 120° . Оба они наружностью и запахом весьма сходны с третичным бутильным алкоголем (тримэтил-карбинолом), но не переходят в кристаллическое состояние даже и при -20° (Бутлеров).

Дальнейшие, высшие гомологи этого ряда, вообще, мало исследованы. Между веществами, которые, по эмпирическому составу, могли бы сюда принадлежать, встречаются, вероятно, псевдоалкоголи. Таким образом, алкоголь $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ (*каприльный* или *октильный*), получаемый нагреванием *рицинолеиновой* кислоты (см. § 181) с едким кали, представляет, вероятно, один из вторичных спиртов этой сложности. Один из третичных октильных спиртов, вероятно — *диэтил-пропил-карбинол*, получается, повидимому, реакцией хлористого бутирила с цинкэтилом (Бутлеров). Алкогольное тело $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$, происходящее (Бородин), вместе с другими продуктами, действием металлического натрия на валериановый альдегид (валерал), будет, кажется, одним из псевдоалкоголей *каприновых* или *децильных*.

Между наиболее сложными предельными спиртами исследованы более других алкоголь *цетиловый* $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{O}$, называющийся также *эталом*, и два самые высшие гомологи — спирты *цериловый* $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{O}$ и *мирициловый* $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}$. Все три тела эти представляют, если не нормальные, то, по крайней мере, первичные спирты; все они окислением переводятся в соответствующие кислоты: цетиловый спирт — в *пальмитиновую* кислоту, цериловый — в *церотиновую*, а мирициловый — в *мелиссиновую* кислоту. Окисление совершается здесь, однакоже, не так легко, как окисление более простых спиртов; оно достигается всего лучше нагреванием с едкими щелочами (обыкновенно со смесью едких кали или натра и извести), причем отделяется свободный водород:

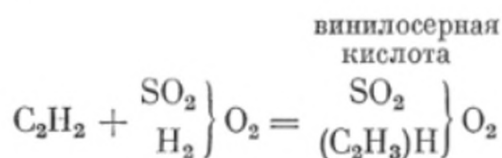


Непредельные
одноатомные спирты
типов C_nH_{2n} и $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

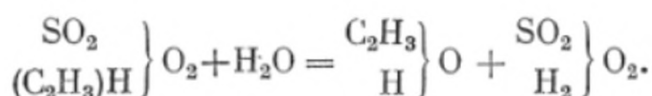
137. Между непредельными одноатомными спиртами и теми, которые только что описаны, существует то же отношение, как между непредельными и предельными углеводородами. Непредельность и здесь не исключает возможности двойных разложений, характеристичных для спиртов, но она еще обуславливает способность к прямому соединению. Эта последняя проявляется, однако, так же как и в углеводородах различной непредельности, не всегда одинаково резко. Вообще, спирты непредельные в этом отношении являются аналогичными с теми углеводородами, из которых они могут считаться происшедшими чрез замещение H посредством $(\text{HO})'$. Есть основание, следовательно, в спиртах значительной непредельности, так же как и в

соответствующих углеводородах, считать углеродные пары соединенными между собой теснее (большим числом единиц сродства), чем в предельных спиртах и углеводородах.

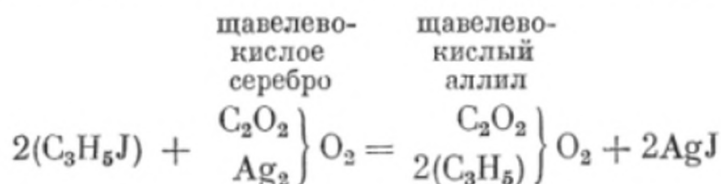
Число исследованных непредельных спиртов довольно мало, и потому нельзя еще сказать — в какой степени вообще простирается сходство их с предельными спиртами относительно способов образования и превращения; но, по крайней мере, оно имеет место для большинства случаев, до сих пор исследованных. В самом деле, два простейшие спирта непредельного типа $C_nH_{2n}O$ — спирт *ацетиловый*, или *винильный*, $\left. \begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix} \right\} O$ и спирт *аллиловый*, или *акриловый*, $\left. \begin{matrix} C_3H_5 \\ H \end{matrix} \right\} O$ образуются при реакциях, подобных некоторым из тех, какими происходят предельные спирты. — Винильный спирт получается перегонкой с водою винилосерной кислоты, которая, в свой черед, подобно своему аналогу — кислоте эфилосерной, происходит действием ацетилена на серную кислоту (Berthelot):



и

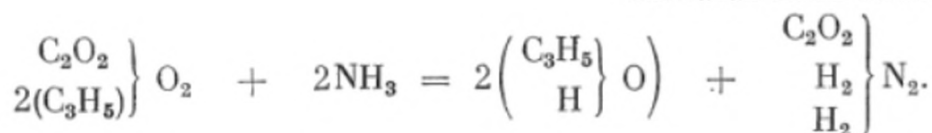


Так же может получаться винильный спирт, двойным разложением, из иодистого винила C_2H_3J (Семенов). — Аллиловый спирт получается из иодистого аллила C_3H_5J (см. § 119), переходя от него двойным разложением сначала к щавелевокислороду аллилу, потом — действуя на этот последний сухим аммиаком (Hofmann и Cahours):



и

оксамид (амид щавелевой кислоты — соединение двуатомного ее радикала с двумя аммиачными остатками)

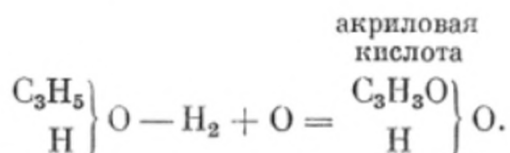
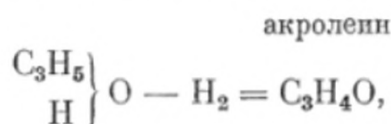


По Linnemann'у, он может получаться также из своего альдегида, акролеина, действием воды и амальгамы натрия:



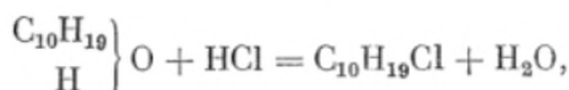
Винильный и аллиловый спирты представляют бесцветные, растворимые в воде жидкости, одаренные острым запахом. О первом известно только, что он кипит несколько ниже 100° . Второй спирт кипит около 103° и обладает способностью жадно соединяться с бромом, образуя тело $C_3H_6Br_2O$. Так же, кажется, соединяется он с выделяющимся водородом.

Окислением аллиловый спирт превращается в соответствующие непредельные альдегид (*акролеин*) и кислоту (*акриловую*):

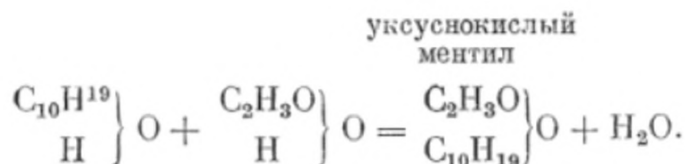


Калий и натрий замещают в аллильном спирте водород так же, как в спиртах предельных.

138. К псевдоалкоголям $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ (к одному непредельному ряду с аллильным спиртом) может быть отнесен еще *ментол*, или *ментеновая камфора*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{19} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right.$ — вещество, кристаллизующееся в прозрачных призмах, находящееся в летучем масле перечной мяты и, по склонности своей выделять легко, при большинстве реакций, *ментен* $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, — являющееся аналогом некоторых предельных псевдоалкоголей. Алкогольный характер ментола выражается в образовании, действием соляной кислоты, хлористого ментила — вещества, мало способного к двойным разложениям, но легко разлагающегося с выделением ментена —



— в образовании, действием иодистого и бромистого фосфора, галоидангидридов $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Br}$ и $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{I}$ и также в том, что при нагревании с некоторыми кислотами ментол может производить сложные эфиры (Oppenheim); например:



Непредельные
алкоголи $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$

Для непредельного типа $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$ также встречаются гидраты, аналогичные ментолу по химическому характеру и также содержащие C_{10} . Они относятся к терпенам так, как предельные спирты к углеводородам C_nH_{2n} . Сюда встанет *борнеол*, или *борнейская камфора*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{17} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right.$ (из *Dryobalanops camphora*) с его изомерными видоизменениями, которые отличаются одно от другого своим отношением к поляризованному лучу света и добываются из марены, янтара и превращением обыкновенной лавровой камфоры $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Последняя относится к борнеолу, как альдегиды к первичным и кетоны к вторичным спиртам, и может образоваться из него окислением ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} - \text{H}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$), а сама дает борнеол при действии едкого кали, так же как валерал (валериановый альдегид) образует амильный спирт (см. § 132). Подобно ментолу, борнеол дает сложные эфиры с кислотами, а теряя воду, производит терпен — *борнеен*. Наоборот,

борнеен (из летучего масла валерианы) способен соединяться с водой при продолжительном действии едкого кали и переходит, таким образом, в борнеол (Gerhardt). С соляной кислотой борнеол подвергается двойному разложению, аналогично ментолу, производя $C_{10}H_{17}Cl$; при нагревании с кислотами дает сложные эфиры (Berthelot). Одинаковым с борнеолом эмпирическим составом обладают некоторые эфирные масла, например кайеупотовое, кориандровое и проч., но их химическая натура еще недостаточно известна.

К неопределенным алкоголям $C_nH_{2n-2}O$ относится, быть может, также тело $C_{10}H_{18}O$, находящееся между продуктами действия натрия на валерал (Бородин).

Неопределенные
одноатомные
ароматические
алкоголи и фенолы.
Способы их образования

139. Алкоголей неопределенного типа $C_nH_{2n-4}O$ пока еще не известно, а про алкоголи типа $C_nH_{2n-6}O$, которые сравнительно довольно хорошо исследованы, можно заметить вообще то же, что и про соответствующие им ароматические углеводороды C_nH_{2n-6} (см. § 114): несмотря на значительную неопределенность эмпирической формулы, алкоголи эти склонны к замещениям и вообще, по содержанию своему, представляют близкие аналоги предельных алкоголей. — При описании углеводородов C_nH_{2n-6} уже было замечено, что для них известны случаи изомерии, — что, например, бензол C_6H_6 и толуол C_7H_8 , гомологичные по эмпирическому составу, не представляют полной аналогии и превращаются в алкоголи, не аналогичные между собою. Точно так же известны изомерные алкоголи состава $C_nH_{2n-6}O$. Одни из них (*ароматические* алкоголи) обладают способностью, окисляясь, производить альдегиды и кислоты с тем же количеством угля и будут аналогами нормальных (или, по крайней мере, первичных) предельных алкоголей; другие алкоголи, изомерные с ароматическими — так называемые *фенолы*, — не дают, при окислении, кислот и заслуживают название псевдоалкоголей. Особая характеристичная черта последних заключается еще в том, что водород их водяного остатка, подобно водороду водяного остатка кислотного (соединенного непосредственно с окисленным элементом, например с группой CO), может подвергаться замещению металлом не только при действии свободного щелочного металла, но и при действии щелочей. Итак, для многих формул здесь известны два изомера — алкоголь собственно и фенол, но, руководясь принятыми в этом сочинении теоретическими понятиями, надобно полагать, что число изомеров для каждого члена может быть и более двух.

Как ароматические алкоголи, так и фенолы могут быть получаемы способами, аналогичными некоторым из тех, какие служат для получения предельных алкоголей. Существует, например, случай образования их из определенных изомерных видоизменений ароматических углеводородов при помощи превращения этих последних в однохлоренные производные, дающие алкоголи или их производные, действием алкогольного раствора едкого кали. От толуола, таким путем, можно перейти к ароматическому

алкоголю *бензильному*, или *толуеновому*, $\left. \begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix} \right\} O$. Необходимо заметить,

впрочем, что галоидные производные других изомерных видоизменений ароматических углеводородов оказываются неспособными к такому превращению: производное C_6H_5Cl бензола не дает этим путем фенола C_6H_5O . Совершенно особый способ образования некоторых веществ описываемого ряда, из соответствующих углеводородов, основывается на возможности

превращения (см. § 126) углеводов в амины (замещением одного атома водорода в углеводороде остатком NH_2), потом — в переходе от аминов к диазопроизводным, заключающим группу $(\text{NN})''$, и на способности последних, выделяя весь азот, принимать воду и превращаться в гидраты. Таким путем, начиная с бензола C_6H_6 , переходя через *фениламин* $\text{C}_6\text{H}_5(\text{H}_2\text{N})$ и вещество $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NN})''$, можно получить, чрез замещение $(\text{NN})''$ водою

(т. е. атом водорода Н и водяным остатком HO), фенол $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$. Для веществ предельных такая реакция не имеет места потому, что для них не известны диазопроизводные.

Общий способ происхождения ароматических алкоholes — способ, которым они были получены впервые (Cannizzaro), основывается на превращении альдегидов, при нагревании с алкогольным раствором едкого кали, в алкоголь и кислоту; например:

бензойный альдегид, или летучее масло горького миндаля	бензиловый алкоголь	бензойнокис- лый калий
--	------------------------	---------------------------



Превращение это, замеченное и для предельных веществ (валерала, см. § 132), и для борнеола, совершается здесь с особенною легкостью. — Прямым присоединением выделяющегося водорода ароматические алкоholes получаются из соответствующих альдегидов так же, как и алкоholes предельные. По крайней мере, бензойный альдегид, обработанный амальгамой натрия и водой, дает бензиловый алкоголь (Friedel). Здесь замечательно то обстоятельство, что самый альдегид может быть получен раскислением бензойной кислоты под влиянием того же реагента в кислом растворе (Kolbe), и, следовательно, является возможность полного перехода от кислоты к алкоголю превращением обратным тому, которому подвергаются алкоholes при окислении. Для фенолов существует еще способ образования, чрез потерю углекислоты, из кислот, содержащих два водяных остатка и одним атомом угля более, чем происходящий фенол. Это образование аналогично образованию углеводов из кислот с одним водяным остатком (см. §§ 106 и 115) и также совершается при сухой перегонке со щелочами, а в некоторых случаях — и при быстром нагревании свободной кислоты:

кислота салициловая и ее изомеры	фенильный фенол
--	--------------------



Далее, некоторые из фенолов находятся между продуктами сухой перегонки разных веществ: фенильный фенол (Runge, Reichenbach, Laurent) и ближайший его высший гомолог фенол *крессильный*, или *кресол*, $\left. \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ (Duclos, Fairlie) встречаются: первый — в дегте каменного угля,

второй — в дегте букового дерева. *Флорильный фенол*, или *флорол*, $\left. \begin{matrix} \text{C}_8\text{H}_9 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ (Hlasiwetz) получается потерей углекислоты из кислоты флоретиновой, составляющей продукт превращения особого сложного вещества (из группы глюкозидов — сложных эфиров шестиатомного алкоголя *глюкозы*, см. § 154) *флоридзина*, находящегося в яблонях, грушах и проч. Четвертый,

последний и самый высший из известных фенолов — фенол *тимильный*, или *тимол*, $\left. \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_{13} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ встречается готовым в растениях (*Thymus vulgaris*, *Monarda punctata*, *Ptychotis ajowan*) (Lallemand, Arppe, Dover). Наконец, фенильный фенол встречается и в продуктах животных организмов — в бобровой струе, в моче коров, лошадей и человека.

140. Из всех ныне известных ароматических алко-
голей и фенолов простейшим членом является
фенильный фенол, или фенол собственно так
называемый (фенильный алкоголь, фениловая
кислота, карболовая кислота) $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ — вещество,
Частности,
относящиеся
к ароматическим
одноатомным
алкоголям и фенолам

для которого еще не получено соответствующего изомерного ароматического алкоголя и которое наиболее исследовано.

В чистом *сухом* состоянии фенол представляет бесцветные кристаллы, плавящиеся около 34° , а примесь самого незначительного количества воды делает его жидким даже и при 0° , — обстоятельство, намекающее, быть может, на то, что он принадлежит к числу третичных алкогелей (ср. § 135). Фенол кипит при 188° , обладает едкими, ядовитыми свойствами и сильным запахом копченого. Он легко поддается реакциям замещения и дает, при действии хлора и брома или азотной кислоты, продукты большего или меньшего охлорения, обромления или нитрования. Количество замещенного водорода в этих продуктах может быть весьма значительно и для хлора доходит до 5 паев (т. е. замещается весь водород, содержащийся в радикале), а для азотной кислоты, по опытам, до сих пор сделанным, до 3 паев. Между этими продуктами встречаются случаи изомерии; так, при действии азотной кислоты, кроме нитрофенола $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{O}$, может получаться еще изомерный с ним *изонитрофенол* (Fritzsche) — явление, напоминающее продукты нитрования дифенила (см. § 126). В охлоренных и нитрованных производных фенола, преимущественно в высших, водяной остаток обладает явственно кислотным характером, так что эти производные по справедливости могут считаться кислотами. Влияние здесь группы NO_2 на кислотность водорода напоминает подобное же влияние, замечаемое в нитроформе (см. § 126). — К хлористому и бромистому фосфору фенол содержится подобно гидратным веществам вообще и производит соответствующие галоидангидриды; так же, аналогично другим алкоголям, относится он и к кислоте серной, производя с нею *фенилосерную*

кислоту $\left. \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ (\text{C}_6\text{H}_5)\text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$. — Окисляющими реагентами фенол превращается в неисследованные смолистые вещества. — Наконец, замечательна его способность соединяться с углекислотой при содействии металлического натрия и давать салициловую кислоту реакцией, обратной получению его из этой кислоты (Kolbe, Lautemann). Другие три известные фенолы вообще разделяют главные свойства фенола фенильного, между прочим — и способность соединяться с углекислотой, что доказано для кресола и тимола опытом (Kolbe, Lautemann).

Из числа ароматических настоящих алкогелей известны *бензильный*, $\left. \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$, *толильный* $\left. \begin{matrix} \text{C}_8\text{H}_9 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$, *кумильный* $\left. \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_{13} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$, добываемые из соответствующих альдегидов, и *сикоцерильный* $\left. \begin{matrix} \text{C}_{18}\text{H}_{29} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ — наиболее

сложный, которого уксусный эфир (уксуснокислый сикокерил) находится в смоле, получаемой из растения *Ficus rubiginosa* (Hugo Müller).— Ароматические спирты представляют или прозрачные, сильно лучепреломляющие жидкости, нерастворимые в воде и тонущие в ней, или легкоплавкие, бесцветные, кристаллические вещества. Точка кипения их вообще высока и лежит у бензильного спирта при 207°, а у других — еще выше. При окислении ароматические спирты переходят в соответствующие альдегиды и кислоты: бензильный спирт — в бензойный альдегид (летучее масло горького миндаля) C_7H_6O и в бензойную кислоту $C_7H_5O_2$ } O, толильный — в толуиловый альдегид C_8H_8O и в изомерное видоизменение кислоты, $C_8H_7O_2$ } O, известное под именем бетатолуиловой (или собственно так называемой толуиловой) кислоты, кумильный — в куминовый альдегид $C_{10}H_{12}O$ и кислоту $C_{10}H_{11}O_2$ } O. Кислота, получаемая из сикокерильного спирта, ближе не исследована. Щелочные металлы, действуя на бензильный и кумильный спирты, замещают в них водород, а действием хлористоводородной кислоты получены из бензильного и толильного спиртов, чрез замещение водяного остатка, хлористые производные C_7H_7Cl и C_8H_9Cl . Первое из этих производных тождественно с приготовленным из толуола охлорением (ср. § 115). Вообще, для ароматических одноатомных настоящих спиртов имеют место превращения, вполне аналогичные встречающимся у спиртов одноатомных предельных.

Алкоголи высшей 141. То же отношение, какое существует между
непредельности алко- алкоголями винильным, аллильным и алко-
голями предельными, имеет место между алко-
голем *коричным* (циннамильным алкогolem, *стироном*) и только что описанными ароматическими алкоголями. Подобно последним, коричный спирт может быть получен из своего альдегида, а сложный эфир его и коричной кислоты (коричнокислый циннамил) находится в так называемом жидком стираксе (из растения *Liquidambar styraciflua* и других).— Коричный спирт представляет твердое, кристаллическое, легкоплавкое вещество, превращающееся, при осторожном окислении, в соответствующие *коричные* альдегид и кислоту, а при более сильном окислении дающее альдегид и кислоту бензойные (ср. § 116).

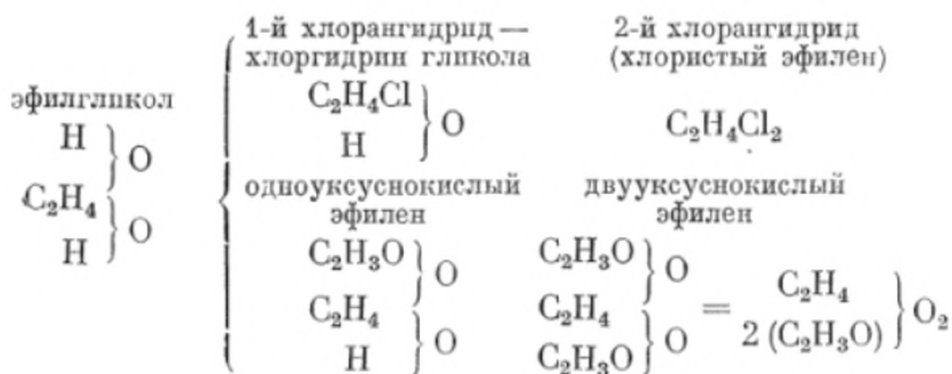
С коричневым алкогolem гомологичен по эмпирическому составу *холестерин* $C_{26}H_{43}$ } O — спирт замечательный как по сложности своей, так и по нахождению в высших животных организмах, в особенности в желчи, мозге, в желтке яиц, встречающийся также в царстве растительном — в семенах бобовых растений и проч. Не подвергаясь, при окислении, правильному переходу в кислоту, холестерин, вероятно, принадлежит к числу псевдоалкогoleв; спиртовая же его натура выражается преимущественно в способности давать сложные эфиры (Berthelot) и хлорангидрид (Plancher). Холестерин представляет твердое тело, легко кристаллизующееся в блестящих листоватых кристаллах, не растворимое в воде, растворимое в спирте и эфире, плавящееся при 137° и при температуре выше 300° улетучивающееся без разложения. К одному гомологичному ряду с холестерином принадлежит, быть может, маслообразное вещество $C_{20}H_{30}O$,

получаемое сухой перегонкой смолы гальбанум (ср. § 116) и отличающееся ярким синим цветом.

Простейший из весьма неопределенных, известных ныне алкоголей будет алкоголь *нафтильный* $\left. \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$, приготовленный до сих пор только одним способом из нафталина, а именно—переходя чрез соответствующий амин и ди-азопроизводное (Griess), т. е. реакцией, соответствующей подобному случаю образования фенола (см. § 139). Двойными разложениями галоидных производных нафталина нафтильный алкоголь не получается по малой склонности этих производных к обмену своего галоида. Нафтильный алкоголь кристалличен, легко плавится, улетучивается без разложения и обладает запахом, похожим на запах фенола.—Еще более неопределенным алкоголем является *бензгидрол* (Linnemann) — вещество, имеющее состав $\left. \begin{matrix} \text{C}_{13}\text{H}_{11} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$. Судя по получению, присоединением водорода, из кетонного вещества — бензофенона $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ и по переходу окислением опять в бензофенон, бензгидрол можно считать вторичным алкоголем.

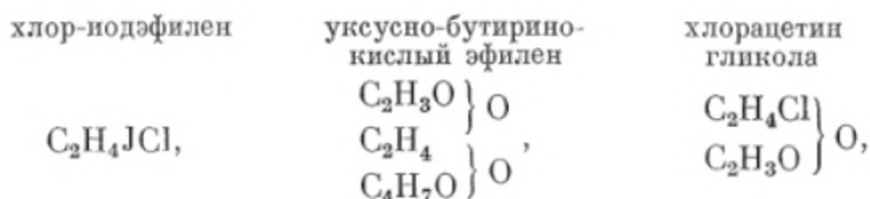
б) Двухатомные спирты, или дигидраты углеводородных радикалов

Общая характеристика двухатомных спиртов 142. Те реакции замещения, которые свойственны спиртам одноатомным и которые обуславливаются присутствием водяного остатка, повторяются и для двухатомных спиртов, или *гликолов*, но в самой натуре этих последних, как и всех многоатомных спиртов, лежит причина особенности, немислимой для одноатомных спиртов. В самом деле, в многоатомном спирте могут участвовать, в реакции замещения, или все водяные остатки, или только некоторые из них. Таким образом, для гликолов число случаев замещения водяных остатков или водорода их какой-либо группой будет вдвое более (2 случая), для трехатомных спиртов втрое более (3 случая), чем для спиртов одноатомных, и т. д. Эфирный спирт дает, например, один хлорангидрид $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ и один уксусный сложный эфир, $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{matrix} \right\} \text{O}$, а для *эфир-гликола* будут существовать два хлорангидрида и два уксусных сложных эфира:

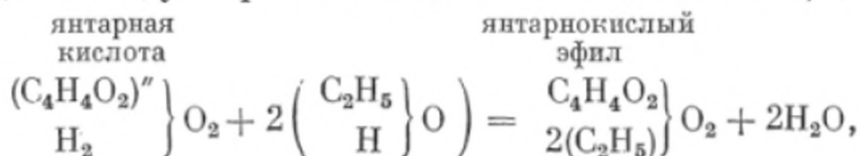


Притом, для многоатомных спиртов могут существовать смешанные галоидангидриды и сложные эфиры, где присутствуют два различных

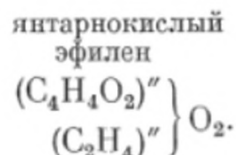
галоида или одноатомных кислотных радикала или находится галогид и кислотный радикал; например:



Если кислота двуосновная (закрывающая двуатомный радикал в соединении с двумя водяными остатками, обладающими кислотным характером) дает средний сложный эфир с одноатомным алкоголем, то две частицы последнего войдут в реакцию с одной частицей кислоты; например:

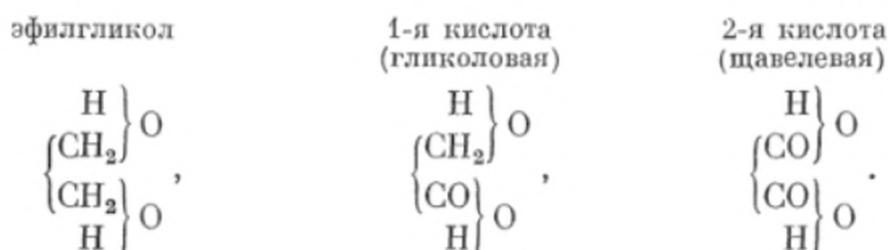


а для гликола становится возможным соответствующий случай образования эфира, в котором содержится только *однажды* двуатомный радикал эфилен:



Необходимо, впрочем, заметить, что такие именно сложные эфиры, содержащие многоатомные радикалы равной атомности — эфиры, образование которых а priori кажется весьма удобным, — на деле образуются трудно и обыкновенно лишь окольными путями.

Другая особенность некоторых двуатомных спиртов заключается в том, что им соответствуют не одна, а две кислоты, которых образование представляет случай меньшего и случай большего окисления гликола. Например:



Если принять в соображение взаимное влияние паев, соединенных между собою посредственно (ср §§ 45 и 178), то приведенные формулы тотчас пояснят, почему в 1-й кислоте одному из водяных остатков принадлежит алкогольный, а другому кислотный характер, между тем как во 2-й кислоте оба водяные остатка обнаруживают кислотное содержание.

Изомерия гликолов 143. Исходя от понятия о химическом строении, приходится заключить, что для гликолов, как и для одноатомных спиртов, возможны случаи изомерии, зависящие от различия их радикалов и тем более многочисленные, чем сложнее гликол. Можно ожидать, таким образом, для каждого гликола столько же изомеров, сколько изомерных видоизменений кажутся возможными для

углеводорода C_nH_{2n} , являющегося радикалом гликола. — А priori кажется вероятным также существование гликолов *первичных* — таких, где каждый из двух водяных остатков прямо связан с углеродом группы CH_2 , *первично-вторичных* — где один водяной остаток непосредственно соединен с CH_2 , а другой с CH , *вторичных* — в которых оба остатка прямо примыкают к группе (или группам) CH , *вторично-третичных* — где водяные остатки связаны с C (углем, не соединенным прямо с водородом) и с CH , *третичных* — где оба водяные остатка соединены с C . Мыслимо также существование гликолов *первично-третичных*, в которых один водяной остаток придерживается непосредственно группой CH_2 , другой — углем, не соединенным прямо с водородом. Руководясь, далее, данными, относящимися к одноатомным спиртам, приходилось бы ожидать, что одни первичные гликолы могут подвергаться двум степеням правильного окисления в кислоту (см. выше), между тем как первично-вторичным гликолам должен был бы соответствовать только один случай правильного замещения водорода кислородом и т. д.

Не трудно развить до конца все эти предположения, но, при недостатке фактов и несовершенстве химических теорий (см. § 49), такое развитие становится преждевременным.

В самом деле, хотя свойства двуатомного спирта, получаемого из диаллила (Wurtz), и делают вероятным существование псеидогликолов (см. § 144), но до сих пор еще известен, например, только нормальный эфилгликол, между тем как теоретически возможным представляется еще существование изомерного с ним псеидогликола:



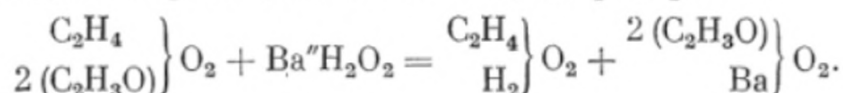
В то же время мэфилгликол $\begin{array}{c} CH_2 \\ \left\{ H_2 \right\} O_2 \end{array}$ не только не известен, но и самое существование его сомнительно: он не образуется в реакциях, где с вероятностью можно было бы ожидать его получения (Бутлеров). Теория пока еще бессильна указать причины таких явлений, и обстоятельство это служит предостережением от излишней доверчивости к ней.

Общие способы образования предельных гликолов

144. Из непредельных углеводородов C_nH_{2n} гликолы образуются присоединением двух водяных остатков, которое может быть достигнуто различными способами. Углеводороды C_nH_{2n} прямо соединяются с бромом и иодом, а образовавшиеся галоидные производные, подвергаясь двойному разложению с солями кислот, дают сложные эфиры гликолов, которые, далее, при обработке щелочью, выделяют гликол*. Таким образом, например, из иодистого эфилена $C_2H_4I_2$ и уксуснокислого серебра (Wurtz) или из бромистого эфилена и уксуснокислого калия

* Надобно, впрочем, заметить, что некоторые видоизменения углеводородов C_nH_{2n} , повидимому, неспособны производить гликолы этой реакцией. Диамилен $C_{10}H_{20}$ соединяется с бромом и дает $C_{10}H_{20}Br_2$, из которого можно получить двойным разложением уксусный эфир $2(C_2H_3O_2)O_2$, но этот последний, при действии едкого кали, производит не гликол, а ангидрид — окись диамилен $C_{10}H_{20}O$ (Bauer).

(Atkinson) получен уксуснокислый эфир эфилгликола, дающий, с едким кали или водным баритом, самый гликол; например:



Точно так же, соединяя углеводород C_nH_{2n} с хлорноватистой кислотой HClO , можно образовать первые хлорангидриды (хлоргидрины гликолов) $\left[\begin{array}{c} (\text{C}_n\text{H}_{2n})''\text{Cl}' \\ \text{H} \end{array} \right] \text{O}$ (Carius) и действием *водного раствора* щелочи превращать их в гликолы.

Далее, из числа углеводородов C_nH_{2n} для амилена доказана опытом (Carius) возможность прямого соединения с перекисью водорода H_2O_2 (представляющею два водяных остатка) и образования амилгликола.

Все эти способы, вводящие углеводород C_nH_{2n} , как он есть, чистыми реакциями, в состав гликола, дают возможность, по химическому строению углеводорода, делать вероятное заключение и о химическом строении гликола. При этом, однакоже, необходимо иметь в виду и то обстоятельство, что вещества изомерные, при аналогичных реакциях, могут иногда давать тождественные, а не изомерные продукты. В самом деле, галоидное производное $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, известное под названием бромистого обромленного эфила и получаемое действием брома на бромистый эфил, не тождественно, а только изомерно с бромистым эфиленом $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, приготовляемым соединением брома с эфиленом. Тем не менее, бромистый обромленный эфил, если сделанные наблюдения точны, дает совершенно тот же эфилгликол, как и бромистый эфилен (Caventou). Будут ли высшие, по количеству угля, двугалоидные производные, соответствующие бромистому обромленному эфилю, давать гликолы настоящие или псейдогликолы, изомерные с получаемыми из углеводородов C_nH_{2n} , — вопрос еще не решенный.

От углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, вероятно, можно вообще переходить к двуатомным алкоголям, соединяя эти углеводороды с двумя частицами галоидоводородной кислоты и подвергая галоидное производное двойным разложениям. Такой опыт, сделанный над диаллилом C_6H_{10} (Wurtz), при помощи образования из него иодистого производного $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{J}_2$, привел

к получению вещества $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{12} \\ \text{H}_2 \end{array} \right) \text{O}_2$ — так называемого *диаллил-дигидрата*,

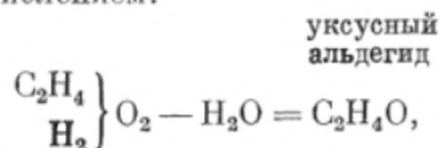
которое изомерно с *гексил-гликолом* и представляет, повидимому, псейдогликол. От алкоголей высшей атомности можно переходить к гликолам чрез галоидангидриды, точно так же как из первых галоидангидридов гликолов можно получать одноатомные алкоголи (см. § 132). Таким образом, например, первый хлорангидрид трехатомного алкоголя глицерина $\left(\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} \\ \text{H}_2 \end{array} \right) \text{O}_2$, являясь по составу однохлоренным пропилгликолом, может быть превращен в этот последний действием выделяющегося водорода, который замещает хлор (Lougenço).

145. Занимая, по химическому составу, средину между одно- и трехатомными алкоголями, гликолы становятся и по свойствам между теми и другими. Те гликолы, которые до сих пор наиболее исследованы, стоящие по весу частицы довольно низко в гомологичном ряде, представляют бесцветные, прозрачные, густоватые жидкости, не имеющие запаха и одаренные ароматическим и сладковатым вкусом. Они напоминают, таким

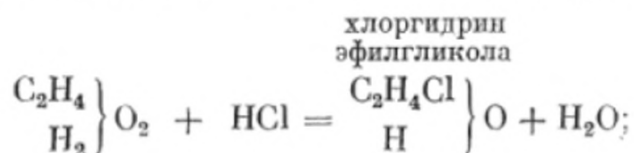
Свойства
предельных гликолов

образом, с одной стороны, одноатомные спирты, с другой — трехатомный спирт глицерин, имеющий сиропообразную консистенцию и сладкий вкус. Низшие гликолы удобно смешиваются с водой и винным спиртом, имеют удельный вес тяжелее воды и обладают довольно высокой точкой кипения, лежащей недалеко от 200°. Гликолы с несколько более возвышенным весом частицы тоже жидки, но нерастворимы или довольно трудно растворимы в воде. Точка кипения гликолов представляет интересную особенность: она, для низших, по крайней мере, членов, не повышается и даже понижается немного с увеличением веса частицы: *этил-гликоль* кипит при 197,5°, *пропил-гликоль* — около 188°, *бутил-гликоль* около 183°, *амил-гликоль* — при 177°. Высшие гликолы (*гексил-гликоль*, *октил-гликоль*), насколько это известно, имеют, однакоже, точку кипения выше 200°. Нельзя, впрочем, ручаться, чтобы четыре известные двухатомные предельные спирты все были действительно настоящие гликолы, а не псевдогликолы. Судя по тому, что только первые три из них подвергаются правильному замещению 2 атомов водорода атомом кислорода (*этил-гликоль* дает *гликоловую*, *пропил-гликоль* — *молочную*, *бутил-гликоль* — *бутиллактимовую* кислоту, а *амил-гликоль*, теряя, при окислении, пай углерода и водород, дает ту же кислоту, как и *бутил-гликоль*), скорее можно полагать, что *амил-гликоль* должен быть причислен к псевдогликолам. На отсутствие полной аналогии между известными ныне гликолами указывает также содержание их к иодоводородной кислоте: *этил-гликоль* дает с нею иодистый *этилен* $C_2H_4I_2$, и подобным же образом содержится дигидрат диаллила, производящий с иодоводородом соединение $C_6H_{12}I_2$, между тем как *пропил-гликоль*, *бутил-гликоль* и *гексильный гликоль*, изомерный с дигидратом диаллила, переходят, действием иодоводорода, в моноиодистые предельные производные C_3H_7I , C_4H_9I и $C_6H_{13}I$. — Легко быть может, что при изучении таких превращений гликолов, где изменению будет подвергаться их радикал, эта неполнота аналогии — несходство химического строения гликольных радикалов C_nH_{2n} — обнаружится еще более.

С пятихлористым фосфором гликолы дают галоидные двуххлористые производные, тождественные с галоидными производными, получаемыми из углеводов C_nH_{2n} , из которых гликолы образовались. Теряя воду прямо, действием хлористого цинка, гликолы (*этил-* и *пропил-гликоль*) дают альдегиды тождественные с получаемыми из соответствующих одноатомных спиртов, окислением:



а если потеря воды происходит не непосредственно, то из гликолов образуются ангидриды — так называемые *окись этилена*, *окись пропилена* и проч. Эти последние вещества изомерны с альдегидами и, соединяясь с водой, опять могут производить гликолы, между тем как альдегиды лишены такой способности. Такое отношение заставляет полагать, что группа C_nH_{2n} , например в *этил-гликоле* и в *окиси этилена*, имеет одинаковое химическое строение, между тем как в альдегидах оно изменилось. Реакция (не прямая потеря воды), дающая начало окисям $C_nH_{2n}O$, следующая (Wurtz):





Непредельные
гликолы

146. К числу веществ непредельного типа C_nH_{2n} , аналогичных настоящим гликолам, принадлежит *дигидрат конилена*, или *кониленный гликол*,

$\left. \begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{14} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$, полученный из соединения конилена (см. § 111) с бромом $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Br}_2$, двойными разложениями: превращением, сначала, в уксусный сложный эфир, потом обработкой этого последнего сухим едким кали (Wertheim). Кониленный гликол представляет жидкость, почти не растворимую в воде, одаренную ароматическим запахом и кипящую около 135° .

Гомологом кониленного гликола по составу будет *терпин* (см. § 113)

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2 = \left. \begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_{18} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$. Алкогольная натура его выражается в способности производить галоидангидриды (например, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Br}_2$), при действии галоидных соединений фосфора, и в образовании особого уксусного сложного эфира, при взаимодействии терпина и ангидрида уксусной кислоты (Oppenheim). По способности легко выделять углеводород $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ терпин не может, однакоже, считаться полным аналогом настоящих гликолов и, скорее, представляет псевдогликол.

Из более непредельных дигидратов углеводов одни представляют, по видимому, псевдогликолы, для других известны только замещенные производные, между тем как самые дигидраты остается еще приготовить. Сюда отнесется, быть может, *пирослизевый* алкоголь, образующийся, по видимому, действием амальгамы натрия с водою или щелочей (см. § 181) на *фурфурол* (пирослизевый альдегид). Состав его, вероятно, будет $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ (Beilstein). — Двухатомным алкоголем, соответствующим по составу одноатомному бензильному алкоголю, является *салигенин* $\left. \begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_6 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$ — тело,

получаемое разложением салицина — особого глюкозида (производного сахаристого вещества — глюкозы), находящегося в коре верб (Piria). Салигенин представляет белое кристаллическое тело, легко растворимое в горячей воде и алкоголе, труднее — в холодной воде, возгоняющееся при нагревании. Подобно настоящим алкоголям, салигенин, окисляясь правильно, превращается сначала, что особенно интересно, в альдегид *салициловый* $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (изомерный с бензойной кислотой), или так называемую *спироилистую* кислоту, а потом — в кислоту салициловую $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, относящуюся к салигенину так же, как, например, гликоловая кислота относится к эфилгликолу. В свой черед, присоединяя к салициловому альдегиду водород, действием амальгамы натрия и воды, можно получить салигенин (Beilstein и Reinecke). С кислотами салигенин может, хотя с трудом, давать сложные эфиры (Berthelot), но не дает хлорангидрида при действии пятихлористого фосфора. Под влиянием этого последнего реагента, как и вообще при действии веществ, отнимающих воду, салигенин легко теряет H_2O и дает *салиретин* $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$, изомерный с бензойным альдегидом, — вещество, относящееся к салигенину, как окись эфилена относится к эфилгликолу, но не аналогичное по содержанию с этой последней окисью. Между салигенином и бензильным алкоголем не повторяется, однакоже, вполне отношение, существующее между эфилным алкоголем и эфилгликолом. В самом деле, уксусная кислота, получаемая окислением

винного алкоголя, может быть превращена в гликоловую, происходящую при окислении эфилгликола, а бензойная кислота, получаемая окислением бензильного алкоголя, превращается при подобных же условиях не в *салициловую* кислоту (см. выше), а в изомерную ей кислоту *оксисалициловую*. Изомерный салигенину *орсин*, получаемый из кислот, содержащихся в разных красильных поростах (*Variolaria dealbata* и проч.), быть может, также будет двуатомный псевдоалкоголь, но во всяком случае менее близкий к норме, чем салигенин. С орсином гомологичны по составу и аналогичны по свойствам *бетаорсин* $C_8H_{10}O_2$, получаемый также из поростов, и *резорсин* $C_6H_6O_2$, происходящий плавлением некоторых смолистых тел (гальбанум и аммоникальная смолы) с едким кали.

Так называемый анисовый алкоголь (см. ниже — ангидридо-гидраты) $C_8H_{10}O_2$, заключающий один незамещенный водяной остаток и обладающий поэтому свойствами алкоголя одноатомного, содержит метил на место водорода другого водяного остатка, так что его рациональная (неполная)

формула будет $C_7H_6 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ H \end{array} \right\} O$. Если в нем метил будет замещен водородом,

то, без сомнения, получится гликол, изомерный с салигенином и, судя по свойствам анисового алкоголя, вероятно более нормальный, нежели салигенин.

К § 146. Двуатомная алкогольная натура орсина подтверждается образованием из него эфиров общей формулы $C_7H_6 \left\{ \begin{array}{l} R' \\ R' \end{array} \right\} O_2$, где R' изображает радикал одноатомной кислоты. Такие эфиры, представляющие кристаллические тела, получены действием на орсин хлористого ацетила, хлористого бутирила и хлористого бензоила.

147. Дигидрат углеводорода, представляющий также неопределенный гликол, еще менее нормальный, чем салигенин, будет *пирокатехин* (*Brenzcatechin*), или *оксифенол* $C_6H_6O_2^*$, изомерный с резорсином и находящийся к фенолу в том же отношении, в каком эфилгликол находится к эфилльному алкоголю. К нормальным, еще не полученным ароматическим гликолам оксифенол будет, очевидно, относиться так же, как фенолы вообще относятся к одноатомным нормальным ароматическим алкоголям. — Пирокатехин представляет белое кристаллическое тело, удобно перегоняющееся без разложения, легко растворимое в воде и алкоголе. Образуется он из

оксисалициловой кислоты $C_7H_3O \left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ H_3 \end{array} \right\} O_3$ и некоторых ее изомеров потерей углекислоты, так же как фенол — из салициловой (*Lautemann*). Кроме того, пирокатехин получается из некоторых так называемых дубильных веществ, преимущественно из катехино-дубильной кислоты, сухой перегонкой. Сильным нитрованием он, вероятно, будет превращаться, соответственно фенолу, в тринитрованное производное — *окситринитрофенол* или кислоту *стифниновую*. При окислении оксифенол, как и фенол, не дает кислоты. — Как альдегиды к алкоголям нормальным или кетоны к вторичным одноатомным алкоголям, относится к оксифенолу, по эмпирическому составу,

* Оксифенол может рассматриваться как продукт замещения пая водорода в феноле водяным остатком. Для обозначения такого отношения употребляется слог *окси-*. В этом смысле эфилгликол может быть назван *оксиэфилльным* алкоголем.

умбеллиферон $C_6H_4O_2$ (Zwenger) — тело, получаемое перегонкой смол, содержащихся в некоторых зонтичных растениях (Umbelliferae). Далее, к оксифенолу примыкает изомерный с ним *гидрохинон* (Wöhler) — вещество также кристаллическое, получаемое потерей углекислоты из кислоты *карбогидрохиноновой*, изомерной с оксисалициловою. Кроме того, он происходит также из *хинона* (ср. § 196), изомерного с умбеллифероном, присоединением водорода, а из некоторых дубильных веществ, например кислоты хинной, — сухой перегонкой. Наконец, гидрохинон может еще получаться из глюкозида *арбутина*, находящегося в листьях и стеблях брусники и относящегося к нему подобно тому, как салицин относится к салигенину. Образование гидрохинона из хинона, очевидно, соответствует получению одноатомных нормальных и вторичных алкоholes из альдегидов и кетонов, но здесь замечательно существование промежуточного члена, представляющего, по эмпирическому составу, как бы соединение хинона и гидрохинона. Это так называемый *зеленый гидрохинон* — тело, имеющее в растворах красный цвет, а в твердом виде образующее зеленые кристаллы с сильным металлическим блеском.

Гидрохиноны, как бесцветный, так и зеленый, дают окислением хинон, но далее в кислоту не переходят. Гомологом оксифенола может считаться тело $C_7H_8O_2$, получаемое из собственно так называемого креозота действием иодоводорода. Креозот представляет производное этого тела, где один пай водного водорода замещен мэфилом, и превращается следующим образом (Hugo Müller):



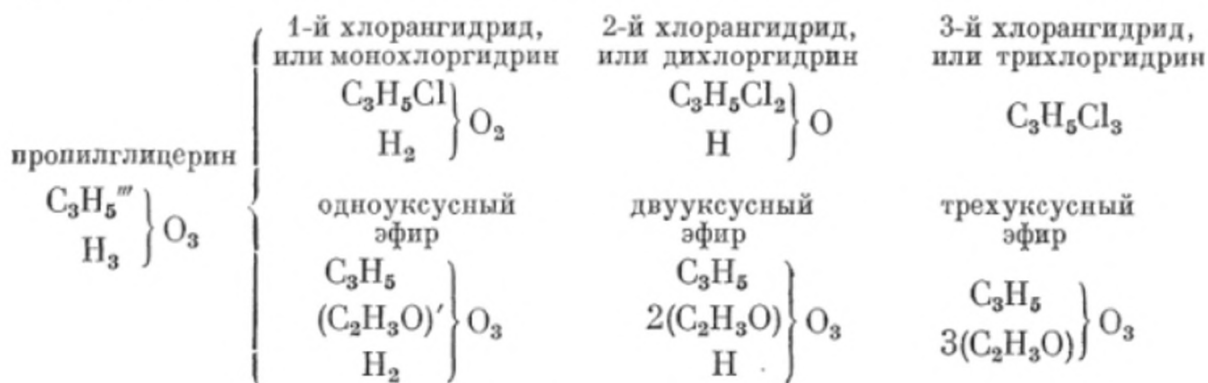
Тело $C_7H_8O_2$, изомерное с орсином, может получить название *оксикресола*.

Производное дигидрата углеводородного, еще более неопредельного, чем сейчас описанные, представляет, как кажется, *орозелоновый* алкоголь $C_7H_8O_2$. Вещество это, по реакциям своим, в которых оно содержится как алкоголь одноатомный, заставляет догадываться, что в нем, как и в анисовом алкоголе, водород одного водяного остатка уже замещен. Орозелоновый алкоголь, в виде сложных эфиров валерианного и ангеликового, составляет *атамантин* (из корня растения *Athamantia oreoselinum*) и *пейцеданин*, или *императорин* (из корней растений *Peucedanum officinale* и *Imperatoria ostruthium*). — К одному неопредельному ряду с орозелоновым алкоголем принадлежит, быть может, алкоголь *ейгеновый* (*ейгенол*) $C_{10}H_{12}O_2$, обыкновенно называемый ейгеновой кислотой и находящийся в летучем масле гвоздики. Вещество это, по способности выменивать водород на металл и соединяться с углекислотой при содействии натрия (образуя *ейгетиновую* кислоту), приближается к фенолам вообще, и в особенности (по количеству углерода) — к тимолу. Ейгенол может давать сложные эфиры.

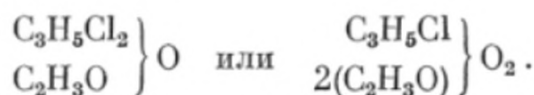
К § 147. В иодфеноле C_6H_5IO , приготовляемом действием иода и иодной кислоты, иод легко замещается водяными остатками под влиянием расплавленного едкого кали. При этом происходят разом два изомера — *оксифенол* (*пирокатехин*) и *гидрохинон* (Lautemann, Köpfer). Такое превращение заставляет догадываться, что и иодфенол, приготовленный упомянутым способом, представляет смесь двух изомеров.

с) *Трехатомные спирты, или тригидраты углеводородных радикалов*

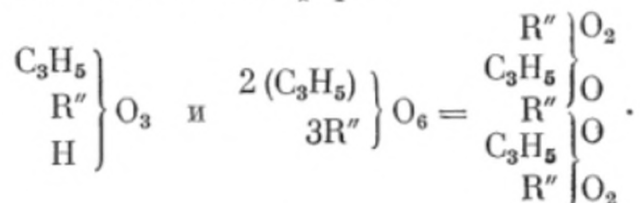
Общая характеристика трехатомных спиртов 148. Само собою разумеется, что при содержании трех водных остатков и трехатомности углеводородных радикалов здесь становятся возможными три случая замещения. Например:



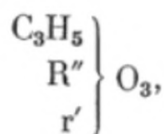
Очевидно, возможен также случай образования сложных эфиров, содержащих радикалы двух или трех различных кислот, или также — случай образования веществ, промежуточных между сложными эфирами и галоидангидридами; например:



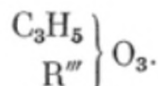
Для кислоты двуосновной с радикалом R'' здесь становятся возможными случаи образования сложных эфиров:



Для кислоты двуосновной с радикалом R'' и кислоты одноосновной с радикалом r' возможен случай:

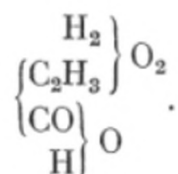


а для кислоты трехосновной с радикалом R''' должен получиться сложный эфир:



При окислении из трехатомных спиртов еще не удавалось получить альдегидов, но, выменивая водород на кислород, они, подобно другим спиртам, дают кислоты. Могут ли существовать несколько степеней такого окисления для трехатомного спирта, — это вопрос еще не решенный опытом, но известно, что кислота, представляющая продукт замещения двух атомов водорода одним атомом кислорода, в трехатомном спирте

является одноосновною. В ней содержатся три водяных остатка, но два из них удерживают алкогольный характер, и только третий — тот, который соединен непосредственно с группой CO, — обладает характером кислотным. Таково отношение между пропилглицерином и получаемой из него трехатомной одноосновной кислотой глицериновой, которая, без сомнения, имеет химическое строение, выражаемое формулой:

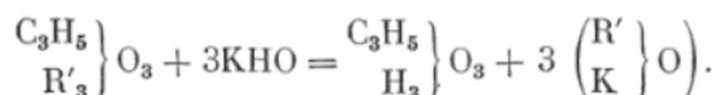


Что касается изомерии трехатомных алкоголей, то едва ли есть причина сомневаться в ее возможности. Теоретически являются здесь вероятными многочисленные изомерные видоизменения, но недостаток фактов делает всякое развитие этих предположений преждевременным.

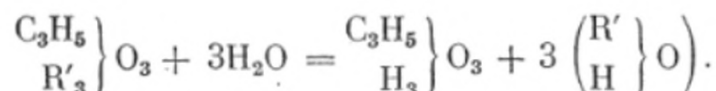
149. Из предельных трехатомных алкоголей, или **глицеринов**, известно только два — *пропилглицерин* $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, или глицерин, собственно так называемый, и *амилглицерин* $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3$. — Хорошо исследован только первый из них. Существование более простых членов ряда — *эфилглицерина* $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3$ и *мэфилглицерина* CH_4O_3 подлежит сильному сомнению.

Как пропилоглицерин, так и амилоглицерин получают из определенных видоизменений соответствующих предельных трехатомных производных $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$ и $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}_3$ двойными разложениями, аналогичными тем, какими могут быть получены гликолы и одноатомные спирты. — Видоизменений галоидопроизводного с формулой $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$, способных давать пропилоглицерин и изомерных между собою, — два: одно из них, так называемый *трехбромистый аллил*, получается действием брома на иодистый аллил (см. § 123), другое — *трибромгидрин* — происходит замещением водяных остатков бромом в глицерине. В то же время галоидное производное, приготовленное обромлением бромистого пропилена и изомерное с обоими предыдущими, не дает глицерина (Berthelot, Wurtz). — Напротив, амилоглицерин именно может быть получен из производного $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}_3$, приготовленного обромлением бромистого амилена $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (Bauer), которое, в свой черед, происходит от прямого соединения брома с амиленом, получаемым действием хлористого цинка на обыкновенный амильный спирт.

Пропилглицерин, полученный еще Scheele и названный им жирным сахаром (Oelsüss), готовится из различных растительных и животных жиров, представляющих сложные *трехкислотные* эфиры пропилоглицерина и различных одноатомных кислот (с радикалом одноатомным R'). Разлагая или, как говорят, омыляя жиры щелочью, получают глицерин и мыло (соль) кислоты:



Жиры могут разлагаться также и одной водой при возвышенной температуре:



Наконец, замечательно постоянное образование небольшого количества пропилглицерина при брожении алкоголей высшей атомности (сахаристых алкоголей, Pasteur).

Пропилглицерин представляет бесцветный, сладкий сироп, удобно растворимый в воде и винном алкоголе. Удельный вес = 1,28. Кипит под обыкновенным атмосферным давлением при 275 — 280°, но при этом частью разлагается, выделяя из своего состава несколько воды.

Действием веществ, сильно отнимающих воду, он переходит в неперелый альдегид — акролеин:



Осторожным окислением глицерин превращается в глицериновую кислоту (см. выше). — При продолжительном действии дрожжей и воды, в температуре 20 — 30°, из глицерина может образоваться пропионовая кислота $C_3H_6O_2$.

При нагревании с кислотами в запаянных трубках глицерин удобно дает сложные эфиры — искусственные жиры большего или меньшего насыщения (смотря по температуре и продолжительности действия), т. е. вещества, представляющие глицерин, где 1, или 2, или все 3 пая водорода в водяных остатках замещены радикалами кислотными.

Хлористо- и бромистоводородная кислоты, так же как и соединения фосфора с этими галоидами, действуя на глицерин, производят различные галоидангидриды. Иодистоводородная кислота дает с ним или иодистый аллил C_3H_5J , или иодистый пропил C_3H_7J . Последний оказался содержащим радикал не нормального, а вторичного пропильного (димэфилированного мэфильного) алкоголя (Erlenmeyer, Морковников) — обстоятельство, могущее служить в будущем указанием при суждении о химическом строении радикала глицерила $(C_3H_5)^m$ и изомерных галоидных производных $C_3H_5Br_3$, способных давать глицерин. Про *амилглицерин* пока известно только, что он по наружным свойствам весьма похож на обыкновенный глицерин (Baüer).

Неперелые тригидраты Неперелых трехатомных алкоголей, близко углеводородных аналогичных глицеринам, неизвестно, но есть радикалов вещества, которые могут считаться неперелыми

ными *псеидоглицеринами*. Сюда относится *пирогаллин* $\left. \begin{matrix} C_6H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_3$ (неправильно называемый также *пирогалловой*, или *пирочернильно-орешковой* кислотой), относящийся к оксифенолу так же, как последний относится к фенолу, и заслуживающий поэтому название *диоксифенола*. Пирогаллин происходит из *диоксисалициловой*, или *галловой* (чернильно-орешковой), кислоты (см. § 193) потерю углекислоты, аналогично образованию фенола из салициловой кислоты. Пирогаллин бел, кристаллический, летуч и отличается способностью в присутствии щелочей жадно поглощать кислород, выделяя несколько углекислоты и окиси углерода и окрашиваясь в темнорусый цвет. При нагревании с кислотой стеариновой (Rosing), с хлористым ацетилом (Nachbaur) пирогаллин способен, подвергаясь двойным разложениям, давать соединения, представляющие продукты замещения водорода в пирогаллине радикалом кислоты. Соединения эти будут его сложными эфирами.

С пирогаллином изомерен *флороглюцин*, одаренный, повидимому, также алкогольным характером и образующийся (Hlasiwetz) из *флоретина*, *морина*, *маклюрина* и *кверцетина*. Флоретин и кверцетин представляют,

в свой черед, продукты превращения особых, встречающихся в некоторых растениях глюкозидов — *флоридзина* (ср. § 139) и *кверцитрина*, а морин и маклюрин получают из растения красильной шелковицы (*Morus tinctoria*). Все они заключают остаток или остатки флороглюцина (флороглюцин, потерявший более или менее водяных остатков), связанные кислородом или между собою, или с остатками других веществ. Они дают флороглюцин: одни — при содействии выделяющегося водорода, другие — при содействии воды. Водород и элементы воды служат здесь, без сомнения, как и во множестве других случаев, для дополнения разъединяющихся остатков и превращения их в частицы.

d) Четырехатомные спирты, или тетрагидраты углеводородных радикалов

Предельный тетрагидрат углеводородного радикала 150. Известно лишь одно такое вещество, которого химический характер достаточно определен для того, чтобы положительно считать его четырехатомным спиртом; это — *эритрит* $\left. \begin{matrix} C_4H_6 \\ H_4 \end{matrix} \right\} O_4$ (*эритроманнит*, *фицит*, *псейдорсин*, *эритроглюцин*) — тело, добываемое из некоторых низших растений: из лишая *Rocella Montagnei* и из *Protococcus vulgaris*. В первом находится сложный эфир эритрита и кислоты орселлевой (так называемый эритрин, который разлагается со щелочами, производя эритрит).

Эритрит представляет белое кристаллическое тело, легко растворимое в воде и обладающее сладким вкусом. При нагревании плавится при 120° , а при 300° может частью улетучиваться. — Его спиртовая натура выражается в способности производить, при нагревании с кислотами, сложные эфиры, причем на одну частицу эритрита может входить в реакцию до 4 частиц одноатомной кислоты. Аналогия эритрита с глицерином и т. п. ясна также из того, что с концентрированной иодоводородной кислотой он производит (см. §§ 108, 119, 135) иодистый псевдобутил C_4H_9I (de Luynes). При плавлении с едким кали эритрит дает водород и уксусную кислоту (Lamy):



К § 150. Непосредственно низший гомолог эритрита *пропил-фицит* $\left. \begin{matrix} C_3H_4 \\ H_4 \end{matrix} \right\} O_4$, — впрочем, как кажется, не совсем аналогичный эритриту по свойствам, — получается искусственно (Carius) действием баритовой воды или на неполный хлорангидрид $\left. \begin{matrix} C_3H_4Cl_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$, приготовленный соединением хлорноватистой кислоты с эпихлоргидрином (см. § 242), или на обромленный дихлоргидрин $\left. \begin{matrix} C_3H_4Cl_2Br \\ H \end{matrix} \right\} O$, образующийся прямым обромлением дихлоргидрина. Пропилфицит не кристаллизуется, а засыхает в аморфную массу. Он легко растворяется в воде, обладает сильно сладким вкусом и при действии слабой азотной кислоты превращается в четырехатомную одноосновную *пропил-фицитовую* кислоту $\left. \begin{matrix} H_3 \\ C_3H_2O \\ H \end{matrix} \right\} O_3$, тоже неспособную

кристаллизоваться. Особый неопредельный, кристаллический, малорастворимый в воде, четырехатомный спирт *нафтенный* $\left. \begin{matrix} C_{10}H_8 \\ H_4 \end{matrix} \right\} O_4$

получается из нафталина (Neuhoff) присоединением к нему хлорноватистой кислоты и разложением щелочью получаемого тела $\left. \begin{matrix} C_{10}H_8Cl_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$.

Слабой азотной кислотой нафтенный спирт превращается в особую кислоту *нафтоксальную* $C_{10}H_8O_6$, вероятно — четырехатомную двусосновную.

е) Гидраты углеводородных радикалов высшей атомности, или сахаристые спирты

Общие замечания
о составе и свойствах
спиртов
высшей атомности

151. Пятиатомные спирты остаются пока еще неизвестными, но при нынешнем состоянии теоретических воззрений нет никакого повода предполагать, чтобы они не существовали. Число известных шестиатомных спиртов, напротив, довольно значительно. Сюда относятся многие из тел, известных под общим названием *сахаристых веществ*. — Некоторое сходство этих последних, по наружным свойствам, с глицерином наводило уже на мысль об их спиртовой натуре, и насчет справедливости этой догадки не осталось сомнения после того, как оказалось возможным получить, действием кислот на многие сахаристые вещества, производные, вполне аналогичные сложным эфирам (Berthelot). Maximum количества одноатомных кислот (6 частиц), вступающих при этом в реакцию с частицей сахаристых веществ, показал их атомность. Позже открыты были и некоторые другие отношения (см. ниже), дополняющие спиртовую характеристику этих высших гидратов и указывающие на неопредельность некоторых из них. Вместе с тем, при более точном проведении аналогии между сахаристыми веществами и низшими многоатомными спиртами, пришлось считать не все сахаристые вещества за действительные спирты: между ними нашлись способные, принимая воду, распадаться на более простые тела, а превращение это составляет признак таких ангидридов, в которых углеродистые радикалы соединены посредственно, кислородом. Сахаристым веществом называют иногда уже и четырехатомный эритрит, а известные ныне представители шестиатомных предельных спиртов будут *маннит* и его изомер *дульцит*, или *мелампирит*. Непосредственными спиртами той же атомности являются так называемые *глюкозы*.

Все достаточно известные доныне шестиатомные спирты заключают 6 паев угля в частице — обстоятельство, заслуживающее быть замеченным и наводящее на мысль, что, быть может, вообще у спиртов, в простейших гомологичных членах, число паев угля и число водяных остатков (атомность) одинаковы. В самом деле, если оставить в стороне сомнительные показания о существовании эфилглицерина, то оказывается, что простейший одноатомный спирт (метильный) содержит 1 пай угля, простейший двуатомный спирт (эфилгликоль) — 2 пая угля, простейший трехатомный спирт (пропилглицерин) — 3 пая угля, простейший четырехатомный спирт (эритрит) — 4 пая угля и простейшие шестиатомные спирты (маннит и проч.) — 6 паев угля. Ныне нет причины думать, чтобы

высшие гомологи шестиатомных спиртов не существовали, но они, до сих пор по крайней мере, остаются еще не известными.

К § 151. Хотя ни одного пятиатомного спирта еще не приготовлено, но однобромленный валерилен (см. § 112), вероятно, может сделаться исходной точкой для приготовления такого спирта. Он соединяется с Br_4 и дает $\text{C}_5\text{H}_7\text{Br}_5$, в который, быть может, удастся ввести водяные остатки вместо брома. Также может, вероятно, однобромленный валерилен соеди-

ниться с хлорноватистой кислотой в тело $\left. \begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_7\text{BrCl}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$, из которого щелочью должен бы получиться спирт $\left. \begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_7 \\ \text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{O}_5$.

Нахождение и способы образования высших спиртов

152. Высшие спирты распространены преимущественно в растительных организмах, но встречаются также и в животных. Весьма распространены в царстве растительном производные этих спиртов, в которых водород водяных остатков замещен теми или другими группами. Вещества эти, принадлежащие большей частью к классу ангидридо-гидратов и дающие легко, двойными разложениями, сахаристые (высшие) спирты, известны под общим названием *глюкозидов*. В близком отношении находятся, далее, к высшим спиртам те из так называемых *индифферентных растительных безазотных* веществ, которые, как, например, древесина, крахмал и проч., могут, соединяясь, под известными влияниями, с водою, переходить в глюкозы. Подобным же образом и некоторые сахаристые вещества, представляющие неполные ангидриды высших спиртов, дают эти последние при действии воды: обыкновенный (тростниковый) сахар, или *сахароз*, превращается этим путем в глюкозы.

Случаев искусственного получения высших спиртов чистыми реакциями до сих пор еще нет, но есть, однакоже, случаи синтетического образования: при действии амальгамы натрия на щавелевый эфирный сложный эфир происходит сахаристое вещество, способное бродить и, вероятно, принадлежащее к числу глюкоз (Löwig); действием едких щелочей на

диоксимэфилен $\left. \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ (вещество, представляющее сложный ангидрид мэфилен (CH₂)ⁿ, неизвестного в виде самостоятельной частицы) происходит сахаристое вещество *метиленилан* (Бутлеров), быть может, представляющее аналог одного из ангидридов маннита — так называемого *маннитана*; при действии уксуснокислого серебра на шестихлористый бензол $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$, происходят вещества, еще содержащие хлор, но напоминающие, по некоторым свойствам, сложные эфиры сахаристых спиртов (Rosenstiehl). В самом деле, шестиатомный бензол может быть рассматриваем как полный хлорангидрид неопредельного шестиатомного спирта, и если бы удалось заместить в нем шесть паев хлора водяными остатками,

то должна бы получиться одна из глюкоз $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_6 \\ \text{H}_6 \end{matrix} \right\} \text{O}_6$. — Если верно наблюдение Berthelot, что из глицерина может при некоторых условиях происходить глюкозоподобное вещество, то этот случай, быть может, также представляет синтетический способ образования сахаристого спирта.

Предельные
шестиатомные
алкоголи

153. Представителями предельных шестиатомных
алкоголей будут *маннит* и изомерный с ним
дульцит (*мелампирит*) $\left. \begin{matrix} C_6H_8 \\ H_6 \end{matrix} \right\} O_6$. Оба они нахо-

дятся готовыми в растениях: первый — в разных породах ясени (*Fraxinus*), в их соке, который, сгущаясь, дает так называемую *манну*, второй — в манне, получаемой из неизвестного мадагаскарского растения, в соке растения *Melampyrum nemorosum* и также в некоторых других растениях. Кроме того, маннит, вместе с особым камедистым веществом, может происходить из тростникового сахара и некоторых других сахаристых веществ при так называемом слизевом брожении. Из левой глюкозы (левюлоза) маннит получается присоединением водорода при действии амальгамы натрия и воды (Linnemann):



Маннит и дульцит оба кристаллизуются в прозрачных призматических кристаллах, легко растворимых в воде, труднее — в алкоголе, и обладают сладким вкусом. Оба они нелетучи и не действуют на поляризованный луч света. Слабыми окисляющими влияниями они, теряя водород, превращаются в особые глюкозы $C_6H_{12}O_6$, которые, таким образом, могут быть рассматриваемы как альдегиды этих предельных алкоголей (Gogup-Besanez, Carlet). Более сильным окислением маннит, чрез замещение двух паев водорода кислородом, переходит в особую *маннитовую* кислоту (Gogup-Besanez). Еще более сильное окисление разрушает частицу маннита и дульцита. Действием азотной кислоты могут получаться из них кислота слизевая (§ 198), виноградная (или ее изомер) (§ 194), а также кислоты щавелевая и муравейная.

Продолжительное нагревание, и особенно — при содействии кислот, заставляет эти алкоголи терять воду; из маннита, потерю частицы воды, происходит *маннитан*, а из дульцита — *дульцитан*. — Теряя 2 частицы воды, маннит производит так называемый *маннид* (Berthelot).

С многими кислотами, при нагревании или прямо, маннит и дульцит производят свои сложные эфиры, а иногда в то же время теряют воду, так что получаемые вещества являются сложными эфирами маннитана и дульцитана. — Подобно алкоголям высшей атомности вообще, маннит и дульцит склонны, при действии металлических окислов, выменивать водород своих водяных остатков на металлы; таким образом, существуют, например, известковые и свинцовые производные маннита.

Действием иодистоводородной кислоты как маннит, так и дульцит дают (см. § 119) иодистый (псейдо-)гексил $C_6H_{13}I$ (Erlenmeyer и Wanklyn). Образующееся в том и другом случае иодистое соединение, кажется, тождественно, но из дульцита, повидимому, происходит оно менее легко и в меньшем количестве.

Непредельные
шестиатомные алкоголи

154. Из непредельных шестиатомных алкоголей наиболее известны три изомерных видоизменения *глюкоз* — $\left. \begin{matrix} C_6H_6 \\ H_6 \end{matrix} \right\} O_6 = C_6H_{12}O_6$, отличающиеся

между собою или действием на поляризованный луч света, или наружным видом. *Декстроз* (виноградный сахар, крахмальный сахар, обыкновенная, или правая, глюкоза) способен кристаллизоваться (из водяного раствора с одной частицей кристаллизационной воды, а из алкогольного без нее)

в мелких неясных кристаллах и вращать плоскость поляризации вправо; *левулоз* (плодовой, или некристаллический, сахар, левая глюкоза, патока) представляет сиропообразное вещество и вращает плоскость поляризации влево; *галактоз* (молочная глюкоза) кристаллизуется легче декстроза и вращает плоскости поляризации также вправо. К этим веществам примыкают многие другие, еще мало исследованные, происходящие при различных условиях, как, например, при окислении маннита (*маннитоз* — не действующий на поляризованный луч), при разложении разных глюкозидов и проч. Некоторые из них представляют, быть может, альдегиды (ср. § 153) и повторяют, таким образом, то явление метамерии между альдегидами и непредельными спиртами, которое имеет место в одноатомных веществах. Например:

винильный спирт
и уксусный альдегид

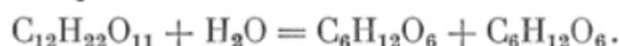


аллильный спирт
и пропионовый альдегид



Декстроз и левулоз оба распространены в растениях, во всех сладких плодах, и являются здесь, без сомнения, как продукты превращения обыкновенного тростникового сахара, представляющего смешанный ангидрид обеих глюкоз и дающего, при соединении с водою, смесь их в равных количествах (так называемый *превращенный сахар*, *sucre interverti*):

сахароз



Такое превращение тростникового сахара происходит при нагревании с кислотами и при других различных условиях. Правая глюкоза образуется также присоединением воды из крахмала и *гликогена* (животного крахмала), при действии разведенных кислот; левая глюкоза, таким же образом, происходит из крахмалоподобного вещества *инулина*, свойственного некоторым растениям, а *галактоз* — из молочного сахара. Те или другие из этих глюкоз получают также из некоторых других сахаристых ангидридо-гидратов: *мелезитоз* (из лиственницы) дает одну правую глюкозу, а *мелитоз* (из манны растений рода *Eucalyptus*) — смесь правой глюкозы и особого сахаристого вещества — *эйкалина*.

Декстроз, хотя в меньших количествах, чем в растениях, встречается во многих частях животного организма. Он найден как нормальная составная часть в крови, хилосе, лимфе, в печени и проч. Нормальная моча также содержит малое количество декстроза, а большее количество его находится в моче диабетической (в болезни *Diabetes mellitus* — сахарное мочеизнурение).

Декстроз, левулоз и галактоз нелетучи, обладают чисто сладким вкусом, легко растворяются в воде и труднее — в спирте. Все они легко подвергаются окислению и могут поэтому, в известных случаях, восстанавливать другие вещества. Восстановление ими окиси меди в закись, из растворов окисных солей, в присутствии щелочи, особенно характерно, и на этом основываются способы открытия присутствия глюкоз и даже их количественное определение (пробы Trommer'a, Fehling'a, Barreswil'я). — Случай правильного замещения водорода кислородом в глюкозах не известен, но частица их, при окислении, обыкновенно подвергается более глубокому изменению или даже распадению. Продуктами окисления, смотря по большей или меньшей его энергии, являются, из декстроза и левулоза, кислоты сахарная, щавелевая или муравьиная,

а из галактоза — также и кислота слизевая (муциновая), изомерная с сахарной кислотой.

Правая и левая глюкозы, подобно манниту и дульциту, способны терять воду при нагревании, производя при этом так называемые *глюкозан* и *левулозан*. При более сильном нагревании теряется из этих веществ новое количество воды и происходят бурные, некристаллические, растворимые в воде продукты, горького вкуса, известные под общим названием *карамеля*.

Действием кислот получены из декстроза (так как эта реакция сопровождается потерей воды из его частицы) сложные эфиры глюкозана.

При действии щелочей водород водяных остатков в глюкозах может замещаться металлами, а при продолжительном действии значительного количества щелочи происходят изменения более глубокие; из декстроза получается, таким образом, особая сложная, мало известная кислота *глюциновая*. С некоторыми солями глюкозы могут соединяться; известно, например, соединение декстроза с хлористым натрием. Эти соединения могут быть уподоблены соединениям разных веществ с кристаллизационной водою.

Редуцировать глюкозы иодистоводородною кислотою до сих пор не удавалось.

К § 154. Из бензола можно искусственно получить неопределенный шестиатомный сахаристый алкоголь *феноз* $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_6 \\ \text{H}_6 \end{matrix} \right\} \text{O}_6$, изомерный с глюкозами (*Carius*). Бензол может соединяться с хлорноватистой кислотой, образуя неполный хлорангидрид $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{O}_3$ (способный кристаллизироваться при температуре ниже $+10^\circ$ и расплывающийся на воздухе), который, при осторожном действии углекислого натра, дает феноз (при более сильном действии щелочей реакция принимает другое направление; см. приб. к § 175). Феноз аморфен, расплывается на воздухе, обладает сладким и вместе острым вкусом. Он легко восстанавливает окись меди в щелочных растворах, но, повидимому, не способен бродить. — С иодоводородной кислотой, из феноза и его неполного хлорангидрида, можно получить тело $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$, тождественное, как кажется, с иодистым псевдогексилом, добываемым из маннита. Так как тело $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$ способно производить со щелочами углеводород C_6H_{12} , то является, следовательно, возможность непрямого перехода от углеводорода ароматического к углеводороду ряда C_nH_{2n} .

Брожение 155. Особенно характеристична для глюкоз способность их растворов переходить в брожение, т. е. претерпевать под влиянием жизненного процесса низших организмов (фермента) более или менее сложные разложения — различные, смотря по натуре фермента, зависящей, в свою очередь, от тех условий, под которыми брожение происходит. Бродят, правда, и некоторые другие сахаристые (ангидридо-гидратные) вещества, например тростниковый сахар, но там брожение развивается менее легко, и распадению на продукты брожения предшествует, повидимому, превращение в глюкозы. — Понятно, что для брожения нужны условия, при которых возможна жизнь организмов, т. е. средняя температура и присутствие веществ, необходимых для питания, — фосфорнокислых и азотистых соединений. Доступ кислорода, напротив, не только здесь не необходим, но может быть даже вреден: некоторые из ферментов погибают от его действия, другие же, правда, развиваются в прикосновении с кислородом сильнее, но в то же время их

изменяющее действие на сахаристое вещество ослабевает (Pasteur). В отсутствие свободного кислорода ферменты отнимают, быть может, кислород сахаристого вещества и условливают, таким образом, распадение; в самом деле, брожения нередко сопровождаются превращениями восстановительными — такими, при которых являются тела, менее богатые кислородом или содержащие водорода более, чем те вещества, которые подверглись брожению. Если условия для развития фермента вполне благоприятны, то брожение совершается быстро, и когда все сахаристое вещество разложилось, то процесс останавливается, но в жидкости находится свежее образовавшийся фермент. Таково явление в сахаристых растительных соках или в растворе сахаристого вещества, к которому нарочно прибавлены фосфорнокислые и азотистые соединения. Если, напротив, питательных веществ недостает, а к жидкости был прибавлен фермент, то свежего фермента не развивается, и брожение происходит только до тех пор, покамест еще не потух органический процесс в прибавленном ферменте. В тех случаях, где условия для брожения благоприятны, но фермента искусственно не было внесено в жидкость, он тем не менее происходит из зародышей, поступающих из воздуха (Pasteur), и в этом только смысле нужно прикосновение воздуха, чтобы брожение здесь началось. Поэтому же брожения не бывает, если жидкость, способная бродить, была подвергнута температуре 100°, обыкновенно достаточной для умерщвления зародышей, и тотчас потом защищена от доступа воздуха.

Главнейшие виды брожения, различные по ферменту и продуктам, суть: *спиртовое*, *молочное*, *бутириновое* и *слизистое* брожения. К ним примыкает *укусное* брожение.

Фермент *спиртового* брожения обыкновенно называется *дрожжами* и представляет низшие растения (пивные дрожжи несут название *Syntrichia cerevisiae*, или *Torula cerevisiae*). Некоторые считают их, как и другие растительные ферменты, не самостоятельным растением, а спорами более сложных форм, представляющих в полном развитии — в периоде фруктификации — разные породы низших грибов или плесени, например, те, которые известны под именем *Oidium*, *Penicillium glaucum* и проч. (Joly и Musset, Н. Hoffmann). Это полное развитие, если верны сделанные наблюдения, происходит, когда клеткам фермента удастся остаться на поверхности жидкости. — Развитие спиртового фермента удобно происходит в слабокислых средах. Главными продуктами являются здесь эфирный алкоголь и угольная кислота, но вместе с ними всегда происходит еще немного глицерина и кислоты янтарной (Pasteur). При брожении некоторых сахаристых жидкостей, не представляющих раствора чистой глюкозы, образуются еще высшие одноатомные (нормальные или, по крайней мере, первичные) спирты, пропиловый, бутиловый (при брожении свекловичного сока), амилый (при приготовлении вина из картофеля) и гексильный.

Молочное брожение зависит от особого, также растительного фермента, развивающегося хорошо только в нейтральных жидкостях. В самом деле, как скоро жидкость сделалась кисла, то это брожение останавливается и начинается снова, если кислоту насытить; отсюда — необходимость прибавки мела или углекислого цинка к сахаристым жидкостям, назначенным для молочного брожения. Главным продуктом молочного брожения является молочная кислота.

Бутириновое брожение может составлять вторую фазу превращения глюкозы, вслед за молочным брожением. Оно обыкновенно начинается в жидкости, в которой окончилось молочное брожение. Ферментом являются

здесь так называемые *вибрионы* (*Vibrio*) — низшие организмы, одаренные способностью двигаться и считаемые одними за животных, другими за растения. Продуктами бутиринового брожения, кроме бутириновой кислоты, бывают углекислота и водород. Отделение последнего здесь особенно характерично.

Слизевое брожение происходит действием особого растительного фермента, и преимущественно в сахаристых жидкостях, содержащих белковые вещества. Главные продукты этого брожения — углекислота, маннит (см. § 153) и камедистое вещество, делающее жидкость слизистой, способной тянуться в нити.

Уксусное брожение представляет собственно процесс окисления эфирного алкоголя в уксусную кислоту, но — окисления, совершающегося при помощи низших растительных организмов (*Mycoderma aceti*), которые играют эту роль, находясь не в жидкости, а на ее поверхности. Они переносят, таким образом, на алкоголь кислород воздуха. Эта роль низших растений в ацетификации объясняет, почему окисление алкогольной жидкости совершается лучше если она содержит азотистые вещества и фосфорнокислые соединения: те и другие необходимы для питания растений, а окисление обуславливается именно этим последним. Надобно заметить, что полное тожество даже и таких ферментов, которые дают одинаковые продукты, но развиваются в сахаристых жидкостях различного происхождения, подлежит сомнению. В самом деле, фермент спиртового брожения, происходящего в виноградном соке, и пивные дрожжи едва ли тождественны (Pasteur). Не все глюкозы подвергаются брожению с одинаковой легкостью: например, декстроз бродит легче левюлоза, и если брожению подвергается смесь обоих (превращенный сахар), то в известный момент в жидкости находится один левюлоз, потому что декстроз уничтожен брожением. Возможность брожения в жидкостях, не заключавших сначала сахаристых веществ, а содержавших крахмалистые вещества, основывается на переходе их в глюкозы. Так, например, в мучном затопе, при винокурении, крахмал, действием особого вещества — так называемого *диастаза*, заключающегося в прибавляемом солоде, дает глюкозу, которая потом, дрожжами, переводится в брожение.

Группа 2-я. Меркаптаны, или сульфгидраты* углеводовных радикалов

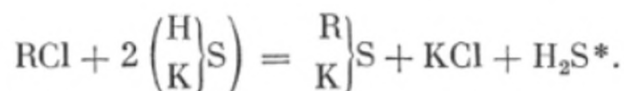
Общая характеристика меркаптанов, способы их получения и наружные свойства

156. *Меркаптаны*, или *тиоалкоголи*, представляют аналоги алкоголей, в которых кислород более или менее замещен серой. Точно так же как содержание водяного остатка делает алкоголи по химическому содержанию, до известной степени, аналогами воды, — остаток $(HS)'$, находящийся в меркаптанах, придает им некоторое сходство с сероводородом. В алкоголях, за исключением алкоголей высшей атомности, замещение водорода металлами (образование металлических алкоголятов) происходит, как и в воде, только при действии некоторых (щелочных) металлов, взятых в свободном состоянии,

* Сульфгидраты — вещества, содержащие сероводородный остаток $(HS)'$, соответствующий водяному остатку. Тела, аналогичные кислородным соединениям, но заключающие вместо кислорода серу, называются также *тио-соединениями*.

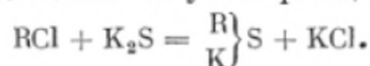
между тем как сероводород обладает до некоторой степени кислотным характером: водород его замещается металлами легко, при действии металлических окислов или солей. Точно так же и при тех же условиях замещается металлами и водород остатка (HS)' в меркаптанах. Происходящие таким образом соединения, соответствующие сульфгидратам металлов $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{M} \end{matrix} \left\{ \text{S} \right.$ и металлическим производным алкоголей, часто отличаются характеристичною кристаллическою наружностью. По аналогии с алкоголями, для меркаптанов можно ожидать и других характеристичных для алкоголей двойных разложений — образования эфиров, т. е. замещения водорода остатка (HS)' углеводородными или углеводородокислородными радикалами и замещение самого остатка (HS)' галоидами, но эти отношения меркаптанов еще не исследованы. — Сера, присутствующая в меркаптанах, вводит в них и свою другую характеристичную особенность; содержась в большинстве случаев как двуатомный элемент, она обнаруживает в некоторых соединениях атомность высшую: в сернистом ангидриде сера является четырехатомною, а в серном ангидриде — шестиатомною. — Эту высшую атомность удерживает сера и в меркаптанах; они обладают способностью, при действии окисляющих реагентов, соединяться с кислородом, причем на каждый пай серы присоединяется три пая кислорода и происходят кислые вещества, принадлежащие к числу так называемых *сульфо-производных* (ср. § 78).

Все вообще предельные меркаптаны легко получают двойными разложениями, при действии галоидных производных на сульфгидрат калия $\begin{matrix} \text{K} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{S} \right.$. При этом, вместо каждого пая галоида, становится остаток (HS)', но так как образовавшийся меркаптан обыкновенно действует далее на металлический сульфгидрат, образуя свое металлическое производное, то сульфгидрат калия должен быть употреблен в избытке. Обозначая вообще чрез R группу какого бы то ни было состава, соединенную с галоидом, например с хлором, реакция может быть выражена уравнением:

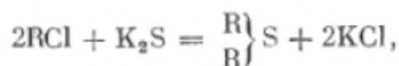


Одноатомные меркаптаны были получаемы также действием сульфгидрата калия на кислые эфиры серной кислоты. Например:

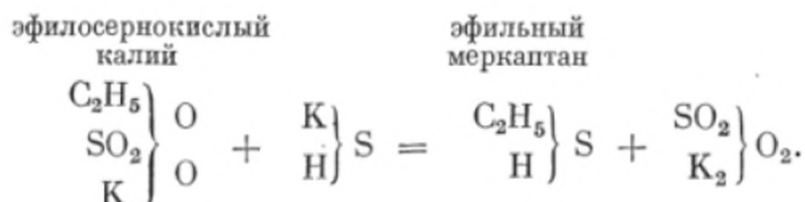
* При употреблении, вместо сульфгидрата, сернистого калия K_2S , в количестве не менее одной частицы на каждый пай галоида, содержащегося в частице галоидного производного, вероятно, можно получить реакцию:



При избытке галоидного производного происходит образование тиоангидрида (тиозфир):



и это заставляет предполагать, что, действуя на металлическое производное меркаптана галоидным производным, можно получать тиозфиры, так же как эфиры алкоголей получают двойным разложением металлических производных алкоголей с галоидными производными.



Меркаптаны, вместе с другими углеродистыми соединениями, содержащими серу, действующую двумя единицами сродства, отличаются характеристичным неприятным, вонючим запахом, имеющим несколько луковый оттенок и способность легко сообщаться и сохраняться упорно. Они обыкновенно жидки и почти не растворимы в воде.

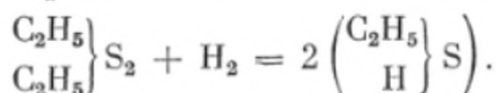
Одноатомные
меркаптаны

157. Из числа одноатомных предельных меркаптанов исследованы, более или менее, меркаптаны *мэфильный* $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \left. \begin{array}{c} \text{S} \end{array} \right\}$, *эфильный* $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \left. \begin{array}{c} \text{S} \end{array} \right\}$, *амильный* $\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{H} \end{array} \left. \begin{array}{c} \text{S} \end{array} \right\}$, *капроильный* $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \text{H} \end{array} \left. \begin{array}{c} \text{S} \end{array} \right\}$ и *цетильный* $\begin{array}{c} \text{C}_{16}\text{H}_{33} \\ \text{H} \end{array} \left. \begin{array}{c} \text{S} \end{array} \right\}$. Первые четыре жидки, а цетильный представляет, при обыкновенной температуре, твердое кристаллическое вещество. Меркаптаны вообще летучее соответствующих алкоholes, хотя далеко не настолько, насколько сероводород летучее воды: мэфильный меркаптан кипит при 21°, эфильный — при 36°, амильный — при 120°. — Цетильный меркаптан плавится при 50,5°. — Из металлических производных меркаптанов — *меркаптидов*, наиболее исследованы эфильные, а из них преимущественно характеристичен ртутный (окисный) меркапид, $\begin{array}{c} 2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Hg}'' \end{array} \left. \begin{array}{c} \text{S}_2 \end{array} \right\}$, белое кристаллическое вещество, не растворимое в воде, растворимое в алкоголе, плавящееся около 87°. Образование его происходит легко, и с значительным отделением теплоты, при действии окиси ртути $\text{Hg}''\text{O}$ на меркаптан. — При окислении, одноатомные меркаптаны присоединяют 3O; таким образом, кислота, получаемая из эфильного меркаптана, имеет эмпирическую формулу $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3$. Замечательно, что действием на хлорангидрид этой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ выделяющегося водорода может быть получен опять эфил-меркаптан:



Влиянием того же реагента может он еще происходить, подобно некоторым непредельным меркаптанам, из двусернистого эфила:

двусернистый
эфил



Меркаптаны вторичных и третичных предельных алкоholes до сих пор не были получаемы, а из числа непредельных меркаптанов известны:

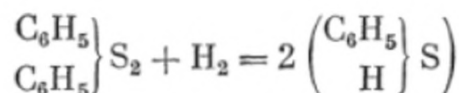
меркаптан *аллильный* $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \left. \begin{array}{c} \text{S} \end{array} \right\}$ и меркаптаны *фенильный* $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \left. \begin{array}{c} \text{S} \end{array} \right\}$, *бензильный* $\begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{H} \end{array} \left. \begin{array}{c} \text{S} \end{array} \right\}$ (Яворский), *ксилильный* $\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_9 \\ \text{H} \end{array} \left. \begin{array}{c} \text{S} \end{array} \right\}$ (Yssel de Schepper)

и *нафтильный* $\left. \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{S}$. Аллильный меркаптан, по виду, запаху и другим свойствам, сходен с предельными; он получается, подобно им, действием иодистого аллила на сульфидрат калия, — так же как они, легко дает ртутный меркаптит, легко окисляется азотной кислотой в особую кислоту, кипит при 90°. Что касается фенилмеркаптана, то, по всей вероятности, и он может образоваться двойным разложением, но до сих пор его приготавливали только восстановлением из сульфохлористого производного (хлорангидрида) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ (Vogt). Превращение это соответствует тому, которым, как сейчас было упомянуто, может получаться и меркаптан эфилльный.

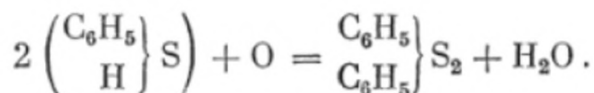
Реакция



происходит удобно при действии цинка и слабой серной кислоты. — Подобным же образом может получаться фенилмеркаптан и из двусернистого фенила $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{S}_2$, в который он обратно переходит при слабом окислении, даже — при действии кислорода воздуха на раствор его в алкоголе, насыщенном аммиаком:



и

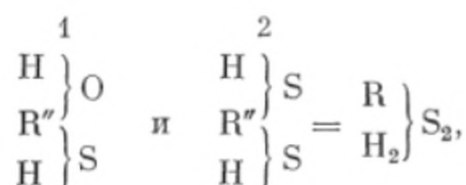


Фенилмеркаптан представляет бесцветную жидкость, кипящую около 165°, обладающую весьма сильным неприятным запахом и несколько едкими свойствами. Металлические производные фенилмеркаптана получаются легко, а в особенности энергично, почти со взрывом, действует он на сухую окись ртути. Совершенно соответственно фенильному меркаптану, могут быть получены и другие упомянутые ароматические меркаптаны, из которых *бензильный* отличается способностью легко кристаллизоваться. Также и *нафтильный* меркаптан получается из производного $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$. Он представляет бесцветную жидкость, кипящую при 285°, с металлическими окислами дает меркаптиты, а окислением превращается

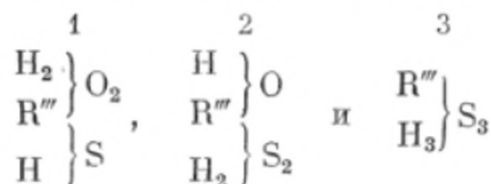
в кристаллический двусернистый нафтил $\left. \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{matrix} \right\} \text{S}_2$ (Schertel).

Многоатомные
меркаптаны

158. Про описанные меркаптаны — сульфидраты одноатомных углеродистоводородных радикалов, можно по справедливости сказать, что они относятся к алкоголям так же, как сероводород к воде, но если углеродистоводородный радикал многоатомен, то, кроме случая соединения его, до полного насыщения, с сероводородными остатками, является еще возможность соединения частью с остатками водяными, частью с остатками сероводородными. Так, для двуатомного радикала R" могут быть два случая:

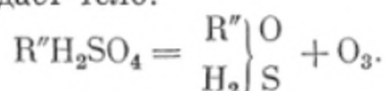


а для трехатомного радикала R''' — три случая:

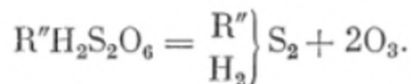


Тиосоединения, заключающие, кроме сероводородных, еще водяные остатки, встанут между алкоголями и теми тиаалкоголями, в которых кислорода более нет: они будут, с одной стороны, аналогами воды, с другой — аналогами сероводорода. — Очевидно, что постепенность перехода от алкоголя к полному меркаптану будет явление, обусловливаемое самой многоатомной натурой радикала и подобное постепенному переходу многоатомных алкоголей чрез хлорангидриды, еще заключающие водяной остаток, к хлорангидридам полным, представляющим галоидное соединение углеводородных радикалов и т. п. (см. §§ 142 и 148).

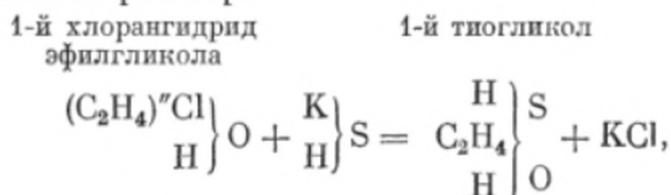
Так как легкая замещаемость металлами принадлежит в меркаптанах водороду, соединенному с серой (водороду остатка HS), то понятно, что в многоатомных меркаптанах, более или менее полных, число легко замещаемых металлом паев водорода соответствует числу паев серы. С другой стороны, ясно, что числом паев серы необходимо должно обуславливаться и количество паев кислорода (3 пая кислорода на 1 пай серы), которые могут присоединяться к меркаптану при окислении. В самом деле, в меркаптане $\begin{array}{c} \text{R}'' \} \text{O} \\ \text{H}_2 \} \text{S} \end{array}$ один пай водорода будет легко замещаться металлом, а при окислении такой меркаптан дает тело:



В меркаптане $\begin{array}{c} \text{R}'' \} \text{S}_2 \\ \text{H}_2 \} \end{array}$ оба пая водорода окажут склонность к металлическому замещению; при окислении же получится из него тело:

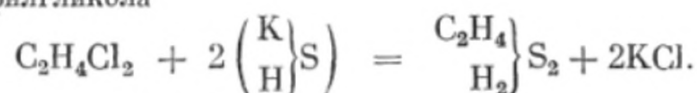


Из числа многоатомных меркаптанов исследованы только меркаптаны эфирные, соответствующие эфиргликолу, и меркаптаны глицерильные, соответствующие пропилглицерину. Все они получаются двойными разложениями соответствующих хлорангидридов с избытком сульфидрата калия в алкогольном растворе:



хлористый эфилен,
2-й ангидрид
эфилгликола

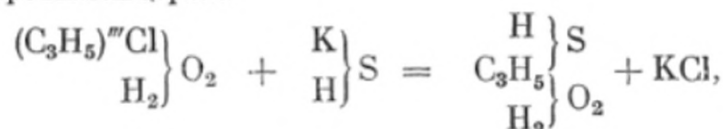
2-й тиогликол



Точно так же:

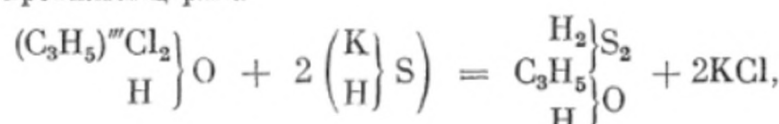
1-й хлорангидрид
пропилглицерина

1-й тиоглицерин



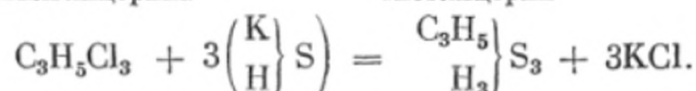
2-й хлорангидрид
пропилглицерина

2-й тиоглицерин



3-й хлорангидрид
пропилглицерина

3-й (полный)
тиоглицерин



Все эти многоатомные, полные и неполные, тиаалкоголи представляют жидкости, одаренные неприятным запахом. Они дают металлические производные, согласно общему правилу, выраженному выше. Что касается до окисления их, то 1-й и 2-й тиогликолы присоединяют, как сказано, первый — 3, а второй — 6 паев кислорода; 1-й тиоглицерин также соединяется с 3 паями кислорода, а 2-й и 3-й тиоглицерины, вместе с окислением, претерпевают потерю воды или сероводорода, так что получаются не самые сульфокислоты, которые предсказывает теория, а их неполные, более или менее сложные ангидриды, в частице которых находятся связанными, посредством кислорода, более одного пая группы C_3H_6 .

Группа 3-я. Галоидные производные и нитропроизводные алкоголен

Галоидные
производные
алкоголей вообще

159. Действие хлора и брома* на алкоголи исследовано довольно мало, и только на алкоголи одноатомные. Вообще замечено, что первичные алкоголи не дают при этом прямых продуктов заме-

щения. Обладая способностью легко терять водород и превращаться в альдегиды, они прежде всего претерпевают это превращение так, что при дальнейшем действии, например хлора, получается охлоренный альдегид. В то же время реакция усложняется здесь, с одной стороны, тем, что хлороводородная кислота, влияя на алкоголь, производит хлорангидрид алкоголя, и, с другой стороны, образующаяся при этой последней реакции вода отдает свой водород хлору, а кислородом содействует окислению алкоголя. Простейший из предельных алкоголей — мэфильный,

* Иод, действуя на органические вещества, не способен замещать в них водород. Такое замещение должно было бы сопровождаться выделением HI , а известно, что, напротив, при действии HI на иодопроизводное иод элиминируется в свободном виде и замещается водородом (ср. § 119).

не дающий альдегида, тем не менее претерпевает, при охлорении и обромлении, особое, еще не разъясненное превращение, результаты которого не исследованы.

Вторичные спирты как тела также способные к потере водорода и переходу в кетоны, вероятно, будут давать, при действии хлора, продукты охлорения кетонов. Что же касается до третичных спиртов, то можно предполагать, что они способны охлоряться и обромляться. В самом деле, здесь все пай водорода в радикале соединены с углем, не имеющим прямой связи с водяным остатком, и должны приближаться, по своему химическому характеру, к водороду углеводородов, а в этих последних замещение водорода галоидами легко удается. Если бы фенолы оказались действительно спиртами третичными (ср. § 140), то соображение это подтверждалось бы и фактами: водород фенолов легко подвергается замещению хлором и бромом.

Если прямое замещение водорода галоидами в тех или других спиртах и не удается, то, тем не менее, могут быть получены тела, которые относятся к этим спиртам, и притом не только к одноатомным, но и к спиртам большей атомности — как галоидные производные: это неполные галоидангидриды спиртов атомности более высокой. Взгляд на формулы легко уяснит эти отношения:

эфиловый спирт $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	однохлоренный эфиловый спирт, или 1-й хлорангидрид эфилогликоля $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	эфилогликоль $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$
пропиловый спирт $\left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	двоухлоренный пропиловый спирт, или 2-й хлорангидрид (дихлоргидрин) пропилглицерина $\left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	пропилглицерин $\left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_3$

Подобным же образом будет существовать и следующее отношение:

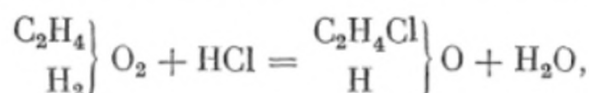
пропилгликоль $\left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_6 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$	однохлоренный пропилгликоль, или 1-й хлорангидрид (моноклоргидрин) пропилглицерина $\left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$	пропилглицерин $\left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_3$
---	---	--

Что такие отношения существуют не только в формулах, но и на деле, — это доказывается возможностью получения из этих неполных галоидангидридов как тех спиртов, которых галоидангидридами они являются, так и тех, к которым они относятся как продукты охлорения: действием выделяющегося водорода из хлоргидрина эфилогликоля получается, например, эфиловый спирт, а из моноклоргидрина глицеринового — пропилгликоль.

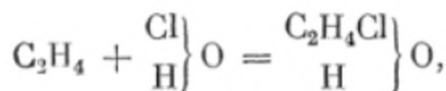
Галоидные
производные предель-
ных спиртов

160. Из числа галоидных производных предельных спиртов исследованы только немногие, и более других известны те именно, которых формулы приведены выше. Все они, вообще, получены чрез замещение в спиртах высшей атомности водяного остатка галоидом. Краткое описание этих главнейших производных может достаточно указать на их получение, свойства и отношения.

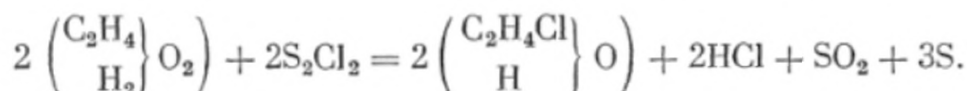
Хлоргидрин эфилгликола, или *однохлоренный эфилльный алкоголь*, готовится нагреванием гликола с соляной кислотой (Wurtz):



или соединением эфилена (ср. § 109) с кислотой хлорноватистой (Carius):



или, наконец, действием полухлористой серы на гликол (Carius):



Вещество это представляет бесцветную жидкость, кипящую при 128° и способную смешиваться с водою. При действии сухого едкого кали оно дает окись эфилена $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (см. § 145) и с различными веществами может вступать в двойные разложения, выменивая свой хлор на различные одноатомные группы. — По получению и по свойствам примыкают к хлоргидрину гликола и высшие его гомологи.

Хлоргидрины (неполные хлорангидриды) пропилглицерина представляют другой, довольно хорошо известный, относящийся сюда пример. *Монохлоргидрин* глицерина, или *однохлоренный пропилгликол*, получается действием соляной кислоты на глицерин при нагревании. Он представляет жидкость, растворимую в воде, в винном алкоголе и в эфире (эфильном), кипящую при 228°. — *Дихлоргидрин* глицерина, или *двуохлоренный пропильный алкоголь*, готовится, кроме действия соляной кислоты на глицерин, еще обработкой глицерина пятихлористым фосфором или хлористой серою. Он может быть получен также присоединением соляной кислоты к ангидриду монохлоргидрина — к так называемому *эпихлоргидрину* $\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}$ $\left(= \left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} \right)$.

Подобным же образом могут происходить охлоренные производные действием соляной кислоты на алкоголи более высокой атомности — на маннит и проч. (Berthelot). При этом, однакоже, происходит обыкновенно и потеря воды (ср. § 153), так что получаются хлоргидрины алкогольных ангидридов, соответствующие только что упомянутому эпихлоргидрину глицерина.

Галоидные
производные неопредель-
ных алкоголей

Из числа неопредельных алкоголей галоидные производные известны, по преимуществу, для фенолов, из которых они получаются прямым замещением водорода при действии галоида. — Количество паев водорода, подвергающегося замещению, может быть здесь весьма значительно. Так, например, для фенильного фенола известны *дву-, трех- и пятиохлоренные, одно-, дву- и трехбромленные* производные. Некоторые из них, с меньшим содержанием галоида, жидки при обыкновенной температуре, а остальные тверды и способны кристаллизоваться. Присутствие значительного количества галоида условливает довольно резкий кислотный характер водорода водяного остатка — придает ему способ-

ность легко вымениваться на металлы при действии щелочей. Таким образом, в одно- и двугалоидных производных этот характер не выражается еще ясно, между тем как треххлоренный и трехбромленный фенолы представляют настоящие кислоты (ср. § 140). Подобным же образом относятся к галоидам и другие фенолы; для тимола известны, например, кристаллические *трех-* и *пятихлоренные* производные.

Между галоидными производными значительной неопределенности можно заметить также *семихлоренный холестерин* — твердое вещество, получаемое продолжительным действием хлора на холестерин.

Нитропроизводные 161. Окисляющая способность группы $(\text{NO}_2)'$ и **алкоголей** легкоокисляемость алкоголей, в большинстве случаев, препятствует получению из них настоящих нитропроизводных — таких, где группа NO_2 соединена непосредственно, своим азотным сродством, с углем радикала. Только из фенолов, легко охлоряющихся и обромляющихся, удобно получают и настоящие нитропроизводные, между тем как так называемые нитровещества, получаемые из алкоголей действием крепкой азотной кислоты в холоде, вообще могут считаться азотнокислыми сложными эфирами этих алкоголей, т. е. веществами, где группа NO_2 заменила не водород радикала (водород, соединенный непосредственно с углем), а водород водяного остатка, или — что все равно — где она связана с углем алкогольного радикала посредственно, помощью кислородных паев.

Такие азотнокислые производные (сложные эфиры азотной кислоты), так же как и азотистокислые производные (см. § 124), вообще довольно хорошо характеризуются их отношением к водороду в состоянии выделения. Между тем как в настоящих нитропроизводных группа NO_2 превращается, этим деятелем, в группу NH_2 , азот которой остается попрежнему соединенным с углем, — в производных азотнокислых группа $(\text{NO}_2)'$ замещается (подобно группе $(\text{NO})'$ в производных азотистокислых) водородом. Таким образом водяной остаток, которого водород был замещен этой группой, возрождается, и снова происходит алкоголь, давший начало азотнокислому производному (ср. § 126).

К этим последним, т. е. к числу сложных эфиров (к группе ангидридов), должны быть причислены производные предельных алкоголей различной атомности, например те, которые известны под именем нитроглицерина, нитроманнита и т. п.

Что касается нитропроизводных фенольных, то число замещенных паев водорода может быть здесь довольно различно и простирается обыкновенно от одного до трех. — При нитровании фенильного фенола первыми продуктами являются два изомерных вещества (ср. § 140) — *нитрофенол* и *орто-нитрофенол* (Fritzsche), далее известен *дунитрофенол*, а более всех исследован *тринитрофенол*

$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$
 H } O (тринитрокарболовая кислота,

пикриновая кислота, пикрино-азотная кислота, угле-азотная кислота, Вельтерова горечь). Все эти продукты могут быть получены более или менее энергичным действием азотной кислоты на фенол, все обладают кислыми свойствами и легко кристаллизуются. Тринитрофенол, отличающийся сильно горьким вкусом, яркожелтым цветом и значительной красящей способностью, получается нередко как продукт обработки азотной кислотой различных азотистых соединений — индиго, шелка, некоторых смолистых веществ, например росного ладана, сабура (*Aloë soccotrina*), смолы растения *Xanthorrhoea hastilis*. — С щелочами тринитрофенол окрашивается в желто-бурый цвет, производя соли, способные разлагаться

со вспышкой при нагревании Восстанавливающие реагенты превращают или некоторые из групп, или все три группы NO_2 , находящиеся в тринитрофеноле, в аммиакальные остатки NH_2 . — Первый случай — образование так называемой *пикраминовой кислоты* $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{O} \end{array} \right\}$ — имеет

место при действии сернистого аммония; второй, сопровождаемый и замещением водяного остатка водородом, — при действии иодоводородной кислоты (иодистого фосфора и воды). В этом последнем случае результатом реакции является *иодистоводородный пикротриамин (трехиодистый пикротриаммоний)* $\text{C}_6\text{H}_3(\text{H}_2\text{N})_3, 3\text{HI}$.

Тринитрованные производные, соответствующие тринитрофенолу, известны также и для фенолов крессильного, флорильного и тимильного. — Подвергая фенолы охлоряющему или обромляющему и нитрующему действию, можно получать также смешанные хлоронитрованные или бромонитрованные производные.

Группа 4-я. Кислоты, или гидраты оксиуглеводородных радикалов

Общая характеристика
кислот; их атомность
и основность

162. Многие гидратные вещества обладают способностью, при действии щелочей, выменивать водород своих водяных остатков на металл. Способность эта замечается и в некоторых гидратах углеводородных радикалов (сахаристых веществах, фенолах), но она в особенности принадлежит телам, в составе простого радикала которых присутствует кислород, и потому собственно этим последним, обладающим обыкновенно кислым вкусом, прилагается название кислот.

Так как, с одной стороны, удается получать кислоты синтетически, соединяя углеводородные радикалы с группой $\{(\text{CO})^n\text{HO}\}$, с другой — кислоты, при известных разложениях (например, при электролизе, ср. §§ 106, 108 и 110), дают углеводородистые группы, которые по составу своему представляют кислоту, потерявшую $\{(\text{CO})^n\text{HO}\}$, то приходится заключить, что кислотный характер — способность легко выменивать свой водород — принадлежит водяным остаткам, непосредственно соединенным с окисленным углеродом CO . Заключение это совершенно согласуется и с тем обстоятельством, что когда число водяных остатков, содержащихся в кислоте, превышает число паев кислорода, находящихся в ее простом радикале, то кислотным характером являются одаренными не все водяные остатки, а определенное число их, равное числу паев радикального кислорода (ср. § 142). Остальные водяные остатки удерживают тогда характер алкогольный — тот, который свойствен им, когда они соединены с углеводородными группами (с *гидрогенизированным углем*), как это бывает в алкоголях.

Само собою разумеется, что могут встречаться и такие случаи, где число паев радикального кислорода превышает число водяных остатков, соединенных с кислородом, или — такие, где водяной остаток, несмотря на присутствие кислорода в радикале, имеет характер алкогольный, потому что не связан прямо с окисленным паем угля. Вещества подобного химического строения, в которых кислород не весь прямо влияет на химический

характер водяных остатков или не влияет на него вовсе, приближаются к ангидридам — телам, где есть кислород, но нет водяных остатков, и должны быть причислены к группе *ангидридо-гидратов*.

Таким образом, к группе гидратов углеводородокислородных радикалов, или к кислотам, причислятся вещества, в которых число паев кислорода в радикале не превышает числа водяных остатков, а равняется ему или менее его, и в которых есть водяные остатки, одаренные кислотным характером (соединенные с окисленным углем).

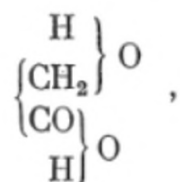
163. Для обозначения, вообще, числа водяных остатков, присутствующих в кислотах, употребляется то же слово, как и для алкоголей, — *атомность*, между тем как количество водяных остатков, обладающих кислотным характером, называют *основностью* кислоты; а так как общее число водяных остатков может превышать число водяных остатков кислотных, то приходится делать различие между кислотами по их атомности и их основности. Оба термина, очевидно, будут равнозначащи для кислот с одним водяным остатком (моногидратов): они всегда будут *одноатомны* и *одноосновны*, между тем как двуатомные кислоты могут быть *одноосновны* или *двуосновны*, трехатомные — *одно-*, *двух-* и *трехосновны* и т. д.

То, что сказано было (см. § 127) об алкоголях относительно аналогии реакций их с реакциями воды, прилагается к кислотам, как и вообще ко всем гидратным веществам, но радикальный кислород дает здесь водороду кислотных водяных остатков, а также и паям галоидов, когда эти являются соединенными с окисленным углем (в галоидангидридах кислот), особую подвижность — способность замещаться. — Эта способность выражается у кислот в образовании солей и сложных эфиров — в замещении, как сказано выше, водного водорода металлами и алкогольными радикалами, а у кислотных галоидангидридов (см. галоидные производные альдегидов) — в их разлагаемости водою, причем галоид замещается водяным остатком и получается снова та кислота, которой принадлежал радикал, бывший в соединении с галоидом. Понятно, что количество паев, участвующих в этих характеристичных для кислот реакциях замещения, указывает основность кислоты, а количество паев, участвующих в таких замещениях, которые имеют место не только для кислот, но и для алкоголей, определяет ее атомность.

Таким образом, например, в кислоте гликоловой $C_2H_4O_3$, при действии щелочей, замещается металлом один пай водорода, а при действии пятихлористого фосфора — реагента, который с алкоголями дает замещение водяного остатка хлором, из нее происходит хлорангидрид $C_2H_2OCl_2$. Этот последний, при действии воды, выменивает на водяной остаток не оба,

а только один пай хлора и превращается в кислоту
$$\left. \begin{array}{c} C_2H_2ClO \\ H \end{array} \right\} O. — \text{Руко-}$$

водясь этими данными, не трудно признать гликоловую кислоту за двуатомную одноосновную и, принимая в соображение сказанное о связи кислотного водяного остатка с окисленным углем, дать ей рациональную формулу:

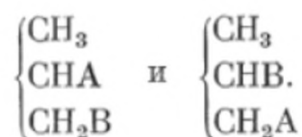


подтверждаемую, с другой стороны, способом ее образования и другими химическими отношениями.

Изомерия кислот
вообще

164. Каждая кислота заключает, смотря по своей основности, одну или несколько групп $(\text{CO}, \text{HO})'$, а если атомность кислоты превышает ее основность, то в ней находятся еще водяные остатки, прямо соединенные с гидрогенизированными паями углерода. Но химическое строение группы $(\text{CO}, \text{HO})'$, так же как и водяного остатка, если не принимать различие единиц сродства (см. § 47), очевидно должно быть всегда одно и то же. Ясно поэтому, что первую причину изомерии *всех* кислот вообще будет различие химического строения тех углеводородных групп, которые, в соединении с группами $(\text{CO}, \text{HO})'$, водяными остатками и проч., образуют частицу кислоты. При тождестве означенных углеводородных групп, изомерия является, однако, также возможной, если углеводородная группа многоатомна, если свободное сродство ее принадлежит не одному и тому же, а различным паям углерода, если пай водорода в ней не одинаково (не симметрично) распределены относительно паяв угля и если, сверх того, пай или группы, соединенные с нею в частице кислоты, не тождественны между собою.

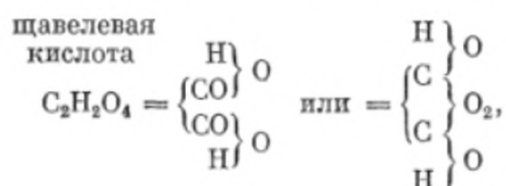
Когда, например, углеводородная группа C_3H_6 имеет строение $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{Bmatrix}$ (симметричное), то все равно, будут ли соединены две различные группы A' и B' с тем или другим из ее углеродных паяв, но если C_3H_6 обладает строением $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \\ \text{CH}_2 \end{Bmatrix}$ (несимметричным), то для нее мыслимы два случая соединения (ср. §§ 178 и 120):



Надобно заметить, впрочем, что возможность существования случаев такой изомерии подтверждается, покамест, фактами только для непредельных (ароматических, см. § 182) кислот и может быть оставлена в стороне при описании кислот предельных*.

Что же касается до непредельных кислот, то для них мыслим еще род изомерии, условливаемой тем только, что в одном случае свободными остаются единицы сродства, принадлежащие одним, а в другом случае — принадлежащие другим паям одной и той же углеводородной группы.

* Для кислот, содержащих более одного пая кислорода в радикале, мыслимо еще различие химического строения, заключающееся в различном способе соединения кислорода с паями угля, которые также соединены между собою, например:



но такое предположение было бы преждевременным, потому что нет еще фактов, оправдывающих его.

Понятно, что такая изомерия теоретически возможна и тогда, когда расположение павов водорода в углеводородной группе относительно павов угля симметрично (ср. § 114). Впрочем, еще нет фактов, говорящих в пользу действительного существования таких случаев изомерии.

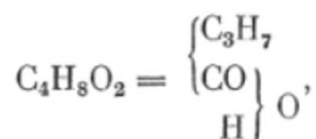
а) Одноатомные (и одноосновные) кислоты, или моногидраты оксигуглеводородных радикалов

165. Общая рациональная формула всех этих кислот, за исключением простейшей, содержащей один пай угля, будет:

Изомерия одноосновных предельных кислот. Ее отношение к изомерии алкоголей

$$\left\{ \begin{array}{c} C_n H_{2n+1} \\ CO \\ H \end{array} \right\} O$$

Формула эта вытекает из синтетических способов образования и указывает на содержание в описываемых кислотах радикалов $(C_n H_{2n+1})'$ одноатомных предельных алкоголей. Она позволяет заключить, что число случаев изомерии, которое можно ожидать для каждой кислоты, равняется числу изомеров *первичного* одноатомного предельного алкогеля, содержащего то же количество угля, и общему числу изомеров одноатомного предельного алкогеля, заключающего угля одним павом меньше, чем кислота (ср. § 131). Так как радикалы первых двух предельных алкоголей $(CH_3)'$ и $(C_2 H_5)'$ не имеют изомеров, то изомерия кислот этого ряда, очевидно, должна начинаться только с четвертого члена (содержащего 4 пая угля в частице) — с кислоты бутириновой:



в которой группа $C_3 H_7$ может представлять или пропил, или псейдопропил (двумэфилированный мэфил).— Принимая во внимание общее разделение одноатомных алкоголей на нормальные и псейдоалкоголи, можно называть *нормальными* кислотами те, в которых присутствуют радикалы нормальных алкоголей, и *псейдокислотами* или, лучше, *изокислотами* те, которые содержат радикалы псейдоалкогольные. Что касается до простей-

шей кислоты муравейной $CH_2 O_2 = \left\{ \begin{array}{c} CHO \\ H \end{array} \right\} O$, то в ней, вместо углеводородного радикала, стоит пай водорода и нет павов угля, соединенных между собою. Водяной остаток связан здесь не с группой CO, а с $(CHO)'$ — обстоятельство, которое необходимо иметь в виду, чтобы судить о степени действительной аналогии муравейной кислоты с другими членами гомологичного ряда одноатомных предельных кислот. Все высшие гомологи муравейной кислоты могут быть рассматриваемы как продукты замещения в ней водородного пая различными радикалами $(C_n H_{2n+1})'$ — подобно тому как все предельные одноатомные алкоголи можно считать, как это указано еще Gerhardt'ом, продуктами замещения водорода в мэфиле радикалами, ему

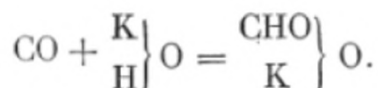
гомологичными. С этой точки зрения кислота *уксусная* $C_2 H_4 O_2 = \left\{ \begin{array}{c} CH_3 \\ CO \\ H \end{array} \right\} O$ может назваться *мэфилированной* муравейной кислотой, кислота *пропи-*

оновая $C_3H_6O_2 = \left\{ \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ CO \\ H \end{smallmatrix} \right\} O$ — эфилированной муравейной, нормальная бутириновая — пропилированной, а изобутириновая — псейдопропилированной муравейной кислотой и т. д.

Общие способы
образования одно-
атомных предельных
кислот

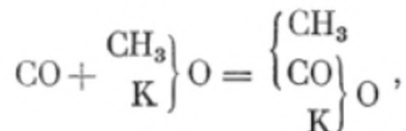
166. Представляя вообще одну из наиболее изученных групп углеродистых соединений, одноатомные предельные кислоты приобретают особенный интерес тем, что для них известно довольно много случаев *чистого* синтетического образования — чистого в том смысле, что здесь можно следить за соединением углерода одной группы с углеродом другой — за усложнением, результатом которого является частица, где все атомы углерода, принадлежащие частицам, участвовавшим в реакции, являются непосредственно связанными между собою. Такие случаи образования кислот позволяют, если не с достоверностью, то с большой вероятностью, делать заключение о их химическом строении, и выводы эти приобретают еще большее значение тем, что подкрепляются некоторыми из разложений, свойственных этим кислотам. Аналогия и связь по превращениям, существующие между кислотами одноатомными предельными и множеством других веществ, делают, далее, возможными заключения и о химическом строении последних.

Простейшая из предельных одноатомных кислот — муравейная CH_2O_2 — получается, в виде калийной соли, чрез соединение едкого кали с окисью углерода:

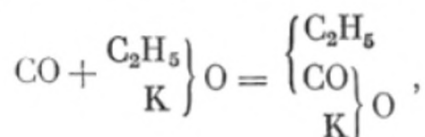


Такое соединение имеет место при продолжительном нагревании окиси угля с влажным едким кали (Berthelot) *. Подобным же образом может она получаться при действии металлического калия на влажную углекислоту (Kolbe) или пропусканием углекислоты в воду с натриевой амальгамой (Catton). Углекислота здесь раскисляется и происходит муравейнокислая соль.

Соответствующим способом могут образоваться и более сложные кислоты: окись углерода, действуя на аналог едкого кали — метил-алкоголят калия $\left\{ \begin{smallmatrix} CH_3 \\ K \end{smallmatrix} \right\} O$ и соединяясь с ним, производит уксуснокислый калий (Berthelot):



с эфил-алкоголятом она дает кислоту пропионовую:



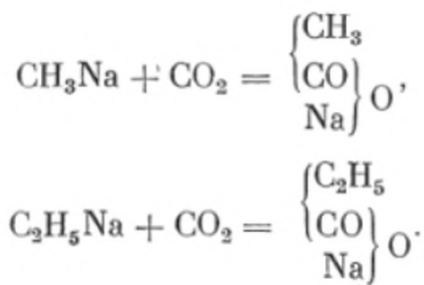
а с амил-алкоголятом — капроновую кислоту.

* При обыкновенной температуре соединение тоже происходит, но гораздо тише. Действие света, повидимому, замедляет его (Berthelot).

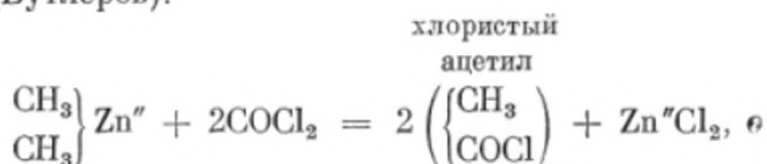
Процессом, соответствующим образованию муравьиной кислоты, могут происходить, далее (если справедливо наблюдение Catton'a), натриевые соли кислот пропионовой $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \\ \text{Na} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$ и капроновой $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_5\text{H}_{10} \\ \text{CO} \\ \text{Na} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$, при пропуска-

нии углекислоты к амальгаме натрия, облитой алкоголем эфирным или амильным. Точно так же могут, вероятно, происходить и многие другие гомологи этого ряда.

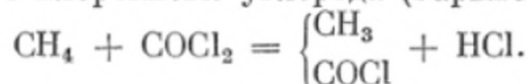
Натрий-мэфил CH_3Na и *натрий-эфил* $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$ обладают способностью присоединять углекислоту и производить соли кислот уксусной и пропионовой (Wanklyn):



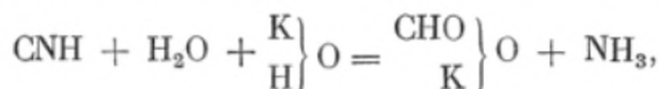
Подобный же случай образования группы $\left[\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right]'$ —радикала *ацетила*— имеет место при двойном разложении цинкмэфила с хлорокисью углерода COCl_2 (Бутлеров):



или болотного газа с хлорокисью углерода (Гарнич-Гарницкий):



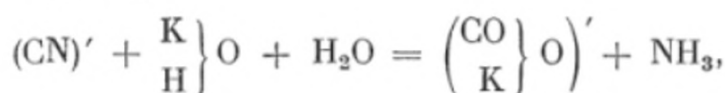
Наконец, предельные одноатомные кислоты происходят (в виде солей) действием едких щелочей на цианистые соединения: муравьиная кислота образуется этим способом из циановодорода (синильной кислоты) CNH :



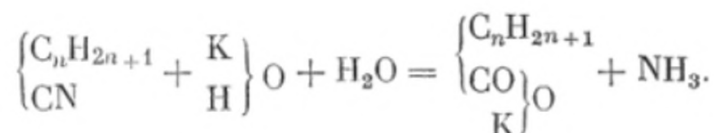
а ее высшие гомологи — из цианистых соединений алкогольных радикалов, которые, в свой черед, могут получаться двойными разложениями; например:



Вообще циан, $(\text{CN})' = \text{Cy}$, цианистого соединения переводится щелочью в группу $\left(\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right) \text{O}$, которой водород и замещается металлом щелочи:

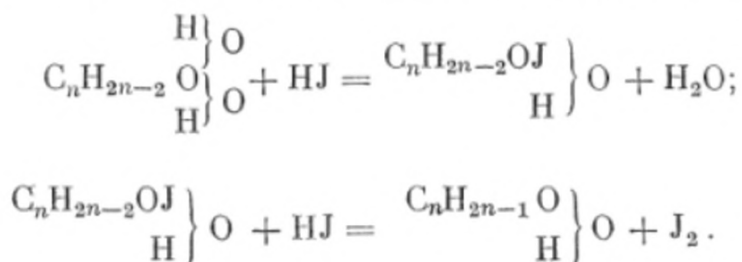


так что образование описываемых кислот выразится вообще следующим уравнением:

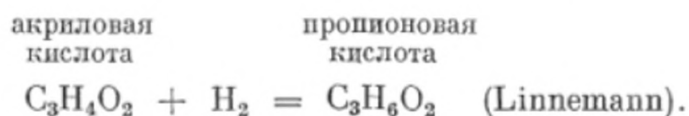


Цианистые соединения нормальных алкогольных радикалов дают, таким образом, нормальные кислоты, а употребляя цианистые соединения псевдоалкогольных радикалов, удастся приготовить изокилоты. По крайней мере, изобутириновая кислота получена этим способом из цианистого псевдопропила (Морковников, Erlenmeyer).

Все описанные способы образования одноатомных предельных кислот представляют случаи синтеза, где вообще (за исключением случаев происхождения муравьиной кислоты) в результате является тело, содержащее углерода более, чем было в каждом из веществ, участвовавших в реакции; но, кроме того, существует еще общий способ происхождения этих кислот: они получаются окислением одноатомных предельных (нормальных или, по крайней мере, первичных) алкоголей, причем из алкогольной частицы с определенным содержанием угля получается частица кислоты, заключающая то же количество углерода (см. § 131). Далее, одноатомные предельные кислоты получают также действием иодистоводородной кислоты на двуатомные одноосновные кислоты с тем же количеством угля в частице; при этом один водяной остаток двуатомной кислоты замещается водородом, в силу следующих двойных разложений (ср. § 119):



Для некоторых из описываемых кислот существует также случай происхождения из соответствующих непредельных кислот присоединением водорода:



К § 166. 1) Образование кислот действием на алкоholes углекислоты с амальгамой натрия, описанного Catton'ом, не происходит. Так же неверны и остальные факты относительно синтеза разных кислот, сообщенные Catton'ом.

2) К интересным случаям синтеза кислот предельных одноатомных принадлежит открытый Frankland'ом и Duppa способ замещения одного или двух паев водорода в ацетиле уксуснокислого эфила натрием, и потом — обмен натрия на алкогольные радикалы (см. § 235). Строение происходящих кислот совершенно согласно с теорией. Одноэфилированная уксусная кислота представляет не что иное, как *бутириновую* кислоту; изомерная с нею *двуэфилированная* уксусная кислота — кислоту *изобутириновую*. *Двуэфилированная* уксусная кислота будет представлять одно из видоизменений капроновой кислоты, без сомнения — то самое,

которое получится окислением из первичного капронового алкоголя, представляющего мэфильный алкоголь, где пай водорода замещен радикалом C_5H_{11} , обозначенным формулой 5-й в § 129-м (двуэфилированным мэфилом). Одноэфилированная уксусная кислота окажется, конечно, тождественной с известной ныне пропионовой кислотой.

3) Случай синтетического образования кислоты действием фосгена на предельный углеводород (C_5H_{12}) имеет место и для кислоты капроновой (Гарнич-Гарницкий).

**Физические свойства
кислот $C_nH_{2n}O_2$**

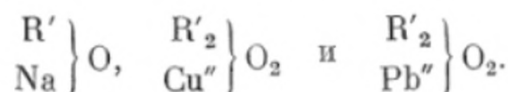
167. Относительно физических свойств — консистенции, летучести, растворимости и их изменения с возвышением веса частицы — существует между одноатомными предельными кислотами и такими же алкоголями явственный параллелизм. — Основываясь на физических свойствах, кислоты эти, известные вообще под названием *жирных*, делятся обыкновенно на *летучие жирные* и *твердые жирные* кислоты, разумея под первыми низшие гомологи, содержащие до 10 паев угля в частице. — Относительно способности кислот более простого состава переходить в твердое состояние стоит заметить, что самые низшие члены ряда представляют некоторое отсутствие постепенности в отношении этого свойства: муравейная кислота плавится около $+1^\circ$, а уксусная, если она не содержит примеси воды (кристаллическая или лдяная уксусная кислота), при $+17^\circ$, между тем как бутириновая застывает только ниже -20° . Для кислот более сложных температура плавления и застывания возвышается постепенно с увеличением сложности, так что каприновая кислота $C_{10}H_{20}O_2$ плавится уже около $+30^\circ$, а ее высшие гомологи (твердые жидкие кислоты) — при температуре более высокой. — Относительно летучести интересно свойство уксусной кислоты переходить в совершенно газообразное состояние — давать пар с плотностью, удовлетворяющей закону объемности, — только при температуре значительно высшей точки кипения. — Что касается запаха предельных одноатомных кислот, то понятно, что при обыкновенной температуре он явственно замечен только у кислот жирных летучих. Его можно характеризовать до некоторой степени, указав на известный острый запах кислоты *уксусной*, к которой весьма близка в этом отношении *муравейная* кислота, — на запах прогорклого масла, свойственный кислоте *бутириновой*, — запах разваренных калиновых ягод, принадлежащий кислоте *валериановой*, — запах пота, обнаруживающийся в кислоте *капроновой* $C_6H_{12}O_2$, и козлий запах кислоты *каприновой* (*рутиновой*). — Кислоты, представляющие, по составу, члены, промежуточные между упомянутыми, обладают, более или менее, и промежуточным запахом. Вкус одноатомных предельных кислот у менее сложных, растворимых в воде членов ряда, вообще, кисел, а наиболее простые члены обладают и значительной едкостью, подобно кислотам минеральным.

Как низшие, так и высшие твердые жирные кислоты (последние в растворах спиртовых и т. п.) обнаруживают явственную кислую реакцию на растительные цвета.

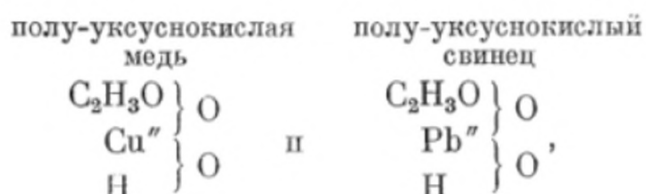
**Общие химические
отношения
и превращения
кислот $C_nH_{2n}O_2$**

168. Наиболее характеристична для описываемых кислот, как и для кислот вообще, способность образовывать соли и сложные эфиры. Само собою разумеется, что для образования среднего сложного эфира с многоатомным алкогольным радикалом нужно на одну частицу алкоголя несколько частиц одноатомной кислоты (см. § 148), и точно так же в состав частицы средних солей, происходящих от многоатомных металлов, радикал этих кислот входит несколько

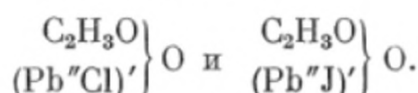
раз. Таким образом, например, если обозначить через R' радикал кислоты, формулы средних солей натрия, меди (в окисном ее состоянии) и свинца (так же в окисном состоянии, в котором он действует двумя единицами сродства) будут ($Na = 23$, $Cu = 63,5$, $Pb = 207$):



Кроме того, при многоатомном металле и кислоте с атомностью, меньшей, чем у этого металла, является возможность образования еще таких соляных соединений, где только часть сродства металлического пая связывает, посредством кислорода, радикал кислоты, между тем как другая часть насыщается другими какими-либо группами или паями, например водяными остатками (в так называемых основных солях), галоидом и проч. Таким образом, существуют основные соли, соответствующие одноуксуснокислому гликолу:



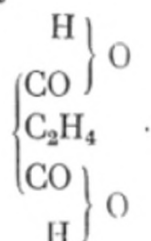
а для свинца известны также (Carius):



Кроме таких случаев замещения водорода водяных остатков в кислотах, существует для всех них, как и для алкоголей, случай превращения чрез замещение самих водяных остатков, например при образовании соответствующих галоидангидридов и проч.

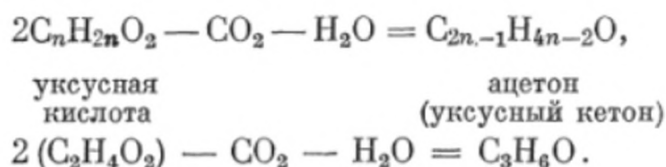
Сверх того, есть и еще превращения более глубокие — такие, которые, повидимому, более или менее свойственны всем описываемым (по крайней мере, нормальным) кислотам, подобно тому как одинаковое превращение окислением свойственно всем нормальным алкоголям. Таковы будут: замещение водорода в радикале хлором и бромом, при действии этих элементов в свободном состоянии (см. ниже галоидные производные кислот), превращение окислением или сухой перегонкой известных солей и проч.

Что касается до окисления, то для некоторых из одноатомных предельных кислот доказана способность переходить, при действии окисляющих реагентов, или в низшие гомологи, или в кислоты двуатомные с тем же количеством углерода: окислением уксусной кислоты можно получать муравейную, а окислением валериановой кислоты — бутириновую, пропионовую, уксусную кислоты; бутириновая кислота, при действии кислоты азотной, дает янтарную кислоту



Более правильному окислению подвергаются кислоты, взятые в виде солей, при действии электролитического кислорода, причем обыкновенно освобождается углекислота, а группа углеводородная, бывшая соединенною с $(\text{CO}, \text{HO})'$, удвоаясь, производит предельный углеводород (ср. § 106). — То же образование предельных углеводородов имеет место при перегонке кислот с избытком щелочи (ср. тот же §).

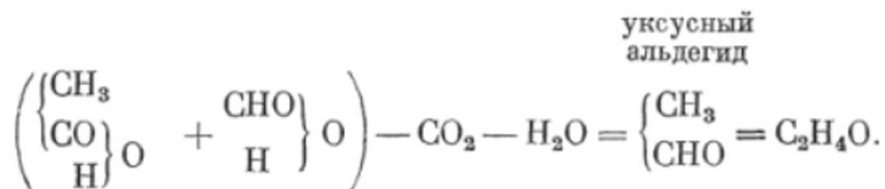
При сухой перегонке солей, заключающих металл, склонный к образованию углекислой соли (барий, кальций), кислоты эти также теряют углекислоту, но в реакцию вступают тогда две частицы и образуется из них частица так называемого *кетона*:



Кетоны предельных одноатомных кислот вообще представляют группу CO , соединенную своим углеродным средством с углеродом двух каких либо алкогольных радикалов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, например ацетон $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = \begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO} - \\ \text{CH}_3 \end{Bmatrix}$.

Образование кетонов как частиц, содержащих более паев угля, непосредственно соединенных между собою, чем их было в кислоте, представляет очевидно, синтетическую реакцию.

Если частица соли, способной дать кетон, перегоняется с частицей муравейнокислой соли того же металла (обыкновенно — известковой), то реакцией, совершенно соответствующей образованию кетона, происходит альдегид, где углеводородная группа $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, бывшая в кислоте, является соединенной своим углеродным средством с углем группы $(\text{CHO})'$, происходящей из муравейнокислой соли, например:



Частности 169. Одноатомные предельные кислоты исследованы настолько же, как и соответствующие им алкоголи или даже еще более. Наравне с алкоголями, они представляют класс веществ, заслуживающих более подробного описания.

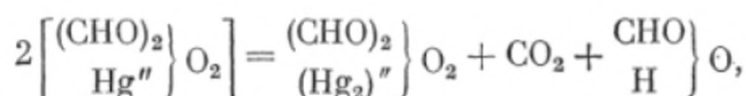
Простейший гомолог этого ряда, *муравейная кислота*, встречается в природе, в готовом состоянии, в царстве растительном (например, в железках крапивы), а также, как показывает ее название, в животных организмах (в муравьях, в гусеницах некоторых шелкопрядов и проч.). Кроме упомянутых выше способов ее образования, в том числе и происхождения чрез окисление мэфил-алкоголя, она, во многих случаях, является как продукт разложения и окисления различных, более сложных, органических веществ. Действием смеси перекиси марганца с серной кислотой может она быть приготовлена из сахаристых веществ и некоторых тел, близких к ним (крахмала, камеди и т. п.). Особой чистой реакцией распада образуется муравейная кислота из кислоты щавелевой при нагре-

вании этой кислоты с глицерином (Berthelot). При этом, по окончании реакции, глицерин остается неизмененным и является, следовательно, как будто действовавшим только своим присутствием:

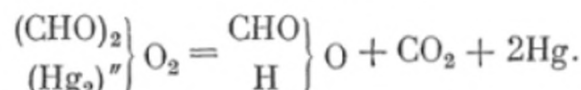
щавелевая
кислота



Чистая муравейная кислота, получаемая обыкновенно из муравейнокислого свинца действием сероводорода, представляет бесцветную, сильно кислую, едкую жидкость, способную смешиваться, во всех пропорциях, как с водою, так и с алкоголем. Удельный вес = 1,2. Кипит около 100°, при -10° застывает в листоватые кристаллы, плавящиеся снова при +1°. Большинство солей муравейной кислоты легко растворимы и способны кристаллизоваться. Раствор соли окиси ртути, при нагревании, выделяя углекислоту и свободную муравейную кислоту, превращается в закисную соль:



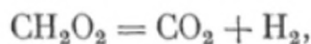
а эта последняя, при кипячении, снова выделяет углекислоту и муравейную кислоту, осаждавая металлическую ртуть:



Муравейнокислое серебро получается двойными разложениями в виде кристаллического, листоватого, белого осадка, легко чернеющего на свете или при нагревании с водою. — Разложение состоит здесь также в выделении металлического серебра, муравейной кислоты и углекислоты. Сухая серебряная соль разлагается, при нагревании, с легким взрывом. Вещества, отнимающие воду, например серная кислота, разлагают, при нагревании, кислоту муравейную, согласно уравнению:



которое представляет случай, обратный синтетическому образованию этой кислоты из окиси углерода и воды. При возвышенной температуре, в присутствии губчатой платины, пары муравейной кислоты могут распадаться на углекислоту и водород:



и такое распадение сопровождается выделением теплоты (Berthelot)*. Из этих примеров видно, что муравейная кислота, вообще, легко подвергается разложениям, обусловливаемым сравнительно большим содержанием в ней кислорода и простотой ее состава. Отличаясь от всех своих гомологов тем, что заключает только пай водорода на том месте, где, в других кислотах того же ряда, находятся группы углеводородные, муравейная кислота является отличной от них и по некоторым химическим отношениям. Кето-

* Явление это соответствует тому обстоятельству, что сгорание частицы муравейной кислоты дает теплоты больше, чем H_2 или CO (производящие равное количество тепла), которые, суммируясь с CO_2 или H_2O (телами, представляющими продукты полного горения и, следовательно, не способными содействовать развитию теплоты), дают формулу муравейной кислоты, CH_2O_2 (ср. §§ 91—94).

на для нее не может существовать. Соответствующие ей альдегид, ангидрид и хлорангидрид (которых формулы должны бы были быть CH_2O , CHOCl и $\left. \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{CHO} \end{matrix} \right\} \text{O}$), до сих пор еще не получены и, по всему вероятно, даже вовсе не существуют (ср. § 49).

Уксусная кислота $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, кроме происхождения ее различными синтетическими способами и окислением этильного алкоголя (уксусное брожение, см. § 155), образуется еще окислением ацетона или также, вместе с пропионовой кислотой, окислением тримэтил-карбинола (Бутлеров). Она получается также сухой перегонкой дерева (древесный уксус, древесная кислота, пироуксусная кислота, *Ac. pyrolignosum*), вместе с метильным алкоголем и различными другими веществами. Действием выделяющегося водорода уксусная кислота может быть приготовлена из соответствующих ей охлоренных кислот, которые, в свой черед, кроме образования из уксусной кислоты, могут быть приготовлены и синтетическими путями. Готовая уксусная кислота встречается иногда в царстве растительном и животном. В чистом состоянии кислота эта получается разложением сухих уксуснокислых солей (обыкновенно — натриевой или свинцовой) посредством концентрированной серной кислоты. Уксусная кислота (в жидком состоянии) по наружному виду весьма сходна с муравьиной. Удельный вес ее — около 1,06, кипит при 118° , застывает и плавится при $+16-17^\circ$. Она способна соединяться с водою, подобно тому как соли соединяются с своей кристаллизационной водою; водная уксусная кислота, соответствующая формуле $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, имеет удельный вес 1,07 и кипит около 104° . — Такие же рыхлые, двойные соединения могут иметь место и между самими кислотами; примером может служить так называемая уксусно-бутириновая кислота и проч. — Уксуснокислые соли, так же как и муравьинокислые, в большинстве случаев легко растворимы и способны кристаллизоваться, но ртутные соли и серебряная, получаемая в виде плоских игольчатых кристаллов, не разлагаются так легко, как муравьиные. Для уксуснокислого калия известно соединение с уксусной кислотой $\text{C}_4\text{H}_3\text{KO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, называемое иногда, неправильно, кислой солью, но представляющее не частицу, а (так же как и упомянутые выше водная уксусная или уксусно-бутириновая кислота) рыхлое соединение двух частиц. При нагревании до 200° это вещество начинает выделять чистую уксусную кислоту — свойство, которым можно пользоваться для приготовления последней.

Из всех кислот описываемого гомологичного ряда уксусная наиболее исследована и служит, так сказать, нормой для суждения о химических отношениях и превращениях своих гомологов.

170. *Пропионовая (метацетоновая) кислота* $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ может быть получена, кроме описанных синтетических способов, брожением глицерина (см. § 149), окислением тримэтил-карбинола и замещением хлора водородом (при действии цинка и соляной кислоты) в кислоте монохлорпропионовой. Эта последняя легко образуется из своего хлорангидрида, который может, в свой черед, удобно готовиться из кислоты молочной. — Пропионовая кислота бесцветна, растворяется в воде во всех пропорциях, но выделяется из этих растворов солями, в виде маслообразного слоя, имеет удельный вес 0,99, кипит около 141° и обладает запахом, напоминающим запах двух соседственных ее гомологов — кислот бутириновой и уксусной. Пропионокислые соли сходны вообще с уксусными. Пропионокислое серебро представляет мелкие листоватые кристаллы и растворимо в воде труднее, нежели уксуснокислое серебро. С этим последним оно

может давать соединение, называемое обыкновенно *двойной уксусно-пропионовой* солью серебра и соответствующее упомянутым выше рыхлым соединениям двух частиц.

Бутириновая (масляная) кислота $C_4H_8O_2$ (нормальная) получается обыкновенно бутириновым брожением сахаристых веществ. В готовом состоянии встречается она в животных организмах — свободная (в поте, в некоторых жуках) или в виде глицерида (в коровьем масле). Она образуется также при гниении белковых веществ. — Бутириновая кислота представляет бесцветную жидкость, способную смешиваться с водою, но легко выделяемую солями из этих растворов в виде маслообразного слоя. Удельный вес 0,97. Кипит около 160° , застывает в кристаллическую массу при температуре, лежащей ниже -20° . Неприятный запах ее напоминает уксусную кислоту и прогорклое коровье масло. Большинство солей бутириновой кислоты легко растворимы в воде и способны кристаллизоваться (в особенности соли бариевые и стронциевые). Они обнаруживают слабый запах прогорклого масла. Поверхность их не вдруг смачивается водою, поэтому кусочек бутиринокислой соли, так же как и солей близких гомологов, брошенный на поверхность воды, обыкновенно не тонет тотчас и приходит в движение. — Бутиринокислый кальций кристаллизуется в тонких листочках и обладает способностью растворяться легче в холодной, чем в горячей воде, так что раствор его, насыщенный в холоде, застывает, при нагревании, в массу кристаллов. Бутиринокислое серебро образует тонкие, короткие, игольчатые кристаллы.

Изобутириновая кислота, образующаяся синтетическим путем из цианистого псевдопропила, весьма сходна, по наружности, с бутириновой кислотой, но имеет менее неприятный запах, менее отзывается прогорклым маслом. Кипит около 153° . Известковая соль ее растворима легче в горячей, чем в холодной воде, так что раствор, насыщенный при кипячении, при охлаждении застывает в массу. Кристаллы этой соли имеют форму длинных тонких призм. — Изобутиринокислое серебро кристаллизуется в плоских листоватых призмах. — Этими всеми свойствами изобутириновая кислота достаточно отличается от изомерной с нею нормальной бутириновой кислоты (Морковников).

Соединение бутириновой кислоты с уксусной (бутириноуксусная кислота, упомянутая выше и по эмпирическому составу одинаковая с пропионовой кислотой) может происходить при брожении нечистого виннокислого кальция.

Валериановая кислота $C_5H_{10}O_2$ (нормальная?), получаемая обыкновенно окислением амильного алкоголя, смесью двуххромового калия и серной кислоты, образуется также, подобно бутириновой, при гниении и при окислении белковых веществ. В свободном состоянии или в виде сложных эфиров встречается она в царстве растительном (в корнях валерианы, в корнях ангелики, атаманты (ср. § 147), в ягодах калины и проч.) и в царстве животном (в жире тюленей и дельфинов). — Валериановая кислота жидка, бесцветна, пахнет сильно разваренной калиной и в то же время довольно сходна с бутириновой кислотой. Удельный вес около 0,95. Кипит при 175° и еще не застывает при -21° . Валериановая кислота не смешивается с водою во всех пропорциях, но 1 часть ее растворяется в 30 частях по весу воды; с винным алкоголем и эфиром смешивается легко. С водою валериановая кислота образует определенное маслообразное соединение $C_5H_{10}O_2 + H_2O$. Изомеры валериановой кислоты пока еще не получены, но их, по всей вероятности, существует, по числу бутильных алкоголей, четыре. Одна из этих изомерных кислот, заключающая

третичный бутил (тримэфилированный мэфил $C \begin{pmatrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{pmatrix}$), будет простейшим

возможным гомологом между одноатомными предельными кислотами, содержащими *третичные* алкогольные радикалы.

Капроновая кислота $C_6H_{12}O_2$, кроме получения синтезом из цианистого амила, может быть добыта из коровьего и кокосового масла, в которых находятся ее производные. Она образуется также при действии азотной кислоты на некоторые жиры и белковые вещества и находится иногда готовою в природе (в растении *Satyrion hircinum*). Капроновая кислота представляет бесцветную, маслянистую жидкость, пахнущую потом. Удельный вес 0,93. Кипит около 200° . Для растворения требует около 100 частей воды.— Капроновая кислота, приготовленная из оптически деятельного амильного алкоголя, вращает плоскость поляризации, а полученная из кокосового масла, так же как, вероятно, и та, которая может быть приготовлена из недеятельного оптически амильного алкоголя, не действует на поляризованный луч света. Неизвестно, представляют ли эти видоизменения случай настоящей химической изомерии (ср. § 136). Капроновая кислота, как кажется, может давать с бутириновой соединение, аналогичное бутириноуксусной кислоте. Оно имеет эмпирический состав кислоты валериановой, было получено из коровьего 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 исследованы. Первая из них получена окислением рицинового масла, вторая найдена, вместе с другими кислотами, в масле коровьем и кокосовом, третья, открытая в листьях пеларгония (*Pelargonium roseum*), была также приготовляема окислением олеиновой кислоты и — вместе с каприновой кислотой — окислением масла руты (*Ruta graveolens*).

171. Между высшими известными гомологами этого ряда — так называемыми *твердыми жирными* кислотами — еще недостает некоторых членов, а большинство исследованных получены из своих глицеридов (трехкислотных), в виде которых они входят в состав различных растительных и животных жиров. Они могут быть, впрочем, приготовляемы и путем синтетическим, как это показывает пример кислоты *маргариновой*, образующейся из цианистого цетила, — могут также получаться и окислением соответствующих алкоголей, как, например, кислоты *пальмитиновая*, *церотиновая*, *мелиссиновая* (см. § 136). Одни из этих кислот весьма распространены в природе и встречаются почти во всех жирах, как кислоты *пальмитиновая* $C_{16}H_{32}O_2$ и *стеариновая* $C_{18}H_{36}O_2$, другие принадлежат, преимущественно или исключительно, известным жирам растительного и животного происхождения. К последним относятся: кислота *лауриновая* $C_{12}H_{24}O_2$ из масла лавровых ягод, *миристиновая* $C_{14}H_{28}O_2$ из масла мускатных орехов, *арахиновая* $C_{20}H_{40}O_2$ из земляных орехов (плодов растения *Arachis hypogaea*), *гизановая* $C_{25}H_{50}O_2$ из жирового отделения хвостовых желез гизны, *церотиновая* $C_{27}H_{54}O_2$, находящаяся свободно в пчелином воске и, в виде сложного эфира церильного алкоголя, в воске китайском.— *Мелиссиновая* кислота $C_{30}H_{60}O_2$ — наиболее сложный член этого ряда — не найдена еще в готовом виде, а получена окислением соответствующего алкоголя (см. § 136), находящегося в пчелином воске.

Все эти кислоты весьма близки по наружному виду и свойствам. Они белы, кристаллизуются в мелких, жирных на ощупь, листоватых кристаллах, нерастворимы в воде и растворимы более или менее в алкоголе

(особенно в горячем), в эфире и в маслянистых жидкостях. Это сходство делает отделение их одной от другой весьма затруднительным: оно удаётся только после многих повторенных осаждений (в виде, например, баритовой соли) небольшими порциями, из которых каждая обрабатывается опять отдельно. — Точка плавления этих кислот возвышается с увеличением веса частицы, и ее постоянство, после фракционированных осаждений, служит лучшим критерием химической чистоты вещества. Замечательно, что смесь некоторых из этих кислот обладает точкою плавления низшей, чем каждая кислота сама по себе; например, пальмитиновая кислота плавится около 62° , а стеариновая — около 69° , между тем как смесь 1 части стеариновой кислоты и 9 частей пальмитиновой плавится при 60° . Обстоятельство это указывает, быть может, на то, что твердые кислоты, как и летучие их гомологи, могут образовывать одна с другой особые рыхлые соединения.

172. Кислоты одноатомные неперелые $C_nH_{2n-2}O_2 =$
 Одноатомные неперелые кислоты типа $C_nH_{2n-2}O_2$ $= \left\{ \begin{matrix} C_nH_{2n-1} \\ CO \\ H \end{matrix} \right\} O$, соответствующие алкогоям $\left\{ \begin{matrix} C_nH_{2n-1} \\ H \end{matrix} \right\} O$,

исследованы несколько более этих последних, и ряд их довольно многочислен, но члены, известные в этом ряду и гомологичные по эмпирическим формулам, по всей вероятности, не все аналогичны между собою. Одни из них способны соединяться прямо с водородом и бромом, другие — нет. В этих последних, быть может, паи угля соединены между собою плотнее, чем в первых (ср. § 112). Случай изомерии, как выше (§ 164) указано, должны бы здесь быть довольно многочисленны, и это обстоятельство может служить объяснением неполной аналогии тех членов этого гомологичного ряда, которые ныне известны. Доказанных и достаточно исследованных случаев изомерии описываемых кислот, впрочем, мало: *олеиновая* кислота $C_{18}H_{34}O_2$ способна переходить, при действии азотистой кислоты, в изомерное видоизменение, плавящееся при температуре значительно высшей, — в кислоту *элайдиновую*; подобному же изменению в изомерную кислоту *гаидиновую* способна подвергаться кислота *гипогейная* $C_{16}H_{30}O_2$. Неполная аналогия кислот этого ряда подтверждается и тем, что характеристичное разложение, имеющее место при действии расплавленного едкого кали и выражающееся уравнением:



свойственно большинству этих кислот, а не всем им. Этому разложению подвергаются кислоты *акриловая*, *кротоновая* (из растения *Croton tiglium*, дающего кротоновое масло), *ангеликовая* $C_5H_8O_2$, *пиротеребиновая* $C_6H_{10}O_2$ и *олеиновая*. Первая дает муравейную и уксусную кислоты, вторая — уксусную, третья — пропионовую и уксусную, четвертая — бутириновую (или, быть может, псеидобутириновую) и уксусную, последняя — пальмитиновую и уксусную кислоты. Образование уксусной кислоты, при действии щелочей, замечено также для кислоты *цимициновой*, найденной Carius'ом в одном насекомом из порядка клопов и обладающей, повидимому, составом $C_{15}H_{28}O_2$. В то же время *камфоловая* кислота $C_{10}H_{18}O_2$, *гипогейная* кислота $C_{16}H_{30}O_2$ и высший известный член этого ряда — мало исследованная *эруквая* кислота $C_{22}H_{42}O_2$ не дают такого разложения.

Простейший член этого ряда $C_2H_2O_2$, соответствующий винильному алкоголю, не получен до сих пор. Судя по тому, что непредельных производных группы $(CH)'$, которая в этой кислоте должна была бы

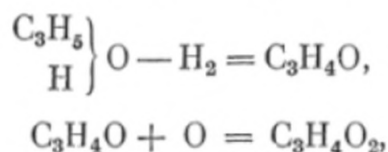
присутствовать $\left\{ \begin{array}{c} CH \\ CO \\ H \end{array} \right\} O$, еще не удалось приготовить, можно даже сомневаться в ее существовании.

Образование
кислот $C_nH_{2n-2}O_2$.
Их свойства

173. Только для одной из числа описываемых кислот известен случай синтетического образования, соответствующий образованию предельных кислот: *кротоновая* кислота получена из цианистого аллила $C_4H_5N = C_3H_5, Cy$, точно так же, как, например, уксусная — из цианистого мэфила (Will и Körner, Claus). *Акриловая* кислота может тоже образоваться синтетически, но это происходит реакцией, еще недостаточно выясненной, имеющей место при действии иодоформа CHI_3 на эфир-алкоголят натрия $\left\{ \begin{array}{c} C_2H_5 \\ Na \end{array} \right\} O$ (Бутлеров). Обе углеродистые группы — те самые,

на которые акриловая кислота может разлагаться (см. выше), входят здесь в соединение.

Случай образования чистыми, но не синтетическими реакциями, аналогичными происхождению кислот одноатомных предельных, имеет место для кислоты *акриловой* и *ангеликовой*. Обе они получают окислением: первая — из аллильного алкоголя и акролеина (акрилового альдегида):



вторая — из альдегида своего, находящегося готовым в летучем масле римской ромашки (*Anthemis nobilis*). Окисление акролеина в акриловую кислоту совершается всего лучше действием окиси серебра, которая при этом восстанавливается. Из остальных кислот этого ряда случай искусственного образования, чистою реакцией, представляют кислоты *пиротеребиновая* и *камфоловая*. Первая происходит распадением двусосновой теребиновой кислоты при нагревании:

теребиновая
кислота



вторая — действием едких щелочей при возвышенной температуре на обыкновенную (*лавровую*) камфору. Образование это представляет случай присоединения воды:

лавровая
камфора



Остальные из упомянутых выше кислот находятся готовыми в природе, и всех более распространена из них кислота олеиновая, которой трехкис-

лотный глицерид $\left\{ \begin{array}{c} C_3H_5 \\ 3(C_{18}H_{33}O) \end{array} \right\} O_3$, так называемый *олеин* или *триолеин*,

составляет жидкую часть значительного большинства жиров как растительных, так и животных. Затем, ангеликовая кислота находится в корне ангелики (*Angelica Archangelica*), в корне *сумбул* и также в масле кртоновом, вместе с *кртоновой кислотой*, а в виде сложного эфира (*пейцеданина*, см. § 147) встречается в пейцедане. *Гипогейная (физетоловая)* кислота открыта в головном жире кашалота и, вместе с арахисовой (см. § 171), в земляных орехах, а *эруковая* — в семенах горчицы. Сказанное выше о неполной аналогии описываемых кислот, гомологичных по составу, подтверждается отчасти и их свойствами физическими и химическими. Акриловая кислота жидка, бесцветна, удобно смешивается с водою, пахнет сходно с уксусной кислотой и кипит несколько выше 100° , улетучиваясь без разложения. Кртоновая кислота, получаемая из кртонового масла, жидка и не застывает при -7° , а приготовленная из цианистого аллила — тверда, кристаллична и плавится около 72° . Будут ли это два изомерные видоизменения или жидкое состояние первой обуславливается примесями, — вопрос еще не разрешенный. Ангеликовая кислота кристаллична, плавится при 45° и кипит при 191° . Пиротеребиновая кислота жидка, маслообразна, кипит при 210° , гипогейная — плавится около 35° , ее изомер — кислота гаидиновая — около $+38^{\circ}$, олеиновая — при $+14^{\circ}$ и застывает опять при $+4^{\circ}$, а изомерная с нею кислота элайдиновая плавится при $+43^{\circ}$. Олеиновая и гипогейная кислоты не улетучиваются без разложения и дают при нагревании двуатомную двусловную кислоту *себацисловую* $C_{10}H_{18}O_4$ (см. § 186), а элайдиновая кислота может возгоняться. Олеиновая кислота обладает еще способностью поглощать кислород воздуха и изменяться при этом. Азотная кислота при кипячении разлагает ее, образуя различные двуатомные двусловные кислоты ряда $C_nH_{2n-2}O_4$ (янтарную кислоту и ее гомологи) и также одноатомные жирные летучие кислоты. Непредельность описываемых кислот выражается в способности, доказанной для некоторых из них, прямо соединяться, а именно: акриловая кислота может, при действии амальгамы натрия, присоединять H_2 и переходить в пропионовую (Linnemann); ангеликовая и элайдиновая кислоты присоединяют к себе прямо Br_2 (Burg, Jaffé). Происходящие бромистые соединения опять легко теряют бром под влиянием натрия. Замечательно, что олеиновая кислота (изомерная с элайдиновой) не соединяется с бромом, а дает, повидимому, особые сложные продукты замещения.

Что касается солей этих кислот, то для акриловой кислоты довольно характеристичны серебряная и свисцовая соли. — Первая имеет вид кристаллического порошка, чернеет довольно быстро под влиянием света или при нагревании в растворе и обладает способностью, если ее нагревают в сухом виде, разлагаться с легким взрывом, отделяя желтые пары и оставляя рыхлую массу металлического серебра. Акрилоксислый свинец кристаллизуется в тонких перепутанных шелковистых иглах. — Олеинокислая соль натрия, вместе с такими же солями кислот пальмитиновой и стеариновой, находится в составе обыкновенного (твердого) мыла. — Олеинокислый свинец характеризуется растворимостью в эфире — свойство, которым пользуются для его отделения от свисцовых солей упомянутых твердых жирных кислот и для приготовления олеиновой кислоты в чистом состоянии.

К § 173. 1) Чрезвычайно интересный способ образования особых одноатомных кислот $C_nH_{2n-2}O_2$ из кислот двуатомных одноословных, получаемых замещением пая кислорода в щавелевой кислоте двумя радикалами C_nH_{2n+1} (см. § 179), открыт Frankland'ом и Duppra. Эфиры последних кислот, под влиянием трехлористого фосфора (а также фосфорного

ангидрида), теряют воду, обращаясь в эфиры кислот одноатомных непредельных: $C_nH_{2n}O_3 - H_2O = C_nH_{2n-2}O_2$.

Кислоты последней формулы получили следующие названия: из *диэтоксальной* (изолейциновой) кислоты приготовлена кислота *эфилокротоновая*, из *этметоксальной* кислоты (см. приб. к § 179) — кислота *мэфилокротоновая*, из *димэтоксальной* кислоты — кислота *мэтакриловая*. При нагревании с едким кали эфилокротоновая кислота дает бутириновую (или, быть может, изобутириновую) и уксусную кислоты, мэфилокротоновая — пропионовую и уксусную, мэтакриловая — пропионовую и муравейную. Первые две из этих непредельных новых кислот представляют кристаллические, довольно легкоплавкие летучие тела, а последняя маслообразна.

2) *Олеиновая* кислота, как оказалось при более точном исследовании (Overbeck), способна соединяться прямо с Br_2 . Также содержатся ее гомологи: кислота *гипогейная* (H. Schröder) и *эруковая* (R. Otto). Насцированный водород, действуя на двубромистый продукт последней кислоты, просто отнимает бром (так же как у двубромистой ангеликовой и двубромистой элайдиновой кислоты (Jaffé)) и возрождает эруковую кислоту.

Непредельные
одноатомные
кислоты $C_nH_{2n-4}O_2$

174. В гомологичном ряду кислот $C_nH_{2n-4}O_2$ известны только некоторые отдельные члены, но и те, вообще, мало исследованы. Ни одна из этих кислот не получена синтезом, а случай изомерии, напоминающей отношение между олеиновой и элайдиновой кислотой, открыт только для простейшей из известных здесь кислот $C_6H_8O_2$, т. е. для члена, соответствующего по количеству углерода кислоте капроновой. Формула эта принадлежит кислоте *парасорбиновой* — веществу маслообразному, кипящему при 221° , более плотному, нежели вода, и кислоте *сорбиновой*, которая кристаллизуется в длинных иглах, растворяется мало в холодной воде, довольно легко — в кипящей, легко — в алкоголе и эфире и, в сухом состоянии, плавится около 134° . Парасорбиновая кислота получается перегонкой из сока незрелых ягод рябины (*Sorbus aucuparia*), а сорбиновая кислота образуется из парасорбиновой при нагревании ее с твердым едким кали или с крепкой серной кислотой, а также при продолжительном кипячении с концентрированной соляной кислотой.

Другой член этого ряда, кислота *бензолеиновая* $C_7H_{10}O_2$ — жидкое тело, тяжелее воды, обладающее неприятным запахом, напоминающим валериановую кислоту, — получается присоединением выделяющегося водорода (при действии амальгамы натрия и воды) к кислоте бензойной $C_7H_6O_2$ (Kolbe, Herrmann). Та же формула, $C_7H_{10}O_2$, приписывается кислоте, названной *гидробензойной* (Otto), полученной, в виде только соли, особыми превращениями из кислоты гиппуровой — вещества, содержащего азот. Бензолеиновая и гидробензойная кислоты представляют, быть может, одно и то же тело.

Могущая относиться сюда же кислота *камфиновая* $C_{10}H_{16}O_2$, существование которой еще требует подтверждения, образуется, по предположению Berthelot, вместе с борнеолом, из лавровой камфоры, при действии едкого кали (см. § 138). К борнеолу эта кислота должна относиться так, как, вообще, одноатомные предельные кислоты относятся к своим алкоголям.

Наконец, к этому же ряду может быть причислена, по эмпирическому составу, кислота *линолеиновая*, если формула $C_{16}H_{28}O_2$, которую дают ей, справедлива. Глицерид ее находится, вместо олеиновой кислоты, в масле льняном и, вообще, в высыхающих маслах.

Что касается непредельных кислот $C_nH_{2n-6}O_2$, то они, как и соответствующие им спирты, почти еще совсем не известны. Судя по эмпирической формуле, сюда могли бы отнестись кислота *теребенгиловая* $C_8H_{10}O_2$, получаемая пропусканием паров терпина чрез нагретую смесь извести и едкого натра. Вещество это бело, кристаллично, плавится при 90° , способно улетучиваться, почти не разлагаясь, и мало растворяться в холодной воде.

К § 174. 1) Из бромистых соединений кислот ряда $C_nH_{2n-2}O_2$, действием щелочей, вообще может быть выделено или HBr , причем образуются обромленные кислоты, или $2HBr$. В последнем случае происходят кислоты $C_nH_{2n-4}O_2$. Таким образом, из двубромистой олеиновой кислоты получена кристаллическая *стеароловая* кислота $C_{18}H_{32}O_2$, из двубромистой гипогейной — *пальмитоловая* кислота $C_{16}H_{28}O_2$, а из двубромистой эруковой кислоты — кислота *бегеноловая* $C_{22}H_{40}O_2$.

2) По наблюдению Süssenguth'a, становится вероятным, что *линолеиновая* кислота принадлежит к ряду $C_nH_{2n-6}O_2$ и обладает составом $C_{18}H_{26}O_2$.

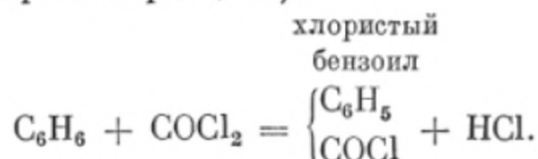
Непредельные
(ароматические)
кислоты $C_nH_{2n-8}O_2$

175. Кислоты $C_nH_{2n-8}O_2$, совершенно так же как углеводороды и спирты равной с ними непредельности, являются, по своим превращениям, аналогами кислот одноатомных предельных и, отличаясь значительной прочностью, обнаруживают большую способность подвергаться замещениям. — Само собою разумеется, что теоретически возможный простейший член этого ряда должен был бы заключать C_5 (ср. § 74) в частице, но и он еще неизвестен, так что простейшим членом будет здесь кислота *колловая* $C_6H_4O_2$ с ее изомером (если верны наблюдения) *феноиновой* кислотой, за которыми идут по порядку кислота *бензойная* (*росноладанная*) $C_7H_6O_2$, кислоты *альфатолуиловая* (*изотолуиловая*) и *бетатолуиловая* (*толуиловая*) $C_8H_8O_2$, изомерные между собою, кислота *гомотолуиловая* (*кумоиловая*) $C_9H_{10}O_2$, кислота *куминовая* $C_{10}H_{12}O_2$ и *гомодукиминовая* $C_{11}H_{14}O_2$, а наиболее сложным, известным ныне, членом ряда будет кислота *сикоцерилловая* $C_{18}H_{28}O_2$, с которой, если сделанные наблюдения (Норре) верны, изомерна кислота *аксиновая* (находящаяся в жире особой породы коккусов), отличающаяся жидким состоянием при обыкновенной температуре и, вообще, по свойствам уклоняющаяся от ароматических кислот.

По тем фактам, которыми обладает ныне наука, еще трудно решить, которые именно из этих изомерных членов будут действительно аналогичны между собою, и это — тем более, что для каждой формулы есть здесь, вероятно, возможность существования не двух только, а многих изомеров. Из числа известных кислот ближе одна к другой по свойствам будут кислоты бензойная, толуиловая и куминовая.

Что касается случаев синтетического образования кислот этого ряда, то известно только, что некоторые из них, аналогично предельным кислотам, могут быть приготовлены из соответствующих цианистых соединений. Этот способ образования указывает, что в бензойной кислоте и также, вероятно, в ее гомологах находятся углеводородные группы, представляющие не нормальные спиртовые радикалы, а радикалы фенолов. В самом деле, бензойная кислота может быть, таким образом, приготовлена из цианистого фенила, между тем как цианистый бензил (радикал бензильного радикала, дающего окислением бензойную кислоту) дает не толуиловую (бетатолуиловую), а изотолуиловую (альфатолуиловую) кислоту. — Подобной же реакцией получена из цианистого толила (C_8H_9Cy) кислота $C_9H_{10}O_2$ (Cannizzaro), а из цианистого кумила ($C_{10}H_{11}Cy$) приготовлена

кислота *гомокуминовая* (Rossi). Замечательный синтетический случай образования радикала бензойной кислоты, вполне аналогичный происхождению уксусной кислоты, представляет действие фосгена (хлорокиси углерода) на бензол (Гарнич-Гарницкий):

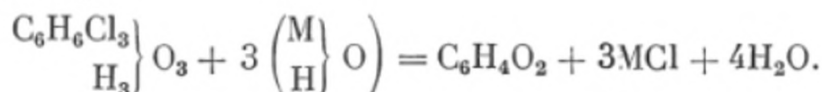


Получаемый, таким образом, хлорангидрид бензойной кислоты легко превратить в нее водою. Чистой, но не синтетической реакцией — окислением соответствующих спиртов или альдегидов (см. ниже) — получены кислоты бензойная, куминовая и сикокерилловая. Бензойная кислота образуется еще превращением двуатомной салициловой кислоты $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ пятихлористым фосфором в хлорангидрид $\text{C}_7\text{H}_4\text{OCl}_2$, который при обработке водою дает монохлоренную кислоту $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$, переходящую действием выделяющегося водорода в $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Гомотолуиловая кислота — неизвестно, тождественная или изомерная с образующейся из цианистого толила, — приготовлена присоединением водорода к кислоте более непердельной *коричной*, или *цимтовой*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ (Schmitt, Erlenmeyer, Попов). Далее, многие из этих кислот образуются еще при окислении ароматических углеводов или их производных. Этим путем получены, например, кислоты: феноиновая из бензола, бензойная из толуола и эфил-фенила (Fittig, см. § 115), толуиловая из цимола (Noad) и (действием азотной кислоты) из ксилла (Beilstein).

Кислоты этого ряда иногда получают, кроме того, окислением некоторых веществ азотистых значительной сложности, например белка и клея. Этим именно способом приготовлена впервые колловая кислота, образующаяся здесь вместе с бензойной и, быть может, также с высшими гомологами.

Наконец, некоторые кислоты описываемого ряда встречаются в готовом состоянии в природе, в виде свободном или в соединениях. Особенно распространена из них бензойная (росноладанная) кислота, присутствующая в бензойной смоле (росном ладане), в толуанском бальзаме, в смоле, называемой драконовой кровью, и проч. Она находится иногда также в моче травоядных, а особое азотистое амидное соединение, так называемая гиппуровая кислота — вещество, заключающее радикал бензойной кислоты и легко дающее ее, — представляет постоянную составную часть этой мочи. Есть также немало веществ природных, дающих простыми превращениями кислоту бензойную или ее гомологи: летучее масло горького миндаля представляет, например, бензойный альдегид, а кислородная часть летучих масел римского тмина и водяной цикуты — куминовый альдегид.

К § 175. 1) Неполный хлорангидрид, получаемый из бензола с хлорноватистой кислотой (см. приб. к § 154), дает, при действии едких щелочей, кислоту *бензеновую* $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, тождественную или изомерную с колловой кислотой (Carius):



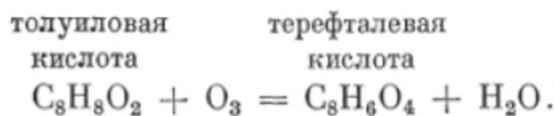
При перегонке кислоты бензеновой со щелочами происходит жидкость, считаемая Carius'ом за новый углеводород — непосредственно низший гомолог бензола — *пентол* C_5H_4 .

2) Общий синтетический способ образования ароматических кислот (Kekulé) заключается в совместном действии углекислоты и натрия на одновалентные ароматические углеводороды: из монобромбензола получена таким образом бензойная кислота, из монобромтолуола — толуиловая (настоящая, бетатолуиловая) кислота, из монобромксилола — новая кислота *ксилиловая*, $C_9H_{10}O_2$, не тождественная, а изомерная с гомотолуиловой кислотой. — Принимая во внимание изомерию одногалогенных производных ароматических углеводородов (см. приб. к § 115), должно ожидать, что этим способом могут быть приготовлены различные изомерные ароматические кислоты с определенным, известным строением.

Физические и химические свойства кислот $C_nH_{2n-8}O_2$ 176. Непредельные ароматические кислоты $C_nH_{2n-8}O_2$ характеризуются, вообще, способностью кристаллизоваться легко, посредством возгонки или из растворов, в белых, рыхлых, игольчатых или пластинчатых кристаллах. Все они трудно растворимы в холодной воде и довольно легко — в кипящей, легко в алкоголе и эфире. Кипящий, насыщенный водяной раствор, при охлаждении, обыкновенно застывает в кристаллическую массу и перед началом кристаллизации нередко делается молочным, непрозрачным. Большинство этих кислот плавится выше 100° , но, несмотря на то, при кипячении с водою нерастворившаяся часть их часто может расплавляться под раствором в маслообразную жидкость. Кислоты эти, вообще, улетучиваются без разложения, образуя пар, вызывающий, при вдыхании его, кашель. Изомерные видоизменения этих кислот отличаются друг от друга то различной плавкостью или растворимостью, то различным наружным видом своих кристаллов и различными свойствами образуемых ими солей.

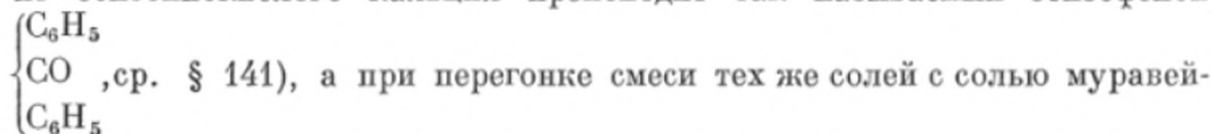
Что касается до химических отношений ароматических кислот, то они, вообще, обнаруживают довольно сильные кислые свойства, легко образуют соли и разлагают соли углекислые, вытесняя углекислоту. — Соли щелочных металлов и ароматических кислот вообще довольно легко растворимы и могут кристаллизоваться; соли металлов землисто-щелочных и различных тяжелых металлов обыкновенно трудно растворимы или нерастворимы почти вовсе.

Особенную склонность обнаруживают ароматические кислоты, как выше замечено, к замещениям: не только хлор и бром дают с ними продукты большего или меньшего охлорения, но и крепкая азотная кислота легко их нитрует. — Замечательно также, что здесь встречается случай прямого раскисления: бензойная кислота, действием амальгамы натрия, превращается частью в бензойный альдегид, который, далее, переходит в бензильный алкоголь, частью — в бензолеиновую кислоту. Замечательно еще различие, обнаруживаемое изомерными толуиловыми кислотами при окислении. При действии смеси двуххромовкислого калия и серной кислоты альфатолуиловая кислота дает масло горьких миндалей и бензойную кислоту (Strecker и Möller), а бетатолуиловая кислота превращается в (двуатомную двуосновную) терефталевую кислоту (Beilstein) *, подобно тому как бутириновая в янтарную:



* Это последнее превращение, вместе с образованием толуиловой кислоты окислением ксиллола, объясняет, почему ксилол с смесью двуххромовкислого калия и серной кислоты дает терефталевую кислоту (ср. § 115).

Другие случаи разложения этих кислот, вообще, аналогичны превращениям кислот одноатомных предельных: при сухой перегонке со щелочами они теряют CO_2 и дают углеводороды $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ (см. § 114), при сухой перегонке некоторых солей их получают соответствующие кетоны (например, из бензойнокислого кальция происходит так называемый бензофенон

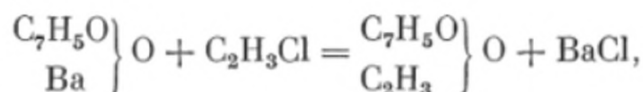


ной происходят альдегиды. — Стремление к распадению на углеводород и уголекислоту у ароматических кислот, повидимому, больше, чем у кислот предельных: бензойная кислота, например, распадается даже без содействия щелочи, при пропускании ее паров чрез раскаленную трубку, на бензол и уголекислоту.

177. Между кислотами $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{O}_2$ исследована преимущественно только одна кислота *коричная*, или *цимтовая*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$. К кислотам предыдущего неопредельного ряда это вещество относится так же, как некоторые кислоты $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ (акриловая кислота и проч.) к кислотам предельным $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$. В самом деле, коричная кислота не только обладает способностью, подобно, например, акриловой кислоте, легко присоединять 2 одноатомных пая и переходить к типу $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_2$ (с бромом она дает дибромометилуловую кислоту $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$), но производит также, при действии расплавленного едкого кали, с выделением водорода, бензойную и уксусную кислоты:



Наоборот, коричная кислота может быть приготовлена и синтетически из этих двух групп. Так, она образуется (Гарнич-Гарницкий), если на бензойнокислый барит действует *хлористый ацетен* $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (изомер хлористого винила, получаемый действием хлорокиси углерода на уксусный альдегид). При этом замещению подвергается, собственно говоря, металл, соединенный с углеродом радикала только посредственно, чрез пай кислорода —



и должен был бы произойти особый коричнеокислый эфир, но так как в коричной кислоте все пай угля непосредственно соединены между собою, то надобно принять, что вслед за тем один пай водорода из радикала

и группа C_2H_3 меняются своими местами, так что из $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{matrix} \left\{ \text{O} \right.$ происходит

коричная кислота $\begin{matrix} \text{C}_9\text{H}_7\text{O} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}^* \right.$. Так как коричная кислота может быть получена окислением своего альдегида (летучего масла корицы), а альдегид этот может быть приготовлен синтетически из бензойного альдегида и хлорангидрида уксусной кислоты (Bertagnini), то синтез коричной кислоты возможен еще и этим путем. Коричная кислота может также быть

* Подобный же обмен предполагает образование бромовалериановой или бромобензойной кислоты действием брома на валерианокислосое (Бородин) и на бензойнокислосое серебро (Péligot).

получаема окислением соответствующего ей алкоголя, коричнекислый сложный эфир которого находится, в готовом состоянии, в природе (см. § 141). — Наконец, коричная кислота, кроме нахождения в только что упомянутом сложном эфире, заключается еще в перувианском бальзаме, в виде сложного эфира бензильного алкоголя (коричнекислого бензила, *циннамеина*). По наружному виду и, вообще, по физическим свойствам коричная кислота сходна с бензойной и ее гомологами. Подобно им и при тех же условиях, она может разлагаться на углекислоту и циннамол, или стирол (см. § 116)

С коричной кислотой изомерна *атроповая* кислота, отличающаяся низшей точкой плавления и происходящая распадением алкалоида *атропина*, при содействии воды (Kraut) под влиянием барита.

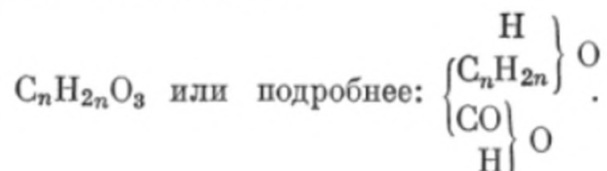
б) Двухатомные кислоты, или дигидраты оксуглеводородных радикалов

1) Двухатомные одноосновные кислоты

Двухатомные
одноосновные
предельные
кислоты вообще.
Их изомерия

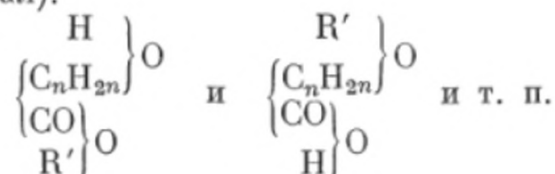
178. Самое обозначение кислот этих именем двухатомных одноосновных предельных уже указывает на их общую формулу. Из двух водяных остатков один находится здесь в соединении с окисленным углем (в группе $(\text{CO}, \text{HO})' = \begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$,

см. § 162), другой — с группой углеводородной. Очевидно, что углеводородная группа, насыщаемая, с одной стороны, водяным остатком, с другой — группой $\left(\begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O} \right)'$, должна быть двухатомна, т. е. представлять углеводород ряда C_nH_{2n} . Итак, общая формула двухатомных одноосновных предельных кислот будет:



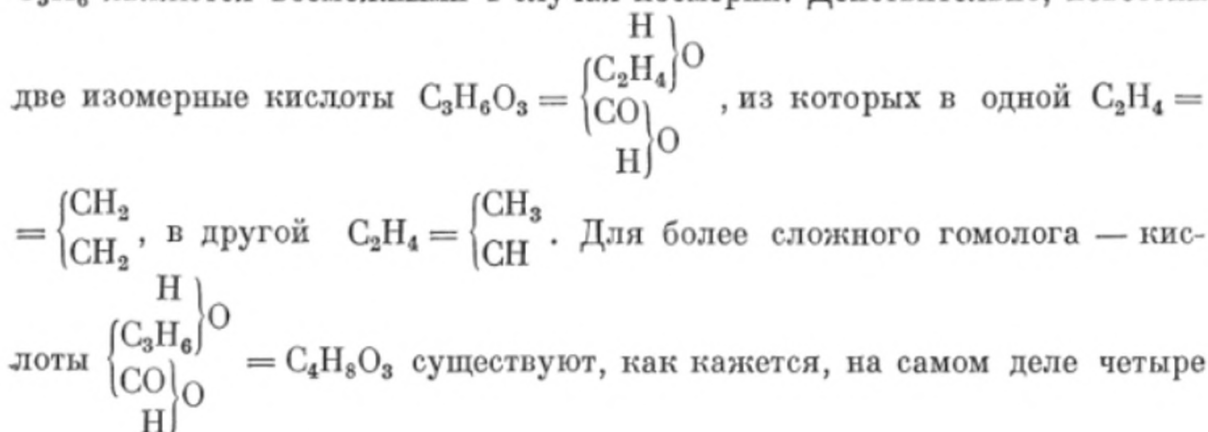
Первая (эмпирическая) формула отличается от общей формулы одноатомных предельных кислот только лишним паем кислорода. Вторая (рациональная) формула позволяет а priori сделать заключения о химических отношениях описываемых кислот — заключения, вполне оправдываемые фактами. Во-первых, ясно, что определенные превращения, свойственные гидратам и обуславливаемые присутствием водяных остатков, могут являться у этих кислот, как и у двухатомных алкоголей, в двух степенях: замещению может подвергаться один пай водного водорода или оба пая этого водорода, — один водяной остаток или оба водяные остатки. Но так как эти водяные остатки не равнокачественны (ср. § 45), то в тех случаях, когда один только из них принимает участие в известном превращении, не все равно, относится ли это превращение к тому или другому водяному остатку; другими словами: два тела, из которых одно произошло на счет определенного изменения алкогольного водяного остатка, другое — на счет такого же изменения кислотного водяного остатка, должны быть не тождественны, а только изомерны между собою. В самом деле, здесь могут

существовать, например, вообще два изомера (где R' обозначает одноатомный пай или радикал):



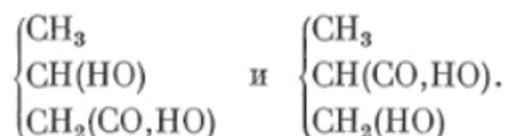
Первый изомер, не содержащий кислотного водорода, будет лишен кислых свойств, между тем как во втором они сохраняются. Далее, понятно, что описываемые кислоты способны подвергаться, с одной стороны, реакциям, свойственным алкоголям, с другой — превращениям, характеризующим кислоты. Водяной остаток в алкогоях замещается, например, бромом при действии бромоводорода, между тем как для кислот этой реакции не только не существует, но, напротив, галоидангидриды их (где галоид вступил вместо (HO)') и, следовательно, соединен с окисленным углем) разлагаются с водою, образуя кислоту и галоидоводород. Также и в двуатомных одноосновных кислотах, при действии HBr, замещается один только алкогольный водяной остаток бромом; если же, какими-либо средствами, получился галоидангидрид двуатомной одноосновной кислоты, в котором оба водяные остатка замещены галоидом, то, с водою, этот галоидангидрид выделяет только пай галоида, соединенный с окисленным углем, принимая вместо него водяной остаток. — Алкоголи, обработанные галоидангидридом кислотного радикала, дают сложные эфиры, т. е. выменивают водород своего водяного остатка на радикал кислоты; точно то же делается, и при тех же условиях, с алкогольным водородом кислот двуатомных одноосновных (и вообще — кислот, в которых содержатся алкогольные водяные остатки, или, что все равно, в которых атомность превышает основность). — Далее, алкоголи выменивают свой водный водород на щелочные металлы при действии металла в свободном состоянии, а кислоты — и при действии окислов; также и в описываемых кислотах кислотный водород замещается металлом (образуются соли) действием окислов, а алкогольный — только действием щелочного металла тогда, когда кислотный уже заместился, и т. д.

Изомерия описываемых кислот, очевидно, может зависеть от изомерии углеводородных групп C_nH_{2n} (см. § 108), а в некоторых случаях, при несимметричном строении этих групп, и от различного размещения (HO) и (CO, HO) относительно паев содержащегося в этих группах углерода. Возможность изомерных случаев в ряде углеводородов C_nH_{2n} начинается ранее, чем в ряде предельных углеводородов, а именно — с члена C_2H_4 , для которого мыслимы два изомерные видоизменения, между тем как для C_3H_6 являются возможными 4 случая изомерии. Действительно, известны



изомера, известные ныне; но теоретически возможным является здесь и. большее число изомеров. Кроме различия, обусловливаемого различием химического строения группы C_3H_6 , здесь мыслимы случаи изомерии (вероятно, весьма тонкой) и при одинаковом ее строении. Например, если,

$C_3H_6 = \begin{cases} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{cases}$, то при таком строении углеводородной группы возможны две кислоты (ср. § 164):



Что касается до более простого члена ряда — кислоты $C_2H_4O_3 = \begin{Bmatrix} H \\ CH_2 \\ CO \\ H \end{Bmatrix} O$,

то она, очевидно, не будет иметь изомеров*. Эта последняя кислота должна представлять возможно простейшую *двуатомную одноосновную* кислоту. В самом деле, в еще более простом, самом низшем члене ряда с формулой

$CH_2O_3 = CO \begin{Bmatrix} H \\ O \\ H \end{Bmatrix} O$ оба водяные остатка должны быть кислоты, как соединенные

с окисленным углем, и, следовательно, вещество это, если бы оно существовало, было бы не аналогом двуатомных одноосновных кислот по свойствам и по химическому строению, а только гомологом их по *эмпирической* формуле. Формула CH_2O_3 действительно представляет гидратную угольную кислоту, которая, как видно из ее производных, двуосновна, но которая самостоятельно не существует, так что во всех тех случаях, где она могла бы образоваться, являются продукты ее распада — вода и угольный ангидрид CO_2 , называемый обыкновенно углекислотой.

Двуатомные одноосновные кислоты могут быть рассматриваемы как продукты замещения пая водорода в одноатомных кислотах (в находящейся в них группе C_nH_{2n+1}) водяным остатком, а так как, вообще, от одного и того же углеводорода — такого, в котором не все водородные пай распределены одинаково относительно угля, могут происходить замещенные производные, различные смотря по тому, тот или другой пай водорода замещился (см. § 120), и так как подобные производные, при обратном превращении в углеводород, должны давать все одно и то же вещество, то понятно, что должны существовать, между прочим, такие изомерные видоизменения двуатомных одноосновных кислот, которые при замещении алкогольного водяного остатка водородом будут производить одну и ту же одноатомную кислоту.

* Изомеров ее до сих пор не открыто, а если бы они были найдены и оказались бы двуатомными *одноосновными* кислотами, то это был бы аргумент в пользу различия

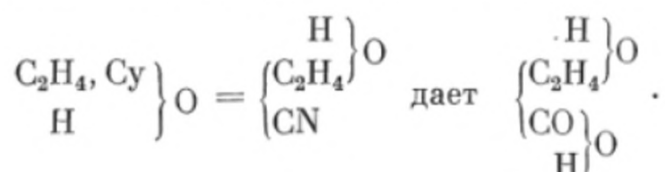
единиц сродства. Мыслим, правда, случай химического строения $\begin{Bmatrix} H \\ CH \\ CH \\ H \end{Bmatrix} O = C_2H_4O_3$,

но это вещество должно бы содержать два равнокачественных водяных остатка (ср. примечание § 164).

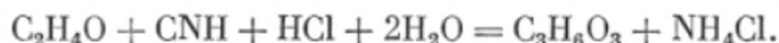
Способы образования
двуатомных однооснов-
ных предельных
кислот

179. Различные способы образования описываемых кислот, частью синтетические, частью такие, где они происходят чистыми реакциями из веществ, содержащих равное с ними количество угля в частице, позволяют, в некоторых случаях, с достаточной вероятностью судить о их химическом строении.

Случай синтетического образования, аналогичный происхождению одноатомных кислот из цианистых соединений, имеет место для кислоты $C_3H_6O_3$ из циангидрина (аналогичного с хлоргидрином, или первым хлорангидридом) эфилгликола, посредством действия щелочи (Wislicenus):



Кислота, таким образом происходящая, представляет изомерное видоизменение, известное под названием *парамолочной* (*мясно-молочной*, *эфилено-молочной*) кислоты, и содержит, очевидно, группу C_2H_4 того химического строения, какое было в эфилгликоле, т. е. эфилен, представляющий, по всей вероятности, $\left\{ \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\}$ (см. § 108). Если же в образовании кислоты того же состава участвовала группа C_2H_4 , содержащаяся в уксусном альдегиде, изомерная с эфиленом (см. § 124) и имеющая, вероятно, химическое строение $\left\{ \begin{array}{c} CH_3 \\ CH \end{array} \right\}$, то получается собственно так называемая *молочная* (*окси-пропионовая*, *эфилидено-молочная* кислота, молочная кислота брожения). Синтез последней имеет место при взаимодействии уксусного альдегида и синеродистоводородной (синильной) кислоты CNH , в присутствии кислоты соляной (Wislicenus):



Та же молочная кислота получается действием азотистой кислоты на аланин — амидное соединение кислоты молочной $\left\{ \begin{array}{c} H_2 \\ C_2H_4 \\ CO \\ H \end{array} \right\} N$, происходя-

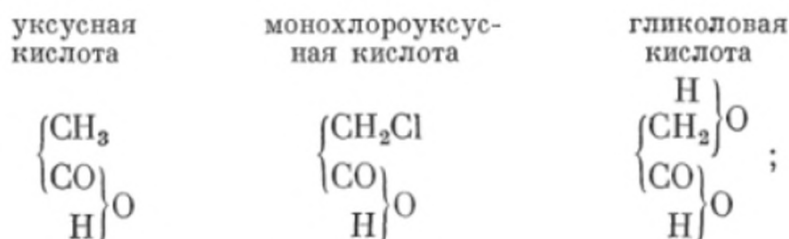
щее синтетически из альдегид-аммиака $C_2H_7NO_2 = C_2H_4O + NH_3$ и синильной кислоты. Эти способы происхождения ясно указывают на различие в химическом строении обеих молочных кислот. — Последний синтетический способ образования прилагается и к кислоте *лейциновой* $C_6H_{12}O_3$.

Способом, соответствующим предпоследнему из упомянутых, получается изомерное видоизменение кислоты $C_4H_8O_3$, известное под названием *ацетоновой*, при действии синильной и соляной кислоты на ацетон C_3H_6O (кетон уксусной кислоты) (Städeler). Так как химическое строе-

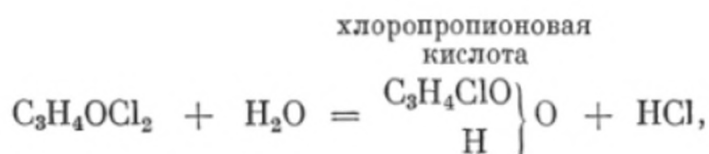
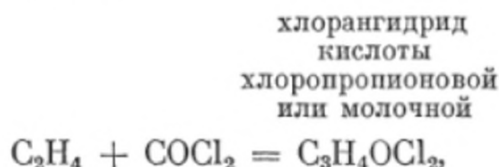
ние ацетона соответствует формуле $\left\{ \begin{array}{c} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{array} \right\}$, то можно с вероятностью при-

нять, что углеводородная группа в ацетоновой кислоте будет $\left(C \left\{ \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right\} \right)^n$.

Чистой, но не синтетической реакцией происходят, далее, описываемые кислоты чрез замещение пая водорода в одноатомных кислотах водяным остатком. Замещение это совершается действием щелочей на монохлоренные или монобромленные производные одноатомных кислот. — Таким образом, уксусная кислота дает монохлоруксусную кислоту и гликоловую кислоту:



от пропионовой кислоты можно перейти, таким образом, к одной из молочных, от бутириновой — к так называемой *оксибутириновой* кислоте (Friedel и Machuca), изомерной, или, быть может, тождественной с *ацетоновой*. — Так как монохлорпропионовая кислота может быть получена синтетически из эфилена и хлорокиси углерода (фосгенового газа) COCl_2 (Lippmann), а именно реакциями:



то кислота $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ может быть, таким образом, приготовлена синтетически. В этой реакции происходит парамолочная кислота, и это обстоятельство служит новым ручательством в том, что в ней присутствует эфилен с его химическим строением.

Образование синтетическое, обнаруживающее, впрочем, химическое строение с меньшей ясностью, чем описанные способы, имеет место для молочной кислоты, при одновременном действии натрия и углекислоты на эфилльный алкоголь (Catton):



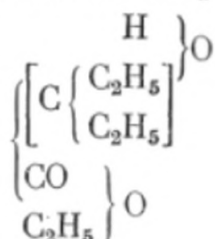
Молочная кислота, разумеется, получается здесь в виде натриевой соли. — Если такой способ образования молочной кислоты, аналогичный с открытыми также Catton'ом для некоторых одноатомных кислот, действительно имеет место, то, без сомнения, и гомологи молочной могут быть приготовлены соответствующими реакциями. Далее, некоторые кислоты описываемого ряда получены окислением двуатомных алкогелей (Wurtz, см. § 142). Из эфилгликола приготовлена этим путем гликоловая кислота, из пропилгликола — молочная, из бутилгликола, как кажется, — бутилактиновая кислота. Из гликолов, более сложных (представляющих, быть может, псейдогликолы), соответствующих кислот до сих

пор получить не удалось; в самом деле, из амилгликола, при окислении слабой азотной кислотой, получена Wurtz'ом та же кислота, как и из бутилгликола, т. е. бутилактиновая $C_4H_8O_3$, повидимому изомерная как с оксибутириновой, так и с ацетоновой кислотой или, по крайней мере, положительно изомерная, а не тождественная с первой.

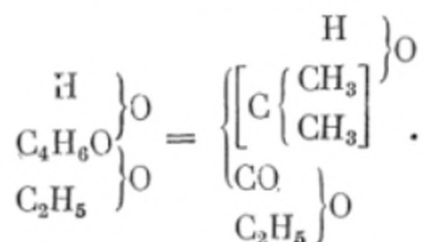
Существует еще особый, интересный способ синтеза кислот общей формулы $C_nH_{2n}O_3$, напоминающий образование третичных алкоholes (см. § 132). Способом этим получены кислоты $C_4H_8O_3$ и $C_6H_{12}O_3$. Последняя, так называемая *изолейциновая* кислота будет, кажется, не тождественна, а только изомерна с лейциновой. Образование изолейциновой кислоты имеет место при действии цинкэфила $\left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} Zn''$ на эфирный слож-

ный эфир кислоты щавелевой $\left. \begin{matrix} C_2O_2 \\ 2(C_2H_5) \end{matrix} \right\} O_2$ (Frankland и Duppa). Радикал щавелевой кислоты $(C_2O_2)''$ меняет при этом один пай кислорода на две группы C_2H_5 , превращаясь в $(C_6H_{10}O)''$, и, при обработке водою получаемого сначала особого сложного соединения, заключающего цинк в своем составе, происходит сложный эфир изолейциновой кислоты, в которой углеводородная группа C_6H_{12} имеет, без сомнения, химическое строение, выраженное в формуле:

изолейциновый эфир



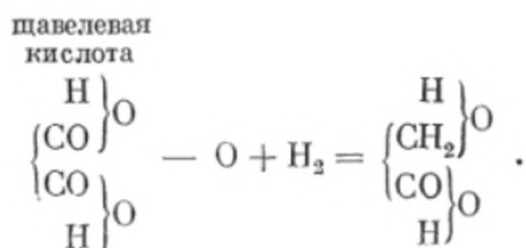
Еще проще можно произвести эту реакцию, заставляя реагировать цинк на смесь иодистого эфила и сложного щавелевого эфирного эфира. Если же, вместо иодистого эфила, взять иодистый мэфил, то получится эфир кислоты *димэтоксальной* $C_4H_8O_3$ (Frankland и Duppa):



Точное сравнение этой кислоты с кислотами ацетоновой, изобутириновой и бутилактиновой, имеющими тот же эмпирический состав, еще не сделано, и отношение, существующее между ними, остается пока неизвестным.

Наконец, общий способ образования кислот двуатомных одноосновных представляет, повидимому, раскисление двуатомных двуосновных кислот действием выделяющегося водорода. По крайней мере, этим путем получены гликолевая кислота из щавелевой (Schulze, Church), бутилактиновая — из янтарной (Church). Реакция представляет здесь замещение пая кислорода двумя паями водорода, т. е. случай обратный, совершаю-

щелуся при окислении переходу двуатомных одноосновных кислот в двуатомные двуосновные:



К § 179. Гомолог кислот димэтоксалоной и изолейциновой (диэтоксалоной) — *этметоксалоная* $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ — легко получается (в виде эфира) при нагревании смеси частичных количеств иодистого мэфила и иодистого эфира с щавелевым эфиром и зерненным цинком. Этметоксалоная кислота представляет кристаллическое, плавкое, летучее вещество.

180. Так как, с одной стороны, в гомологичном ряде описываемых кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$ еще мало исследованных членов, с другой — различные изомерные видоизменения обладают довольно различными свойствами, то об этих кислотах не много можно сказать общего: все они почти нелетучи, обладают кислым не едким вкусом, не имеют запаха и легко растворяются в воде, в эфирном алкоголе и эфире. Действием иодистоводородной кислоты они превращаются в соответствующие одноатомные кислоты: гликоловая — в уксусную, молочная — в пропионовую (ср. §§ 119 и 166).

Из сказанного выше видно, что в описываемом ряде известны пока следующие члены:

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ — кислота *гликоловая*;

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ — кислоты *молочная* и *парамолочная*;

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ — кислоты *ацетоновая*, *оксибутириновая*, *бутилактиновая* и *димэтоксалоная*, из которых некоторые, быть может, тождественны между собою;

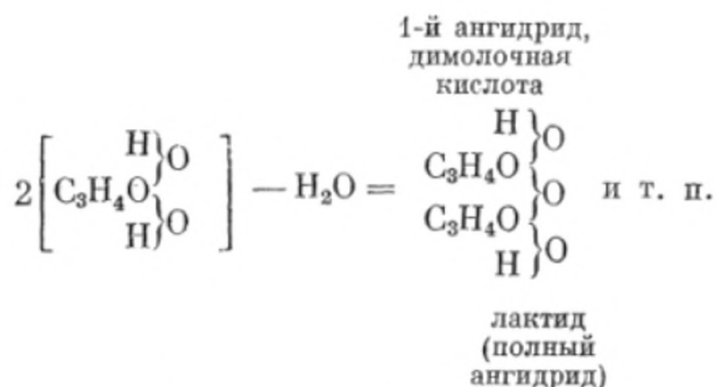
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ — кислоты *лейциновая* и *изолейциновая*, вероятно изомерные одна с другой.

Гликоловая кислота получается всего легче из однохлороуксусной действием щелочей. Кроме упомянутых выше способов, она образуется еще медленным окислением эфирного алкоголя азотной кислотой (Debus), действием иодистоводородной кислоты на глиоксиловую кислоту $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$, причем к этой последней присоединяется водород, и действием азотистой кислоты на аналогичное аланину, соответствующее гликоловой кислоте

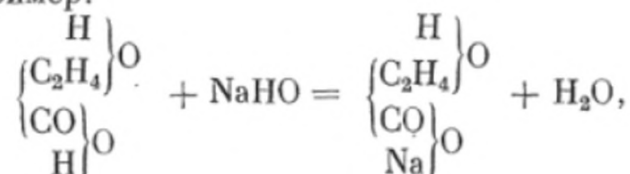
амидное соединение — так называемый *глицин*, или *гликокол*, $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{CH} \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \text{N} \text{O}$.

Гликоловая кислота представляет легко расплывающиеся кристаллы; она несколько летуча; окислением легко переводится в щавелевую кислоту.

Молочная кислота (эфилидено-молочная) готовится обыкновенно молочным брожением сахаристых веществ (см. § 155). Она содержится в окисшем молоке, в рассоле кислой капусты, в перебродившем корье и т. п., имеет вид сиропообразной жидкости с удельным весом около 1,2, при нагревании частью улетучивается, частью изменяется, теряя воду и производя более или менее совершенные ангидриды, например:

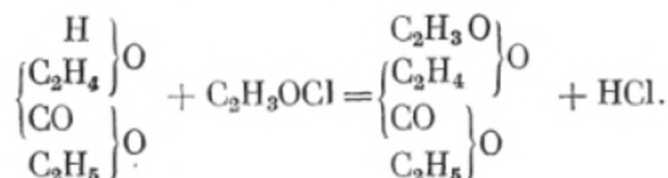


При слабом окислении (смесью перекиси марганца и серной кислоты) молочная кислота дает углекислоту и уксусный альдегид — реакция, вместе с синтетическим образованием молочной кислоты указывающая на содержание в ней той же группы C_2H_4 (эфилидена), которая находится и в альдегиде. — Большинство металлических окислов, действуя на молочную кислоту, замещают металлом только пай водорода ее кислотного водяного остатка, производя соли средние, но есть также редкие случаи замещения обоих павов водного водорода: такую соль дает, например, закись олова. Щелочные металлы могут, впрочем, также замещать водный водород алкогольный, но реакция эта совершается не при действии окислов, а при действии самих металлов, т. е. в тех самых условиях, в которых происходит замещение водного водорода алкоголей металлом (ср. § 178). Например:



а при действии металлического натрия на молочнокислый натрий выделяется водород и происходит $\text{C}_3\text{H}_4\text{O} \begin{array}{c} \text{Na} \\ \text{Na} \end{array} \text{O}$ (Wislicenus). При действии хлор-

ангидридов кислот алкогольный водород молочной кислоты легко замещается кислотным радикалом; молочный эфилыный эфир дает, например, с хлористым ацетилом (хлорангидридом уксусной кислоты) эфир ацетиломолочный:



Парамолочная (мясно-молочная, эфилено-молочная) кислота готовую находится в мускулах. По наружности она совершенно сходна с молочной и может быть превращена в нее продолжительным нагреванием до 130—140° и обработкой полученного ангидрида водою. Различие между обеими изомерными кислотами выражается преимущественно в солях: кристаллизованный парамолочнокислый кальций заключает, например, менее кристаллизационной воды, чем соответствующая соль молочной кислоты, и менее растворим в воде; парамолочнокислый цинк также заключает

менее кристаллизационной воды, чем молочнокислый, и растворяется в воде и алкоголе гораздо легче молочнокислого.

Ацетоновая кислота представляет кристаллы, не изменяющиеся на воздухе; подобный же вид имеет *димэтоксало*вая кислота. *Оксибутириновая* кислота образует расплывающиеся на воздухе кристаллы, а *бутил-актиновая* едва ли способна кристаллизоваться.

Лейциновая кислота (полученная из лейцина, азотистой кислотой) кристаллизуется в бесцветных игольчатых кристаллах, плавящихся при 73° и способных, при нагревании, частью возгоняться, частью превращаться в ангидрид.— Свойства *изолейциновой* кислоты и ее изомерия или тождество с лейциновой кислотой еще не достаточно определены.

Непредельные
двуатомные одноосновные
кислоты

181. Веществ, подходящих, по эмпирическому составу, под общую формулу $C_nH_{2n-2}O_3$ и относящихся, следовательно, к молочной кислоте и ее гомологам так же, как акриловая кислота относится к пропионовой, известно мало.— Простейшим членом такого ряда могла бы быть кислота *глиоксиловая* $C_2H_2O_3$, получаемая окислением винного спирта и эфилгликола азотной кислотой (Debus). По химическому строению частицы тело это, однакоже, едва ли будет двуатомною одноосновною кислотой. В этом предположении, ее рациональная формула

была бы $\begin{Bmatrix} H \\ C \\ CO \\ H \end{Bmatrix} O$, но для нее мыслимо также химическое строение $\begin{Bmatrix} CHO \\ CO \\ H \end{Bmatrix} O$.

В последнем случае, она явилась бы телом предельным и (по числу паев кислорода, соединенного с углем, превышающему число водяных остатков) ангидридо-гидратным (ср. § 162). Принимая последнюю формулу, надобно ожидать, кроме того, для глиоксиловой кислоты некоторой аналогии с альдегидами, для которых присутствие в частице группы CHO (радикала муравьиной кислоты — *формила*), не соединенной с водяными остатками, характеристично.— В самом деле, по наблюдениям, сделанным до сих пор, глиоксиловая кислота оказывает химические отношения, сходные с принадлежащими альдегидам, и не обнаруживает реакций, которые положительно могли бы характеризовать ее как непредельное тело.—

Согласно этому, формула $\begin{Bmatrix} CHO \\ CO \\ H \end{Bmatrix} O$ становится для нее вероятною, и она будет отнесена к ангидридо-гидратным альдегидным веществам.

Более сложный член ряда $C_nH_{2n-2}O_3$ представляет пировиноградная кислота (Brenztraubensäure) $C_3H_4O_3$. По всей вероятности, она обладает

химическим строением $\begin{Bmatrix} H \\ C_2H_2 \\ CO \\ H \end{Bmatrix} O$ и будет настоящей непредельной двуатом-

ной одноосновной кислотой. В пользу непредельности ее и близкого отношения к кислоте молочной говорит способность соединяться прямо с Br_2 и H_2 . Последний случай имеет место при действии амальгамы натрия с водою или при действии водоводорода (Wislicenus, Debus), и результатом реакции бывает обыкновенная (эфилидено-)молочная кислота. Пировиноградная кислота получена действием возвышенной температуры из винно-

каменной и виноградной (четырёхатомных двуосновных) кислот (Berzelius, Völckel, Pélilot) и также — из глицериновой (трехатомной одноосновной) кислоты (Moldenhauer):

виннокаменная
кислота
и ее изомеры

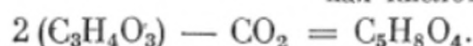


глицериновая
кислота



Пировиноградная кислота представляет жидкость, одаренную запахом, напоминающим запах уксусной кислоты, растворимую в воде, спирте и эфире, кипящую и улетучивающуюся около 165° , причем, однакоже, часть ее разлагается. Подобно многим другим неопределённым соединениям, пировиноградная кислота способна переходить в особое, сиропообразное, нелетучее (вероятно — полимерное) видоизменение. Превращение это происходит при выделении ее из солей или при нагревании в водном растворе. В образующемся, таким образом, видоизменении все атомы угля, по-видимому, соединены между собою, и это обстоятельство, вероятно, условливает возможность получения из него тел, которых частица сложнее частицы пировиноградной кислоты. — При нагревании из него происходит кислота *пировиннокаменная* (двуатомная двуосновная), находящаяся к пировиноградной кислоте в следующем отношении:

пировиннокамен-
ная кислота



При действии барита, из нелетучего видоизменения пировиноградной кислоты получаются две новых кислоты: *увитоновая* и *увитиновая*, содержащие C_9 в частице (Finck):

утроенная пиро- увитоновая увитиновая
виноградная кислота кислота
кислота



Наиболее сложным членом описываемого ряда, быть может, будет кислота *рициноловая* $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$. — Вещество это, находящееся в виде глицерида в клещевинном (рициновом) масле, жидко, подобно олеиновой кислоте, и также переходит, от действия азотистой кислоты, в твердое видоизменение — кислоту *рицинэлайдиновую*, или *пальминовою*. По эмпирическому составу рициноловая кислота относится к олеиновой так же, как молочная к пропионовой, но реакции не подтверждают этого отношения; настоящая *окси-олеиновая* кислота, изомерная с рициноловой, получается, вероятно, при действии влажной окиси серебра на однобромленную олеиновую кислоту (Burg). Более неопределённой двуатомной кислотой (ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_3$) могла бы быть, судя по эмпирическому составу, кислота *лихено-стеариновая* $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (Knor и Schnedermann) — кристаллическое вещество, находящееся в исландском мхе.

Представителем еще более неопределённого ряда двуатомных одноосновных кислот, $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_3$, будет, вероятно, кислота *пирослизевая* $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$ *,

* Продукт особого превращения пирослизевой кислоты — кислота *кумоновая*, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$, хотя и кажется, по эмпирическому составу, гомологом пирослизевой кислоты, но принадлежит к числу двуосновных кислот (см. § 187).

которой химическое строение должно, в таком случае, выразиться

формулой: $\left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_4\text{H}_2 \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$. Пирослизевая кислота получается сухой перегонкой *слизевой* (шестиатомной двуосновной) кислоты:

слизевая
кислота



Она может также быть приготовлена из своего альдегида — так называемого *фурфурола* $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, или окисляя его кипячением с окисью серебра (Schwanert), или обрабатывая щелочами. В последнем случае, вместе с пирослизевой кислотой, образуется, вероятно, и соответствующий алкоголь. Пирослизевая кислота представляет белое кристаллическое вещество, похожее, по наружному виду, на бензойную кислоту, плавящееся при 134° , способное улетучиваться без разложения, легко растворимое в горячей воде, труднее — в холодной. — Рациональная формула этой кислоты, по недостаточности исследований, еще подлежит сомнению, но замечательно, что ее неопределенность выражается довольно резко по отношению к хлору: пирослизевый эфир имеет способность соединяться прямо с четырьмя атомами этого галоида (Malaguti). Действием PCl_5 на пирослизевую кислоту происходит 1-й хлорангидрид $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$ (Lièsvodart). — С пирослизевой кислотой изомерна кислота *пиракоменовая*, происходящая при нагревании двуосновной коменовой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$ (см. § 191):



Вещество это представляет или дигидрат, т. е. кислоту двуатомную одно-

основную $\left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_4\text{H}_2 \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, или, быть может, она будет ангидридо-гидрат, подоб-

ный глиоксиловой кислоте, и тогда ее формула была бы $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$. Пиро-

коменовая кислота летуча без разложения, кристаллична и обладает способностью окрашивать в кроваво-красный цвет соли окиси железа — реакция, напоминающая содержание некоторых двуатомных ароматических кислот.

Двуатомные
одноосновные кислоты
высшей неопределенности

182. Между двуатомными одноосновными кислотами значительной неопределенности исследованы более ароматические кислоты $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_3$, относящиеся к бензойной кислоте и ее гомологам так же, как, например, гликоловая — к уксусной. — Особенно интересно то обстоятельство, что для кислот этого ряда замечательны факты, подтверждающие заключение, высказанное выше (см. § 178), касательно возможности таких изомерных двуатомных кислот, которые, будучи переведены в соответствующую одноатомную кислоту, дадут не различные изомерные

видоизменения, а одно и то же тело.— Относительно способа взаимного соединения паев углерода и аналогии с предельными веществами прилагается здесь, вообще, все сказанное выше о других ароматических телах. Для описываемых кислот существуют случаи синтетического образования, соответствующие такому же образованию их предельных аналогов: определенные изомерные видоизменения кислот $C_nH_{2n-8}O_3$ происходят действием натрия и углекислоты на фенолы (Kolbe), другие — могут образоваться из ароматических альдегидов и кислоты синильной. Случай получения окислением соответствующего алкоголя известен только для одной из них — кислоты салициловой (см. § 146).— Образования из одноклассных производных одноатомных кислот, замещением галоида водяным остатком, здесь до сих пор произвести не случалось, но зато существует общий способ образования ароматических двуатомных одноосновных кислот из одноклассных одноатомных, соответствующий происхождению фенола. Эти одноклассные кислоты, при действии восстанавливающих реагентов, переходят в амидо-кислоты (ср. § 126), относящиеся к двуатомным одноосновным ароматическим кислотам так же, как гликоколл и аланин относятся к гликолевой и молочной кислотам (см. § 179), а если водный раствор амидо-кислоты обрабатывается кислотой азотистой, то получается кислота ряда $C_nH_{2n-8}O_3$.— Реакция идет здесь так (см. § 139), что амидопроизводное превращается в диазосоединение, а это последнее выменивает свой азот на воду (H и HO). В самом деле, обе фазы реакции могут быть произведены и отдельно одна от другой.

По физическим свойствам — кристалличности, растворимости — кислоты $C_nH_{2n-8}O_3$, вообще, близки к одноатомным ароматическим кислотам, но они несколько менее летучи, чем последние, и разлагаются при быстром нагревании.— Разложение это для одних изомерных видоизменений заключается в потере воды и образовании ангидридов, так же как и у предельных двуатомных кислот; для других изомерных видоизменений, напротив, оно состоит в распадении на углекислоту и фенол (см. § 139) — распадении, соответствующего которому у предельных кислот еще не было наблюдаемо. У некоторых кислот $C_nH_{2n-8}O_3$ существуют и другие особенности, удаляющие их от предельных аналогов: замещение водяного алкогольного остатка водородом (переход в одноатомную кислоту), действием иодоводорода, здесь вообще не удается; замещение обоих водяных остатков хлором, при действии пятихлористого фосфора, происходит не всегда легко, и при недостаточной энергии останавливается, как и у пироксалиновой кислоты, на образовании 1-го хлорангидрида.— Далее, в ароматических двуатомных двуосновных кислотах, — преимущественно в тех видоизменениях, которые могут быть получены синтетически из фенолов, — довольно удобно происходит замещение алкогольного водорода металлом, при действии некоторых металлических окислов. Если принять во внимание, что здесь находится алкогольный водяной остаток фенолов, обладающих характером слегка кислотным, то такое содержание двуатомных одноосновных кислот становится весьма понятным. Тем же кислотам, содержащим остаток фенолов, принадлежит, вообще, способность производить с треххлористым железом густое фиолетовое или синее окрашивание.

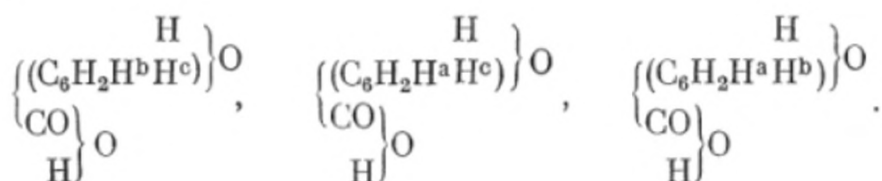
В ряде ароматических двуатомных одноосновных кислот известны следующие члены:

$C_7H_6O_3$ — кислоты *салициловая*, *оксибензойная* и *параоксибензойная*, или *оксидрациловая* *;

* Быть может, сюда принадлежит также еще кислота *окситолевая* (см. ниже).

$C_8H_8O_3$ — кислоты *кресотиновая* и *миндальная*, или *окситолуиловая*;
 $C_9H_{10}O_3$ — кислоты *флоретиновая* и *мелилотовая*;
 $C_{10}H_{12}O_3$ — кислота *оксикуминовая*;
 $C_{11}H_{14}O_3$ — кислота *тимотиновая*.

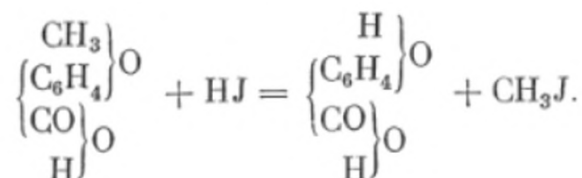
Из них более близкими аналогами предельных кислот являются, по видимому, кислота миндальная и мелилотовая. Первая, подобно обыкновенной молочной, происходит синтетически, при действии соляной кислоты на смесь кислоты синеродоводородной с бензойным альдегидом и, при действии перекиси марганца с серной кислотой, также распадается на углекислоту и этот альдегид. Мелилотовая кислота, найденная в доннике (*Melilotus*) и еще мало исследованная, приближается к молочной по способности распадаться, при нагревании, на воду и свой ангидрид, который с водою опять может претерпевать обратное превращение (Zwenger). — Салициловая, кресотиновая и тимотиновая кислоты, удаляясь, по своим превращениям, от предельных кислот, близко аналогичны между собою: все они могут происходить синтетически из углекислоты и фенолов. К ним, и преимущественно к наиболее исследованной из них — кислоте салициловой, относятся особенности, о которых было говорено. Последняя кислота, кроме способов образования, упомянутых выше, может еще происходить окислением своего альдегида (находящегося в природе, в цветах растения *Spiraea ulmaria*, и получаемого также окислением салигенина и салицина) или действием расплавленных щелочей на индиго, на кислоту *кумариновую* $C_9H_8O_3$ — представителя ряда $C_nH_{2n-10}O_3$. Она находится также в природе в виде сложного мэфильного эфира, представляющего летучее масло растения *Gaultheria procumbens* (Huile de Wintegreen). Как салициловая кислота, так и обе изомерные с ней кислоты оксибензойная и оксидрациловая (параоксибензойная) способны распадаться на углекислоту и фенильный фенол. Поэтому и потому, что все они, при замещении водородом алкогольного водяного остатка, дают одну и ту же кислоту — бензойную, надобно полагать, что химическое строение их отличается только различным помещением алкогольного водяного остатка относительно углерода фенильной группы. Отличив в радикале фениле C_6H_5 три пая водорода, не одинаковые по отношению к углеродной группе, и обозначив их H^a , H^b и H^c , можно дать радикалу фенилу формулу $(C_6H_2H^aH^bH^c)' = (C_6H_5)'$, и в таком случае различие кислот салициловой, оксибензойной и оксидрациловой могло бы быть выражено примерно следующими формулами:



Они отличались бы тем только, что алкогольный водяной остаток в первом случае занял место водорода H^a , во втором — место водорода H^b , а в третьем — место водорода H^c . Необходимость образования из них тождественной одноатомной кислоты, при этом предположении, очевидна.

Как оксибензойная, так и оксидрациловая кислоты получаются превращениями так называемых нитробензойной и нитродрациловой кислот, из которых первая образуется прямо нитрованием кислоты бензойной, а вторая, вместе с первой, является продуктом действия дымящейся азотной

кислоты на толуол *. Оксидрациловая (параоксибензойная) кислота происходит еще из своего кислого метильного эфира, известного под названием анисовой кислоты, действием кислоты иодистоводородной (Зайцев 1-й):



С этими тремя кислотами еще изомерна (или, быть может, тождественна с которой-нибудь из них, см. прибавление 2-е к § 182 на стр. 218) кислота *окситолевая* $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, полученная действием азотной кислоты на толуол (Fittig).

Флоретиновая кислота, получаемая из флоретина — сложного эфира ее и флороглюцина (см. § 149), также способна распадаться на углекислоту и флорильный фенол; она, следовательно, соответствует которой-либо из трех только что описанных кислот $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, но которой именно — еще нельзя решить. — Оксикуминовая кислота получается из куминовой так же, как оксибензойная из бензойной.

Из всего сказанного видно, что полное выяснение причин, обуславливающих аналогии и различия двуатомных одноосновных ароматических кислот, обещает сделаться возможным тогда, когда будет изучено большее число изомерных видоизменений каждого гомологичного члена.

Двуатомную одноосновную кислоту, еще более неопредельную, чем ароматические, представляет, вероятно, кислота *кумаровая* $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ (непредельного ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{O}_3$), относящаяся, по эмпирической формуле, к коричной так, как оксибензойная относится к бензойной. Кумаровая кислота, однакоже, подвергаясь тем разложениям, при которых коричная переходит в бензойную, дает не оксибензойную кислоту, а кислоту салициловую. — Получена кумаровая кислота присоединением воды к *кумарину* $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$ — пахучему кристаллическому веществу, встречающемуся в различных растениях (в бобках — плоде *Dipterix odorata*, в *Asperula odorata*, в *Anthoxanthum odoratum*, в *Melilotus* и проч.). Кумарин, хотя и может поэтому считаться ангидридом кумаровой кислоты, но относится, по некоторым свойствам, к группе альдегидных веществ. — К одному ряду с кумаровой кислотой принадлежит, быть может, *пипитцагоиновая* кислота — кристаллическое желтое вещество, добытое из корня одного мексиканского растения (Weld). — Представителем ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-12}\text{O}_3$, быть может, будет желтая кристаллическая *хризофановая* кислота $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$ (Rochleder и Heldt), находящаяся в ревенном корне и некоторых других растениях, а в ряду $\text{C}_n\text{H}_{2n-14}\text{O}_3$ могла бы поместиться *хризиновая* кислота $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3$ (Piccard), найденная в листовых почках некоторых тополей. Вещество это, впрочем, недостаточно исследовано для того, чтоб судить о его отношениях. По своему желтому цвету оно приближается к пипитцагоиновой и хризофановой кислотам и, вместе с ними, по тому же признаку, уклоняется от других двуатомных одноосновных кислот.

Наконец, наиболее неопредельное вещество, которого химические отношения мало разъяснены, но которое, судя по составу, может относиться

* Окислением толуола получается, как известно (см. § 115), кислота бензойная, но если здесь происходит нитрование и окисление, то, вероятно, замещению группой NO_2 подвергаются два различных атома водорода в фенильной группе, находящейся как в толуоле, так и в кислоте бензойной.

к двуатомным одноосновным кислотам, будет кислота *бензиловая* $C_{14}H_{12}O_3$ ряда $C_nH_{2n-16}O_3$, замечательная по большой неопределенности своей эмпирической формулы. Тело это, в виде калийной соли, получается присоединением едкого кали к *бензилу* $C_{14}H_{10}O_2$ — полимеру радикала бензойной кислоты $(C_7H_5O)'$:



оно происходит так же и с тем же реагентом из *бензоина* $C_{14}H_{12}O_2$ — полимерного видоизменения бензойного альдегида, в которое последний, при известных условиях, довольно легко переходит. Образование бензилокислого калия из бензоина сопровождается выделением водорода. Бензиловая кислота нелетуча, и при сухой перегонке производит красный маслообразный продукт. С PCl_5 она дает хлорангидрид $C_{14}H_{11}O_2Cl$.

К § 182. 1) Превращение в одноатомную кислоту действием иодоводорода достигнуто для одной из двуатомных одноосновных ароматических кислот, а именно из кислоты миндальной получена этим способом (Cum-Brown) кислота *изотолуиловая* (альфатолуиловая), так что миндальная кислота должна быть сочтена *оксиизотолуиловой* кислотой.

2) *Окситолевая* кислота оказалась несуществующей (Fittig); за нее принята была нечистая толуиловая кислота, происшедшая от того, что толуол, взятый для опыта, содержал ксилол.

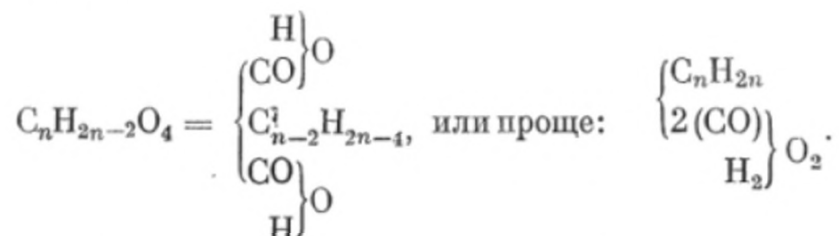
3) При кипячении алая (сабура) в водяном растворе с серной кислотой получается изомер кумаровой кислоты — кислота *паракумаровая*, дающая, при действии расплавленного едкого кали, параоксибензойную кислоту, к которой, следовательно, паракумаровая кислота относится так же, как кумаровая к салициловой (Hlasiwetz и Malin).

2) Двуатомные двуосновные кислоты

Предельные
двуатомные двуосновные
кислоты

183. Кислоты эти содержат два водяных остатка, соединенных с окисленным углем (кислотные водяные остатки), или — что все равно — две группы $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{CO} \end{matrix} \bigg\} \text{O}$. Углеводородный радикал, если

он присутствует, очевидно, должен быть здесь двуатомен, и в предельных кислотах, так же как в гомологах молочной кислоты, будет иметь состав C_nH_{2n} . — Общая формула двуатомных двуосновных предельных кислот будет, таким образом:



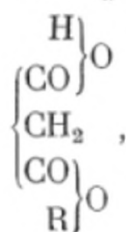
Понятно, что для этих кислот, как и для двуатомных одноосновных, существует возможность двух фаз для каждого превращения, свойственного гидратным веществам вообще. Но здесь оба водяные остатка, находясь в одинаковом отношении к другим составным частям, будут обладать одинаковым химическим характером и притом тем именно, который свойствен

водяному остатку кислот одноосновных.— Следовательно, который бы из этих остатков ни подвергся определенному превращению, образовавшееся производное будет одно и то же, и тех случаев изомерии производных, которые возможны для производных кислот двуатомных одноосновных, здесь, вероятно, не существует *. В то же время, очевидно, после первой фазы превращения, т. е. превращения, совершившегося над одним водяным остатком, эти кислоты должны давать еще кислые вещества — тела, еще содержащие одну неизмененную группу $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$. — В самом деле,

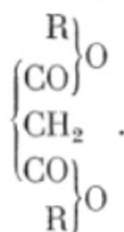
например, для кислоты малоновой $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{CO} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ должны существовать две соли

и два сложные эфира, которых формулы, если обозначить чрез R металл или алкогольный радикал, будут:

кислая соль,
или
кислый эфир



средняя соль,
или
средний эфир



Изомерия описываемых кислот, очевидно, делается мыслимой (если не принять различие единиц сродства) только для члена с 4 паями угля в составе тела, содержащего углеводородную группу, одинаковую, по эмпирической формуле, с находящеюся в кислотах молочных, которые заключают только 3 пая угля. Вообще, число изомерных видоизменений, теоретически возможных для каждого члена в этом гомологичном ряде, будет равняться числу таких же видоизменений, возможных для двуатомной одноосновной предельной кислоты, содержащей угля одним паем менее.— Простейший член ряда будет здесь, как и в рядах других кислот, не вполне аналогичен с высшими. В этом члене — в щавелевой кислоте

* Такое заключение, впрочем, будет только приблизительно верно, потому что в известных случаях мыслимо некоторое, хотя и тонкое, различие между размещением двух групп $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ в частице описываемых кислот.

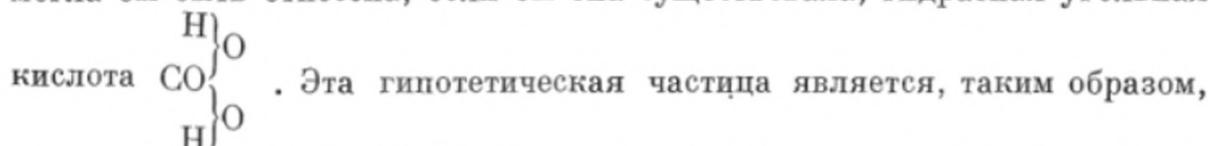
Для кислоты, содержащей углеводородную группу C_2H_4 , возможны, например, 2 случая химического строения, которые, обозначая чрез A группу $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$, выразятся

формулами: $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{A} \\ \text{CH}_2\text{A} \end{matrix}$ и $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{A} \\ \text{CH A} \end{matrix}$. В первом из этих веществ положения обеих групп A (а следовательно и водяных остатков) относительно угля и водорода группы C_2H_4 вполне одинаково, но во второй формуле одна группа A соединена с более гидрогенизированным углем, чем другая.— В этой последней частице, если она существует, характер водяных остатков может, следовательно, быть слегка различным.— Понятно, что подобное суждение прилагается и к кислотам двуатомным одноосновным, и ко многим другим телам.



угля непосредственно соединены один с другим.

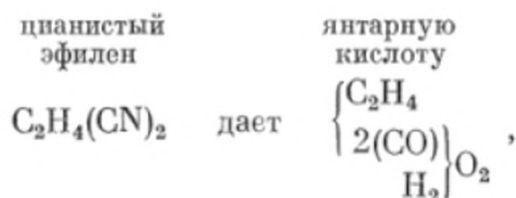
Наконец, по двуосновности, но не по эмпирической формуле, сюда могла бы быть отнесена, если бы она существовала, гидратная угольная



примыкающею, с одной стороны, к двуатомным одноосновным, с другой — к двуатомным двуосновным кислотам.

Общие способы образования кислот двуатомных двуосновных
184. Синтетические способы образования двуатомных двуосновных предельных кислот вообще аналогичны тем, которыми происходят другие, уже описанные кислоты. Кислоты $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$ образуются, действием щелочей, из цианистых соединений, содержащих 2 пая радикала циана $\text{Cy} = \text{CN}$.

Таким образом,



и, вероятно, вообще



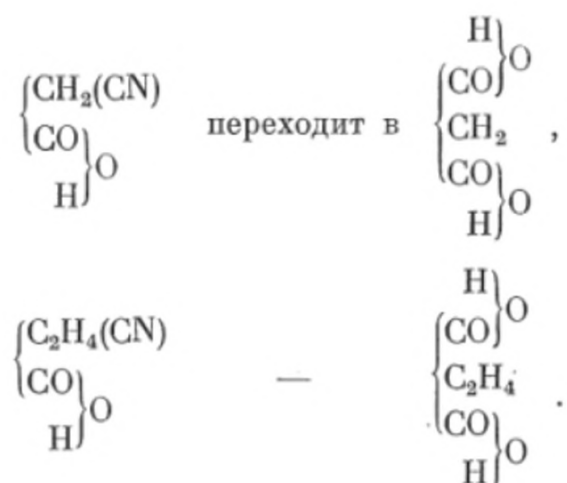
Так как, при всех этих превращениях, CN переходит в $\left\{ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, то понятно, что щавелевая кислота — простейший член ряда, представляющая две соединенные между собою углеродным сродством группы $\left\{ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, может

образоваться из $\left\{ \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{CN} \end{array} \right\}$ — так называемого циана (в свободном состоянии).

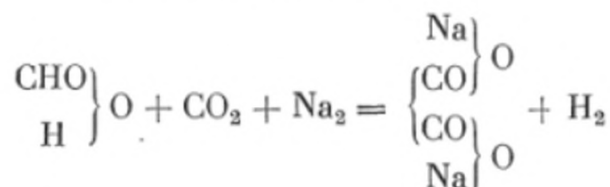
Кроме того, описываемые кислоты могут происходить из цианистых соединений, заключающих только один пай циана, но уже содержащих одну готовую группу $\left\{ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$. В самом деле, одноцианоуксусная кислота *

* Цианоуксусная кислота и ее гомологи могут быть получены двойным разложением хлороуксусной кислоты и ее гомологов с цианистыми металлами.

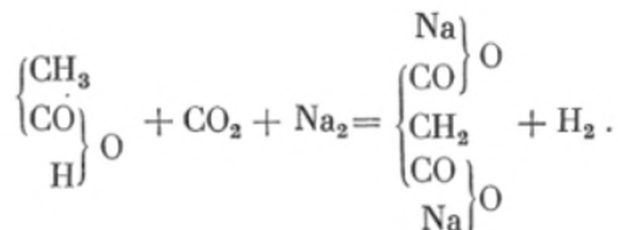
дает малоновую, а одноцианопропионовая — янтарную кислоту (Hugo Müller, Kolbe):



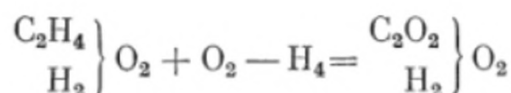
Одновременным действием угольной кислоты и натрия двуатомные двуосновные кислоты (если верны наблюдения Catton'a), также могут происходить из одноатомных кислот. Таким образом, муравейная и уксусная кислоты производят натриевые соли щавелевой и малоновой кислот:



и



Чистой реакцией окисления описываемые кислоты происходят из гликолов. По крайней мере, щавелевая кислота получена этим путем из эфилгликола (ср. § 142):

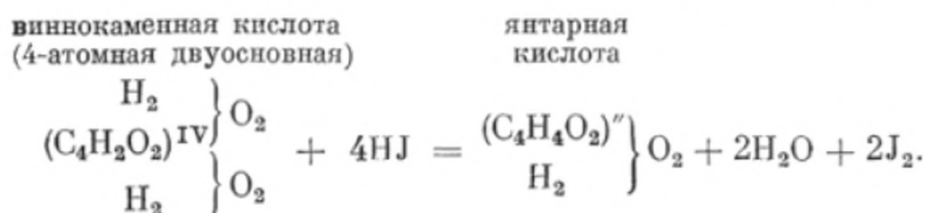


Также окислением получена янтарная кислота из нормальной бутириновой:

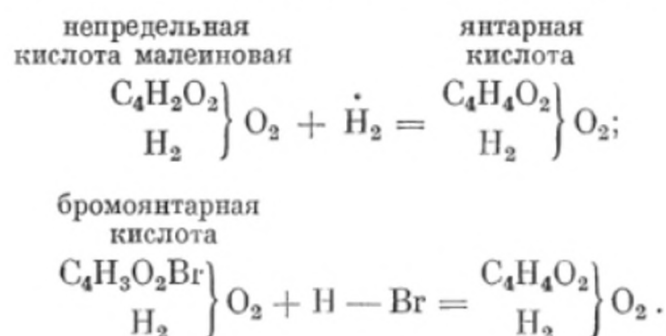


Замещением водяного остатка водородом получают двуатомные двуосновные кислоты из кислот той же основности, но большей атомности; из кислот неопределенных, одинаковой с ними атомности и основности, они могут происходить присоединением водорода, а из своих галоидных производных — замещением галоида водородом. Первая реакция имеет место

при действии подоводорода или иодистого фосфора и воды ; например:

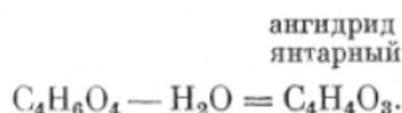


Вторая и третья реакции имеют место преимущественно при влиянии выделяющегося (амальгамой натрия с водою) водорода:



Наконец, описываемые кислоты являются нередко продуктами сильного окисления различных, более сложных веществ продолжительным действием кислоты азотной: многие из них вместе происходят этим путем, в особенности — из жиров.

185. Описываемые кислоты вообще представляют тела твердые, кристаллические, растворимые в воде и спирте, не имеющие запаха и одаренные сильно-кислым вкусом. Те из них, которые имеют частицу средней сложности, обнаруживают некоторую летучесть. — При повторенных перегонках и, преимущественно, при содействии веществ, отнимающих воду, они способны терять воду и переходить, подобно двуатомным одноосновным кислотам, в ангидриды:

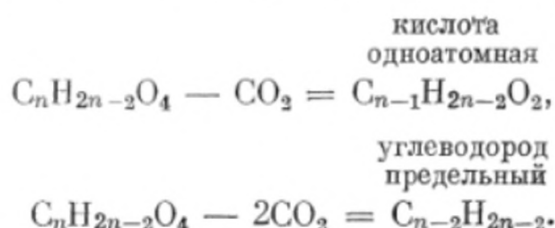


Исключение из этого правила представляет простейший член ряда — кислота щавелевая, которой ангидрид не существует и которая, теряя воду, дает равные объемы углекислоты и окиси углерода:



Подобно одноатомным кислотам, описываемые кислоты могут, при известных условиях, выделять угольную кислоту, которой образование происходит, так же как и у одноатомных кислот, на счет группы СО, присутствующей в частице. Так как частица двуатомных двуосновных кислот содержит две таких группы, то для них возможны две фазы упомянутого превращения: потеря одной или потеря двух частиц углекислоты. В первом случае из двуатомной двуосновной кислоты происходит одноатомная кислота, содержащая одним паем угля менее, во втором — углеводород предельный, содержащий углерода менее двумя паями противу разлагаю-

щейся двуосновной и одним паем менее противу одноатомной кислоты, представляющей продукт первой фазы разложения (ср. § 106):



Таким образом, щавелевая кислота дает, теряя CO_2 , муравейную кислоту, малоновая — уксусную, янтарная — пропионовую кислоту (Koch). Эта фаза разложения для щавелевой кислоты имеет место при ее нагревании с глицерином (Berthelot, ср. § 169), для янтарной кислоты — при легком нагревании со щелочами. Образование предельных углеводородов, с потерей $2CO_2$, происходит у высших членов ряда (Riche), при сухой перегонке с избытком щелочи. Простейшая из описываемых кислот — щавелевая выделяет, при тех же условиях, водород, оставляя углекислую соль. — Кроме того, вероятно, всем кислотам этого ряда присуща способность, при электролизе солей, окисляться на счет электролитического кислорода и производить, отделяя углекислоту, углеводород $C_n H_{2n}$. — Такое разложение происходит, по крайней мере, у янтарной кислоты, дающей эфилен (Kekulé, ср. § 108).

К § 185. Интересный случай образования кислот одноатомных, отделением углекислоты, из двуосновных двуатомных кислот имеет место при действии света на их раствор, к которому примешана соль окиси урана. Таким образом, из щавелевой кислоты получена муравейная, из янтарной — пропионовая, из пировиннокислотной — бутириновая (или изобутириновая?) кислота (Seesamp).

186. Щавелевая кислота (Acidum oxalicum) $C_2 H_2 O_4$ — простейший член ряда — может происходить, кроме описанных способов, еще нагреванием муравейнокислых солей с избытком щелочи, причем отделяется водород и происходит щавелевокислая соль:



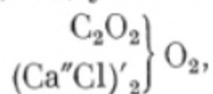
Она происходит также прямым присоединением кислорода к особому, соответствующему ей альдегидному веществу, глиоксалу $C_2 H_2 O_2$, и действием щелочей на глиоксиловую кислоту. Глиоксиловая кислота $C_2 H_2 O_3$, подобно разложению бензойного альдегида на бензильный алкоголь и бензойную кислоту, распадается при этом на гликоловую и щавелевую кислоты:



Щавелевая кислота представляет, далее, обыкновенный продукт сильного окисления многих веществ сахаристых (см. § 154) и тел, к ним близких (древесины; крахмала и т. п.). На этом основываются обыкновенные способы ее приготовления: для получения щавелевой кислоты или обрабатывают глюкозы азотной кислотой, или нагревают древесные опилки с смесью едкого кали и едкого натра.

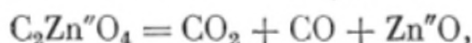
В природе встречается щавелевая кислота в виде солей как в растительном, так и в животном царстве: кислая калийная соль ее находится в щавеле и кислице (Oxalis), натронная — в различных породах солянок (Salsola), известковая — в некоторых поростах и также, у животных, — в моче, в околоплодной жидкости и проч.

Щавелевая кислота кристаллизуется в бесцветных, выветривающихся при нагревании призмах, содержащих 2 частицы кристаллизационной воды $C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Она обладает весьма сильными кислотными, едкими свойствами. — Для нее известны не только кислые соли (C_2HMO_4) и средние ($C_2M_2O_4$), но существует также, с двуатомным кальцием, соль (Fritzsche)



напоминающая свинцовые, содержащие галоид, соли уксусной кислоты (см. § 168).

Содержа сравнительно много кислорода, щавелевая кислота, свободная и в солях, легко подвергается окислению или разложению при нагревании, причем не оставляет угля; ее соли с теми металлами, которых окислы не легко восстанавливаются, оставляют окись металла, например:



а соль, например серебряная, имеющая способность разлагаться с легким взрывом, дает чистый металл:



Кислые соли, которые щавелевая кислота производит с одноатомными металлами (например, C_2HKO_4 — так называемая *щавелевая соль*), могут иногда соединяться еще со щавелевой кислотой, образуя соединение, соответствующее соединению уксусной кислоты с уксуснокислым калием; таков будет так называемый *четырёхкислый щавелевокислый калий* $C_2HKO_4 + C_2H_2O_4$. — Полной нерастворимостью в воде отличается, из числа щавелевокислых солей, известковая, к образованию которой щавелевая кислота склонна настолько, что дает осадок в растворе гипса и освобождает при этом серную кислоту.

Малоновая кислота C_3HO_4 , кроме синтетических способов образования, получена еще окислением яблочной (трехатомной двуосновной) кислоты $C_4H_6O_5$ хромокислым калием с серною кислотой.

Янтарная кислота $C_4H_6O_4$, найденная сначала, как указывает название, в янтаре, встречается в организмах растительных (в полыни и проч.) и животных (в различных железах). Она всегда образуется при окислении жиров азотною кислотой, а получается обыкновенно замещением водяного остатка посредством водорода в кислоте яблочной, которой известковую соль, в смеси с водой и дрожжами или творогом, подвергают для этого брожению. — Янтарная кислота представляет также постоянный, хотя незначительный по количеству, продукт спиртового брожения (см. § 155). — Янтарная кислота кристаллизуется в белых листоватых или призматических кристаллах, возгоняется без разложения около 140° , а при 180° плавится и начинает разлагаться на воду и ангидрид.

Частица янтарнокислого калия может соединяться с частицей янтарной кислоты, подобно тому как это делает щавелевая кислота. — Синтетическое образование янтарной кислоты из цианистого эфиленда указывает ясно, что в ней содержится та же группа C_2H_4 (эфилен), как в парамолочной кислоте. Вероятно, может существовать еще изомерное видоизменение кислоты янтарной, соответствующее молочной кислоте брожения и заключающее группу C_2H_4 из уксусного альдегида (эфилиден). Эта эфилидено-янтарная кислота остается пока еще неизвестной.

Пировинокаменная кислота $C_5H_8O_4$ получается при сухой перегонке виннокаменной кислоты — без сомнения, из образующейся сначала пиро-

виноградной кислоты (см. § 181). Она готовится также действием амальгамы натрия и воды на соответствующие непредельные, изомерные между собою кислоты $C_5H_6O_4$ (итаконовую, мезаконовою и цитраконовую, см. § 187). С пировиннокаменной кислотой, быть может, изомерна *липиновая*, образующаяся, по некоторым наблюдениям, при окислении жиров азотной кислотой. Существование ее подлежит еще, впрочем, сомнению (Arrpe).

Высшие члены этого ряда, а именно — кислоты *адипиновая* $C_6H_{10}O_4$, *пимелиновая* $C_7H_{12}O_4$, *пробковая (субериновая)* $C_8H_{14}O_4$, *азелаиновая* $C_9H_{16}O_4$, получают также действием азотной кислоты на разные жирные вещества (пробковая — также действием азотной кислоты на пробку и вообще древесину). Они мало известны в чистом состоянии. Первая из них или, быть может, ее изомерное видоизменение получено еще в чистом виде действием иодоводорода на кислоту слизевую (шестиатомную двусосновную) $C_6H_{10}O_8$ (Crum-Brown), чрез замещение в этой последней водородом четырех алкогольных водяных остатков. Кислота *себациновая* (сальная, пиролеиновая) $C_{10}H_{18}O_4$, происходящая сухой перегонкой олеиновой кислоты, известна несколько лучше; наружностью походит она на кислоту бензойную. — Формула $C_9H_{16}O_4$ приписывается еще кислотам *лепаргиловой* и *анхоиновой*, которые тоже получены были окислением и, быть может, изомерны с азелаиновой кислотой. Точно так же *ипомовая* кислота, приготовленная окислением разных веществ, добытых из смолы ялappa, кажется, изомерна с себациновой. — Наконец, высшим известным членом ряда двуатомных двусосновных кислот будет, повидимому, судя по эмпирическому составу, кислота *роцеллевая* $C_{17}H_{32}O_4$, найденная в некоторых красильных поростах (рода *Rosella*).

Непредельные дву-
атомные двусосновные
кислоты

187. Ряд непредельных двуатомных кислот, относящихся к предельным так же, как акриловая кислота и ее гомологи относятся к пропаноиновой и ее гомологам, будет иметь общую формулу

$C_nH_{2n-4}O_4$ или, подробнее, $\left\{ \begin{matrix} C_nH_{2n-2} \\ 2(CO) \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$. — Простейший возможный член это-

го ряда, до сих пор, впрочем, еще не известный, — член, которого радикал не содержал бы водорода, должен соответствовать кислоте малоновой и

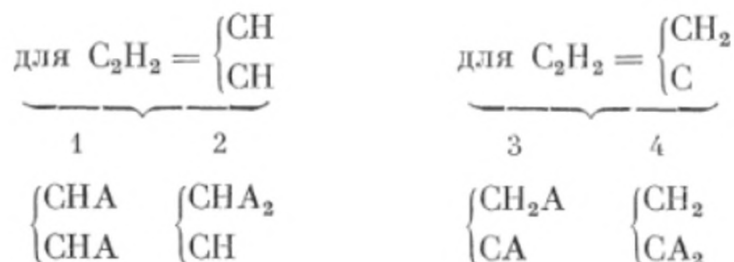
иметь формулу $C_3H_2O_4 = C_3O_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ O \\ H \end{matrix} \right\}$ *. Углеводородными группами в этих

кислотах являются непредельные углеводороды C_nH_{2n-2} . Изомериею этих углеводородных групп может, так же как и в кислотах предельных, условливаться изомерия описываемых кислот, но в то же время здесь, как и вообще у многих непредельных веществ, возможна другая

* К этой кислоте близка непредельная двусосновная кислота *кумоновая* $C_4H_2O_4$, уклоняющаяся от всех двуатомных двусосновных кислот по количеству кислорода. Она получена особыми превращениями кислоты пироглизовой. Кумоновая кислота гомологична, по эмпирическому составу, с пироглизовой кислотой. От этой последней она отличается, однакоже, своей двусосновностью, доказанной фактически (Beilstein и Schmelz). Двусосновность эта, впрочем, вполне согласуется с теорией: если в кумоновой кислоте находятся два водяных остатка, то ее неполная рациональная формула будет $C_4O \left\{ \begin{matrix} O \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$, и тогда понятно, что водяные остатки, соединенные с группой, состоящей только из угля и кислорода, имеют кислотный характер.

причина изомерии — различие в химическом размещении групп (СО,НО) относительно отдельных паев группы C_nH_{2n-2} , хотя эта последняя группа остается в обоих случаях одинаковою (ср. § 114). Таким образом,

например, для кислоты $C_4H_4O_4 = \left\{ \begin{matrix} C_2H_2 \\ 2(CO) \\ H_2 \end{matrix} \right\}_{O_2}$ мыслимы два разряда изомеров, обуславливаемые изомерией группы C_2H_2 (ацетилен), и в каждом из этих разрядов возможны еще два случая изомерии, зависящие от различного размещения групп (СО,НО)'. Если чрез А обозначим эти последние группы, то формулы теоретически возможных изомеров кислоты $C_4H_4O_4$ будут:

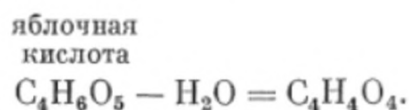


При взгляде на формулы становится очевидным, что если эти изомеры, соединяясь с водородом, превратятся в предельное вещество, то 1-й и 3-й из них дадут одну и ту же кислоту — обыкновенную эфилено-янтарную, заключающую группу $\left\{ \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \right\}$, и, точно так же, 2-й и 4-й изомеры дадут оба изомер янтарной кислоты — кислоту эфилиден-янтарную, содержащую группу $\left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH \end{matrix} \right\}$.

Само собою разумеется, что для кислот более сложного состава и число возможных изомеров должно быть больше, но отношения их к предельным двуатомным двуосновным кислотам и причины изомерии должны быть аналогичны с приведенными здесь.

В описываемом ряде кислот, действительно, известно довольно много изомерных видоизменений, которые, переходя к пределу, дают одну и ту же кислоту предельную. Таким образом, изомерные между собою *малеиновая* и *фумаровая* кислоты $C_4H_4O_4$ обе производят, соединяясь с водородом, янтарную кислоту, а три до сих пор открытые изомера $C_5H_6O_4$ — кислоты *итаконовая*, *мезаконовая* и *цитраконовая* — все образуют с водородом кислоту пировиннокаменную (см. выше).

Названные пять кислот, представляющие видоизменения двух членов описываемого ряда, суть наиболее исследованные его представители. — Кислоты $C_4H_4O_4$ — *фумаровая* и *малеиновая* — обе происходят при сухой перегонке яблочной (трехатомной двуосновной) кислоты вследствие потери воды:

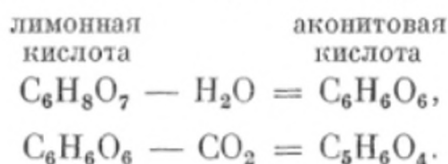


Фумаровая кислота находится при этом в остатке, а малеиновая может быть получена выпариванием водного дистиллята. Фумаровая кислота встречается также в природе — в некоторых грибах, поростах и дымянке

(*Fumaria officinalis*). Отсюда для нее еще — название кислоты *болетовой* и *лишайной* (*Flechtensäure*).

Фумаровая и малеиновая кислоты обе белы, кристалличны; из них фумаровая гораздо менее, чем малеиновая, растворима в воде. Обе они, кроме упомянутой выше способности соединяться с водородом при действии иодистого водорода или амальгамы натрия и воды, соединяются также прямо с Br_2 . При нагревании как фумаровая, так и малеиновая кислоты, теряя воду, производят одно и то же вещество $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$, известное под названием *малеинового ангидрида* и способное действительно, соединяясь с водою, давать малеиновую кислоту *. Такое содержание дает возможность переходить от фумаровой кислоты к кислоте малеиновой, и, наоборот, малеиновая кислота, при продолжительном плавлении или кипячении с слабой азотной кислотой, дает кислоту фумаровую. — Подвергнутые, в виде солей, электролизу, фумаровая и малеиновая кислоты дают ацетилен (ср. § 110), т. е. освобождают находящуюся в них углеводородную группу. — Третьим изомером с формулой $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ будет, повидимому, кислота *изомалеиновая*, полученная из кислоты *изомалеиновой* (см. § 191), изомерной с яблочной кислотой (*Kämmeger*).

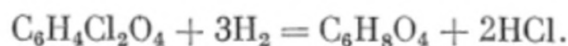
Из числа кислот $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ *итаконовая* и *цитраконовая* происходят при нагревании кислоты (непредельной трехатомной и трехосновной) аконитовой или кислоты предельной четырехатомной трехосновной лимонной, которая, теряя воду, дает аконитовую кислоту:



Отсюда видно, что происхождение аконитовой кислоты из лимонной соответствует образованию кислот фумаровой и малеиновой из кислоты яблочной, а превращение аконитовой кислоты в итаконовую и цитраконовую аналогично происхождению кислот одноосновных из кислот предвуатомных двуосновных (ср. § 185). — Мезаконовая кислота получается вращением цитраконовой при кипячении с слабой азотной или при нагревании с крепкой иодистоводородной кислотой. Все эти кислоты кристалличны; из них цитраконовая легко растворяется в воде и плавится при 80° , итаконовая растворима несколько труднее и плавится при 160° , мезаконовая кислота мало растворима в холодной воде, плавится при 208° . Цитраконовая и итаконовая кислоты, отделяя при нагревании воду, дают одно и то же тело — *ангидрид цитраконовый* $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$, переходящий с водою в цитраконовую кислоту. Из итаконовой кислоты, таким образом, может быть приготовлена цитраконовая, а эта последняя превращается, продолжительным нагреванием, в итаконовую кислоту. Мезаконовая кислота возгоняется при нагревании, не разлагаясь; ее можно превратить в цитраконовую, вводя в некоторые соединения и снова выделяя из них. — Все эти кислоты, кроме способности присоединять водород, могут соединяться с Cl_2 , Br_2 (но не с J_2), с HCl , с хлорноватистой кислотой $\left. \begin{matrix} \text{Cl} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ и также с другими различными паями и группами.

* Летучесть малеинового ангидрида и его образование из фумаровой кислоты объясняют, почему малеиновая кислота, образующаяся при сухой перегонке яблочной, находится в дистилляте.

Ближайшим и высшим гомологом кислоты итаконовой и ее изомеров будет, по эмпирической формуле, двуосновная кислота *муконовая* $C_6H_8O_4$ (Bode), полученная из особой хлорсодержащей кислоты $C_6H_4Cl_2O_4$, которая готовится действием воды на продукт, образующийся в реакции пятихлористого фосфора со слизевой кислотой (см. § 198).— Муконовая кислота происходит при действии водорода в состоянии выделения, в силу следующего превращения:



Она кристаллизуется в белых длинных призмах, легко растворяется в горячей и трудно в холодной воде.— Аналогия ее с итаконовой кислотой не полна: муконовая кислота не присоединяет к себе водорода и не переходит в адипиновую кислоту, т. е. не претерпевает превращения, аналогичного переходу итаконовой кислоты в пировиннокаменную.

Гомологами описанных кислот по составу, но также не аналогами по химическому содержанию, являются далее кислоты *теребиновая* $C_7H_{10}O_4$ и *камфарная* $C_{10}H_{16}O_4$. Первая из них получается при окислении скипидара, а вторая — камфоры азотной кислотой. Теребиновая кислота содержит как одноосновная, одноатомная: щелочи замещают в ней металлом только один пай водорода, но образующиеся соли могут еще соединяться с частицей щелочи, например:



а



Последние соли принадлежат кислоте, которая называется *диатеребиновой* и должна бы иметь формулу $C_7H_{12}O_5$, т. е. относиться к теребиновой так же, как яблочная к фумаровой и ее изомерам. Диатеребиновая кислота, однакож, не существует самостоятельно, и ее соли, при обработке кислотами, выделяют теребиновую кислоту. Эта последняя, судя по ее

одноосновности, быть может, имеет химическое строение $\left\{ \begin{array}{c} H \\ C_5H_8 \\ CO \\ CO \\ H \end{array} \right\} O$ и пред-

ставляет двуатомный одноосновный ангидридо-гидрат — вещество, где есть окисленный уголь, не соединенный с водяным остатком. Теребиновая кислота — тело белое, кристаллическое, распадающееся при нагревании на углекислоту и пиротеребиновую кислоту (см. § 172).— Камфарная кислота представляет также белое кристаллическое тело. Она действительно аналогична с настоящими двуатомными двуосновными кислотами и образует средние соли, заключающие два пая одноосновных металлов. При нагревании камфарная кислота распадается на воду и ангидрид. Для камфарной кислоты известны четыре видоизменения, совершенно параллельные видоизменениям виннокаменной кислоты (§ 194). Они отличаются друг от друга преимущественно отношением к поляризованному лучу света (см. § 101) и представляют, быть может, случай физической изомерии (см. § 47). Камфарная кислота, приготовленная из обыкновенной (лавровой) камфоры, вращающей плоскость поляризации вправо, вращает ее также вправо и отличается названием *правой*; левая камфарная кислота

получается из влево вращающей камфоры, находящейся в ромашке. Обе эти кислоты, при смешении в равном количестве частиц, дают *паракамфарную* кислоту, не действующую на поляризованный луч, а при разложении эфира паракамфарной кислоты едким кали получается видоизменение, также не действующее на поляризованный луч, но отличное от кислоты паракамфарной.

Кислоты двуатомные
двуосновные высшей
непредельности

188. Из двуатомных двуосновных кислот высшей непредельности исследованы преимущественно два изомерные видоизменения члена $C_8H_6O_4$, относящиеся к одноатомной толуиловой кислоте и к кислоте бензойной так же, как янтарная относится к бутириновой и к пропионовой. Кислоты эти несут название *фталевой* (*ализариновой*) и *терефталевой*. Обе они получают продолжительным окисляющим действием азотной или хромовой кислоты: первая — из нафталина и его производных, вторая — из скипидара, цимолы и некоторых других углеводородов. Наиболее аналогична, повидимому, с предельными кислотами фталевая кислота, представляющая мелкие, рыхлые, белые кристаллы, довольно легко растворимые в кипящей воде. Подобно предельным кислотам, фталевая кислота распадается, при нагревании, на воду и ангидрид, который улетучивается; при сухой перегонке со щелочами она разлагается на углекислоту и бензол:



Аналогия фталевой кислоты с ароматическими кислотами выражается, кроме этого образования бензола, и в ее способности легко подвергаться замещениям.

Терефталевая кислота, имеющая вид белого кристаллического порошка, также имеет склонность к замещениям, но при нагревании возгоняется без разложения. Этим терефталевая кислота отличается от фталевой.

Обе кислоты оказывают, повидимому, мало способности к прямым соединениям, несмотря на значительную непредельность их эмпирической формулы. Словом, в этом отношении они могут быть сравнены с другими ароматическими веществами: углеводородами, одноатомными кислотами и проч.

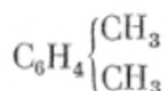
Гомологами этих двух кислот будут, если сделанные наблюдения верны (см. приб. 2-е к § 188 на стр. 230), кислоты *инсолиновая* и *увитиновая* $C_9H_8O_4$, вероятно изомерные между собою. Первая, сходная с терефталевой кислотой, происходит (Schwanert), вместе с нею, при окислении тимьянного масла (из растения *Thymus vulgaris*); вторая, представляющая также белое, кристаллическое тело, образуется из кислоты пировиноградной (см. § 181). Высший по сложности гомолог ряда представляет, быть может, двуосновная кислота *гургуновое* $C_{22}H_{34}O_4$, найденная в особом балласте (гургуновом, называемом также Woodoil), получаемом из растений рода *Dipterocarpus* (Werner).

Наконец, *гвайякосмольная* кислота (Guajakharzsäure) $C_{20}H_{26}O_4$ (Hlasiwetz) может считаться наиболее непредельной двуатомной двуосновной кислотой. Она находится в гвайяковой смоле и представляет белое кристаллическое тело, довольно легкоплавкое и разлагающееся при нагревании.

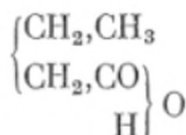
К § 188. 1) Терефталевая кислота получается из толуиловой (бета-толуиловой) окисляющим действием хромокислого калия с серной кислотой (Beilstein и Yssel de Schepper). Превращение это объясняет возможность получения как той, так и другой из ксилола (см. приб.

к § 115); оно совершенно аналогично переходу бутириновой кислоты в янтарную:

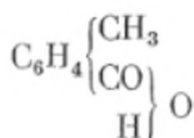
ксилол (двумэфилиро-
ванный бензол)



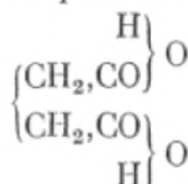
бутириновая кислота



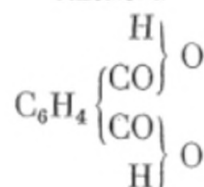
толуиловая
кислота



янтарная кислота



терефталевая
кислота



2) Вещество, названное *инсолиновой* кислотой, есть не что иное, как кислота терефталевая с примесью трудно от нее отделяемой толуиловой кислоты (Hirzel). В самом деле, эта последняя находится между продуктами действия слабой азотной кислоты на различные терпены $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.

с) Трехатомные кислоты, или тригидраты оксиглеводородных радикалов

1) Трехатомные одноосновные кислоты

Трехатомные одноосновные предельные кислоты 189. Углеводородная группа здесь трехатомна и, следовательно, в предельных кислотах будет иметь формулу $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})''' = (\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) - \text{H}_3$. Отсюда, общая формула трехатомных одноосновных кислот будет:



Два водяных остатка в этих кислотах обладают алкогольным и один водяной остаток кислотным характером. Руководясь соображениями, изложенными выше по поводу двуатомных одноосновных и двуосновных кислот (см. §§ 178 и 183), не трудно далее сделать заключение о возможной изомерии производных кислот трехатомных одноосновных и об изомерии их самих. Подробное рассмотрение этих случаев тем менее необходимо, что факты здесь далеко еще отстали от теории.

Что касается способов происхождения этих кислот, то опять, на основании данных, изложенных выше (§ 179), можно с большою вероятностью ожидать, что синтетическое образование их достигнется превращением одноцианистых производных трехатомных спиртов $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{CN}) \begin{Bmatrix} \text{H}_2 \end{Bmatrix} \text{O}_2$

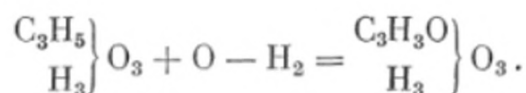
и что, с другой стороны, они могут быть получены из двугалоидных про-

изводных кислот одноатомных, например $\begin{Bmatrix} \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Br}_2 \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{Bmatrix} \text{O}$, и одноголоидных

производных кислот двуатомных одноосновных, например $\left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Br} \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$,

посредством замещения галоида водяным остатком. Кроме того, трехатомная одноосновная кислота, повидимому, может произойти действием выделяющегося водорода на кислоту двуатомную двуосновную с тем же количеством угля. Этим способом получена, при обработке амальгамой натрия эфира щавелевой кислоты, смешанного с алкоголем, кислота *гликолиновая* $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$, относящаяся, по всей вероятности, к описываемому ряду и представляющая белое, нелетучее, легкорастворимое вещество, дающее соли, соответствующие общей формуле $\text{C}_2\text{H}_3\text{M}'\text{O}_4$.

Наконец, окисление трехатомного алкоголя может также дать начало трехатомной одноосновной кислоте. Таким образом, из пропилглицерина, действием азотной кислоты, приготовлена *глицериновая* кислота $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$ — единственный, достаточно исследованный член описываемого ряда (Соколов, Debus):



Глицериновая кислота представляет кислое, нелетучее и некристаллизующееся камедообразное вещество. Ее соли имеют формулу $\text{C}_3\text{H}_5\text{MO}_4$. С расплавленным едким кали она дает уксусную и муравейную кислоты (Atkinson), разлагаясь согласно уравнению:



с иодистоводородной кислотой обменивает два водяных остатка на водород и иод, производя одно из видоизменений иодопропионовой кислоты (Beilstein):



а при нагревании может переходить в пировиноградную кислоту (ср. § 181).

К § 189. Глицериновая кислота, при обработке сначала пятихлористым фосфором, потом — водою, дает, вместо двуххлоропропионовой кислоты, которой образование можно было ожидать, — однохлоропропионовую. Раствор этой последней, действуя на окись серебра, восстанавливает ее частью и дает жидкую кислоту $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$. Эта последняя, кажется, одноосновна и представляет неопредельный аналог глицериновой кислоты (Wichelhaus) (ср. § 243).

**Кислоты трехатомные
одноосновные
неопредельные**

190. Из числа неопредельных кислот, с четырьмя паями кислорода в составе, только некоторые из видоизменений, соответствующих формуле $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$ и принадлежащих, следовательно, к числу ароматических веществ, достаточно известны для того, чтобы считать их трехатомными одноосновными кислотами. Формула эта принадлежит кислотам *оксисалициловой*, *карбогидрохиновой*, *протокатехиновой* и *гипогалловой*, которые, однакоже, вообще не достаточно исследованы для того, чтобы можно было положительно сказать, что все они изомерны между собою и что между ними нет тел, тождественных одно с другим. — *Карбогидрохиновая*

кислота получена действием брома на хинную (вероятно — пяти-атомную одноосновную непердельную) кислоту (Hesse), причем эта последняя теряет водород и воду:



Протокатехиновая кислота приготовлена действием расплавленного едкого кали на кислоту пипериновую (Strecker, см. ниже в этом §), *оксисалициловая* образуется реакцией едкого кали с одноидосалициловой кислотой $C_7H_5JO_3$ (Lautemann), а *гипогалловая* — действием иодоводородной или хлороводородной кислоты на кислоту *гемипиновую* — продукт превращения *наркотина*, находящегося в опиуме. Гемипиновая кислота $C_{10}H_{10}O_6$ подвергается при этом следующей реакции (Matthiessen и Foster):



Наконец, еще кислота такого же состава происходит из маклюрина (ср. § 149) и гваяковой смолы действием едкого кали. Все эти кислоты представляют кристаллические белые тела, легко растворимые в воде, алкоголе и эфире. Все они, при сильном нагревании, дают углекислоту и оксифенол (пирокатехин), или его изомер гидрохинон (см. § 147), или оба изомера вместе:



Карбогидрохиноновая кислота окрашивает раствор треххлористого железа в зеленый, а оксисалициловая — в синий цвет. Реакция эта напоминает отношение салициловой кислоты и, аналогичных с нею, ее гомологов.

К числу кислот трехатомных одноосновных высшей непердельности принадлежит, вероятно, одноосновная *ейгетининовая* кислота $C_{11}H_{12}O_4$ и, быть может, также кислоты *пипериновая* $C_{12}H_{10}O_4$ и *гидропипериновая* $C_{12}H_{12}O_4$.

Ейгетининовая кислота получена присоединением углекислоты к ейгенолу (ейгеновой кислоте, см. § 147, Scheuch) под влиянием натрия, так же как салициловая кислота получается из фенола. С солями окиси железа ейгетининовая кислота дает темносинее окрашивание. *Пипериновая* кислота также одноосновна и получается действием алкогольного раствора едкого кали на *пиперин* — особое, сложное, содержащее азот вещество, находящееся в зернах перца, а *гидропипериновая* происходит присоединением выделяющегося водорода к пипериновой кислоте.

Сюда ли относится одноосновная вератровая кислота $C_9H_{10}O_4$, найденная в семенах особой породы чемерицы, — нельзя еще решить.

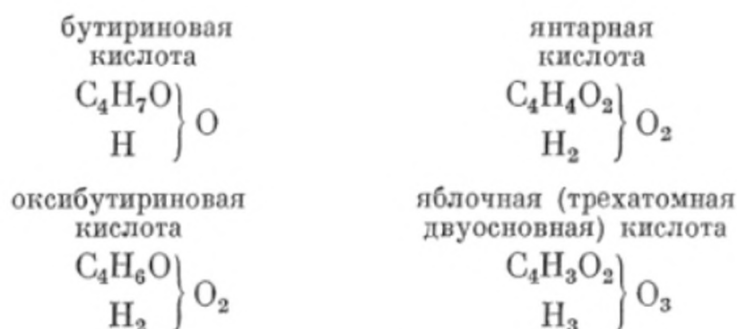
2) Кислоты трехатомные двуосновные

Трехатомные
двуосновные
предельные
кислоты

191. Общая формула этих предельных кислот, оче-

видно, будет: $C_nH_{2n-2}O_5$, подробнее — $\left. \begin{array}{c} H \\ C_nH_{2n-1} \\ 2(CO) \\ H_2 \end{array} \right\} O_5$

Отсюда видно, что к кислотам двуатомным двуосновным ($C_nH_{2n-2}O_4$) они будут относиться так же, как кислоты двуатомные одноосновные относятся к кислотам одноатомным. Например:

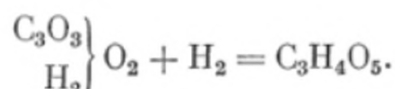


Факты действительно подтверждают эту аналогию.

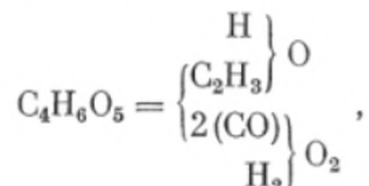
По эмпирической формуле и по основности простейшим членом этого ряда является кислота *тартроновая* $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5$, получаемая превращением так называемой нитровиннокаменной кислоты (Dessaignes) и обладающая способностью давать, при нагревании, полный ангидрид кислоты гликоловой (гликолид) $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$:



Тартроновая кислота получается также действием амальгамы натрия на так называемую мезокзаловую кислоту $\left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{O}_3 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$ (Deichsel) — вещество кислое двуосновное, содержащее окисленного угля более, чем водяных остатков, и, следовательно, примыкающее к ангидридо-гидратным соединениям:



Более сложный и единственный хорошо исследованный член этого ряда представляет кислота *яблочная* (Ac. malicum)



открытая еще Scheele и весьма распространенная в царстве растительном — в различных плодах, из сока которых (в особенности из кислых яблок и рябины) легко добывается осаждением, в виде известковой или свинцовой соли. — Природная яблочная кислота вращает плоскость поляризации влево, весьма легко растворима в воде и алкоголе и кристаллизуется очень трудно. Видоизменение яблочной кислоты, не действующее на поляризованный луч, несколько труднее растворимое и легче кристаллизующееся, получается из оптически недействующего видоизменения *аспараги-*

новой кислоты — тела, имеющего формулу $\left\{ \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \\ 2(\text{CO}) \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}$ и относящегося

к яблочной кислоте так, как аланин относится к молочной (см. § 179), — действием кислоты азотистой. То же самое или изомерное с этим видоизменение яблочной кислоты, так же не действующее на

поляризованный луч, образуется из однобромоянтарной кислоты $C_4H_5BrO_4$, при обработке ее раствора окисью серебра (Kekulé). Это последнее превращение дает возможность приготовить яблочную кислоту синтетически, из элементов (начиная с получения эфилена и циана, из которых можно образовать янтарную кислоту). Наконец, особый изомер яблочной кислоты — *изомалева* кислота найдена случайно в жидкости, употреблявшейся для фотографических работ (Kämmerer).

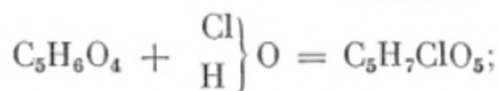
Яблочная кислота как двуосновная, с одной стороны, дает, подобно янтарной и ее гомологам, кислые и средние соли и сложные эфиры; с другой, будучи трехатомной, она производит, — замещением, в одном случае, водорода алкогольного, в другом — водорода кислотного, — ряды изомерных производных, подобно двуатомным одноосновным кислотам. — Замещением водяного (алкогольного) остатка водородом она может производить янтарную кислоту, а окислением — кислоту малоновую или, в других случаях, альдегид уксусный и уксусную кислоту. При действии избытка едкого кали яблочная кислота разлагается на уксусную и щавелевую, причем выделяется свободный водород:



При нагревании, она, подобно двуосновным кислотам, выделяет воду и переходит в фумаровую кислоту (см. § 187). Эта последняя относится, следовательно, к яблочной, по эмпирической формуле, как ангидрид, но на самом деле случай ее образования значительно отличается от образования ангидридов из двуатомных двуосновных кислот. Ангидриды эти, как видно, не содержат водяных остатков, а в фумаровой (и малеиновой) кислотах сохраняются два водяных остатка кислотных, бывших в кислоте яблочной, и, следовательно, вода, выделяющаяся при нагревании этой последней, происходит на счет алкогольного водяного остатка и пая водорода из группы углеводородной $(C_2H_3)''$. — При действии HBr на яблочную кислоту замещается в ней бромом алкогольный водяной остаток (Kekulé), а водород того же остатка может заместиться ацетилом (радикалом уксусной кислоты) при действии хлорацетила (хлорангидрида уксусной кислоты, Wislicenus, ср. § 178) на яблочный эфирный сложный эфир — тело, где водород обоих кислотных водяных остатков уже замещен эфиром.

С формулой ближайшего высшего гомолога яблочной кислоты $C_5H_8O_5$ известны два вещества, повидимому, изомерные, а не тождественные между собою, получившие название кислот *цитрамалева* (Carius) и *оксипировиннокаменной* (Simpson). Оба тела получены чистыми реакциями и последнее даже — синтезом. *Цитрамалева* кислота приготовлена действием выделяющегося водорода из *хлороцитрамалева*, образующейся соединением цитраконовой кислоты (см. § 187) с хлорноватистой кислотой:

хлороцитрамалева
кислота



цитрамалева
кислота

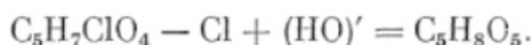


Цитрамалева кислота не кристаллизуется, а представляет расплывающуюся на воздухе, аморфную массу. — Кислота того же состава $C_5H_8O_5$,

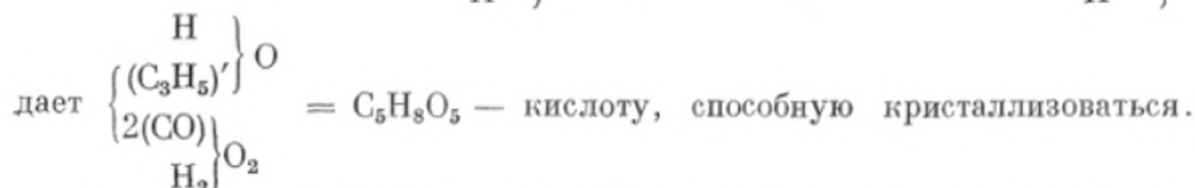
тождественная или изомерная с цитрамалевой, образуется, как думает Swarts, при действии окиси серебра и воды на охлоренную кислоту $C_5H_7ClO_4$, получаемую прямым присоединением HCl к кислоте итаконовой:



и



Оксипировиннокаменная кислота приготовлена действием щелочи на дициангидрин пропилоглицерина, образованный двойным разложением из дихлоргидрина $\left[\begin{smallmatrix} (C_3H_5)'''Cl_2 \\ H \end{smallmatrix} \right]' O$. Дициангидрин $\left[\begin{smallmatrix} (C_3H_5)'''(CN)_2 \\ H \end{smallmatrix} \right]' O$



К числу непредельных трехатомных двуосновных кислот принадлежит, быть может, кислота *коменовая* $C_6H_4O_5$, получаемая из трехосновной (и, вероятно, четырехатомной) *меконовой* кислоты $C_7H_4O_7$ (см. ниже) выделением CO_2 при нагревании. Коменовая кислота, если высказанное

предположение верно, имела бы рациональную формулу $\left\{ \begin{smallmatrix} H \\ C_4H \\ 2(CO) \\ H_2 \end{smallmatrix} \right\} O_2$ и, по отстоянию своему от предела, отвечала бы углеводородам C_2H_{2n-4} , т. е. представляла бы углеводород $C_4H_4 - H_3 + (HO)' + 2 \left(\begin{smallmatrix} CO \\ H \end{smallmatrix} \right)' O$. —

Коменовая кислота представляет кристаллическое тело, довольно трудно растворимое в воде. Раствор ее обладает способностью производить с солями окиси железа кровавокрасное окрашивание. Галоиды легко замещают в ней водород, подобно тому как это бывает с различными ароматическими веществами. При нагревании коменовая кислота распадается на углекислоту и кислоту *пирокоменовую* (см. § 181):



Надобно заметить, впрочем, что коменовую кислоту можно счесть также веществом, заключающим только два водяные остатка. В таком случае она бы явилась телом ангидридо-гидратным и была бы менее удалена от предела. В этом предположении ее строение выразилось бы

формулой $\left\{ \begin{smallmatrix} C_4H_2O \\ 2(CO) \\ H_2 \end{smallmatrix} \right\} O_2$, и в ней содержался бы окисленный уголь, не

соединенный с водяным остатком. Из более непредельных кислот описываемой группы нет ни одной, достаточно исследованной, и только *окситерефталевая* кислота $C_8H_6O_5$ будет представителем трехатомных двуосновных ароматических кислот. Что она относится к терефталевой и толуиловой кислотам так же, как яблочная к янтарной и бутириновой,—

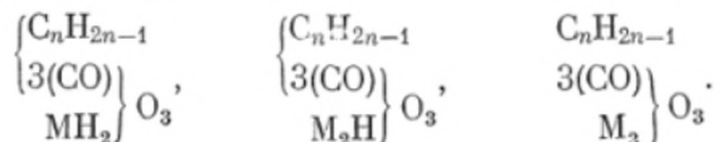
видно из способа ее образования. Окситерефталевая кислота получена превращением терефталевой в нитротерефталевую кислоту, потом в амидотерефталевую и обработкой этой последней азотистой кислотой (Hugo Müller), подобно тому как оксибензойная получается из бензойной (см. § 182).— По эмпирической формуле, гомологичны с окситерефталевой кислотой тождественные или изомерные между собою кристаллические кислоты *котарниновая* и *синапиновая* $C_{11}H_{12}O_5$. Первая приготовлена (Matthiessen и Foster) действием азотной кислоты на алкалоид котарнин — продукт превращения наркотина, присутствующего в опиуме, вторая — превращением азотистого вещества *синапина*, находящегося в семенах белой горчицы.

Высшей по неопределенности и сложности трехатомной двуосновной кислотой могла бы быть кислота *абиэтиновая* $C_{44}H_{64}O_5$ (Maly), происходящая действием воды на смолу, вытекающую из хвойных деревьев и представляющую, если сделанные наблюдения точны, абиэтиновый ангидрид $C_{44}H_{62}O_4$.

3) Кислоты трехатомные трехосновные

Трехатомные
трехосновные
предельные
и неопределенные
кислоты

192. Между кислотами трехатомными трехосновными с достоверностью определены: одна предельная кислота *карбаллиловая* и соответствующая ей неопределенная, отличающаяся на H_2 , — кислота *аконитовая*. В трехатомных трехосновных кислотах углеводородная группа соединена с тремя группами $(CO,HO)'$, и, следовательно, в первой из названных кислот эта углеводородная группа должна отвечать формуле C_nH_{2n-1} ($=C_nH_{(2n+2)-3}$), а во второй — формуле C_nH_{2n-3} .— Так как здесь все три водяных остатка кислотны, то понятно, что для трехосновных кислот является возможность трех продуктов замещения водного водорода — существования трех солей или сложных эфиров, например:



Две первые соли будут кислые, последняя — средняя соль.— Относительно теоретически возможных случаев изомерии прилагаются здесь рассуждения, подобные изложенным выше.

Способы образования этих кислот аналогичны способам образования кислот, прежде описанных: карбаллиловая кислота $C_6H_8O_6 = \left\{ \begin{array}{c} C_3H_5 \\ 3(CO) \\ H_3 \end{array} \right\} O_3$

получена, действием щелочи, из трехцианистого глицерилла $C_3H_5(CN)_3$ (Simpson) и присоединением выделяющегося водорода к аконитовой

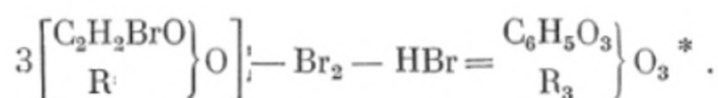
кислоте $C_6H_6O_6 = \left\{ \begin{array}{c} C_3H_3 \\ 3(CO) \\ H_3 \end{array} \right\} O_3$, а эта последняя готовится быстрым

нагреванием четырехатомной трехосновной лимонной кислоты (см. § 195)



т. е. превращением, соответствующим переходу кислоты яблочной в фумаровую. Аконитовая кислота, называвшаяся также *эквишетовой* (хвощевой), встречается в виде солей, в природе, в растениях *Aconitum*, *Delphinium* и в хвощах.

Еще не решено, тождественна или изомерна с карбаллиловой кислотой кислота *акеконитовая* (ср. прибавление к § 192 на стр. 237), происходящая в виде эфира замечательным синтетическим способом, при действии натрия на бромоексусный сложный эфир (Baeyer):



Кислоты карбаллиловая и аконитовая представляют белые кристаллические вещества, растворимые в воде, алкоголе и эфире. — О превращении аконитовой кислоты в итаконовую и мезаконовою кислоты говорено было выше (см. § 187).

К числу трехатомных неопределенных кислот принадлежит еще, вероятно, трехосновная кислота *хелидоновая* $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6$, которой рациональная

формула могла бы, при этом предположении, быть $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H} \\ 3(\text{CO}) \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_3$.

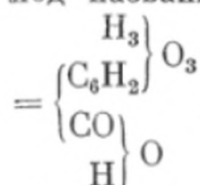
Частица ее явилась бы тогда отстоящей от предела настолько же, как и углеводороды $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$. Кислота эта найдена в растении *Chelidonium majus*. Она кристаллизуется в длинных иглах; при нагревании отделяет углекислоту, превращаясь, быть может, в двуосновную кислоту $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$.

К § 192. Акеконитовая кислота оказалась, по новым анализам Baeyer'a, имеющею неопределенную формулу — изомерною не с карбаллиловой, а с аконитовой кислотой.

d) Четырехатомные кислоты, или тетрагидраты оксиуглеводородных радикалов

1) Четырехатомные одноосновные кислоты

Четырехатомные одноосновные неопределенные кислоты 193. Кислоты четырехатомные одноосновные неопределенные пока еще неизвестны, а между неопределенными исследовано более вещество, известное под названием *чернильно-орешковой*, или *галловой*, кислоты $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5 =$



. Тело это представляет салициловую кислоту, где два атома водорода замещены водяными остатками. Она, как кажется, на самом деле может быть получена из двуводосалициловой кислоты обменом иода на водяные остатки (Lautemann) и по справедливости заслуживает название *диоксисалициловой* кислоты. — Галловая

* Вместе с акеконитовой кислотой слагается, при этой реакции, еще другая — близкая к ней по составу, но еще не исследованная — кислота *цитрацетовая*.

кислота значительно распространена в растительном царстве, в особенности в виде глюкозида (сложного эфира глюкозы), известного под названием *дубильной кислоты*, или *таннина*, из которого (употребляя, например, чернильные орешки) она может получаться брожением, уничтожающим глюкозу, или также — под влиянием различных условий, вызывающих распад таннина. Галловая кислота образует белые игольчатые кристаллы, растворимые легко в кипящей, довольно трудно — в холодной воде, легко — в алкоголе. При осторожном нагревании она распадается на уголекислоту и пирогаллин (диоксифенол, см. § 149):



При действии серной кислоты она может терять воду, образуя особый ангидрид или, быть может, кислоту более неопредельную трехатомную — так называемую *руфигалловую* $C_7H_4O_4$, имеющую вид красного кристаллического порошка. — С солями окиси железа галловая кислота дает темносинее окрашивание. При действии хлорацетила могут замещаться в ней все три атома алкогольного водорода, — реакция, ясно указывающая ее четырехатомность. Еще более неопредельной четырехатомной одноосновной кислотой могла бы быть кислота *опиановая* $C_{10}H_{10}O_5$ — продукт окисления наркотина.

К § 193. В настоящее время известны две предельные четырехатомные одноосновные кислоты: *пропилфизитовая* (см. прибавление к § 150)

и *эритроглюциновая* $C_4H_4O_3$ (Lamparter), получаемая прибавлением

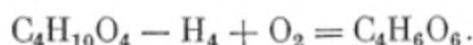
крепкой азотной кислоты к концентрированному нагретому раствору эритроглюцина (эритрита). Эритроглюциновая кислота очень легко растворима и не кристаллизуется.

2) Четырехатомные двuosновные кислоты

Четырехатомные двuosновные кислоты 194. Наиболее известный представитель четырехатомных двuosновных предельных кислот будет кислота *виннокаменная*, одна из самых распространенных в растительном царстве, в различных плодах. По количеству угля кислота эта соответствует янтарной и яблочной и,

следовательно, имеет формулу $C_4H_6O_6 = \left\{ \begin{array}{l} H_2 \\ C_2H_2 \\ 2CO \\ H_2 \end{array} \right\} O_2$. Она относится, по

формуле, к эритриту (четырехатомному алкоголю) так, как щавелевая кислота к эфилгликолу:



Различные химические отношения виннокаменной кислоты, вообще, следуют тем же законам, как и описанные выше для других различных кислот, но ее касаются, по преимуществу, наблюдения над изомерами,

отличающимися друг от друга содержанием к поляризованному лучу света. В самом деле, для виннокаменной кислоты существуют различные видоизменения: *правая* (обыкновенная) виннокаменная кислота, в особенности распространенная в природе и вращающая плоскость поляризации вправо; *левая* виннокаменная кислота, вращающая ее влево, *недействующая* (собственно так называемая) виннокаменная кислота, не имеющая влияния на поляризованный луч и не способная быть разложенной на оптически деятельные видоизменения; *виноградная*, или *паравиннокаменная*, кислота, встречающаяся в некоторых сортах винограда, не действующая на поляризованный луч и представляющая особое соединение (аналогичное, вероятно, бутирино-уксусной кислоте и проч.) правой и левой виннокаменных кислот, из которых она может быть получена и на которые способна разлагаться. К этим видоизменениям примыкают: *метавиннокаменная* кислота, подобно правой виннокаменной кислоте вращающая поляризованный луч вправо; *мезовиннокаменная* (Dessaignes), быть может тождественная (Pasteur) с недействующей виннокаменной кислотой; *гликовиннокаменная*, приготовленная синтетически (Schöyen) из соединения глиоксала (см. § 135) с циановодородом, подобно тому как обыкновенная молочная получается из уксусного альдегида и циановодорода (ср. § 179); наконец — видоизменение, приготовленное из янтарной кислоты чрез замещение двух паев водорода водяными остатками, — кислота *диоксиянтарная*, не действующая на поляризованный луч и принятая сначала за виноградную кислоту. — Есть ли между этими кислотами вещества, тождественные между собой, — еще предстоит решить.

Правая виннокаменная кислота, издавна известная, полученная впервые Scheele и наиболее исследованная, добывается обыкновенно из винного камня (нечистого кремортартара, кислой калийной соли), находящегося в виноградном соке. Она может образоваться при окислении некоторых сахаристых веществ и тел к ним близких (глюкоз, молочного сахара, сорбина, камеди) действием азотной кислоты (Liebig). — Замечательно, что из декстроза происходит (если верны наблюдения Hognemann'a) только правая виннокаменная кислота, из левюлоза — только виноградная (или, быть может, недействующая виннокаменная), а из других веществ — смесь обеих кислот. Правая виннокаменная кислота представляет прозрачные кристаллы, одаренные правыми гемиздрическими плоскостями (ср. § 101), не содержащие кристаллизационной воды, растворяющиеся в полчасти воды и менее легко — в алкоголе. При нагревании плавится около 170—180°, потом переходит в *метавиннокаменную* кислоту (см. выше), отличающуюся своей расплываемостью, большей растворимостью солей и их кристаллической формой. — При дальнейшем или более продолжительном нагревании виннокаменной кислоты происходит постепенное выделение воды и образование более или менее полных ангидридов, — кислых, если в них еще сохраняются кислотные водяные остатки, или не обладающих кислыми свойствами, когда этих остатков более нет. При температуре еще более возвышенной начинается разложение с образованием пировиннокаменной и пировиноградной кислот (ср. §§ 181 и 186). — Расплавленное едкое кали разлагает ее, так же как и яблочную кислоту (см. § 191), на кислоты уксусную и щавелевую, но отделения водорода при этом не происходит:



При окислении из виннокаменной кислоты могут происходить: углекислота, муравейная кислота или тартроновая кислота —



При действии иодоводорода на правую виннокаменную кислоту происходит, замещением алкогольных водяных остатков водородом, янтарная кислота; такому же замещению подвергается один из этих водяных остатков при действии бромоводорода, между тем как вместо другого встает бром и происходит монобромоянтарная кислота (Kekulé).

Со щелочами виннокаменная кислота дает соли, кислые и средние. Некоторые из них (рвотный камень — двойная соль виннокаменно-кислого калия и стибила $(\text{Sb}^{\text{III}}\text{O})'$) имеют способность терять, при нагревании, воду и опять переходить, при действии воды, в прежний вид. Выделяющаяся вода образуется здесь, вероятно, на счет алкогольных водяных остатков. При действии хлорацетила может замещаться (ацетилом), в виннокаменной кислоте, водород этих остатков (Wislicenus, ср. § 178).

Левая виннокаменная кислота, весьма сходная с правой, отличается от нее присутствием на кристаллах левых гемиэдрических плоскостей и также отношением, вообще, к телам *оптически деятельным* (ср. § 101). С оптически деятельным алкалоидом цинхоницином левая кислота дает соль, труднее растворимую, чем правая, а из солей, образуемых с подобным же алкалоидом хиницином, напротив, соль правого видоизменения труднее растворима, чем соль левого. Кроме того, левая кислота изменяется труднее правой, если она находится в жидкости, где происходит развитие низших растений (брожение, см. §§ 101 и 155).— Эти отношения (Pasteur) дают возможность разлагать виноградную кислоту и получать левую виннокаменную, уничтожая правую брожением или насыщая виноградную кислоту цинхоницином или хиницином, причем происходит смесь солей обоих видоизменений. Также удается отделить оба видоизменения одно от другого, приготовляя из виноградной кислоты двойную натриево-аммонийную соль и механически отделяя кристаллы с правыми гемиэдрическими плоскостями (соль правой виннокаменной кислоты) от кристаллов с левыми гемиэдрическими плоскостями (от соли левой виннокаменной кислоты).

Недействующая виннокаменная кислота получается, в виде соли, при продолжительном нагревании (правого или левого) виннокаменнокислого цинхонина. Недействующее же, тождественное или изомерное с ней видоизменение (*диоксиянтарная кислота*) и также не разлагаемое на правую и левую кислоты (Kekulé) приготовлено кипячением раствора двубромоянтарнокислого серебра:



или кипячением двубромоянтарнокислого кальция с избытком известковой воды (Perkin и Duppa, Kekulé). Диоксиянтарная кислота дает, подобно виноградной кислоте, кристаллы, содержащие кристаллизационную воду и выветривающиеся на воздухе, но некоторые ее соли отличаются несколько от соответствующих солей кислоты виноградной (Kekulé). Наконец, недействующее видоизменение или, быть может, настоящая виноградная кислота происходит распадением при нагревании с водою, кислоты шестиатомной трехосновной *дезокзаловой*,

подобно тому как из янтарной кислоты происходит пропионовая:

дезокзало-
кислота



Виноградная кислота, обыкновенно содержащаяся, в малом количестве, в винном камне, представляет, повидимому, соединение частицы правой и частицы левой виннокаменных кислот, аналогичное кислоте бутириноуксусной и т. п. Она может быть приготовлена смешением растворов равных количеств правой и левой кислот (Pasteur). При этом выделяется теплота и вслед за тем из жидкости выкристаллизовывается кислота виноградная, которая труднее растворима, чем виннокаменные кислоты. Виноградная кислота образуется еще окислением дульцита; она же или, быть может, особое недействующее видоизменение происходит и при окислении некоторых других сахаристых веществ — маннита (Carlet), сорбина (Dessaigues) и проч., а также при окислении слизиной кислоты. — Виноградная кислота представляет бесцветные кристаллы $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$, не имеющие гемиздрических плоскостей, выветривающиеся на воздухе и, при нагревании до 100° , теряющие всю кристаллизационную воду. — Она требует для растворения около 6 ч. воды. Возвышенная температура изменяет виноградную кислоту так же, как и виннокаменную. Между солями виноградной кислоты известковая отличается нерастворимостью; подобно щавелевой кислоте, виноградная дает осадок в растворе гипса.

С виннокаменной кислотой гомологичны: *гомовиннокаменная* $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_6 =$

$$= \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_4 \\ 2(\text{CO}) \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$$
 и, тождественная или изомерная с ней, так называемая

гликоляблочная кислота. Вещество, получившее последнее название, приготовлено действием амальгамы натрия на эфирный эфир щавелевой кислоты $\text{C}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_4$ (Löwig), а тело, названное гомовиннокаменной кислотой (Kekulé), получено замещением брома водяными остатками в двубромопировиннокаменной кислоте $\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4$, которая, в свой черед, образуется присоединением Br_2 к кислоте итаконовой (см. § 187). Реакция эта, очевидно, аналогична превращению двубромоянтарной кислоты в одно из недействующих видоизменений виннокаменной кислоты. — Гомовиннокаменная кислота весьма легко растворима в воде и трудно кристаллизуется.

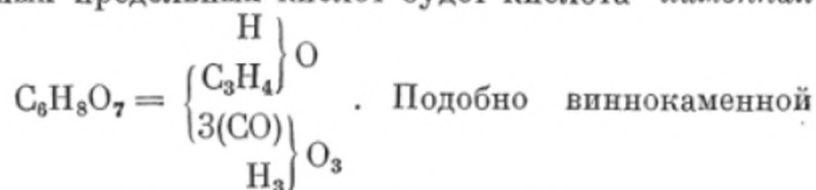
Что касается неопределенных четырехатомных двуосновных кислот, то из них с достоверностью неизвестно ни одной. По эмпирическому составу и по двуосновности сюда могла бы, повидимому, отнестись кислота *карминная* $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6$ (Schaller), отличающаяся, однакоже, своею окрашенностью. Она находится в кошенили и может быть получена в кристаллизованном состоянии.

К § 194. Некоторые видоизменения виннокаменной кислоты действием возвышенной температуры могут переходить частью одно в другое; при нагревании обыкновенной виннокаменной кислоты образуется немного недействующей виннокаменной кислоты. Наоборот, из этой последней может происходить, нагреванием же, виноградная кислота (Dessaigues). Если наблюдения верны, то это превращение представляет замечательный пример возможности перехода от настоящего оптически недеятельного тела к телам, вращающим плоскость поляризации.

3) Четырехатомные трехосновные кислоты

Четырехатомные
трехосновные
предельные
и непредельные
кислоты

195. Представителем четырехатомных трехосновных предельных кислот будет кислота *лимонная*



кислоте, она открыта еще Scheele и также весьма распространена в различных растениях — в плодах, а иногда в стеблях или корнях. Лимонная кислота (*Ac. citricum*), как показывает название, находится и в лимонах и добывается преимущественно из их сока. Химическими превращениями она до сих пор не получена, но естественно полагать, что если один атом водорода в карбаллиловой кислоте (см. § 192) заместить водяным остатком, то получится лимонная кислота или ее изомер, подобно тому как из янтарной кислоты происходит яблочная.

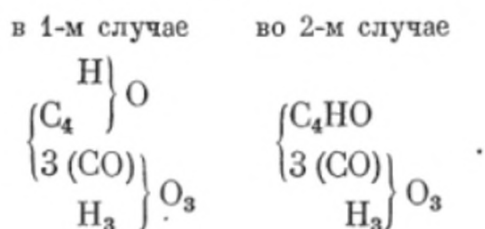
Лимонная кислота представляет бесцветные кристаллы, содержащие воду и весьма легко растворимые в воде. — При нагревании она плавится и потом, выделяя воду, дает аконитовую кислоту (см. § 192), а при более продолжительном нагревании, теряя уголекислоту, производит кислоты цитраконовую и итаконовую или даже, при дальнейшем выделении воды, — ангидрид цитраконовый. При действии расплавленного едкого кали она разлагается на щавелевую и уксусную кислоты:



Лимонная кислота легко подвергается окислению, распадаясь при этом и производя, смотря по условиям, или ацетон (см. § 168), или муравейную кислоту, или уксусную и щавелевую кислоты. — Что касается образования лимоннокислых солей и эфиров, то здесь существуют три степени замещения кислотного водорода, а при действии хлорацетила может быть замещен (ацетилом) и водород алкогольного водяного остатка (*Wislicenus*).

Непредельною четырехатомною трехосновною кислотой могла бы, повидимому, быть кислота *камфрезиновая* $C_{10}H_{14}O_7$ (*Schwanert*) — некристаллическое вещество, полученное при действии азотной кислоты из камфоры, различных смол и летучих масел.

Еще более непредельную четырехатомную кислоту представляет, быть может, трехосновная *меконовая* кислота $C_7H_4O_7$. Впрочем, легко быть может, что вещество это окажется ангидридо-гидратом — телом, содержащим окисленный уголь, не соединенный с водяным остатком. Рациональная формула меконовой кислоты была бы:



Непосредственное выделение из меконовой кислоты при нагревании уголекислоты, а не воды (как бывает у большинства кислот, содержащих алкогольный водород), говорит, кажется, в пользу второго предположения.

Меконовая кислота находится в опиуме, из которого и добывается. Она кристаллизуется с тремя частицами кристаллизационной воды и теряет ее при нагревании до 100°, в холодной воде растворяется трудно, легче — в горячей. При нагревании весьма легко разлагается на углекислоту и двуосновную коменовую кислоту (см. § 191):



С солями окиси железа меконовая кислота, подобно происходящим от нее коеновой и пирокоеновой кислотам, дает красное окрашение.

Четырехатомные четырехосновные кислоты в настоящее время неизвестны.

*е) Пятиатомные кислоты, или пентагидраты
оксиуглеводородных радикалов*

1) Пятиатомные одноосновные кислоты

196. До сих пор неизвестно с достоверностью ни одной предельной кислоты этого разряда; к предельным же могла бы, повидимому, принадлежать кислота *изодигликолэфиленовая* $C_6H_{10}O_6$; полученная (Barth и Hlasiwetz) при обработке окисью серебра или щелочами продукта действия брома на молочный сахар. Изодигликолэфиленовая кислота представляет кристаллическую, нелетучую, расплывающуюся массу, действует на поляризованный луч и дает соли состава $C_6H_9M'O_6$. При действии азотной кислоты она превращается в слизевую кислоту, а с расплавленным едким кали дает уксусную и щавелевую кислоты.

К описываемой группе принадлежит далее, вероятно, кислота *хинная* $C_7H_{12}O_6$, которой рациональная формула, в этом предположении,

была бы $\left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ C_6H_7 \\ CO \\ H \end{array} \right\} O_4$. Кислота эта, дающая соли состава $C_7H_{11}MO_6$, найдена

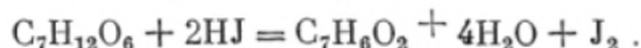
(в виде известковой соли) не только в хинных корках, но также в кофе и в чернике (*Vaccinium myrtillus*). Судя по превращениям, хинная кислота находится в близком отношении к некоторым ароматическим веществам, и, вероятно, эта близость обуславливается аналогиею строения ее углеводородной группы с теми, которые содержатся в этих веществах. Хинная кислота кристаллизуется в бесцветных призмах, легко растворимых в воде. Раствор вращает плоскость поляризации влево. По отношениям своим к некоторым реагентам хинная кислота значительно уклоняется от различных других многоатомных кислот, описанных выше. При нагревании она плавится, теряя воду, и застывает потом в некристаллическую прозрачную массу. Растворяясь в воде, эта последняя дает при кристаллизации вещество $C_7H_{10}O_5$ (*хинид*), которое может быть рассматриваемо как ангидрид хинной кислоты. При более сильном нагревании хинная кислота разлагается, производя *гидрохинон* (ср. § 147), бензол, фенол, бензойную кислоту и газы. Перекись свинца, действуя на ее раствор, превращает ее, с отделением углекислоты, в *гидрохинон*:



С перекисью марганца и серной кислотой хинная кислота дает желтое кристаллическое летучее тело — *хинон* $C_6H_4O_2$ и муравейную кислоту:



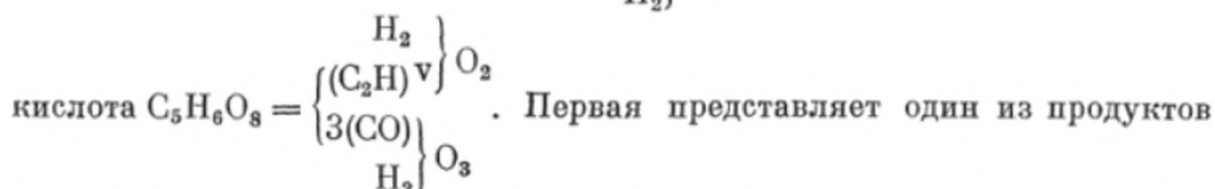
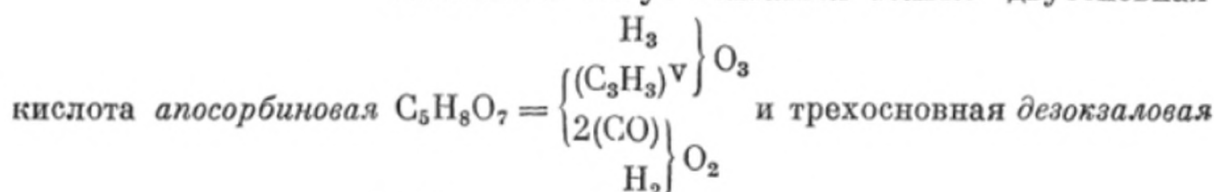
Иодоводород не замещает в хинной кислоте алкогольные водяные остатки водородом, как это бывает обыкновенно в многогидратных веществах, а превращает ее в кислоту бензойную:



2) Пятиатомные двuosновные и трехосновные кислоты

Пятиатомные
многоосновные
кислоты

197. Пятиатомных четырехосновных и пятиатомных пятиосновных кислот еще неизвестно, представителями предельных кислот этой атомности могут считаться только двuosновная

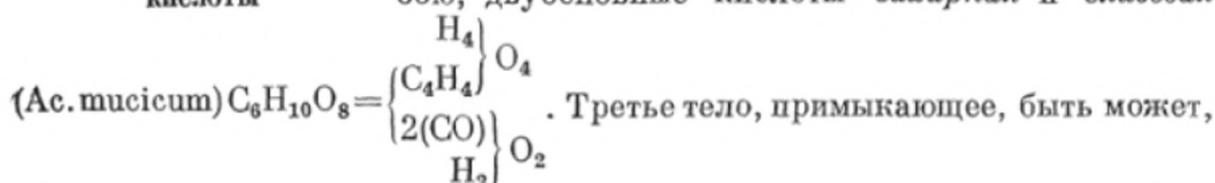


окисления сахаристого вещества—сорбина азотной кислотой (Dessaigues) и представляет легко растворимое кристаллическое вещество, вторая образуется (в виде сложных эфиров) реакцией, ход которой еще не достаточно выяснен, а именно — при действии амальгамы натрия на сложные эфиры щавелевой кислоты. Так как дезокзаловая кислота происходит при этом одинаково как из эфилного (Löwig), так и из амильного щавельного эфира (Gerdmann), то очевидно, что алкогольный радикал не участвует в ее образовании и что она возникает только на счет радикала щавелевой кислоты.— Дезокзаловая кислота представляет расплывающуюся на воздухе кристаллическую массу; при нагревании, теряя углекислоту, она дает кислоту недействующую виннокаменную или виноградную (см. § 194).

f) Шестиатомные кислоты, или гексагидраты оксиуглеводородных радикалов

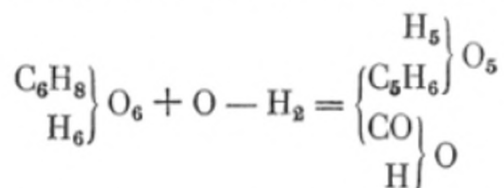
Шестиатомные
кислоты

198. Известны только предельные представители этого отдела, а именно изомерные между собою, двuosновные кислоты *сахарная* и *слизевая*

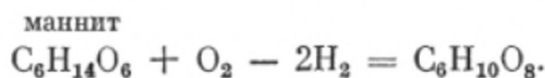


сюда же, будет кислота *маннитовая* $C_6H_{12}O_7$, которая, по своей эмпирической формуле, относится к манниту так же, как уксусная к эфилному алкоголю. Маннитовая кислота, однакоже, повидимому двuosновна

(Görup-Besanez), между тем как, по способу происхождения из маннита (окислением его раствора на воздухе, при помощи платинового порошка), она должна бы быть шестиатомною одноосновною:



Слизевая и сахарная кислоты по составу своему относятся к манниту так же, как, например, янтарная кислота к бутилгликолу:



Обе эти кислоты, открытые еще Scheele, получают осторожным окислением сахаристых веществ и некоторых тел, им сродных, азотною кислотою. При этом одни вещества (тростниковый, или обыкновенный, сахар, глюкозы, маннит) дают только сахарную кислоту, другие (молочный сахар, галактоз, дульцит, аравийская камедь, трагант) — слизевую кислоту, — одну или вместе с сахарной кислотою. — По свойствам обе кислоты значительно разнятся. Сахарная кислота представляет некристаллизующееся вещество, расплывающееся от влажности воздуха. Приготовленная из тростникового сахара, она вращает плоскость поляризации вправо. Сахарная кислота весьма легко окисляется: с перекисью марганца и серной кислотой дает муравейную кислоту, с азотной кислотой — правую виннокаменную (Liebig) и, наконец, щавелевую. Щелочи разлагают ее при нагревании на уксусную и щавелевую кислоты. — Слизевая кислота имеет вид белого кристаллического порошка; она почти не растворима в холодной воде и трудно растворима в горячей. При окислении дает, подобно сахарной, муравейную кислоту или виннокаменную (недействующее видоизменение или, быть может, виноградную) и щавелевую кислоты. При нагревании слизевая кислота плавится и производит пирослизевую кислоту (см. § 181):



При продолжительном нагревании в растворе она может переходить, если справедливо наблюдение Malaguti, в изомерное видоизменение — параслизевую кислоту. — Иодоводородная кислота превращает слизевую кислоту в двуатомную двуосновную кислоту адипиновую (см. § 186) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ (Crum-Brown). Шестиатомность слизиной кислоты вполне обнаруживается при действии хлорацетила на ее эфирный сложный эфир $\text{C}_6\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_8$, в котором 4 атома водного алкогольного водорода замещаются при этом ацетилом (Вериге). Под влиянием брома, пирослизевая (см. сноску на стр. 322) кислота, в водном растворе, претерпевает особое распадение с отделением углекислоты и образованием особого обромленного тела — кислоты мукобромовой $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_3$, которая близка по составу к кумоновой кислоте $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ (см. § 187) и дает эту последнюю при действии барита (Beilstein и Schmelz).

Количество водяных остатков, содержащихся в известных до сих пор кислотах, не идет далее шести так же, как и в спиртах. Шестиатомность представляет, таким образом, в настоящее время высшую известную границу атомности кислот и спиртов.

Общие замечания
об эмпирическом
составе кислот

199. Эмпирические формулы кислот одинаковой предельности изменяются, как можно видеть из всего вышеизложенного, правильно (ср. § 74) с изменением атомности и основности. Оба эти изменения находятся в определенной связи между собою.

Увеличение атомности на единицу без изменения основности условливает у кислот, как и у алкоголей, увеличение количества кислорода в эмпирической формуле на один пай. Такое отношение будет существовать, например, между кислотами:

пропионовой	молочными	глицериновой
$C_3H_6O_2$	$C_3H_6O_3$	$C_3H_6O_4$
янтарной	яблочной	виннокаменной
или $C_4H_6O_4$	$C_4H_6O_5$	$C_4H_6O_6$

Возвышение основности на единицу, без изменения атомности, сопровождается вообще увеличением количества кислорода и уменьшением количества водорода на два пая. Примером могут служить кислоты:

капроновая (одноосновная)	адипиновая (двуосновная)	карбаллиловая (трехосновная)
$C_6H_{12}O_2$	$C_6H_{10}O_4$	$C_6H_8O_6$

При изменении атомности и основности происходят, разумеется, оба изменения эмпирического состава вместе.

В кислотах, содержащих углеводородную группу одного и того же эмпирического состава и обладающих одинаковою атомностью, возрастают, по мере увеличения основности, количества угля и кислорода. Также возрастают они, и притом для кислорода быстрее (на два пая), если количество угля в группе углеводородной остается одно и то же, а основность кислоты увеличивается, т. е. водород углеводородной группы заменяется группами $\left[\begin{smallmatrix} CO \\ H \end{smallmatrix} \right] O$. Первое из этих отношений существует, например, для кислот:

молочной	янтарной
$C_3H_6O_3$	и $C_4H_6O_4$

Второе отношение имеет место для кислот:

бутириновой	пировиннокаменной	карбаллиловой
$C_4H_8O_2$	$C_5H_8O_4$	$C_6H_8O_6$

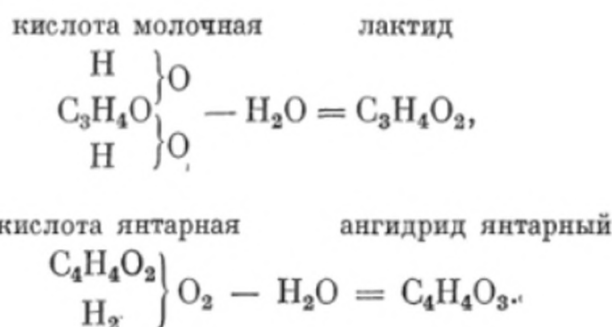
Словом, из предельных кислот, по эмпирическим формулам их, могут быть составляемы ряды, в членах которых известные элементарные составные части находятся в одинаковом числе паев, между тем как число паев других составных частей изменяется правильно, вместе с последовательным изменением определенного химического отношения. Если же рассматривать вместе с тем и кислоты неопредельные, то, кроме подобных же отношений, является еще возможность случаев метамерии* и полимерии (см. §§ 42, 43 и 44).

* Определение *изомерии* и *метамерии*, данное в § 44, правильнее будет изменить следующим образом: *изомерны* тела, заключающие *простые* радикалы (см. § 43) одинакового эмпирического состава и одинаковым образом связанные между собою; *метамерны* вещества, в которых эмпирический состав *простых* радикалов различен, или те, в которых, при одинаковости эмпирического состава этих радикалов, различен способ их связи. Изомерные тела будут, следовательно, отличаться друг от друга только химическим строением *простых* радикалов.

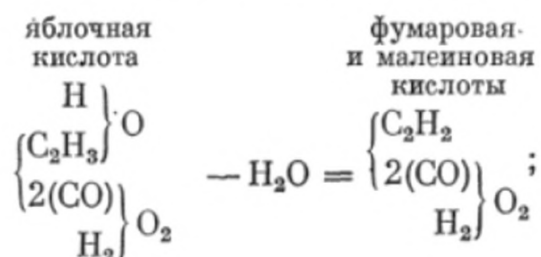
В самом деле, например кислоты малеиновая и фумаровая $C_4H_4O_4$ полимерны с аконитовой $C_6H_6O_6$.— Полимерна со всеми ими будет также (если существует) кислота $C_2H_2O_2$, представляющая низший гомолог акриловой кислоты.— Метамерны могут быть некоторые непредельные кислоты с кислотами предельными; например, трехатомная одноосновная (еще не открытая) кислота $C_3H_4O_4$, относящаяся к глицериновой так, как акриловая относится к пропионовой, была бы метамерна с малоновой кислотой и т. п.

Общие замечания
о превращениях
одной кислоты
в другую

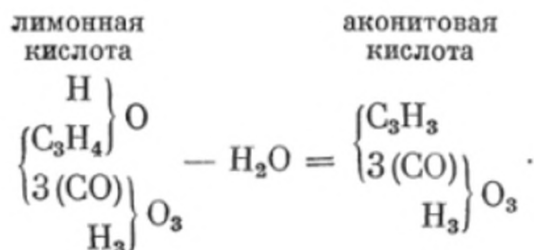
200. Из частного описания видно, что многие из многоатомных многоосновных кислот способны, при действии возвышенной температуры, или известного реагента, или того и другого вместе, претерпевать распадение и производить новые кислоты меньшей атомности или основности. Правильность таких превращений совпадает с только что указанными правильностями состава. Так, вообще, при нагревании, из многоатомных многоосновных кислот выделяется или вода, или углекислота, часто сначала — первая, а потом и вторая. Если в образовании выделяющейся воды участвовали водяные остатки кислотные, то основность кислоты убывает, а если таких водяных остатков более не остается, то происходит некислое тело той же предельности, как была сама кислота,—полный ангидрид кислоты:



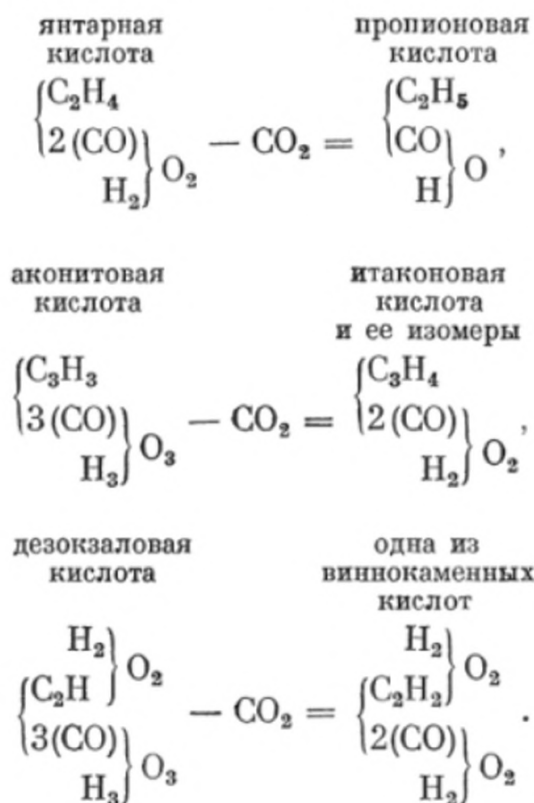
Другой случай, наружно похожий на первый, но совершенно отличный от него по своему значению, имеет место, если выделение воды произошло на счет алкогольных водяных остатков и водорода углеводородной группы*, между тем как кислотные водяные остатки сохранились нетронутыми. Предельная кислота дает, таким образом, непредельную с меньшей атомностью, но с той же основностью, как была сама она. Например:



* Такая способность углеводородной группы отдавать свой водород, без сомнения, обуславливается ее строением. Можно думать, что это последнее имеет аналогию с химическим строением радикала тех псевдоалкоголей, которые особенно легко разлагаются на воду и углеводород, как это делает, например, так называемый *амиленгидрат* (см. § 136). Вероятно, существуют изомеры кислот яблочной, лимонной и проч., более склонные превращаться в другом направлении, точно так же как существуют алкополи, изомерные с амиленгидратом и менее легко разлагающиеся на воду и амилен.



Выделение углекислоты происходит всегда на счет окисленного углерода. Условливая убыль групп $\left\{ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, оно ведет к уменьшению основности, пропорционально количеству выделившейся углекислоты. Водород групп $\left\{ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ присоединяется здесь к углеводородной группе, насыщая сродство, которое связывало $\left\{ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$. Предельность кислоты при этом не изменяется. Такому превращению помогают нередко щелочи. Например:



Иногда превращение с выделением воды или углекислоты происходит при содействии окисления — кислорода, приходящего извне. В таком случае, образующаяся кислота отличается от первоначальной убылью кислорода меньшей, чем та, которая бывает в случаях подобного же превращения, происходящего без содействия окисляющих веществ.

Наконец, постепенное уменьшение атомности, с сохранением основности, — уменьшение, отличающееся правильностью, — легко происходит (как показывают многие частные случаи, описанные выше) действием подоводорода.

Многим из этих общих превращений, характеризующихся вообще убылью элементарных паев в частице, соответствуют превращения

обратные, синтетические, где число паев в частице возрастает: таковы описанные выше переходы от кислот уксусной и пропионовой в малоновую и янтарную, или от тех же кислот в гликоловую и молочные кислоты и проч.

Неполная аналогия превращений, являющаяся у кислот, повидимому аналогичных, объясняется, вероятно, так же как и в других разрядах веществ, тем, что для каждой кислоты могут существовать различные изомерные видоизменения, остающиеся еще большей частью неизвестными, и что те видоизменения, которые ныне исследованы, не всегда действительно аналогичны — не всегда соответствуют одно другому по своему химическому строению.

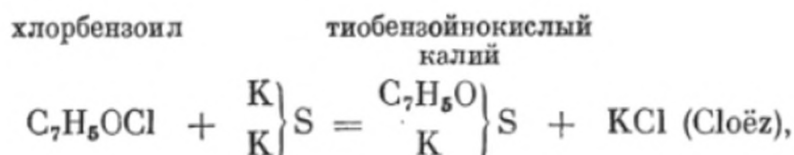
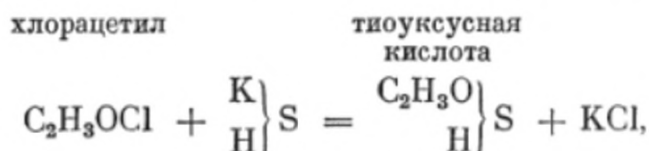
Группа 5-я. Тиокислоты, или сульфгидраты оксиглеводородных радикалов

Общая характеристика.
Способы образования

201. Тиокислоты относятся к кислотам так же, как меркаптаны к алкоголям, и действительно, между тиокислотами и меркаптанами существует аналогия, выражающаяся в большинстве способов их образования и превращений. В группе тиокислот исследовано, впрочем, еще весьма мало членов.

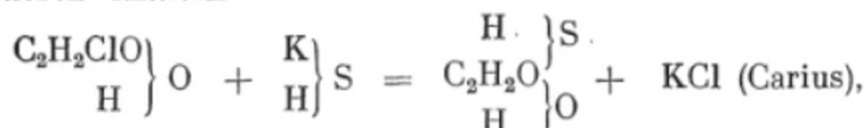
Судя по сделанным донныне наблюдениям, тиокислоты вообще могут получаться двойными разложениями соответствующих галоидангидридов с сульфгидратом калия или сернистым калием.

Таким образом получены тиокислоты в следующих реакциях:



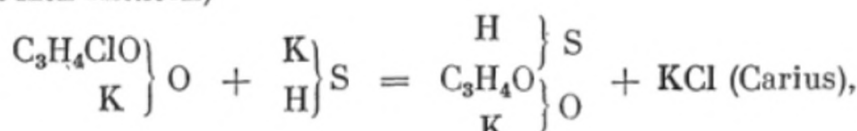
моноклороуксусная
кислота, или 1-й
хлорангидрид гли-
коловой кислоты

монотиогликоло-
вая кислота



моноклорпропионо-
кислый калий (соль
1-го хлорангидрида
молочной кислоты)

монотимолочно-
кислый калий



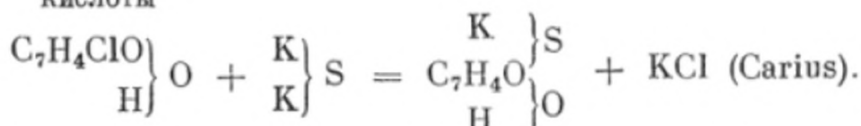
монобромоянтарная
кислота



монотияблочно-
кислый
калий

1-й хлорангидрид
салициловой
кислоты

монотносалици-
локислый калий

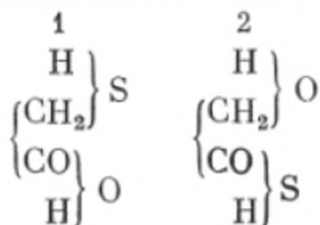


Подобным же образом, при употреблении полных галоидангидридов, могут быть, без сомнения, получены полные сульфгидраты, т. е. аналоги кислот, где нет более водяных остатков, а находятся только остатки (HS). Процессом восстановления, напоминающим происхождение меркаптанов, получена тиоуксусная кислота, при действии выделяющегося водорода на хлорангидрид так называемой сульфоксусной кислоты.

Кроме того, замещением кислорода серою могут быть получаемы некоторые тиокислоты из соответствующих кислот, при действии трехсернистого или пятисернистого фосфора. — Этим именно способом приготовлены тиоуксусная (Kekulé) и тиобутириновая кислоты (Ulrich), между тем как тиомуравейная кислота не образуется при действии сернистого фосфора на муравейную кислоту (Hurst) и остается до сих пор еще неизвестною.

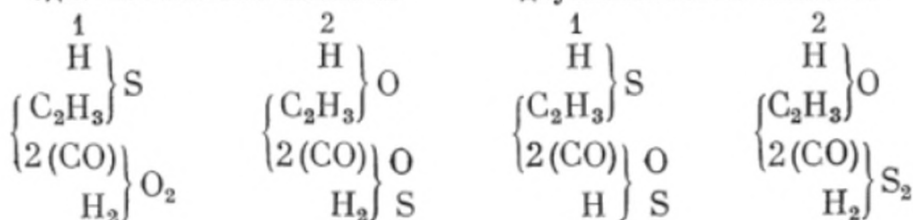
Само собою разумеется, что касательно случаев изомерии, возможных у тиокислот, прилагаются вообще все соображения, высказанные выше, по поводу изомерии кислот; но, сверх того, здесь еще мыслимы особые случаи изомерии тех неполных сульфгидратов (тиокислот, еще содержащих водяные остатки), которые соответствуют кислотам, обладающим основностью меньшей, чем атомность. В самом деле, производные этих последних представляют случаи изомерии, обуславливаемые тем, что единицы сродства, которыми радикал связывает водяные остатки, неравнокачественны и принадлежат частью окисленным, частью гидрогенизированным паям угля (ср. §§ 178 и 191). Та же самая причина, очевидно, может вызвать изомерию тиокислот. Для гликолевой кислоты теоретически возможны, например, два различных случая, а для какого-либо видоизменения яблочной кислоты с определенным строением группы C_2H_3 — четыре различных случая неполного замещения водного кислорода серою:

однотиаблочные кислоты



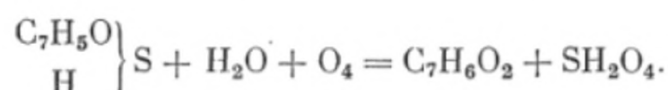
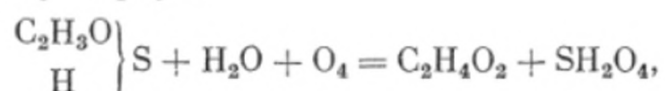
однотияблочные кислоты

двутияблочные кислоты



О физических свойствах тиокислот, известных ныне, нельзя сказать ничего общего: *тиоуксусная* кислота представляет жидкость, пахнущую уксусом и сероводородом, кипящую при 90°, растворимую в воде, алкоголе и эфире; *тиобутириновая* кислота также жидка; *тиобензойная* тверда и способна кристаллизоваться; *монотиомолочная* также, а *монотиогликоловая* и *монотиосалициловая* кислоты представляют аморфные вещества.

Относительно исследованных доныне химических превращений тиокислот стоит в особенности заметить, что некоторые только из них, представляющие неполные сульфгидраты, способны окисляться подобно меркаптанам, присоединяя на пай серы 3 пая кислорода. — Монотиогликоловая кислота $C_2H_4SO_2$ дает, таким образом, так называемую *сульфоуксусную* кислоту $C_2H_4SO_5 (=C_2H_4O_2 + SO_3)$ — тело, могущее получаться и действием серного ангидрида на кислоту уксусную; монотиомолочная кислота производит, при окислении, кислоту *сульфопропионовую*. В то же время, одноатомные сульфгидраты углеводородокислородных радикалов — кислоты тиоуксусная и тиобензойная — оказались, при обыкновенных условиях по крайней мере, неспособными к соответствующему превращению окислением: как та, так и другая вступают, под окисляющими влияниями, в реакцию с водою и производят кислоты уксусную или бензойную и кислоту серную:



Превращение это составляет наиболее резкую черту, ограничивающую аналогии между одноатомными тиокислотами и такими же меркаптанами.

Группа 6-я. Галоидные производные и нитропроизводные кислот

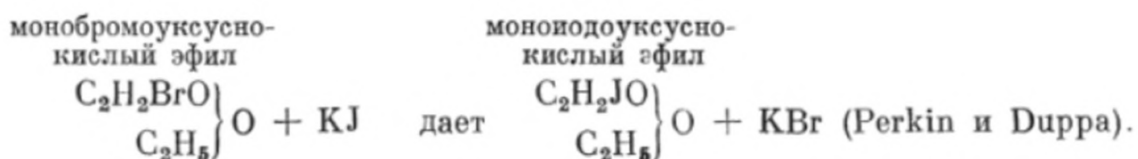
Способы образования
галоидных производ-
ных кислот

202. Частица кислот, не только предельных, вообще склонных к замещениям, но и кислот непредельных, обыкновенно является, по своему отношению к галоидам, более прочной, чем частица алкоголей (первичных). Большинство кислот приближается в этом случае, по содержанию своему, к углеводородам и способно давать галоидные производные прямыми реакциями, соответствующими тем, которыми происходят галоидные производные углеводородов. — С другой стороны, здесь находят место и те не прямые способы происхождения галоидных производных, которые прилагаются к алкоголям.

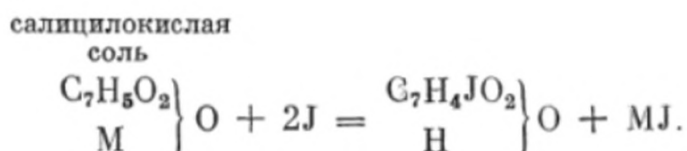
Хлор, реагируя на кислоты при содействии света или возвышенной температуры, и особенно в присутствии иода, замещает в кислотах водород так же, как и в углеводородах. — Бром, при нагревании, замещает его тоже. Количество замещения определяется относительными количествами реагирующих веществ, энергиею и продолжительностью действия. Таким образом происходят, например, *однхлороуксусная* кислота $\left. \begin{array}{c} C_2H_2ClO \\ H \end{array} \right\} O$, *двухлороуксусная* кислота $\left. \begin{array}{c} C_2HCl_2O \\ H \end{array} \right\} O$ и *трихлороуксусная*

кислота $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{Cl}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ или *однобромоянтарная*. $\left. \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{BrO}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$ и *двубро-*
янтарная кислота $\left. \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$, а также *бромоексусная*, *бромобутири-*
новая, *бромобензойная* кислоты и проч.

Так как, в этих реакциях, водород выделяется в виде галоидоводородной кислоты, а иодоводородная кислота, действуя на иодистые производные, имеет способность элиминировать свободный иод и замещать его водородом (см. §§ 119 и 166), то понятно, что иодные производные не могут происходить, подобно хлористым и бромистым, прямым замещающим действием галоида. Они получаются, однакоже, особыми реакциями; например:



Иод может, повидимому, также прямо замещать водород, если последний имеет возможность элиминироваться не в виде иодоводорода. Таков, например, случай образования иодосалициловых кислот, имеющих место при совместном действии иода и иодной кислоты (Kekulé) или иода и щелочи (Kolbe и Lautemann).— Иод становится тогда на место водорода, который, окисляясь на счет кислорода иодной кислоты, выделяется в виде воды.— При содействии щелочи, реакция усложняется, вероятно, возможностью образования иодной кислоты, а, быть может, также и тем, что галоид влияет собственно не на кислоту, а на ее соль, из которой образование галоидного производного может происходить без выделения галоидоводородной кислоты:



В самом деле, соответствующий случай действия галоида на соли, предполагающий, так сказать, перестановку водорода в частице, встречается и для брома (см. § 177).

Из неопредельных кислот, способных к прямому соединению, галоидные производные, предельные или более близкие к пределу, могут происходить прямым присоединением частицы галоида или галоидоводородной кислоты. Само собою разумеется, что из одной и той же кислоты в первом случае произойдет производное, содержащее галоида вдвое более, чем во втором (ср. §§ 174, 177, 187).— Довольно интересно то обстоятельство, что хотя иодоводородная кислота и входит в соединение, подобно хлор- и бромоводородной кислоте, но свободный иод — по крайней мере, в некоторых случаях — содержится иначе: он, например, не только не соединяется с итаконовой кислотой, но даже соединение этой кислоты с бромом (*итадвубромопировиннокаменная* кислота), действуя на иодистый калий, дает итаконовую кислоту и свободный иод (Swarts):

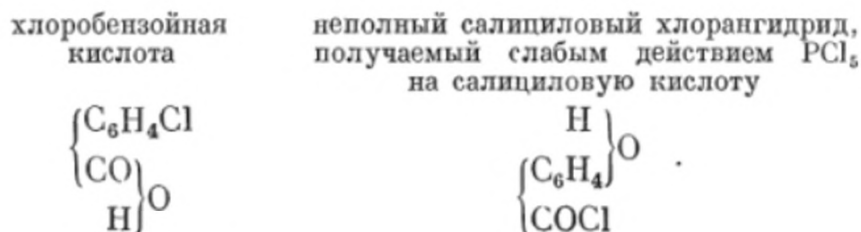


Случай этот намекает на то, что стремление к соединению у неопределенных кислот менее сильно, чем у неопределенных углеводов, которые, как, например, эфирен, могут присоединять иод прямо.

Образование некоторых неполных хлорангидридов кислот должно быть также причислено к способам происхождения описываемых галоидных производных. В самом деле, здесь, так же как и у алкоголей, неполные галоидангидриды кислот высшей атомности могут являться галоидными производными кислот атомности меньшей; например, те хлорангидриды гликолевой и молочной кислот, в которых замещению галоидом подвергся алкогольный водяной остаток, представляют кислоту монохлороуксусную и кислоту монохлоропропионовую; подобный же хлорангидрид салициловой кислоты будет одним из изомерных видоизменений кислоты хлоробензойной и т. д. — Происхождение таких неполных хлорангидридов может иметь место под влиянием воды на некоторые полные хлорангидриды (ср. § 178); при действии пятихлористого фосфора на молочнокислую известь получается, например, хлорангидрид $\begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{COCl} \end{Bmatrix}$, а с водою он

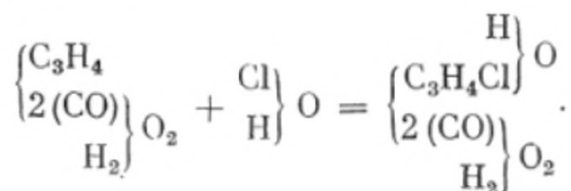
дает хлоропропионовую кислоту $\begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{Bmatrix} \text{O}$. Такие же неполные хлор-

ангидриды могут являться под влиянием галоидоводородной кислоты на многоатомные кислоты, содержащие алкогольные водяные остатки, которые и замещаются галоидом (ср. §§ 178 и 191). — Неполные хлорангидриды, имеющие состав охлоренных кислот, могут также, правда, происходить и при неэнергическом действии хлористого фосфора на некоторые кислоты; салициловая кислота $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ дает, например, при этих условиях, тело $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$, имеющее тот же эмпирический состав, как хлоробензойная кислота, происходящая при действии воды на полный салициловый ангидрид; но тело это не обладает кислыми свойствами: оно содержит только алкогольный водяной остаток и не может считаться охлоренной бензойной кислотой:

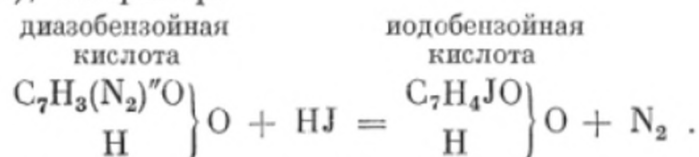


Такие же отношения могут повторяться, разумеется, и у кислот высшей атомности.

Способом происхождения галоидных производных кислот, при котором в продукте увеличивается и число водяных остатков, будет присоединение хлорноватистой кислоты к неопределенным кислотам; например, цитраконовая кислота с хлорноватистой (ср. § 191) дает *монохлороцитрамалевую* кислоту (Carius):



Особый общий способ образования галоидных производных кислот ароматических представляет действие галоидоводородных кислот на диазопроизводные (Griess); например:



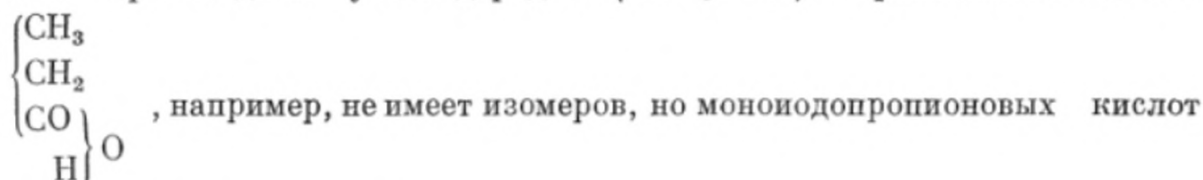
Переходы от галоидных производных, содержащих более галоида, к производным, которые заключают его менее, аналогичны соответствующим реакциям галоидных производных углеводородов: часть галоида или весь галоид может замещаться водородом при действии выделяющегося водорода или под влиянием иодоводородной кислоты (см. выше); предельность веществ при этих реакциях не изменяется. С другой стороны, убыль галоида может происходить вместе с переходом в производные большей неопределенности; одни из галоидных кислот выменивают, правда, при действии щелочей, свой галоид на водяные остатки, но есть и такие, которые, при тех же условиях, теряют галоид и водород. Такое содержание оказывают, например, видоизменения бромобутириновой кислоты, происходящие присоединением брома к кислоте кротоновой; при действии щелочей они производят обромленные кротоновые кислоты, например:



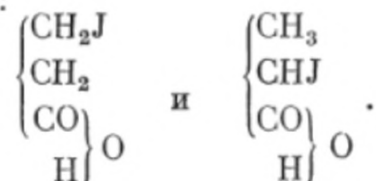
Изомерия галоидных
производных кислот.
Их свойства
и превращения

203. Хотя число исследованных изомерных галоидопроизводных кислот довольно незначительно, но существующие факты указывают ясно и вполне согласно с теорией, что случаи изомерии здесь более многочисленны, чем у самих кислот. При-

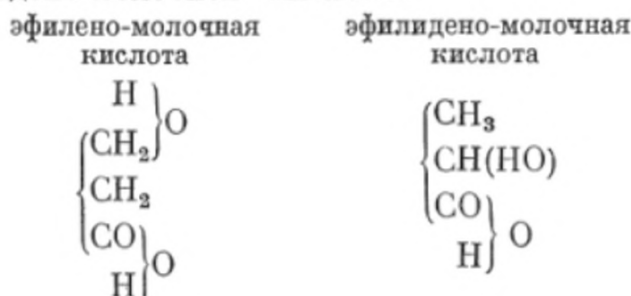
чины этого явления, очевидно, будут те же, как и при изомерии галоидных производных углеводородов (см. § 120). Пропионовая кислота



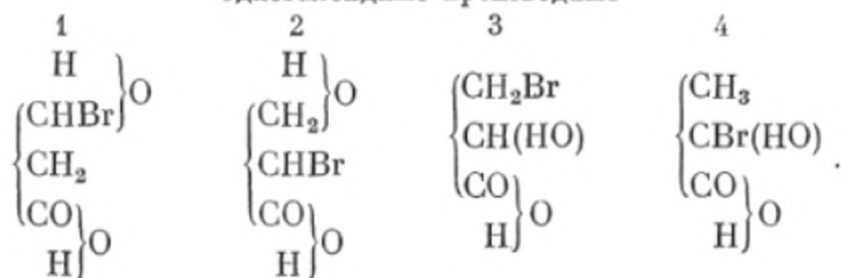
очевидно, должно быть две:



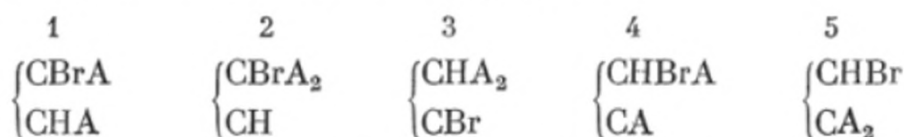
Подобным же образом, для двух молочных кислот мыслимы четыре различные одногалоидные производные — два для эфилено-молочной, и два для эфилидено-молочной кислоты:



одноголоидные производные



Для четырех теоретически возможных изомерных неопределенных кислот $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 = \begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_2 \\ 2(\text{CO}) \\ \text{H}_2 \end{Bmatrix} \text{O}_2$ (ср. § 187) являются, далее, теоретически возможными 5 изомеров $\text{C}_4\text{H}_3\text{BrO}_4 (= \text{C}_2\text{HBrA}_2$, где $\text{A} = \text{CO}, \text{HO}$), понятие о строении которых может быть дано формулами:



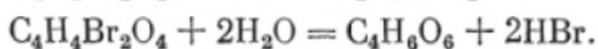
Очевидно также, что некоторые определенные изомеры, при замещении галоида водородом — при возврате к нормальной кислоте — должны давать тождественные продукты (ср. § 182). Наиболее резкий случай такого отношения представляют на деле известные ныне три изомерные *однхлорбензойные* кислоты (Beilstein и Schlun).

Происхождение различных изомеров галоидокислот бывает иногда совершенно различно, иногда — аналогично. Пример последнего рода представляет случай соединения изомерных кислот итаконовой, цитраконовой и мезаконовой (ср. § 187) с галоидоводородными кислотами или с галоидом; с бромом они дают, например, изомерные между собою кислоты *ита-двубромопировиннокаменную*, *цитра-двубромопировиннокаменную* и *меза-двубромопировиннокаменную* (Kekulé).

Что касается физических свойств галоидных производных кислот, то можно заметить, что сравнительно с соответствующими нормальными кислотами они, большею частью, менее летучи и менее растворимы. Все галоидные производные уксусной кислоты представляют, например, кристаллические вещества; точка кипения хлоруксусных кислот приближается к 200° ; галоидные производные бензойной кислоты весьма трудно растворимы и т. п.

Химический характер кислот, с замещением водорода галоидом, вообще становится резче: кислотность или даже (как у производных уксусной кислоты) и едкость увеличиваются с возрастанием количества галоида. Хотя вообще галоидные производные кислот сохраняют большую аналогию в своих химических отношениях с соответствующими кислотами, но галоид, присутствующий в них, дает им нередко способность к новым интересным превращениям. Выменивая галоид на водяные остатки, или на аммиакальные остатки, или теряя его сполна, вместе с соответствующим количеством водорода, галоидные производные кислот дают средство получения множества новых производных (ср. § 179 и проч.). — Направление реакции для одной и той же галоидокислоты может условливаться натурой веществ, под влиянием которых она происходит. Так, например, двубромоянтарная кислота, при нагревании с натром, дает *однобромояблочную* кислоту, с

баритом — *однобромомалеиновую*, а с известью или окисью серебра — *видоизменение виннокаменной кислоты* (Kekulé):



Судя по аналогиям, можно ожидать еще, под определенными условиями, превращения:



Те из галоидных производных, где количество галоида значительно, обнаруживают также иногда склонность к совершенному распадению; таков, например, случай разложения двуххлороуксусной кислоты, при действии окиси серебра, на углекислоту, окись углерода и воду, причем одна часть серебра восстанавливается, а другая соединяется с хлором, или также — случай распада цитра-двубромопировиннокаменной кислоты, при кипячении со щелочами, на однобромокротоновую кислоту, углекислоту и бромоводород:



Различные изомерные видоизменения галоидокислот, кроме отличия по физическим свойствам, отличаются обыкновенно и химическими отношениями: или различной прочностью, как, например, одноидопропионовые кислоты, или способностью разлагаться преимущественно в том или другом направлении.

Наконец, остается еще заметить, что для некоторых кислот простейшего состава, как, например, для кислоты муравьиной, а иногда и для кислот довольно сложных (например, пироглизовой), галоидные производные, по видимому, не могут существовать или, по крайней мере, не получаются прямо: такие кислоты, при действии галоидов, претерпевают разрушение.

Нитропроизводные кислот

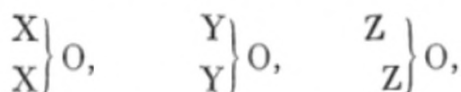
204. Нитропроизводные кислот до сих пор были преимущественно получаемы прямым нитрованием, и почти только из одних кислот ароматических. Существуют, правда, немногие примеры получения так называемых нитропродуктов из кислот предельных (нитропропионовая кислота, дунитровиннокаменная кислота), но едва ли не вероятнее, что здесь происходят вещества, где группа NO_2 связана с углем своим кислородным сродством, или такие, где она (в многоатомных кислотах) заместила водород алкогольных водяных остатков. Первые были бы, в этом предположении, смешанными ангидридами кислоты азотистой и органической, вторые — кислоты азотной и органической, т. е. телами, в которых NO или NO_2 являлись бы соединенными с углем органического радикала посредством кислорода. Что касается нитропроизводных ароматических кислот, то тела эти происходят удобно, как и вообще замещенные производные ароматических веществ. Таковы *нитробензойная*, *дунитробензойная*, *нитросалициловая*, *дунитросалициловая* кислоты и проч. — Само собою разумеется, что для них могут повторяться те же случаи изомерии, как для производных галоидных. Со стороны физических свойств нитропроизводные кислот не представляют ничего особенного, а со стороны химической они интересны по превращениям, которые совершенно аналогичны превращениям нитропроизводных углеводородов (ср. § 126) и дают начало новым интересным телам. От нитробензойной кислоты можно, например, переходить (некоторыми

восстановляющими реакциями) к амидобензойной кислоте — аналогу аланина (ср. §§ 179 и 182), а от этой последней (более или менее продолжительным действием азотистой кислоты в спиртовом или водном растворе) — к производным диазобензойной кислоты, или к кислоте оксибензойной, или опять к нормальной (бензойной) кислоте. Амальгамой натрия можно, с другой стороны, образовать из кислоты нитробензойной кислоты *азобензойную*, *азоксибензойную* и *гидразобензойную*, повторяющие те же отношения, какие существуют для тел, получаемых аналогичной реакцией из нитропроизводных ароматических углеводов.

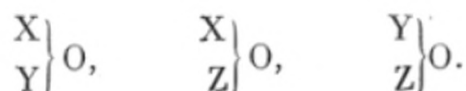
Цельные частицы
и частицы с
посредственно
связанными паями

205. Все вещества, составляющие группы, описанные выше, представляют цельные частицы: пай угля *непосредственно* соединены в них между собою, так что разнообразие этих веществ обуславливается, с одной стороны, различием количества

паев углерода, находящихся в частице, и различием порядка, в котором эти пай взаимнодействуют друг на друга, с другой — различием натуры и количества паев других элементов и различием порядка, в котором эти последние прямо присоединены к углероду. Описанные выше тела исчерпывают почти все случаи химического строения частиц цельных — заключающих лишь одни непосредственно взаимнодействующие пай угля. — Соединения, о которых будет говориться ниже, состоят, напротив, почти все из радикалов, связанных в одну частицу не прямо своим углеродным сродством, а многоатомными паями других элементов. Определенный способ такой связи будет по преимуществу придавать им известную своеобразность, определенный химический характер. Читатель встретит в этих соединениях почти всегда уже знакомые ему радикалы — те же, например, какие видел он в составе алкоholes и кислот, или, говоря вообще, такие группы углеродистые, которые представляют определенные остатки знаковых частиц, заключающих непосредственно соединенные пай угля. Разнообразие веществ, которые придется теперь описывать, будет найдется, таким образом, в прямой связи с разнообразием веществ уже описанных, увеличиваясь еще несколько вследствие возможности смешанных случаев. В самом деле, например, для трех одноатомных радикалов X, Y, Z и для пая кислорода получатся не только частицы



но и смешанные случаи



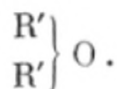
Зная разнообразные радикалы — остатки описанных выше частиц — и способ непрямого соединения их в новые частицы, характеризующий известную группу веществ и придающий им определенные химические свойства, очевидно легко составить общее понятие о всех членах этой группы. Вот почему в группах веществ, описываемых ниже, указываемы будут не все более и более сложные, более и более неопредельные члены, а лишь характеристические представители. Такое именно изложение будет,

кажется, лучше соответствовать цели этого сочинения, фактическая часть которого предназначается не для специального ознакомления с каждым углеродистым соединением в отдельности, а для того, чтобы представить в ярких чертах всю систему этих соединений, с их взаимными отношениями, и показать основания, на которые опираются новейшие теоретические воззрения. — Каждое тело в группах, описанных выше, является представителем известных радикалов, способных входить в непрямую связь с другими радикалами, — около каждого из этих тел, как около центра, могут быть сгруппированы различные вещества из нижепомещаемых групп, заключающие остатки его частицы, и если, для ознакомления с разнообразием радикалов, полезно было указывать, в предыдущих группах, на каждый член гомологичных или изологичных рядов, то такое указание становится излишним в группах последующих, которые заключают вещества, не дающие начала самостоятельным, цельным, новым радикалам.

Полные ангидриды, или окислы простых радикалов *

Окислы углеродистых групп вообще

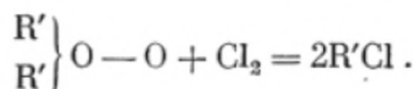
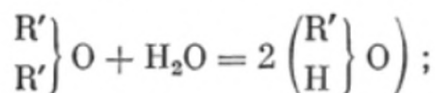
206. Под именем окислов разумеются здесь вообще вещества, в которых есть два кислорода, соединенные с углем обеими единицами своего сродства, и которые не содержат водяных остатков. В этом последнем отношении, в противоположность гидратам — телам, заключающим водяные остатки, они заслуживают название *ангидридов* (безводных тел), — название, оправдываемое и фактами. В самом деле, весьма многие окислы, или ангидриды, способны происходить из гидратов отделением воды и, наоборот, превращаться в гидраты, соединяясь с водою или вступая с нею в двойное разложение. Обыкновенно выделяется в виде воды половина водяных остатков вместе с водородом другой половины тех же остатков, а кислород этих последних остается соединенным с углем. Таковы, например, случаи образования лактида из кислоты молочной, янтарного ангидрида из кислоты янтарной (см. §§ 180 и 200) и малеинового ангидрида из кислот малеиновой и фумаровой (см. § 187) и проч. Предельность частицы при этом, очевидно, не изменяется. Количество кислорода, остающегося в ангидриде при образовании его из гидрата, находится, конечно, в прямой зависимости от количества водяных остатков, бывших в гидрате, или, что все равно, от атомности тех радикалов, с которыми соединился теперь кислород, от них оставшийся. Если радикалы одноатомны, то возможен только один случай окисла —



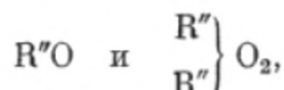
Радикалы R' являются здесь соединенными только посредственно, кислородом, и при переходе такого соединения в гидрат или в галогидное

* Сульфопроизводные, которые помещены в общем очерке классификации, перед ангидридами (см. § 80), находят теперь другое место. Новейшие исследования доказали существование многочисленных углеродистых соединений серы, в которых она действует более чем двумя единицами сродства на уголь радикалов. Вещества эти могут быть естественно сближены с металлоорганическими соединениями, а также и с сульфопроизводными, в которых сера окисленная является тоже с высшею атомностью. Таким образом, все сернистые вещества, в которых сера более чем двухэквивалентна, составят особую группу, помещенную близ металлоорганических соединений, а рядом с кислородными веществами будет говорено, как это делалось и выше, только о тиопроизводных, т. е. телах, в которых сера двухэквивалентна и, следовательно, действительно аналогична кислороду.

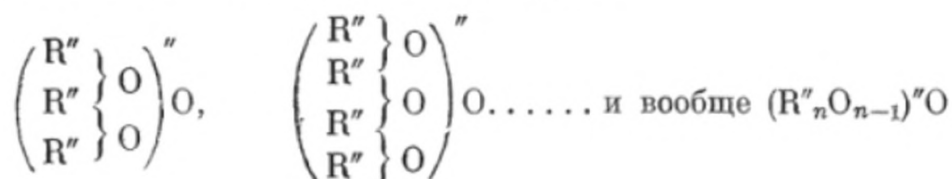
производное, например, в $R'Cl$, из одной частицы ангидрида получаются две частицы нового углеродистого вещества, потому что связующее влияние кислородного пая прекратилось:



Если радикалы двуатомны, то возможны два случая:

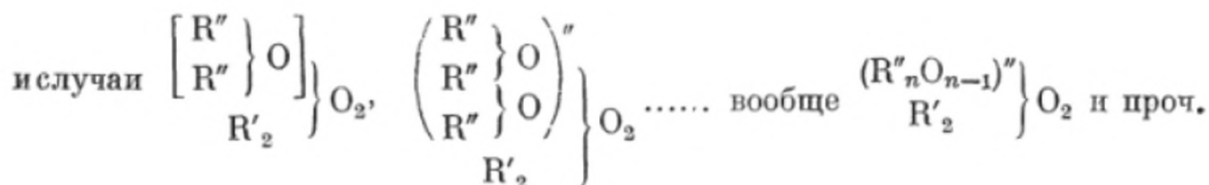
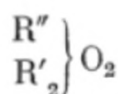


и кроме того, быть может, также — случаи:

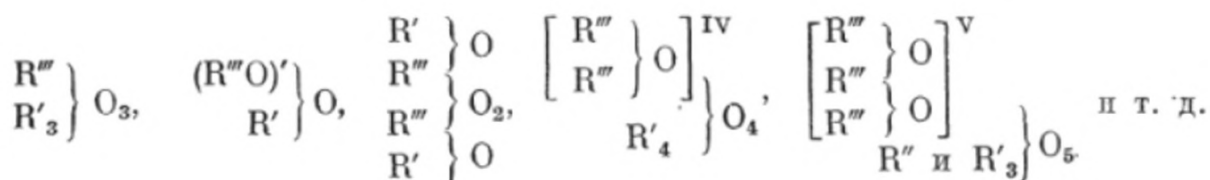


Вторая из этих последних частиц и, вообще, все те, где непосредственной связи между углем радикалов нет, также должны быть способны распадаться при удалении связующих кислородных паев.

Для двуатомного радикала и радикалов одноатомных вместе получится случай:



Радикалы трехатомные дадут между собою частицу — $\left. \begin{matrix} R'''O \\ R'''O \end{matrix} \right\} O$ или, метамерную с первой, частицу — $\left. \begin{matrix} R''' \\ R''' \end{matrix} \right\} O_3$, а с одноатомными и двуатомными радикалами могут произойти для них частицы:



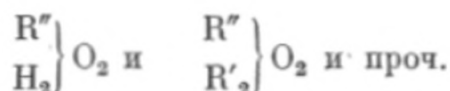
Замечательно, однакоже, что ангидриды, состоящие из двух радикалов равной атомности, связанных соответствующим числом кислородных паев, вообще довольно редки и не так легко образуются, как можно было бы ожидать по нынешним теоретическим понятиям (ср. § 142).

Ясно, что для четырехатомных радикалов и радикалов высшей атомности число ангидридных случаев будет еще более значительно и случаи эти чрезвычайно разнообразны. Если прибавить, что радикалы R' , R'' , R''' и проч., во всех этих частицах могут быть, в свой черед, весьма разнообразны, отличаясь или натурой элементов, из которых они состоят, или числом содержащихся в них элементарных паев, или степенью предельности, или, при одинаковости эмпирического состава, своим химическим строением,— то становится понятно, как огромно может быть число различных окислов, несмотря на простоту законов, управляющих их образованием.

Сравнивая ангидриды с гидратами, которых радикалы в них содержатся, можно вообще рассматривать первые, как продукты замещения водорода водяных остатков, принадлежащих вторым. Такое отношение имеет, например, место между



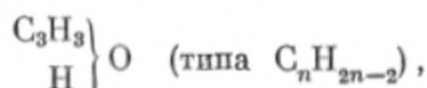
или между



Взгляду этому действительно отвечают, во многих случаях, факты: ангидриды на деле удается получить замещением водного водорода в гидратах, и, наоборот, от ангидридов случается переходить к гидратам посредством обратного замещения. Таким образом, не только по гидрату можно предвидеть разные ангидриды, но и зная ангидрид, можно рассматривать его как сколок определенного гидрата, хотя бы еще не открытого или даже вовсе не способного существовать самостоятельно. Действительно, некоторые ангидриды приобретают особенный интерес с этой точки зрения. Например, простейшие предельные трех- и четырехатомные алкоголи



неизвестны; неизвестен также неопредельный одноатомный алкоголь



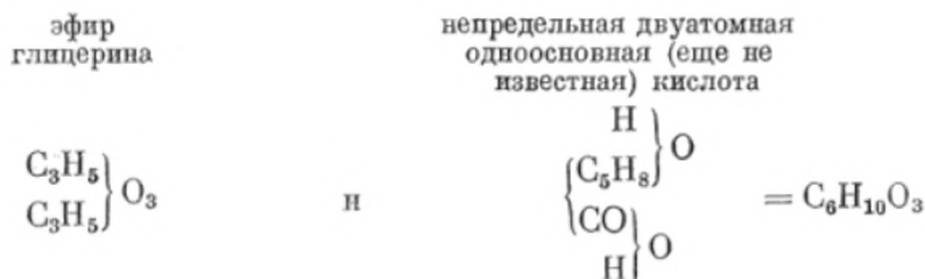
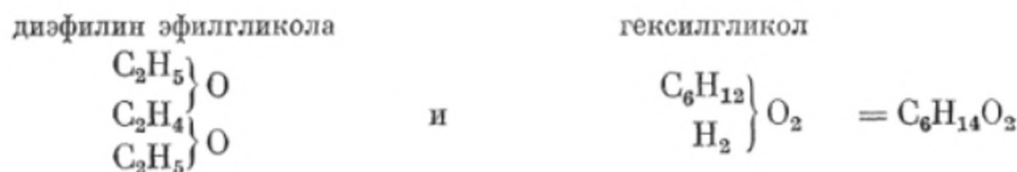
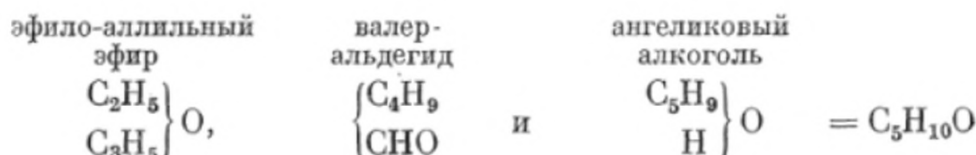
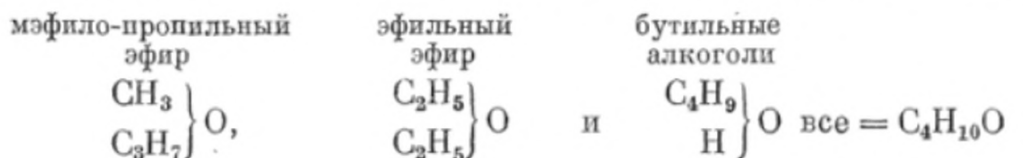
но известны ангидриды, которые, отвечая этим формулам, содержат, вместо водного водорода, одноатомные радикалы предельных алкоголей.

Группа 7-я. Ангидриды алкоголен, или окислы алкогольных радикалов

Ангидриды алкоголей.
Их изомерия
и метамерия

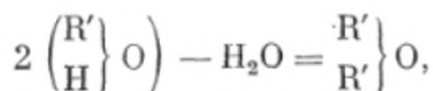
207. Окислы алкогольных радикалов называются вообще *эфирами* алкоголей, и если их частица не цельная, т. е. содержит радикалы, связанные посредством кислорода, то отличают эфиры собственно так называемые, или *простые эфиры*, где радикалы эти тождественны, от *эфиров смешанных*, в которых они различны. При изомерии радикалов будут, разумеется, получаться изомерные эфиры, и число их будет даже более значительно, чем число изомерных алкоголей. Например, для двух пропильных алкоголей, очевидно, должны существовать три

эфира $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix} \right\} \text{O}$: эфир *пропильный*, эфир *псейдопропильный* и эфир *пропило-псейдопропильный*. Кроме того, эфиры, состоящие из нескольких простых радикалов, представляют еще многочисленные случаи метамерии (ср. § 199, примечание) как между собою, так и с алкоголями, альдегидами и с кислотами. Метамерию эту легко предвидеть. Например:

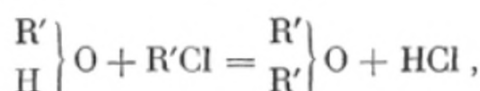
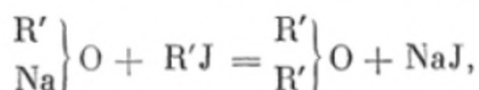


а) Эфиры одноатомных спиртов

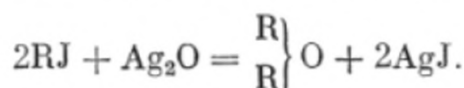
Образование эфиров 208. Образование одноатомных эфиров, как одноатомных предельных, так и непредельных, происходит преимущественно или действием веществ, отнимающих воду, на спирты:



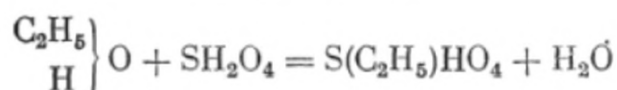
или двойным разложением металлического производного спирта, а в некоторых случаях и самого спирта — с галоидангидридом.



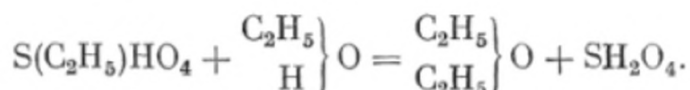
или также — двойным разложением галоидных производных с безводными окислами некоторых металлов, например:



Вещества, отнимающие у спиртов воду и превращающие их в эфиры (этерифицирующие вещества), могут быть весьма различны. Таковы: серная кислота, борная кислота, хлористый цинк, хлористое олово, железный и цинковый купоросы и проч. и проч. Замечательно, что определенное и сравнительно незначительное количество этих веществ нередко может, как то показано опытом, этерифицировать неопределенно большое количество спирта. Если, например, этиловый спирт притекает постоянно к кипящей смеси из того же спирта и серной кислоты, то перегоняются вместе эфир и вода в той пропорции, в которой они образуются. Такую реакцию думают объяснить, принимая, что здесь происходят два последовательные двойные разложения:



и



Возможность этих разложений обуславливается, как полагают, неодинаковостью условий, имеющих место в различных частях жидкости, которая кипит и к которой, в то же время, притекает струя холодного спирта.

Само собою разумеется, что если в двойных разложениях, дающих начало эфирам, участвуют различные спиртовые радикалы, то, вместо простых эфиров, образуются эфиры смешанные.

В известных частных случаях эфиры могут иногда происходить и совершенно особыми реакциями; так, например, параллельно образованию фенола из салициловой и параоксибензойной кислот, потерю углекислоты, можно получить смешанные *мэфилофенильный* эфир (*анизол*)

и *эфилофенильный* эфир (*фенетол*) отнятием углекислоты: первый — из кислоты *анисовой* (мэфило-параоксибензойной) или из салициловокислого мэфила, а второй — из салициловокислого эфила (см. § 246).

В некоторых случаях эфиры значительной неопределенности могут получаться из галоидных производных эфиров, стоящих ближе к пределу, чрез потерю галоидоводородной кислоты под влиянием щелочей. Такая реакция, очевидно, соответствует образованию некоторых неопределенных углеводородов, например, ацетилена из бромистого эфилена (см. § 110).

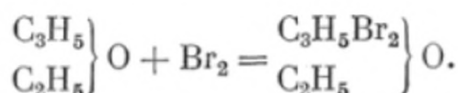
Свойства эфиров
одноатомных
алкоголей

209. Эфиры более простого состава и эфиры средней сложности, как предельные, так и неопределенные, представляют вообще летучие жидкости, одаренные характеристическим, более или менее пронизательным запахом. Весьма сложные эфиры могут быть и твердыми кристаллическими телами; таков, например, *цетильный* эфир $(C_{16}H_{33})_2O$. — Точка кипения эфиров возвышается правильно, вместе с увеличением сложности, подобно тому как это бывает в большинстве других рядов; и вообще у предельных эфиров, а также и у аллильного эфира она лежит ниже точки кипения алкоголя, которому эфир отвечает: мэфильный эфир кипит при -21° , мэфило-эфильный — при $+11^\circ$, эфильный (обыкновенный) эфир — при $+34^\circ$ и проч. В ароматических рядах, напротив, эфиры кипят при температуре более высокой, чем алкоголи.

Окисляясь, эфиры производят, насколько это известно, те же альдегиды и кислоты, которые образуются из их алкоголей. При замещении кислорода эфира двумя одноатомными паями частица его распадается на две. Таким образом, частица эфильного эфира с хлороводородом или частица амило-эфильного эфира с иодистым фосфором дают: первая — $2C_2H_5Cl$, вторая — $C_5H_{11}I$ и C_2H_5I (ср. § 18). Такое содержание подтверждает посредственность связи между углеродными группами.

При действии на предельные эфиры хлора или брома водород радикалов может замещаться галоидом пай за пай, и притом замещению подвергаются сразу оба радикала. Таким образом, эфильный эфир дает

сначала $\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix} \} O$, потом — $\begin{matrix} C_2H_3Cl_2 \\ C_2H_3Cl_2 \end{matrix} \} O$ и наконец — $(C_2Cl_5)_2O$. Неопределенные эфиры могут вступать и в прямые соединения, например:



Эфиры большей неопределенности могут принимать и большее число паев галоида. Наконец, неопределенные эфиры, заключающие остаток частицы углеводородов C_nH_{2n-2} , способных выменивать свой водород на металл, могут удерживать и это последнее свойство. Такой случай представляет неопределенный смешанный эфир $\begin{matrix} C_3H_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \} O$ (*пропаргило-эфильный* эфир Liebermann'a), содержащий остаток аллилена и дающий, с аммиакальным раствором азотнокислого серебра, белый кристаллический осадок серебряного производного —



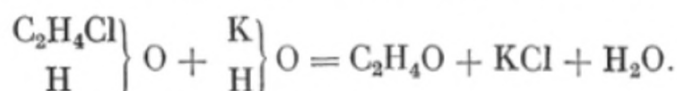
б) Эфиры двуатомных спиртов

Эфиры R"O
двуатомных спиртов

210. Тела, представляющие простейший случай соединения двуатомного радикала с кислородом, отвечающие вообще формуле R"O, где R" представляет радикал какого-либо гликола, называются обыкновенно окисями этих радикалов. Таким образом, существуют: *окись этилена* C₂H₄O, *окись пропилена* C₃H₆O и проч.— Так как для углеводородов C_nH_{2n} возможны различные случаи химического строения, то для каждой формулы C_nH_{2n} можно предвидеть a priori большее или меньшее число изомеров, из которых, казалось бы, каждый должен соответствовать особому гликолу. Тела, изомерные с окисями радикалов C_nH_{2n}, известны на самом деле, но при недостаточном знании изомерии гликолов остается совершенно нерешенным — существуют ли действительно гликолы, им соответствующие? В то же время тела эти так резко отличаются от эфиров известных уже гликолов и обладают настолько характеристичными особенностями, что удобным представляется отделить их в особую группу (см. § 214, альдегиды и кетоны).

Есть, впрочем, один факт, указывающий на возможность получения изомерных окисей, соответствующих изомерным двуатомным спиртам: это — существование тела C₆H₁₂O, названного *псевдогексильной окисью*. Тело это получено действием влажной окиси серебра на дву-иодгидрат диаллила C₆H₁₂I₂ (Wurtz) и относится, вероятно, к дигидрату диаллила (см. § 144) так же, как окись гексилена к гексилгликолу.

Общий способ получения эфиров гликолов, или окисей углеводородов C_nH_{2n}, заключается в действии сухой едкой щелочи, например KNO, на хлоргидрины гликолов (ср. §§ 160 и 145), например:



Для некоторых радикалов они могут происходить и из других производных; так, например, действием сухого едкого кали на двууксусный диамиленовый эфир получается окись диамилена C₁₀H₂₀O (Bauer, ср. § 144, в примеч.).

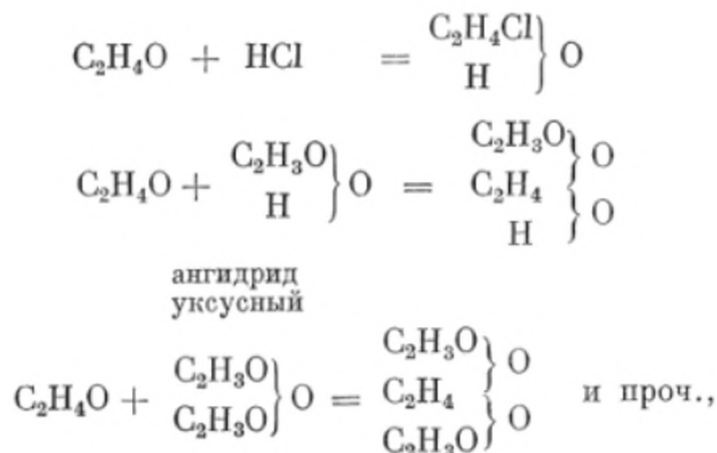
Особый и интересный факт образования окисла типа R"O представляет случай распада так называемого *салицилового ангидрида* (собственно — ангидридо-гидрата) при сухой перегонке (Limpricht, Märker), причем образуется



— тело, которого химические отношения остаются неисследованными. Реакция эта напоминает образование фенола, из салициловой кислоты, и его смешанных эфиров, из эфиров той же кислоты (ср. § 208). — Наиболее известным представителем будет здесь окись этилена C₂H₄O

(вероятно) $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\} \text{O}$ (ср. § 108), представляющая летучую, бесцветную жидкость легче воды, способную смешиваться с водою, кипящую при +13,5°. Она не соединяется с двусернистокислыми щелочами (отличие от альдегидов и кетонов); с PCl₅ — дает хлористый этилен C₂H₄Cl₂, при нагревании с водою — гликол; при действии выделяющегося водорода (амальгамы Na и воды) переходит, как и ее изомер — альдегид, в этиловый

алкоголь; с Br она соединяется, производя красное кристаллическое тело $(C_2H_4O)_2Br_2$. — Замечательно стремление окиси этилена к образованию сложных эфиров гликоля и, выражающаяся при этом, подвижность ее кислорода. Она не только соединяется с кислотами или их ангидридами прямо —

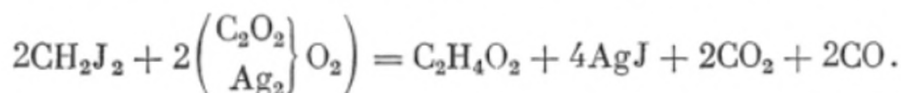


но даже осаждает из солей гидраты слабых металлических оснований, например, магнию, глинозем, окись железа и проч. Окись этилена соединяется также с аммиаком, производя гидратамины (см. ниже); кислород окиси этилена с водородом аммиака дает тогда водяной остаток, и образуется одноатомная группа $[(C_2H_4)''(HO)']'$.

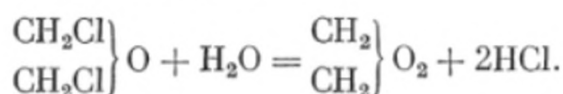
Эфиры двуатомных
алкоголей с несколь-
кими радикалами
в частице

211. Эфиры двуатомных алкоголей формулы $\left. \begin{array}{c} R'' \\ R'' \end{array} \right\} O_2$ почти неизвестны. Сюда относятся, быть может, *диоксимэфилен* $C_2H_4O_2$ (Бутлеров), *диоксиэфилен* $C_4H_8O_2$ (Wurtz) и изомерная с последним *эфилено-эфилиденная окись* (Wurtz). Первое из этих тел

получено в реакции иодистого мэфилен с щавелевокислым серебром:

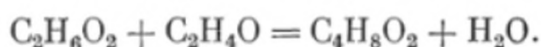


Оно происходит также при действии воды на охлажденный мэфильный эфир — вероятно, в силу обмена:



Этот последний случай образования и способность диоксимэфилен производить, при действии иодистого фосфора, иодистый мэфилен, т. е. распадаться на две частицы, говорят в пользу формулы $\left. \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\} O_2$.

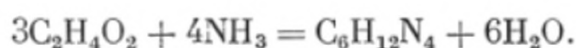
Диоксиэфилен получен отнятием брома, при действии ртути, из упомянутого выше бромистого соединения окиси этилена, а эфилено-эфилиденная окись приготовлена нагреванием уксусного альдегида с гликолем:



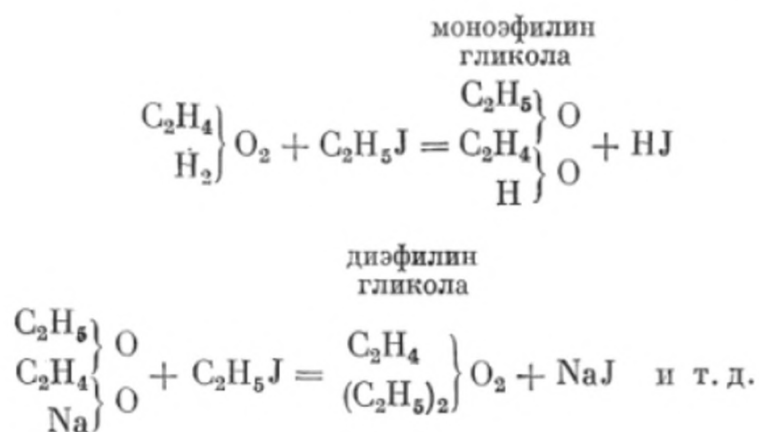
Что касается диоксиэфилен, то нельзя еще утверждать положительно, чтоб его рациональная формула была $\left. \begin{array}{c} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{array} \right\} O_2$.

Диоксимэфилен представляет твердое, белое, летучее вещество, плавящееся и кипящее около 100° , но легко возгоняющееся и при более низкой температуре. Он одарен особым, характеристическим, едким запахом. Диоксиэфилен — жидкость, пахнущая слабо, застывающая в кристаллы около $+9^{\circ}$ и кипящая при 102° , а окись эфилена-эфилиденная также имеет вид жидкости, приятно пахнет и кипит около 82° .— С раствором щелочей (известковой, баритовой водою) диоксимэфилен дает, после нескольких минут кипячения, муравейнокислую соль и особое сложное сахароподобное вещество (*метиленилан*, ср. § 242), причем раствор, даже при употреблении весьма малых количеств диоксимэфилену, в известный момент вдруг окрашивается в желтый цвет.

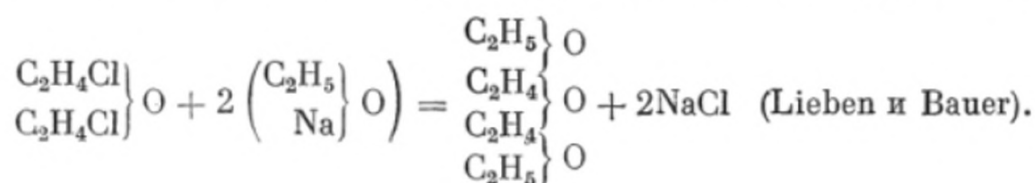
С аммиаком диоксимэфилен, подобно альдегидам (ср. § 219), вступает легко в двойное разложение, образуя щелочь *гексамэфиленамин* (Бутлеров):



Эфиры, заключающие радикалы дву- и одноатомных алкоголей вместе, могут быть вообще получаемы двойными разложениями; например:



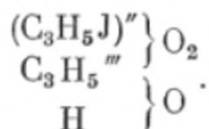
Наконец, более сложные формы эфиров, содержащих двуатомные алкогольные радикалы (вероятно, также и сложные формы эфиров с радикалами большей атомности), происходят, повидимому, при некоторых двойных разложениях галоидных производных одноатомных эфиров, например:



К § 211. Интересный случай образования диоксимэфилену представляет действие серной кислоты, при нагревании, на гликолокислые и дигликолокислые соли (Heintz). Между тем как группы $\text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \end{array} \right. \text{O}$ подвергаются разрушению, остатки $\text{CH}_2(\text{HO})$ от двух частиц гликолокислой извести или остаток $\text{CH}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{CH}_2 \end{array} \right. \text{O}$ кислоты дигликоловой служат здесь, как видно, для образования диоксимэфилену. Близость по составу последнего из этих остатков к диоксимэфилену очевидна.

с) Эфиры трехатомных и многоатомных спиртов

212. Как представитель одной из более простых форм известен здесь собственно так называемый эфир глицерина $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{O}_3$ — жидкость, способная улетучиваться без разложения и образующаяся действием едкого кали на особое сложное ангидридо-гидратное (ср. § 242) производное глицерина $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{J}\text{O}_3$, имеющее, вероятно, химическое строение

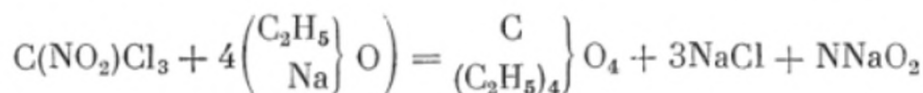


Между эфирами, содержащими трехатомные и одноатомные спиртовые радикалы, замечательно существование тела $\left. \begin{matrix} \text{CH}''' \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{matrix} \right\} \text{O}_3$ (Kay и Williamson), представляющего эфиллин неизвестного и едва ли существующего самостоятельно, простейшего трехатомного спирта $\left. \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{O}_3$. Эфир этот имеет вид жидкости, кипящей около 145° , и получается двойным разложением натронного спирта $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Na} \end{matrix} \right\} \text{O}$ с хлороформом CHCl_3 . — Далее, известны производные пропил-глицерина, в которых, вместо части или всего водного водорода, стоит эфил. Из них отнесется к описываемому отделу триэфиллин $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ 3(\text{C}_2\text{H}_5) \end{matrix} \right\} \text{O}_3$. — Получение этих веществ основывается на двойном разложении хлоргидринов глицерина (см. § 160) с спиртом натрия. Эфиры трехатомных спиртов формы $\left. \begin{matrix} \text{R}'''\text{O} \\ \text{R}'''\text{O} \end{matrix} \right\} \text{O}$ должны явиться ангидридами одноатомных кислот (см. § 227), а ангидриды, формы $\left. \begin{matrix} \text{R}'''\text{O} \\ \text{R}' \end{matrix} \right\} \text{O}$ — сложными эфирами (см. § 232), если только в группе $(\text{R}'''\text{O})'$ свободная единица сродства принадлежит окисленному атому углерода. Прямых переходов от трехатомных спиртов к таким ангидридам, однакоже, неизвестно.

Эфиры спиртов, более чем трехатомных, почти вовсе не исследованы. Из тех, которые заключают одноатомные спиртовые радикалы и один многоатомный, известны, однако, тетр-эфил-пропилфицит $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_4 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \end{matrix} \right\} \text{O}_4$ (Carius)* и эфир $\left. \begin{matrix} \text{C}^{\text{IV}} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \end{matrix} \right\} \text{O}_4$. Последний, особенно интересный по простоте своего состава, отвечает неизвестному гидрату углерода $\left. \begin{matrix} \text{C} \\ \text{H}_4 \end{matrix} \right\} \text{O}_4$.

* Пропилфицит $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_4 \\ \text{H}_4 \end{matrix} \right\} \text{O}_4$ — низший гомолог эритрита, получен недавно Carius'ом. Он может быть приготовлен действием щелочи на обромленный дихлоргидрин $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_4\text{BrCl}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$. Полная аналогия пропилфицита с эритритом остается недоказанною, но существование этого тела, простейшего из ныне известных четырехатомных спиртов, доказывает, что соображения, изложенные в § 151, не совсем верны.

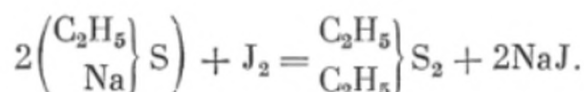
Он получен (Basset) действием алкоголята натрия на хлорпикрин (см. § 126).



и представляет жидкость легче воды, кипящую около 160°.

213. Тиоэфиры относятся к эфирам так же, как меркаптаны к алкоголям, т. е. роль, принадлежащую в эфирах кислороду, принимает на себя, в тиоэфирах, сера, действующая в этом случае двумя единицами сродства.— И здесь, как у меркаптанов, сера вносит в вещества характеристическую черту — свою способность прямо присоединять кислород, объясняющуюся способностью пая серы действовать, вообще, не только двумя, но также четырьмя и шестью единицами сродства.— Далее, кроме тиоэфиров, прямо соответствующих, по количеству серы, эфирам, существуют еще такие, где серы содержится вдвое более. Последние, по отношению к тиоэфирам с меньшим количеством серы, представляют то же, что перекиси* по отношению к окисям. Так как в соединениях строения $\begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{R}' \end{array} \text{S}_2$ и т. п. два пая серы очевидно не могут быть связаны в частице сродством одноатомных радикалов, то приходится принять, что здесь, так же как и в многосернистых соединениях водорода и одноатомных металлов, пая серы непосредственно соединены между собою: $\begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{R}' \end{array} (\text{S}''\text{S}'')$.

Такое воззрение подтверждается превращением этих частиц в меркаптаны (см. § 157),— причем они распадаются надвое,— и образованием их из меркаптидов при действии иода (Kekulé и Linnemann):



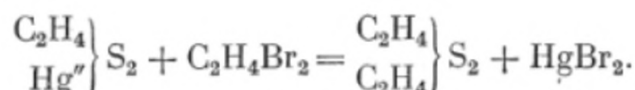
Тиоэфиры готовятся обыкновенно двойными разложениями, которые соответствуют употребляемым для получения меркаптанов, но при которых, вместо сульфидрата, берется сернистый (или многосернистый) металл. Тиоэфир, происходящий таким образом, бывает односернистый, если взят односернистый металл, и двусернистый, при употреблении многосернистого металла. Некоторые тиоэфиры могут происходить также при окислении меркаптанов. Для одноатомных радикалов пригото-

влены, например, двойными разложениями: *сернистый метил* $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{S}$, *сернистый этил* $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{S}$, *сернистый амил* $\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{array} \text{S}$, *сернистый аллил*

* Перекиси алкогольных радикалов неизвестны: опыты (Brodie) дали еще только нарек на существование перекиси этилена, но зато есть перекиси радикалов кислотных (окси-углеводородных) (см. § 230). Двусернистые тиоэфиры являются, до известной степени, аналогами этих последних.

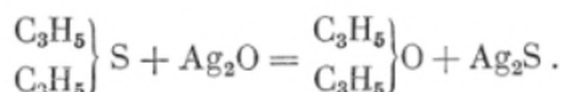
$\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{S}$ (летучее масло чеснока) и проч.; *двусернистый эфир* $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{S}_2$ может получиться или из меркаптида, действием иода, или двойным разложением, а *двусернистый фенил* приготовлен окислением соответствующего меркаптана (см. § 157). Соединения эти вообще представляют неприятно пахнущие, летучие жидкости, а высшие гомологи — например, *сернистый цетил* — тверды и кристалличны.

Из числа тиоэфиров двуатомных радикалов известны преимущественно сернистые соединения этилена: $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ и $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}_2$ (Löwig и Weidmann, Crafts, Husemann). Оба они тверды: первое аморфно и получается двойными разложениями, второе — кристалличное — образуется из первого при нагревании и может также быть получено чистым двойным разложением из ртутного соединения этиленного меркаптана (Husemann)



Для многоатомных радикалов, разумеется, должны быть возможны и такие соединения, где содержатся кислород и сера вместе, но фактов, сюда относящихся, еще недостает.

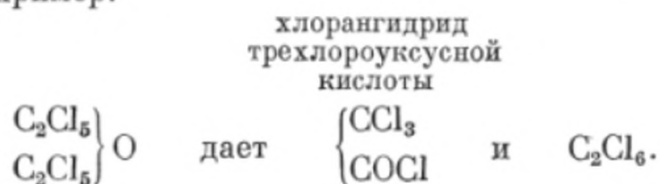
От тиоэфиров можно иногда, чистыми реакциями, переходить к соответствующим окислам. Таков, по крайней мере, случай превращения сернистого аллила:



Характеристичное, для тиоэфиров, присоединение кислорода совершается при действии окисляющих реагентов. Смотря по натуре реагента и обстоятельствам реакции, кислорода присоединяется один или два пая.

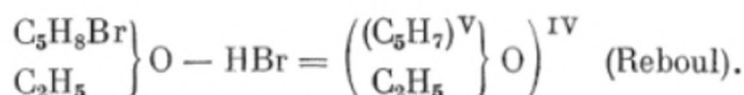
Так, например, из сернистого этила происходит *этил-сульфон* $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{SO}_2$ (v. Oefele), а некоторые гомологи сернистого этила склоннее давать окиси— $\left. \begin{smallmatrix} \text{R}' \\ \text{R}' \end{smallmatrix} \right\} \text{SO}$ (Зайцев 2-й). Галоиды, например бром, также могут быть присоединяемы тиоэфирами. Такие реакции присоединения имеют место не только для тиоэфиров с одноатомными радикалами, но также и для тиоэфиров этиленных.— Параллельно сернистым соединениям могут быть получаемы, соответствующими реакциями, соединения селенистые и теллуристые.

Что касается галоидных производных эфиров, то к сказанному выше (§ 209) о действии галоидов на эфиры остается добавить, что продукты высшего замещения претерпевают иногда, при нагревании, интересные распадаения; например:



Галоидные производные эфиров (кислородных) могут иногда терять, под влиянием щелочей, галоидоводородную кислоту, доставляя, таким образом, возможность производить эфиры неопредельные или переходить

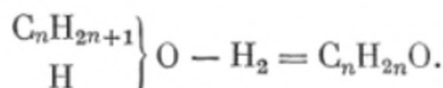
от одних непредельных, содержащих галоид, эфиров к эфирам непредельности большей, например:



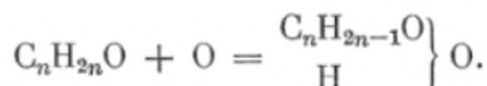
Замещение водорода галоидами удается также и в тиоэфирах.

Группа 8-я. Альдегиды и кетоны

Общая характеристика альдегидов и кетонов 214. Кроме собственно так называемых окисей двуатомных алкогольных радикалов $\text{R}''\text{O}$, существует многочисленный класс веществ, изомерных с ними, но характеризующихся особыми свойствами и находящихся в особых определенных отношениях к одноатомным алкоголям и кислотам. — Одни из этих веществ, называемые *альдегидами*, происходят из алкоголей *первичных*, выделением двух паев водорода под влиянием слабого окисления, например



Альдегиды имеют способность, окисляясь далее, присоединять пай кислорода и превращаться в кислоту (ср. § 131):



Вещества другого рода, известные под именем *кетонов*, могут также, кроме других способов их образования, получаться выделением H_2 при окислении алкоголей, но только из алкоголей *вторичных*. Окисляясь, частица кетонов не соединяется с O просто, подобно частице альдегидов, а распадается и образует кислоты одноатомные.

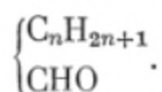
Как альдегиды, так и кетоны могут присоединять выделяющийся водород и переходить в те алкоголи, из которых они произошли (ср. § 132), т. е. альдегиды — в первичные, а кетоны — во вторичные алкоголи. И альдегиды и кетоны не имеют резко выраженного ангидридного характера: они не соединяются с водою прямо, как это делают окиси двуатомных алкогольных радикалов (см. § 210), хотя и способны, соединяясь с некоторыми веществами, производить гидратные тела.

Описанные признаки и отношения достаточно обнаруживают аналогию между альдегидами и кетонами, указывая, в то же время, на существование характеристических отличий между теми и другими. К такому же заключению ведут, как ниже будет показано, и различные другие признаки.

Химическое строение альдегидов и кетонов 215. Аналогия альдегидов и кетонов, с одной стороны, и различие их — с другой, выражаются и в химическом строении их частиц. Судить об этом строении с достаточною основательностью можно по некоторым способам образования и превращениям этих веществ.

При действии на альдегиды хлора, они выменивают пай водорода на галоид и переходят в хлорангидриды кислот. Наоборот, есть примеры получения бензойного альдегида (масла горьких миндалей) замещением хлора

водородом в хлорангидриде бензойном (хлористом бензоиле), при действии на последний водородистой меди (Chiozza) или амальгамы натрия и сухого хлороводорода (Lippmann), или таким же замещением циана в цианистом бензоиле, при действии на него цинка и слабой соляной кислоты (Kolbe). Между тем известно, что хлорангидриды представляют простой радикал кислоты в соединении с хлором, или — что все равно — они суть продукты обмена водяного остатка кислот на хлор (ср. §§ 163 и 166). Сообразно этому приходится рассматривать альдегиды как водородистые соединения простого радикала одноатомных кислот, который, как известно, состоит из углеводородной группы (алкогольного радикала) и группы CO. Углеродный пай этой последней соединен в кислоте непосредственно с водяным остатком, а в галоидангидридах — с галоидом; он же, очевидно, должен быть соединен в альдегидах с паем водорода. Таким образом, становится ясно, что альдегиды заключают алкогольный радикал в соединении с группой (CHO)' — радикалом муравьиной кислоты (см. § 165), и, следовательно, общая формула предельных альдегидов будет:



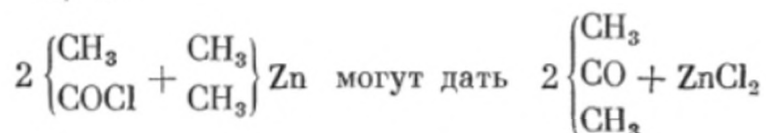
Правда, частица альдегидов отличается значительной подвижностью некоторых элементарных составных частей своих (см. § 219). Подвижность эта выражается, например, в легкости, с которою водород группы CHO переходит, при окислении альдегида — образовании из него кислоты, в водяной остаток; она же придает альдегидам способность подвергаться некоторым реакциям, похожим на те, которые свойственны гидратам или непредельным телам, но рассматривать альдегиды как непредельные

гидраты $\left\{ \begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C \\ H \end{matrix} \right\} O$ значило бы отказаться от возможности объяснять

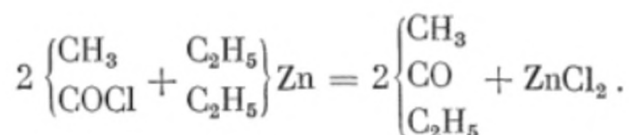
и резкое отличие их, по химическим свойствам, от метамерных с ними непредельных алкоголей (например, пропионовый альдегид от аллильного алкоголя), и сходство их с кетонами. Притом, гидраты вообще, при действии PCl_5 , выменивают водяной остаток на пай хлора, а в альдегидах, как и в кетонах, при действии того же реагента, происходит замещение пая кислорода двумя паями хлора: уксусный альдегид дает при этом *хлористый эфилден* $C_2H_4Cl_2$ — изомер *хлористого эфилена* (см. § 119), а бензойный альдегид переходит в *хлоробензол* $C_7H_6Cl_2$.

В пользу принятой выше рациональной формулы альдегидов говорит и указанное уже (§ 168) образование их, подобное происхождению кетон, при сухой перегонке солей. Соль, дающая сама по себе кетон, производит альдегид, если она взята в смеси с частичным количеством муравьинокислой соли. Что кетоны, в свой черед, суть соединения алкогольных радикалов с группой CO, — в этом едва ли можно сомневаться, если принять во внимание общий, чистый, синтетический способ образования их, при действии кислотных хлорангидридов на цинковые соединения алкогольных радикалов (Freund), например:

хлористый
ацетил



или

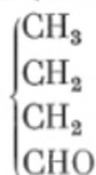


Таким образом, причина аналогии и различий, существующих между альдегидами и кетонами, объясняется химическим их строением. Первые представляют алкогольный радикал и пай водорода, связанные группой CO, вторые—два алкогольных радикала (различных или тождественных), соединенных тою же группой; первые могут получаться при действии хлорангидрида на металлическое соединение водорода, вторые — при влиянии его на металлическое соединение алкогольного радикала.—Кетоны являются, таким образом, альдегидами, в которых водород заменен алкогольным радикалом, и, параллельно этому, вторичные спирты, производящие кетоны, отличаются от первичных, дающих альдегиды, тем, что содержат такой же радикал вместо одного пая водорода. Мало того, водород группы СНО в альдегидах, при действии натрия, может быть заменен им, и получаемый продукт дает с алкогольным галоидангидридом кетон (Олевинский). Ясно, что результат этой последней реакции представляет фактически замещение водорода в альдегиде алкогольным радикалом.

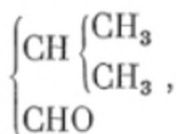
Изомерия альдегидов и кетонов

216. Кроме изомерии альдегидов с кетонами и другими различными окислами двуатомных углеводородных радикалов и кроме метамерии их с неопредельными одноатомными спиртами, мыслимы и случаи изомерии альдегидов между собою. Для каждого альдегида характеристично присутствие в частице группы СНО, следовательно изомерия альдегидов может зависеть, как и изомерия соответствующих им кислот, от изомерии алкогольных радикалов, соединенных с этой группой, а случаи изомерии алкогольных радикалов уже знакомы читателю из предыдущего.—Фактов, сюда относящихся, до сих пор, к сожалению, еще не открыто, но ясно, что по числу изомерных спиртов *теоретически возможны*: один альдегид пропионовый, два бутириновых альдегида —

бутириновый альдегид
(содержащий пропил)



изобутириновый альдегид
(содержащий псевдопропил)

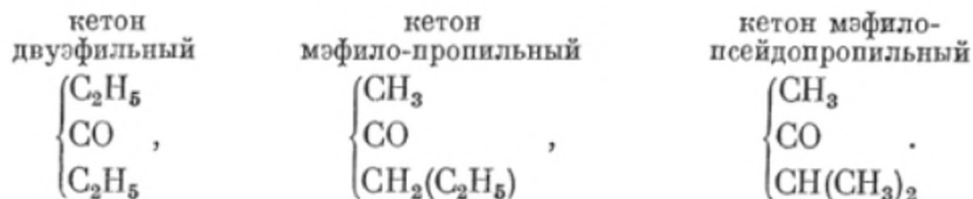


и

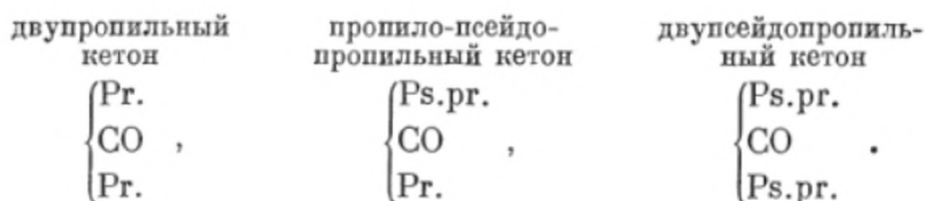
четыре альдегида валериановых, где в соединении с СНО заключается или нормальный бутыл, или первичный псевдобутыл, или вторичный бутыл, или, наконец, третичный бутыл, и т. д. — Далее, понятно также, что если эти альдегиды существуют, то каждый из них должен превращаться окислением в соответствующую кислоту: например, бутириновый — в бутириновую кислоту, изобутириновый — в изобутириновую кислоту (см. §§ 131 и 170) и т. д.

Что касается кетонов, то ясно, что и они могут быть изомерны между собою и что их изомерия должна условливаться различием алкогольных радикалов, связываемых группой CO. Различие это может быть двух родов: или кетон включает радикалы различного состава, или состав радикалов

одинаков, но они не тождественны, а только изомерны между собою. Таким образом, для формулы $C_5H_{10}O$ мыслимы три кетона:



Между первым из этих кетонов и двумя остальными будет существовать различие первого рода; между вторым и третьим кетонами — различие второго рода. Для кетонов, более сложных, число изомеров будет, разумеется, значительно больше: для формулы $C_7H_{14}O$ являются, например, возможными, кроме изомеров, отличающихся различным составом радикалов, три изомера, все содержащие радикал $C_3H_7 = Pr$ (пропил) или $Ps.pr.$ (псе́йдопропил):



Если обращать внимание только на отношение кетонов к альдегидам, принимая первые, как это делал еще Gerhardt, за соединения кислотных радикалов с алкогольными, вторые — за соединения кислотных радикалов с паем водорода, и если оставить в стороне химическое строение этих радикалов, то кетоны, имеющие в сущности одинаковое химическое строение, могут показаться на первый взгляд различными. Такой случай будет иметь место, например, для кетона, приготавливаемого действием хлористого ацетила на цинк-амил или действием хлористого капроила

на цинк-мэфил. Первый из них является *ацетил-амилом* $\begin{Bmatrix} C_2H_3O \\ C_5H_{11} \end{Bmatrix}$,

второй — *капроил-мэфилом* $\begin{Bmatrix} C_6H_{11}O \\ CH_3 \end{Bmatrix}$, но это кажущееся различие

исчезает, как скоро будет взято в расчет, что в ацетиле заключается мэфил, а в капроиле (обыкновенном) тот же амил, как и в цинк-амиле. Два различные с первого взгляда тела оба становятся тогда кетоном

мэфи́ло-ами́льным $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CO \\ C_5H_{11} \end{Bmatrix}$, или — что все равно — $\begin{Bmatrix} C_5H_{11} \\ CO \\ CH_3 \end{Bmatrix}$, и разли-

чие их представляется возможным в таком только случае, когда допустят, что две единицы сродства группы CO'' действуют не одинаково. Между тем, для принятия такой гипотезы еще нет достаточных оснований. В самом деле, хотя некоторые химики (Kolbe) и склонны допускать различие

кетона $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CO \\ C_5H_{11} \end{Bmatrix}$ от кетона $\begin{Bmatrix} C_5H_{11} \\ CO \\ CH_3 \end{Bmatrix}$, но сравнение образцов мэфи́ло-ами́ль-

ного кетона, полученного двумя различными упомянутыми выше способами, говорит в пользу их тождества (Попов).

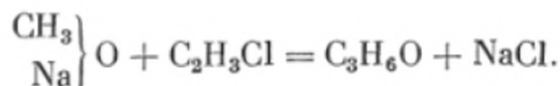
Способы образования
альдегидов
и кетонов

217. Кроме общих способов образования альдегидов и кетонов, упомянутых выше, существуют еще и другие, более частные способы. Так, гликолы, под отнимающим воду влиянием хлористого цинка, производит альдегид уксусный (Wurtz); тот же альдегид может образоваться при сильном нагревании бромистого этилена с водою (Carius), причем выделяется 2HBr . В том и другом случае происходит, повидимому, перемещение атомов водорода — превращение группы $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{Bmatrix}$ в группу $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \end{Bmatrix}$. Далее, альдегиды могут получаться при окислении некоторых двуатомных одноосновных кислот или их амидных производных: эфиллидено-молочная кислота и аланин (см. § 179) дают, таким образом, уксусный альдегид. — Целый ряд альдегидов происходит из веществ протеиновых (творожины и т. п.) под влиянием окисления (Guckelberger). Единственный известный непредельный альдегид ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$ — *акролеин* $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ — образуется не только окислением аллильного спирта, но и потерей воды из глицерина (см. § 149). — Некоторые непредельные альдегиды встречаются иногда в природе в готовом состоянии или происходят при особых превращениях природных веществ: *ангеликовый* альдегид заключается в летучем масле римской ромашки (*Anthemis nobilis*), обыкновенная (лавровая) камфора $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, представляющая альдегид борнеола и могущая образоваться окислением из него или (по свидетельству Berthelot) из твердого камфена $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, добывается обыкновенно из растения *Laurus Camphora*. Из числа ароматических альдегидов $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}$ *куминовый* $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ составляет кислородную часть летучих масел римского тмина (*Cuminum cuminum*) и водяной цикуты (*Cicuta virosa*) (Trapp), а еще более непредельный *коричный* альдегид $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ заключается в коричном летучем масле. — Бензойный альдегид $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ (летучее масло горьких миндалей) — наиболее исследованный из числа ароматических альдегидов — представляет замечательный пример происхождения раскислением самой соответствующей ему кислоты (см. § 175). Из горьких миндалей он получается вследствие распада находящегося в них особого азотистого кристаллического глюкозида амигдалина. Амигдалин встречается также и в различных частях некоторых других растений из отдела яблочковых (*Romaceae*) и миндальных (*Amygdaleae*), в листьях лавровишни (*Prunus laurocerasus*) и проч. Распадение амигдалина может совершаться при действии воды и особого сложного тела (*эмульгина*, или *синаптаза*), находящегося обыкновенно в белке семян, содержащих амигдалин. В одно время с бензойным альдегидом, из амигдалина происходят декстроз и синильная кислота. — Наконец, для коричневого альдегида существует синтетический способ образования из бензойного и уксусного альдегида, при содействии хлороводорода (Bertagnini), — способ, соответствующий происхождению коричной кислоты из бензойной (см. § 177).

Кетоны образуются не только при сухой перегонке определенных солей или смесей их (см. § 168), но и при сухой перегонке или других превращениях некоторых других веществ: наиболее исследованный *двуэфильный кетон* (*уксусный кетон*, или *ацетон*) происходит, например, при сухой перегонке дерева, сахара, крахмала, лимонной и виннокаменной кислот, при действии некоторых окисляющих или отнимающих воду веществ на лимонную кислоту и также при пропускании паров уксусной кислоты чрез раскаленные трубки. Сама сухая перегонка солей не дает исключительно

один кетон: вместе с главным продуктом — кетоном, содержащим дважды алкогольный радикал, находящийся в кислоте, — происходит обыкновенно целый ряд кетонов, гомологичных с ним по эмпирическому составу. Точно так же, впрочем, и перегонка солей с муравьинокислой солью дает не один только альдегид, но и низшие его гомологи: из смеси бутиринокислого и муравьинокислого кальция образуется, например, вместе с бутириновым и пропионовым альдегид (Michaelson).

Иногда кетоны встречаются и в природе: один из кетонов, заключающих C_{10} в частице, находится, например, в летучем масле руты (*Ruta graveolens*). — Наконец, для уксусного (двумэфильного) кетона был наблюдаем еще особый случай образования действием хлорацетена и на мэфил-алкоголят натрия (Friedel).

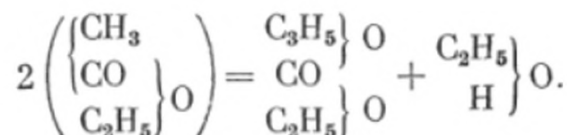


Разумеется, что здесь должно предполагать перемещение паев, так же как и при соответствующем синтезе кислоты коричной (см. § 177).

К § 217. Frankland и Duppra открыли чрезвычайно замечательный случай образования кетонов — случай, обнаруживающий существование таких радикалов C_nH_{2n-1} , которые одарены способностью фунгировать подобно другим алкогольным радикалам, но, соединяясь в момент выделения с водяным остатком, превращаться в кетоны. Подобно углеводородной группе альдегидов, которая может образовать сложные эфиры, но при выделении из них присоединяет, вместо двух водяных остатков, кислород и дает альдегид (см. § 220), упомянутые кетонные радикалы обладают, как видно, свойством присоединять пай водорода и пай кислорода своим углеродным сродством. — Производные, заключающие эти радикалы, представляют сложные углекислые эфиры радикала эфила и кетонного

радикала $\left. \begin{array}{c} C_nH_{2n-1} \\ CO \end{array} \right\} O$. — Они получают в одно время с кислотами $\left. \begin{array}{c} C_2H_5 \\ O \end{array} \right\} O$

(см. § 309 и прибавление к § 166) действием на уксуснокислый эфил: сначала натрия, потом — иодистого эфила, иодистого мэфила и проч. Кетонные радикалы, здесь образующиеся, представляют собственно остаток ацетона C_3H_5 , в котором один или два пая водорода замещены одноатомным алкогольным радикалом ($C_3H_4(CH_3) = C_4H_7$; $C_3H_3(CH_3)_2$ или $C_3H_4(C_2H_5) = C_5H_9$; $C_3H_3(C_2H_5)_2 = C_7H_{13}$); но если изобразить без этого замещения, в простейшем виде, реакцию, дающую начало упомянутым углекислым эфирам, то она может быть выражена следующей схемой:



Превращение это происходит под влиянием натрия (параллельно с другим; см. прибавление к § 166), и образуется собственно углекислый продукт, в котором вместо одного или двух паев водорода в радикале C_3H_5 стоит натрий. Этот натрий, при действии алкогольных иодангидридов, подвергается обмену на алкогольный радикал. Получаемые вещества суть летучие эфирные жидкости. Со щелочами они производят углекислую соль, эфилый алкоголь и кетон большей или меньшей сложности.

Способностью кетонных радикалов легко образовывать кетон объясняется, вероятно, и особый случай образования ацетона, имеющий место при нагревании однохлоренного и однобромленного пропиленов с уксуснокислой окисной ртутью и уксусной кислотой (Linnemann).

**Физические свойства
альдегидов
и кетонов**

218. Более простые из предельных альдегидов и кетонов представляют летучие жидкости, точка кипения которых возвышается по мере увеличения сложности частицы; точно так же возвышается и точка плавления более сложных альдегидов и кетонов, представляющих твердые кристаллические тела. — Наиболее исследованные из всех предельных — уксусный альдегид и димэтил-кетон, или ацетон, — кипят: первый при $+21^{\circ}$, а второй при $+56^{\circ}$. Сравнение точки кипения этого альдегида с точкой кипения окиси этилена намекает на то, что вообще эфиры гликолов летучее альдегидов, изомерных с ними. Ароматические альдегиды и кетоны вообще менее летучи, чем предельные: например, масло горьких миндалей, представляющее жидкость тяжелее воды, кипит при $179^{\circ},5$, а кетон бензойной кислоты — *дифенил-кетон*, или *бензо-*

фенон $\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$, тверд, кристаллический, плавится при 46° и кипит при 315° .

Легко-летучие альдегиды и кетоны вообще обладают различными, более или менее сильными и характеристичными запахами, а непредельный альдегид акролеин $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ имеет необыкновенно острый, едкий запах.

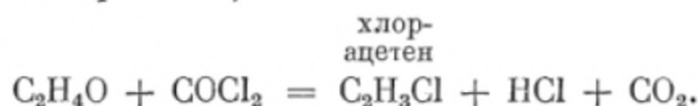
**Химические отношения
альдегидов вообще.
Обменные разложения их**

219. По химическим свойствам альдегиды представляют одну из самых своеобразных и странных групп: несмотря на свою предельность, которую, принимая во внимание вышеприведенные и другие соображения, нельзя не допустить, они способны, во множестве случаев, соединяться с другими частицами. С другой стороны, при двойных разложениях, альдегиды могут обмениваться не только, в одних случаях, пай водорода, в других — пай кислорода, но также и оба эти пая вместе, так что по наружному виду последняя реакция является как бы замещением водяного остатка. — Примеры изменения химического строения частиц или их остатков, при действии сильных реагентов, встречаются и у веществ, в предельности которых никто не сомневается; таков, например, случай образования уксуснокислого натрия из угольной кислоты и натрий-мэфила. Подобную же перегруппировку приходится принять и при большинстве превращений альдегидов; но здесь она происходит с особенною легкостью и, простираясь преимущественно на пай водорода и пай кислорода группы CHO , указывает на замечательную подвижность этих пая.

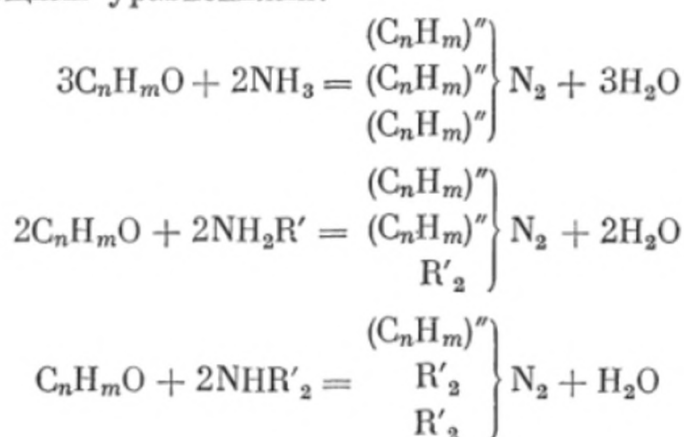
Реакции, о которых будет говорить здесь и ниже, наблюдаемы были по преимуществу на двух наиболее исследованных альдегидах: уксусном и бензойном. — К двойным разложениям альдегидов, кроме замещения водорода группы CHO посредством Cl (превращение в хлорангидрид кислоты) и замещения O двумя паями хлора, о чем упомянуто было выше (см. §§ 119 и 214), отнесутся: обмен кислорода на серу, происходящий при действии сероводорода, замещение водорода углеводородной группы хлором, замеченное (Kündig) у валерианового альдегида, и нитрование ароматических альдегидов.

При этих реакциях предельность частицы не нарушается, в противоположность тому случаю, когда обмен простирается на H и O разом.

Замечательный случай такого обмена, результатом которого является неопредельная частица, имеет место при действии фосгена на уксусный альдегид (Гарнич-Гарницкий).



Кроме того, довольно общий вид двойного разложения, свойственного альдегидам, имеет место при действии на них аммиака или аминов — более или менее замещенных аммиаков (см. § 80). С последними это замещение происходит с особенною легкостью и происходит даже для уксусного альдегида и акролеина (Schiff), между тем как с аммиаком дают такой обмен некоторые более сложные предельные альдегиды (энантовый $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$) и альдегиды ароматические. Весь кислород альдегида и весь водород аммиака или аммиакальный — прямо соединенный с азотом — водород амина выделяется при этом в виде воды, так что реакции выразятся вообще следующими уравнениями:



Некоторые из таких производных, имеющих вообще весьма слабый щелочной характер, могут, при действии возвышенной температуры, переходить в изомерные вещества с определенно щелочными свойствами. Переход этот, вероятно, обуславливается изменением строения двуатомной углеводородной группы. Возможность такого превращения доказывается наблюдениями (Carius) над переходом, при нагревании, некоторых производных, заключающих группу C_2H_4 (эфилиден), перешедшую в них из уксусного альдегида, в изомерные производные, содержащие эфиллен.

Примером может служить здесь превращение *гидробензамида* $\left. \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_6 \\ \text{C}_7\text{H}_6 \\ \text{C}_7\text{H}_6 \end{matrix} \right\} \text{N}_2$ (тела, образующегося при действии водного аммиака на бензальдегид) в изомерную щелочь *амарин* или *фуфурамида* — в *фурфурин* (см. § 245).

220. По реакциям, только что изложенным, и по способности к прямому соединению альдегиды становятся как бы на рубеже между предельными и неопредельными частицами. Подобно большинству этих последних, они оказывают стремление переходить в полимеры: из двух или более частиц альдегида образуется тогда одна новая частица. О химическом строении различных полимерных видоизменений альдегидов неизвестно пока ничего положительного. Уксусный альдегид сам собою превращается со временем в кристаллическое летучее тело *метальдегид*, переходящий, при нагревании до $180 - 200^\circ$, снова в альдегид. Вместе с метальдегидом происходит из

Прямые соединения
альдегидов

альдегида, при действии воды с прибавкой малого количества минеральных кислот, жидкое, кипящее при 124° , видоизменение — *паральдегид*, которого эмпирическая формула, судя по плотности пара, будет $C_6H_{12}O_3$ и которое также способно опять переходить в альдегид. С паральдегидом тождествен или изомерен *малальдегид* (Fehling), который осаждается из альдегида в холоде в виде кристаллов, плавящихся при $+ 2^{\circ}$, и при действии различных реагентов (PCl_5 , уксусного ангидрида и проч.) вообще дает те же самые производные, как альдегид. Способность эта и способность предыдущих полимеров переходить в альдегид указывают, по видимому, что при образовании их из альдегида соединение частиц этого последнего между собою происходит не вследствие непосредственного взаимодействия паев угля (как это бывает, вероятно, у настоящих непердельных тел), а помощью паев кислорода. При действии хлористого цинка и также при некоторых других условиях происходит из альдегида *акральдегид* — жидкость с острым запахом и точкой кипения 110° , представляющая частицу $C_4H_8O_2$. Подобным же образом, и еще легче, переходит в полимеры непердельный акролеин. — Бензойный альдегид, при содействии алкогольного раствора цианистого калия или при нагревании до 100° с известковой или баритовой водою, превращается в белый кристаллический полимер *бензоин* $C_{14}H_{12}O_2$, отличающийся способностью терять H_2 , под влиянием хлора или дымящейся азотной кислоты, и переходить в *бензил* $C_{14}H_{10}O_2$, а под влиянием амальгамы натрия — выделять O , производя *дезоксibenзоин* $C_{14}H_{12}O$ (Зинин).

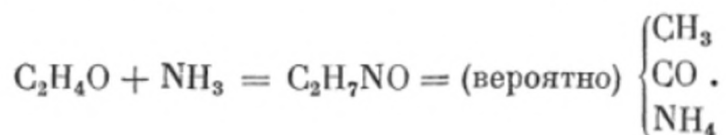
Особенно характеристичен для альдегидов случай присоединения к ним пая кислорода, причем они превращаются в соответствующие кислоты; пай водорода из альдегида переходит при этом в водяной остаток и группа

CNO изменяется в $\begin{matrix} CO \\ | \\ H \end{matrix} \} O$. Стремление альдегидов к окислению обыкновенно так велико, что они большею частью способны поглощать кислород

воздуха, восстанавливать окись серебра и проч. Реакцию, обратную окислению по результату, представляет присоединение к альдегидам водорода (ср. § 132), причем должно иметь место передвижение кислородного пая

той же группы CNO , подвергающейся превращению в $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ H \end{matrix} \} O$. — Замечательно, что обе эти реакции вместе — окисление одной частицы альдегида и восстановление другой — происходят под влиянием щелочи (см. §§ 132 и 139).

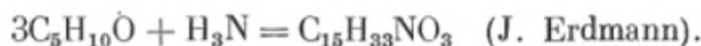
Для альдегидов предельных характеристична также способность соединяться прямо с аммиаком. Смотря по натуре альдегида и условиям, под которыми реакция происходит (употреблению газообразного или водного аммиака и т. п.), результат ее может быть различен: частица альдегида соединяется или с одной частицей аммиака, или — с тремя. В первом случае происходят так называемые *альдегид-аммиаки*, представляющие, вероятно, аналоги нашатыря, где вместо хлора находится радикал кислоты. Таким образом содержится простейший альдегид — уксусный:



При действии кислот альдегид-аммиак выделяет опять альдегид.

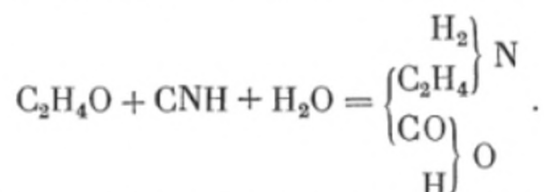
При том же наружном виде реакция может, кажется, иметь и другое внутреннее значение: так называемый *валеральдегид-аммиак* $C_5H_{13}NO$ имеет,

например, свойства слабой щелочи и может соединяться с кислотами (H. Strecker). Такое содержание намекает на то, что он аналогичен аммиаку, а не нашатырю, и подобно щелочам, происходящим из окиси эфилена, быть может, представляет частицу $\left\{ \begin{matrix} [(C_5H_{10})(HO)]' \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$, где C_5H_{10} имеет то же строение, как в валеральдегиде. При нагревании с водным аммиаком до 130° в запаянных трубках валеральдегид дает реакцию:

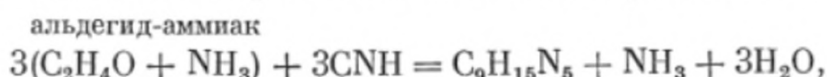


Происходящее вещество представляет щелочь, соответствующую, вероятно, сокращенной рациональной формуле $\left\{ \begin{matrix} [(C_5H_{10})''HO] \\ [(C_5H_{10})''HO] \\ [(C_5H_{10})''HO] \end{matrix} \right\} N$. — Будет ли здесь группа C_5H_{10} иметь то же строение, как в валеральдегиде, или подверглась она перегруппировке, — еще не решено. Быть может, что различие превращений, имеющих место для разных альдегидов, обуславливается различным строением той группы, которая в них соединена с СНО, — что, например, альдегиды, соответствующие нормальным алкоголям, окажутся преимущественно склонными к одному, а альдегиды, отвечающие первичным псевдоалкоголям — к другому роду реакций.

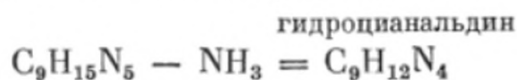
К числу случаев соединения альдегидов относится еще образование аланина (см. § 179) и его гомологов. Хотя аланин получается из уксусного альдегид-аммиака и синильной кислоты при содействии соляной кислоты, но конечный результат реакции выражается уравнением



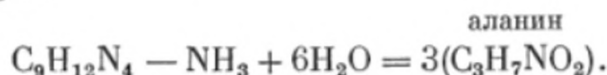
Образование аланина представляет, впрочем, последнюю фазу, которой предшествуют две другие (H. Strecker), дающие начало особым щелочам, химическое строение которых остается еще не определенным:



а при содействии соляной кислоты получается

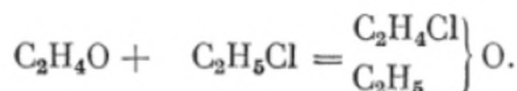
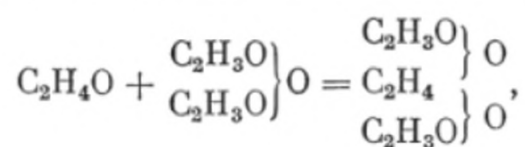


и, наконец, далее —

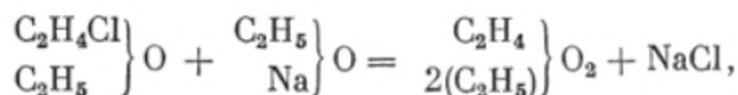


Хотя гликолы, к которым альдегиды относились бы, как окиси (полные ангидриды), еще не найдены, однакоже существует много производных, которые можно рассматривать как продукты замещения водного водорода этих гликолов. К таким производным, получаемым присоединением различных частиц к альдегидам, эти последние относятся так же, как окись эфилена к соответствующим (изомерным с альдегидами) производным эфил-гликола. — Уксусный альдегид соединяется, например,

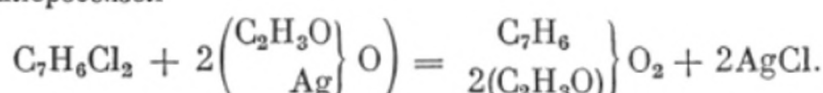
с уксусным ангидридом, хлористым ацетилом, хлористым эфилем, и связующим элементом служит, вероятно, в этих соединениях пай кислорода:



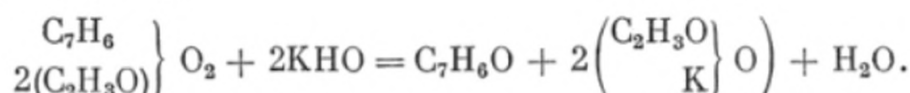
Такие же производные альдегидов могут получаться и двойными разложениями хлористых производных, образующихся замещением, в альдегиде, кислорода хлором (см. § 215). Например, соединение альдегида с хлористым эфилем дает с алкоголем натрия *ацетал* (изомер диэфилина гликола, см. § 211)— вещество, могущее образоваться тоже при окислении винного спирта:



хлоробензол



Все эти производные альдегидов вообще отличаются от изомерных производных гликолов тем, что при разложениях, при которых последние выделяют гидрат, т. е. гликол, первые не образуют гидратов, а возрождают альдегид, например:



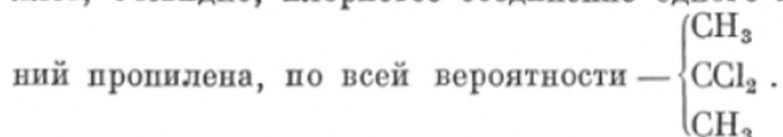
Наконец, альдегиды, так же как и многие кетоны, обладают способностью соединяться с кислыми сернистокислыми щелочными солями и сернистой кислотой. В последнем случае происходят особые кислоты, а в первом — соли этих кислот, имеющие обыкновенно вид мелких чешуистых кристаллов и выделяющие снова альдегид при действии едких или углекислых щелочей. Образование этих солей происходит с особенною легкостью, и им пользуются для получения альдегидов в чистом состоянии.

Химические
отношения кетонов

221. Подобно альдегидам, кетоны способны и к двойным разложениям, и к реакциям присоединения. Стремление к последним выражается в них, однакоже, менее резко, чем у альдегидов. Третий интересный ряд превращений кетонов — превращений, обусловливаемых выделением воды, имеет место при действии некоторых веществ, имеющих способность отнимать воду, например серной кислоты и проч. Во всех этих случаях количество угля в частице не уменьшается, а иногда даже увеличивается — обстоятельство, подтверждающее существование непосредственной связи между всеми паями угля в частице кетонов. Наконец, окисление кетонов представляет такое — и, повидимому, довольно правильное — превращение

кетон, при котором происходят продукты с количеством угля меньшим, чем было в частице кетона. — Впрочем, факты, относящиеся ко всем этим случаям, были преимущественно, или даже исключительно, наблюдаемы только над кетоном *димэфильным* (уксусным кетоном, *ацетоном*).

Главная обменная реакция ацетона заключается в замещении галоидом или водорода (при действии хлора и брома), или кислорода (при действии PCl_5). Количество входящего галоида и выделяющегося водорода доходит, смотря по условиям реакции, от одного до пяти паев. Тело, получаемое замещением кислорода ($\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2$ *мэфил-хлорацетол* Friedel'я), представляет, очевидно, хлористое соединение одного из изомерных видоизменений пропилена, по всей вероятности —

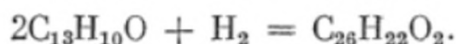
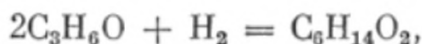


Так же как другие галоидные соединения углеводородов C_nH_{2n} , мэфил-хлорацетол способен терять HCl , переходя в $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$. — Охлоренные ацетоны могут, в свою очередь, обменивать O на Cl_2 , а происходящие тела способны терять HCl (Fittig и Borsche), так что из ацетона можно переходить, таким образом, к галоидным производным, более или менее богатым галоидом, предельным $\text{C}_3(\text{H и Cl})_8$ или непредельным $\text{C}_3(\text{H и Cl})_6$.

По всей вероятности, подобным же образом будут содержаться и другие кетоны, а так как вообще их легко получать синтетически, с совершенно определенным химическим строением, то описанные замещения должны давать возможность готовить различные видоизменения галоидных производных углеводородов, от которых можно далее переходить к определенным видоизменениям других классов веществ.

С аммиаком ацетон может входить в двойное разложение, подобно альдегидам. Здесь, как и там, кислород ацетона и водород аммиака элиминируются в виде воды; результатом реакции является щелочь $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2 = (\text{C}_3\text{H}_6)_3\text{N}_2$ *ацетонин* (Städeler).

По способности прямо присоединять водород, принадлежащей повишнему, всем кетонам, они отвечают альдегидам (см. § 214), но в то же время резко отличаются от последних неспособностью присоединять кислород. Вместе с присоединением двух паев водорода к частице кетона (образованием вторичного алкоголя), здесь идет обыкновенно другая реакция — присоединение двух паев водорода к двум частицам кетона, причем образуется, из ацетона, так называемый *пинакон* (Städeler, Friedel), из *бензофенона* (бензойного кетона) — *бензпинакон* (Linnemann)*.

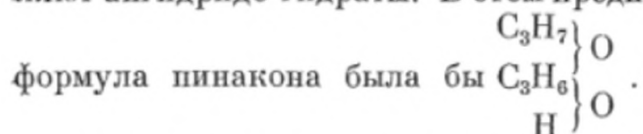


Пинаконы являются в различных видоизменениях, отличающихся температурой кипения и тем, что одни из них жидки при обыкновенной температуре, другие тверды. Реакция образования пинаконов представляет, очевидно, промежуточную фазу превращения кетонов в алкоголь; тем не менее, однакоже, при действии выделяющегося водорода, только бензпинакон дает алкоголь *бензгидрол* (см. § 141), а пинакон не изменяется вовсе (Linnemann). Окисляющими реагентами пинаконы опять

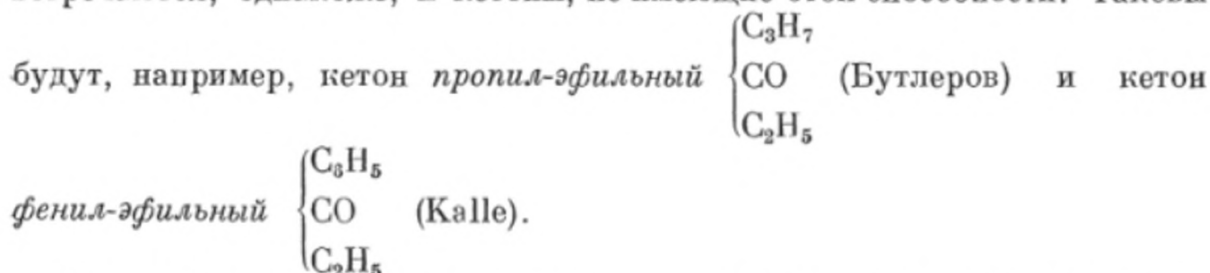
* Некоторые альдегиды также способны к подобному превращению. По крайней мере один из них — акролеин — может давать *акропинакон* (Linnemann):



превращаются в кетон — обстоятельство, заставляющее догадываться, что в частице пинаконов едва ли существует непосредственная связь между углеродными группами, принадлежавшими кетону, и что тела эти представляют ангидридо-гидраты. В этом предположении рациональная (неполная)

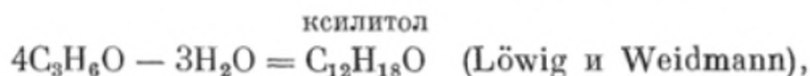
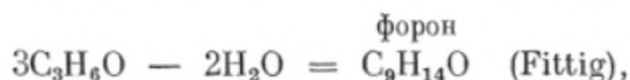
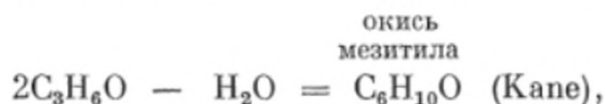


С двусернистокислыми щелочными солями большая часть кетонов входит легко, подобно альдегидам, в кристаллические соединения, но встречаются, однакоже, и кетоны, не имеющие этой способности. Таковы

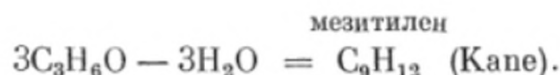


При действии галоидов, кетоны не только способны обменивать на них свой водород, но также и прямо соединяться с ними; по крайней мере ацетон может давать с бромом тело $\text{C}_3\text{H}_6\text{OBr}_2$ (Linnemann), химическое строение которого остается неразъясненным. Тело это довольно непостоянно и легко отделяет HBr или 2HBr , переходя в пропионовые или акриловые производные.

Особый ряд интересных, но мало исследованных превращений, сопровождающихся усложнением — непосредственным соединением паев угля между собою — претерпевает ацетон, отделяя большее или меньшее количество воды, под влиянием серной кислоты, безводной извести, едкого кали и т. п. Сюда отнесутся следующие реакции (ср. § 115):



и также



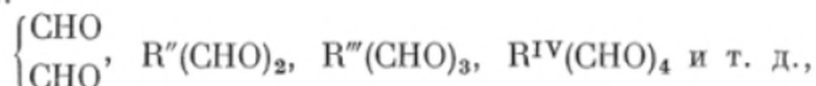
Мезитилен особенно интересен тем, что хотя и принадлежит по составу к ароматическим углеводородам, но при окислении (по новейшим наблюдениям Fittig'a) дает только уксусную кислоту, обнаруживая этим превращением свое родство с ней по происхождению. Превращение окиси мезитила дает возможность осуществить новые интересные синтезы: с выделяющимся водородом она производит густую жидкость, названную (по запаху) *мезитовой камфорой*:



а эта последняя, с хлористым цинком, дает углеводород $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ (Baeyer), гомологичный, по эмпирической формуле, с камфенами.

Не будучи способны присоединять кислород, частицы кетонов распадаются, при действии окисляющих веществ, и дают одноатомные кислоты. Судя по наблюдениям, до сих пор сделанным, распадение это идет правильно: результатом его являются две группы: одна — заключающая весь углерод одного из алкогольных радикалов, другая — содержащая углерод другого алкогольного радикала и группу СО.— Ацетон дает, таким образом, муравейную и уксусную кислоты, а мэфило-амильный кетон — уксусную и валериановую кислоты (Попов). Будет ли этот последний случай выражением общего закона,— всегда ли группа СО, когда алкогольные радикалы в кетоне различны, остается, при окислении, соединенной с более простым из них,— вопрос, еще не решенный.

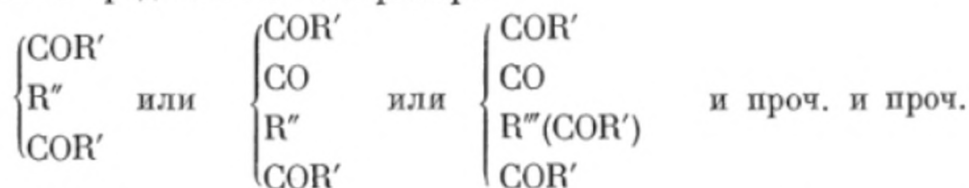
222. Из сказанного выше о химическом строении альдегидов и кетонов видно, что для первых характеристично присутствие в частице, кроме углеводородного радикала, одноатомной группы СНО, непосредственно с ним соединенной, а для вторых — двуатомной группы СО.— В частице альдегидов и кетонов, соответствующих одноатомным алкоголям и кислотам, группы эти находятся по одному разу, но понятно, что с чисто теоретической точки зрения мыслимы альдегиды и кетоны, заключающие их более одного раза и соответствующие многоатомным алкоголям и многоосновным кислотам. Такими альдегидами были бы, например, соединения:



а многоатомные кетоны отвечали бы формулам еще более разнообразным. В самом деле, для последних мыслим случай скопления групп СО чрез непосредственное соединение их между собою*, результатом которого была бы, во всех случаях, группа двуатомная и, следовательно, способная присоединить еще два одноатомных радикала. Таким образом является теоретическая возможность ряда кетонов —

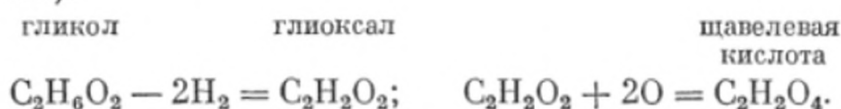


Далее мыслимо, что большее или меньшее число групп СО, соединенных с одноатомным углеводородным радикалом, связываются в частицу одним радикалом многоатомным. Такой ряд кетонов был бы повторением выше приведенного ряда альдегидов, с тою разницей только, что вместо групп СНО, в них заключались бы группы COR'. Наконец, мыслимы еще такие частицы, в которых разное количество групп СО было бы связано не одним, а несколькими многоатомными углеводородными радикалами, и такие, где эти группы соединены частью непосредственно, частью — посредством радикалов. Например:



* Что такое соединение — до известных границ, по крайней мере, и при известных условиях — возможно, доказывается присутствием в щавелевой кислоте радикала $\begin{cases} \text{CO} \\ \text{CO} \end{cases}$.

Словом, здесь, как и в других классах веществ, представляется теоретическая возможность образования массы частиц, весьма разнообразных по сложности и составу, но обладающих всегда известными общими чертами. К сожалению, факты остаются еще далеко позади теории: из числа многоатомных альдегидов исследовано до некоторой степени одно только тело глиоксала $C_2H_2O_2$ (Debus), вероятно представляющее частицу $\begin{Bmatrix} CHO \\ CHO \end{Bmatrix}$ (см. выше) и стоящее между гликолом и щавелевой кислотой, подобно тому как уксусный альдегид стоит между эфирным алкоголем и кислотой уксусной (ср. § 131):

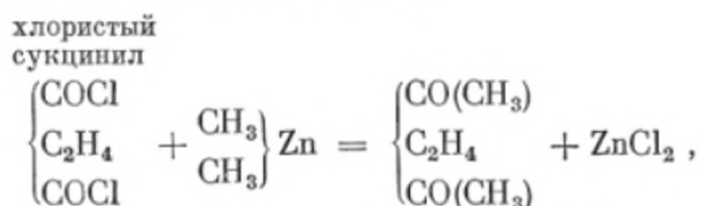


Глиоксаль получен медленным окислением винного спирта азотной кислотой, но, кажется, он образуется также и при окислении гликоля (Debus). Он представляет аморфное, твердое, белое, расплывающееся тело; при слабом окислении дает глиоксиловую кислоту (см. § 245) $C_2H_2O_2 + O = C_2H_2O_3$, при более сильном — щавелевую $C_2H_2O_4$; при действии щелочей легко переходит в кислоту гликоловую:



Кроме присоединения кислорода, альдегидная натура глиоксала выражается еще в способности соединяться с кислыми сернисто-кислыми солями щелочных металлов, восстанавливать серебро и вступать в двойное разложение с аммиаком, элиминируя весь кислород в виде воды и производя щелочи (гликозин и глиоксалин).

Многоатомные кетоны остаются тоже почти неизвестными. При сухой перегонке солей некоторых двуатомных кислот получаемы были, правда, тела, представляющие, повидимому, кетоны (из янтарной кислоты — *сукцинон*, из пробковой — *суберон*), но они остаются еще совершенно неизученными. С вероятностью можно ожидать образования кетонов при действии галоидангидридов многоосновных кислот на цинковые соединения алкогольных радикалов, например:



но и в этом направлении недостает еще опытов. — К кетонам, содержащим группу CO более одного раза, относятся, вероятно, так называемые радикалы одноатомных кислот. Из них известны *бутирил* $C_8H_{14}O_2$ (Freund), *бензоил* $C_{14}H_{10}O_2$ (Brigel) и *куминил* $C_{20}H_{22}O_2$ (Chiozza) (правильнее — *дибутирил*, *добензоил*, *дикуминил*), из которых два первые приготовлены действием амальгамы натрия на хлорангидриды кислот, например:



а последний — двойным разложением хлорангидрида с металлическим калийным производным альдегида, т. е. телом, представляющим альдегид, в котором пай водорода замещен калием:



Так как радикалы кислот имеют вообще строение $\begin{Bmatrix} R' \\ CO \end{Bmatrix}$, то понятно, что строение вещества, происшедшего соединением двух таких радикалов между собою, вероятно, соответствует формуле $\begin{Bmatrix} CO(R') \\ CO(R') \end{Bmatrix}$. — Что касается до превращений этих веществ, то известно, что все они при действии щелочей дают кислоту, которой радикал подвергся удвоению. В то же время из бензоила получается бензойный альдегид (собственно — продукт превращения этого альдегида щелочью — бензойный алкоголь), а из дикуминила — куминовый альдегид. Из дибутирила, при действии щелочи, происходит, вместе с бутириновой кислотой, какая-то особая жидкость — вероятно тоже продукт превращения альдегида. — Относительно аналогии с кетонами по свойствам, описываемые тела не исследованы; замечено только, что дибутирил не соединяется прямо с двусернистыми щелочными солями.

К § 222. Один из многоатомных альдегидов удалось недавно получить (Kolbe и Wischin). Хлорангидрид фталевой кислоты, при обработке цинком и соляной кислотой, дает двуатомный *фталевый альдегид*

$(C_6H_4)'' \begin{Bmatrix} CHO \\ CHO \end{Bmatrix}$. Альдегид этот получается также действием амальгамы натрия на раствор фталевой кислоты. Он представляет кристаллическое вещество, малорастворимое в холодной воде и способное образовать кристаллическое соединение с кислым сернистокислым натрием.

Тиопроизводные
альдегидов
и кетонов

223. Тиопроизводные альдегидов вообще известны очень мало, а тиопроизводные кетонов вовсе не исследованы. Даже те вещества, которые, судя по происхождению и эмпирическому составу, могут быть причислены к первым, едва ли представляют в действительности альдегиды, выменявшие на серу свой кислород; по крайней мере, при окислении, они не переходят прямо в тиокислоты, как это следовало бы ожидать. К числу этих веществ принадлежит *сульфальдегид*, или *сернистый эфилиден* C_2H_4S , — изомер сернистого эфилену, получаемый действием сероводорода на альдегид (ср. § 219), и два изомерные или, быть может, полимерные между собою тела, происходящие из масла горьких миндалей и отвечающие простейшей формуле C_7H_6S . Величина их частицы неизвестна. Одно из них, несущее имя *сульфобензола*, получается двойным разложением хлоробензола $C_7H_5Cl_2$ (происходящего из бензойного альдегида при действии PCl_5) с сульфгидратом калия; другое — так называемый *водородистый сульфобензоил*, или *тиобензойный альдегид*, — образуется из бензойного альдегида под влиянием сернистого аммония. — Все эти соединения представляют твердые белые вещества. Из них сернистый эфилиден летуч, остальные два разлагаются при нагревании (ср. § 218).

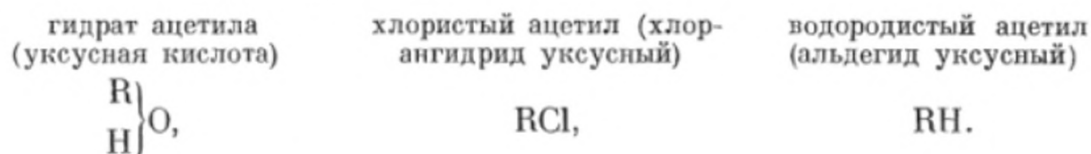
Галоидные производные альдегидов
и кетонов вообще

224. По химическому строению альдегидов уже прямо можно заключить, что случаи замещения в них водорода галоидом распадаются на две резко различные категории: замещению может подвергнуться или водород углеводородной группы, или водород группы CNO . — В первом случае вещества должны сохранять альдегидный характер и могут нести название собственно *охлоренных*, *обромленных* альдегидов; во втором — образуются *галоидангидриды кислот* — тела, представляющие галоидные соединения кислотных радикалов (групп,

составляющих, в соединении с водяным остатком, кислоты) в том же смысле, в каком сами альдегиды представляют водородистые соединения этих радикалов. Так, например, при замещении в уксусном альдегиде пая водорода хлором, мыслимо образование двух тел:



Отношения последнего к уксусной кислоте и альдегиду, если обозначить чрез R группу $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{Bmatrix}$ (радикал *ацетил*), будут:



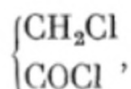
Само собою разумеется, что кислотный галоидангидрид, соответствующий каждому видоизменению альдегида одноатомного (содержащего однажды группу CHO), — например альдегиду бутириновому или альдегиду изобутириновому и т. п., — всегда должен быть одинаков, между тем как для охлоренных альдегидов мыслимы случаи изомерии, как скоро пая водорода в углеводородной группе альдегида не все одинаковы по своему химическому значению. Так, например, возможно существование двух изомерных видоизменений однохлоренного пропионового альдегида:



Производные, представляющие одноатомный альдегид, в котором замещено галоидом более одного пая водорода, могут являться, в свою очередь, или альдегидом более или менее охлоренным, или хлорангидридом охлоренной кислоты. Например:

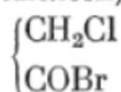


Изомерия подобных веществ, как той, так и другой категории, разумеется мыслима, как скоро возможно различие в распределении паев галоида, замещающих водород углеводородной группы. Если же замещающие галоиды различны, то является возможность и таких изомеров, в которых замещены одни и те же пая водорода, но на том месте, где в одном случае стоит хлор, в другом — помещается бром. В самом деле, для галоидангидрида $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}$ возможен только один случай химического строения

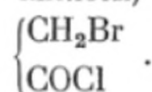


а для соответствующего ему галоидангидрида C_2H_2ClBrO существуют два видоизменения:

бромистый однохлоренный ацетил
(бромангидрид однохлороуксусной
кислоты)



хлористый однобромленный ацетил
(хлорангидрид однобромуксусной
кислоты)



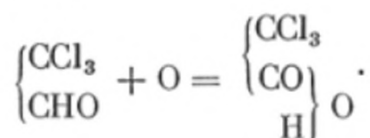
Разумеется, что высказанные здесь соображения прилагаются и ко всяким другим замещениям водорода в альдегидах.

Что касается кетонов, то весь водород находится в них в виде углеводородных групп, и замещения поведут здесь, очевидно, к образованию не двух, как у альдегидов, а одной категории веществ, могущих представлять случаи изомерии, легко предвидимые и не требующие подробных объяснений.

225. Веществ, представляющих собственно замещенные альдегиды и, следовательно, сохраняющих группу CHO , известно весьма мало. Из более простых соединений сюда относятся, повидимому, *хлорал*, или *трех-*

охлоренный альдегид $\begin{Bmatrix} CCl_3 \\ CHO \end{Bmatrix}$, и, вероятно, аналогичный с ним *бромал*

$CNBr_3O$. — Хлорал, впрочем, не получен еще прямо замещением водорода в альдегиде, а приготовлен продолжительным действием хлора на безводный эфирный спирт (Liebig). Он происходит также действием соляной кислоты с перекисью марганца на крахмал (Städeler). Хлорал представляет бесцветную тяжелую маслообразную жидкость, кипящую около 99° и обладающую едким запахом. Альдегидный его характер выражается в способности соединяться с двусернистокислыми солями щелочных металлов и с аммиаком и в превращении его, под влиянием окисления, в треххлороуксусную кислоту:



При действии крепкой серной кислоты, а иногда и сам собою, хлорал переходит в твердое, белое — вероятно, полимерное — видоизменение, способное при нагревании опять превращаться в хлорал. — С водою хлорал дает кристаллическое соединение $C_2Cl_3HO + H_2O$, а со щелочами разлагается на хлороформ и муравейную кислоту:



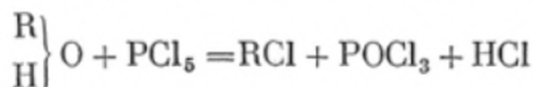
Другой представитель замещенных альдегидов будет *нитробензойный альдегид* $C_7H_5(NO_2)O$ — кристаллическое тело, получаемое действием крепкой азотной кислоты или, лучше, смеси азотной и серной кислот на бензойный альдегид. — При окислении тело это переходит в нитробензойную кислоту; особенно же легко превращается оно в нее действием алкогольного раствора едкого кали (Bertagnini), причем, вероятно, образуется (Kolbe) и нитробензойный спирт.

Замещенные продукты ацетона, содержащие более или менее галоида, могут быть получаемы прямым действием галоида на ацетон. Из них богатые галоидом — кристаллические, и некоторые имеют способность соединяться с водою.

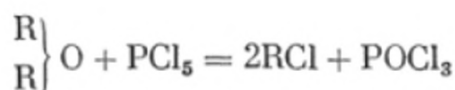
Галоидангидриды
кислот

226. Характеристичная черта в химическом строении кислотных галоидангидридов будет, как видно из сказанного выше (§ 224), содержание группы COCl , COBr или COJ . В галоидангидридах одноосновных кислот группа эта заключается один, а в галоидангидридах кислот двухосновных — два раза и т. д. Существование галоидангидридов многоосновных кислот особенно интересно потому, что они являются замещенными представителями альдегидов еще не открытых. — Изомерия кислотных галоидангидридов, очевидно, может условливаться изомериею тех групп, которые соединены с COCl , COBr или COJ .

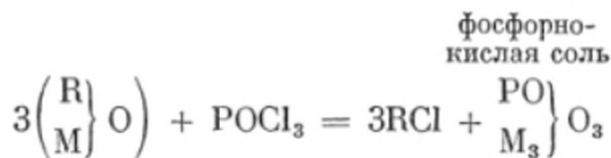
Галоидангидриды одноосновных кислот могут образоваться, как уже было упоминаемо, или замещающим действием галоида (хлора или брома) на альдегиды (§ 215), или синтетической реакцией — действием COCl_2 на углеводороды или их цинковые производные (ср. §§ 166 и 175); обыкновенно же все галоидангидриды как одноосновных, так и многоосновных кислот приготавливаются действием галоидных соединений фосфора на кислоты, их соли или их ангидриды. Вообще для кислоты $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ хлорангидрид может быть, например, получен одной из следующих реакций:



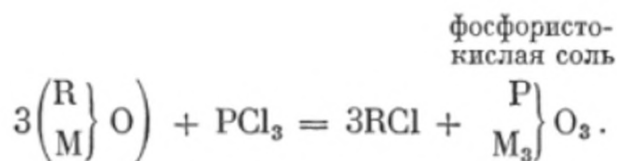
или



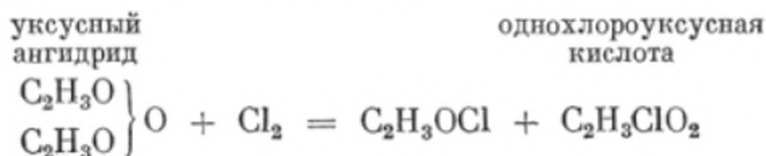
или



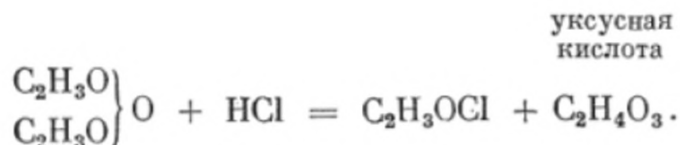
или



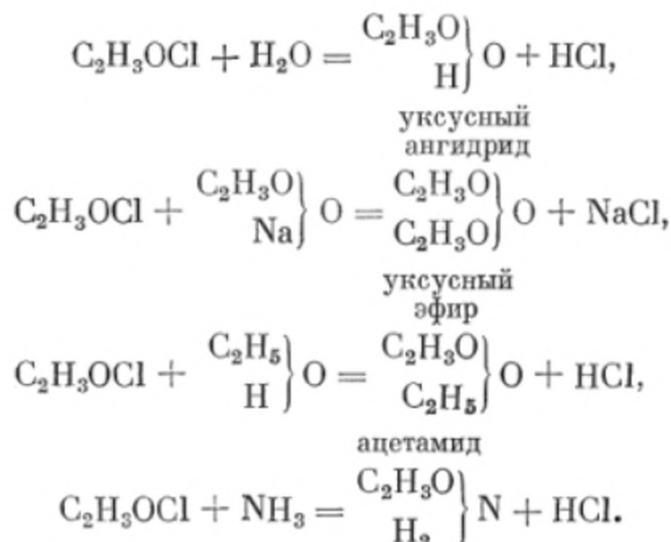
Наконец, кислотный хлорангидрид может произойти еще действием галоида или галоидоводорода на ангидрид кислоты. Таким образом получается хлорацетил в следующих реакциях (Gal):



или

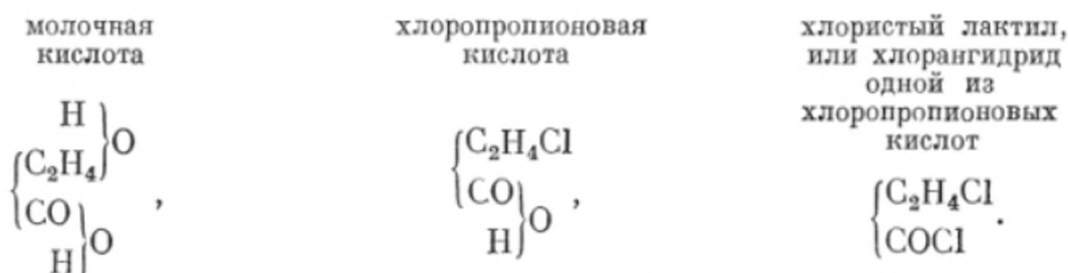


Галоидангидриды представляют обыкновенно жидкости, одаренные едким запахом и значительную плотностью. Более простые из них летучи без разложения (хлористый ацетил кипит при $+56^\circ$). С водою дают они кислоту и вообще легко вступают в двойные разложения, причем кислотный радикал, соединенный с галоидом, вводится в новые частицы; например:



Реакция их с цинк-радикалами алкоголей ведет к образованию или кетонов, или третичных алкоголей (ср. §§ 132 и 215).

Галоидные производные кислотных галоидангидридов, или, что все равно, галоидангидриды кислот охлоренных, обромленных и проч., могут получаться прямым замещающим действием галоида на галоидангидрид и также действием галоидных соединений фосфора на охлоренную, обромленную кислоту (или ее соль), или, наконец, действием тех же соединений фосфора на кислоты, у которых основность меньше, чем атомность. В этом последнем случае замещению галоидом подвергаются все водяные остатки, и происшедшее соединение может рассматриваться, с одной стороны, как полный галоидангидрид взятой кислоты, с другой — как галоидангидрид галоидного производного кислоты с меньшей атомностью. Например, действием PCl_5 на молочнокислую соль происходит *хлористый лактил*, или *охлоренный хлористый пропионил*, которого отношения видны из следующих формул:

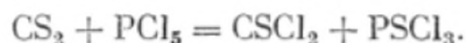


В некоторых случаях, при малой энергии действия, замещению галоидом под влиянием PCl_5 может подвергнуться один только основной водяной остаток (ср. § 182).

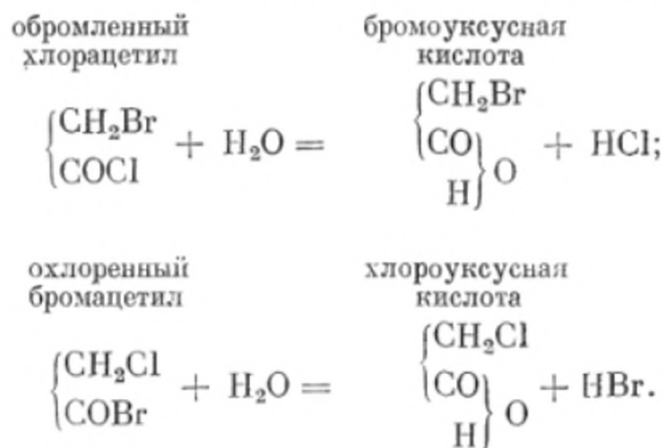
Единственный, известный ныне, сполна охлоренный хлорангидрид — *хлористый трихлорацетил* $\begin{matrix} \text{CCl}_3 \\ \text{COCl} \end{matrix}$ — получен распадением некоторых охлоренных производных при нагревании (см. §§ 213 и 237). Его не

приготавливали еще прямо ни из трихлороуксусной кислоты, ни охлорением альдегида или хлористого ацетила, но, по всей вероятности, он может быть образован и этими реакциями. Вещество это представляет жидкость, кипящую при 118° — температуре одинаковой с точкою кипения уксусной кислоты — и, с водою, дающую трихлороуксусную кислоту.

Особый случай охлоренного хлорангидрида представляет *хлорокись углерода*, или *фосгеновый газ* COCl_2 , получаемый прямым соединением хлора и окиси углерода при содействии света или возвышенной температуры (Schiel). Вещество это представляет, с одной стороны, хлорангидрид угольной кислоты (ипотетического гидрата), с другой — хлорангидрид хлоромуравьиной кислоты, которая, повидимому, не существует самостоятельно. Замечательно, что для фосгена известно соответствующее жидкое, сильно пахучее тиопроизводное CSCl_2 , получаемое (Kolbe) следующей реакцией:



Изомерные галоидные производные галоидангидридов, заключающие два разных галоида в составе (см. § 224), интересны по ясности и правильности, с которой выражается, в их обменных разложениях, различное распределение галоидов. Примером могут служить следующие реакции:



Нитрованные производные, соответствующие галоидангидридам кислот, — тела, где группа NO_2 должна быть соединена азотным сродством с группой CO кислотного радикала, — остаются еще неизвестными.

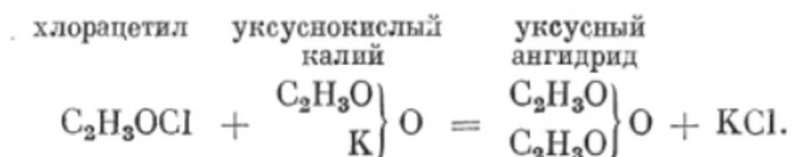
К § 226. Из числа кислотных *фторангидридов* известен только один — *фтористый бензоил*, получаемый перегонкой хлористого бензоила с фтороводородокислым фтористым калием (Бородин). Вещество это представляет маслообразную жидкость с едким запахом, кипящую при 161°, 5. Превращения его с водою, алкоголем и аммиаком соответствуют превращениям кислотных галоидангидридов вообще.

Группа 9-я. Ангидриды кислот, или окислы оксиуглеводородных радикалов

Ангидриды
одноатомных кислот,
простые и смешанные

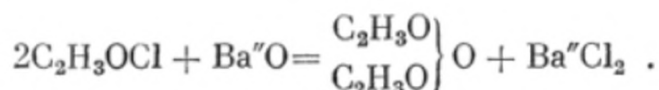
ангидридов с солями

227. Вещества эти, представляющие в отношении к кислотам то же, что эфиры в отношении к одноатомным алкоголям, получают преимущественно двойным разложением кислотных галоидангидридов с солями (Gerhardt); например:

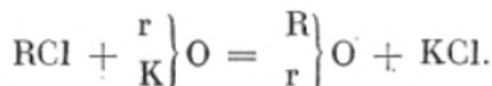


Так как хлорокись фосфора и треххлористый фосфор дают, с солями кислот, хлорангидриды, то ангидриды кислот, очевидно, могут приготовляться прямо действием этих фосфорных соединений на избыток соли.

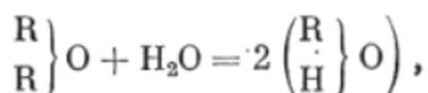
Ангидриды одноатомных кислот образуются также при действии хлорангидридов на безводный барит (Gal); например:



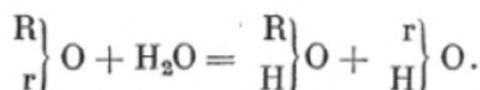
Если действуют хлорангидрид и соль, принадлежащие различным кислотам, то произойдет смешанный ангидрид:



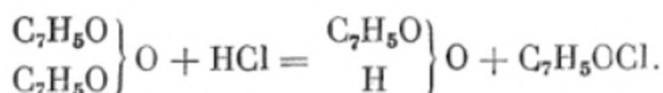
Ангидриды одноатомных кислот представляют, при обыкновенной температуре, или тяжелые жидкости (низшие предельные гомологи и смешанные ангидриды низших предельных кислот с ароматическими), или твердые кристаллические вещества (высшие предельные гомологи и ароматические ангидриды). Как те, так и другие мало растворимы или не растворимы в воде, но превращаются с нею, мало-помалу, в кислоты. Нагревание способствует такому превращению; также способствует ему и присутствие щелочи, причем, разумеется, происходит соль. Вообще —



а смешанный ангидрид дает две кислоты:

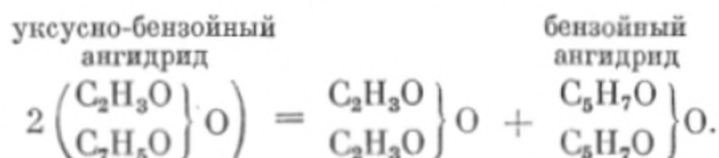


Сухой хлороводород также может действовать на ангидрид кислоты: для бензойного ангидрида замечена, например, следующая реакция (Mosling):



Замечательно, что те из ангидридов, которые летучи без разложения, кипят при температуре, лежащей выше точки кипения соответствующей кислоты: уксусный ангидрид — при 138° (уксусная кислота при 118°); бензойный ангидрид — около 310° (бензойная кислота при 250°). Между тем, одноатомные спирты кипят сами при температуре более высокой, чем их эфиры. Смешанные предельно-ароматические ангидриды вообще нелетучи без разложения и распадаются при перегонке на ангидрид пре-

дельной кислоты и ангидрид ароматической кислоты. Например:



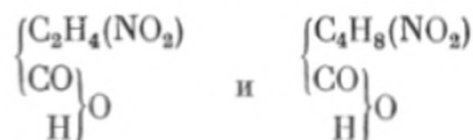
Простейший одноатомный кислотный ангидрид — муравейный — не известен и едва ли существует. Он был бы метамерен с глиоксиловой кислотой (см. §§ 181 и 245).

Смешанные неорганическо-органические ангидриды

228. Сюда принадлежат, быть может, некоторые из веществ, принимаемых за нитропроизводные кислот, как, например, нитропропионовая и нитровалериановая кислоты и проч. (ср. § 204). Их химическое строение было бы в таком случае —



между тем как, считая их за нитропроизводные, подразумевается строение:



С чисто теоретической точки зрения, существование как тех, так и других метамеров представляется возможным.

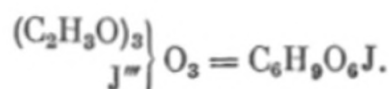
Сюда же принадлежит вещество, представляющее смешанный ангидрид уксусной кислоты и кислоты хлорноватистой



Вещество это, метамерное с монохлоруксусной кислотой, может быть рассматриваемо или как аналог солей, заключающий хлор вместо металла, т. е. как продукт замещения водного водорода уксусной кислоты хлором, или как хлорноватистая кислота, в которой водный водород замещен ацетилом. Этому последнему взгляду соответствует, например, реакция этого вещества с эфиленом, причем прямым соединением происходит

(Schützenberger и Lippmann) *гликохлорацетин* $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \end{array} \text{O}$ (ср. § 160).

Хлорноватисто-уксусный ангидрид получается (Schützenberger) взаимодействием хлорноватистого и уксусного ангидридов, при низкой температуре, и представляет жидкость, разлагающуюся, при обыкновенной температуре, мало-помалу, а при нагревании — со взрывом. С водою он дает уксусную и хлорноватистую кислоты. — Если верны наблюдения Schützenberger'a, то всего интереснее, что для иода существует подобное соединение, в котором пай этого галоида, как и в треххлористом иоде (ср. § 49), является трехатомным и соединяет три остатка $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O}]'$ в одну частицу:



Тело это образуется (по Schützenberger'y) при пропускании хлорноватистого ангидрида в смесь иода с уксусным ангидридом и представляет кристаллы, расплывающиеся на воздухе и взрывающиеся при нагревании.

Ангидриды многоатомных кислот

229. Между тем как частица ангидридов одноатомных кислот происходит не иначе, как из двух частиц кислоты, — ангидриды кислот двуатомных (и, вообще, четноатомных) могут образоваться прямым выделением воды из одной частицы кислоты, так как она содержит четное число атомов водородов, нужное для образования частицы воды. — Происходящие таким образом ангидриды представляют, без сомнения, вообще соединение радикала кислоты с кислородом, т. е. содержат ту самую углеводородную группу, какая была в кислоте, и столько же групп CO, сколько в ней было. Для выделения воды достаточно здесь, обыкновенно, просто одного нагревания. Таким образом происходят как ангидриды двуатомных одноосновных кислот (содержащие 2 атома кислорода), так и ангидриды двуатомных двуосновных кислот (содержащие 3 атома кислорода). Примерами могут служить:

образование *лактида* $C_3H_4O_2$ (= вероятно $\left\{ \begin{smallmatrix} C_2H_4 \\ CO \end{smallmatrix} \right\} O$) из молочной кислоты (см. § 179), *салицилида* из салициловой кислоты, *янтарного ангидрида* $\left(C_4H_4O_3 = \text{вероятно } \left\{ \begin{smallmatrix} CO \\ C_2H_4 \\ CO \end{smallmatrix} \right\} O \right)^*$ из янтарной кислоты, *малеинового ангидрида* из кислот малеиновой и фумаровой (см. § 187), *камфарного* и *фталевого ангидридов* из камфарной и фталевой кислот и проч. Сюда же может отнестись образование угольного ангидрида (углекислоты) CO_2 , который, вместе с водою, является везде, где можно было бы ожидать выделения угольной кислоты $\left\{ \begin{smallmatrix} CO \\ H_2 \end{smallmatrix} \right\} O_2$.

Встречаются, впрочем, для двуосновных кислот и исключения: щавелевая кислота, теряя воду, не дает ангидрида, а разлагается; из гликолевой же кислоты еще не удалось получить ангидрид (*гликолид*, изомерный с глиоксалом и, вероятно, имеющий химическое строение $\left\{ \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \right\} O$) прямым путем, но он образуется при нагревании тартроновой кислоты (Dessaignes) или однохлороуксуснокислого калия (Kekulé).

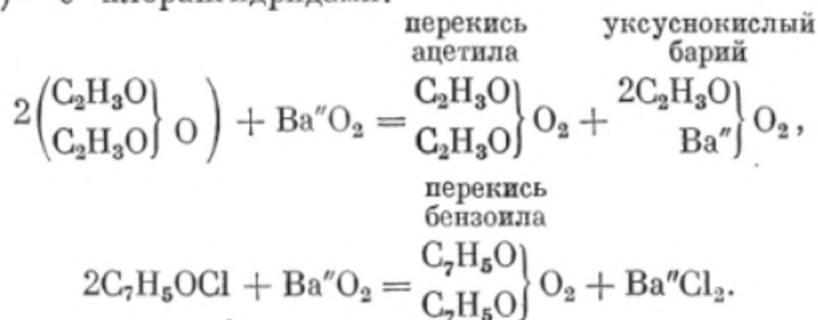
Все упомянутые многоатомные ангидриды суть твердые тела и обладают способностью, соединяясь с водою, переходить в соответствующие кислоты.

К § 229. Если верны наблюдения Loew'a, то им добыт щавельный тиоангидрид C_2S_3 (*полуторносернистый углерод*), соответствующий ангидриду C_2O_3 , неспособному существовать. Тиоангидрид этот, представляющий аморфное, бурое, нерастворимое тело, получается действием аммиака на тело $C_2H_2S_3$ — аморфное, фиолетово-бурое, отвечающее, по эмпирической формуле, глиоксиловой кислоте. Это же последнее образуется само при влиянии амальгамы натрия на углесеру и обработке водного раствора получаемой смеси — сначала (для удаления ртути) сероводородом, а потом соляной кислотой. Оба упомянутые сернистые соединения производят со щелочами щавелевокислую соль.

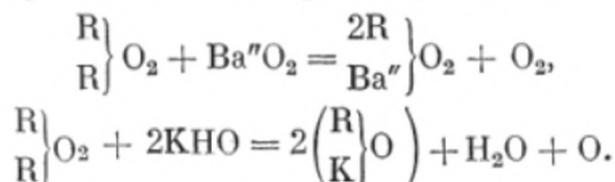
* Теоретическая возможность существования двух изомерных лактидов, соответствующих двум изомерным молочным кислотам, двух янтарных ангидридов и проч. — едва ли требует пояснения.

**Перекиси
кислотных радикалов**

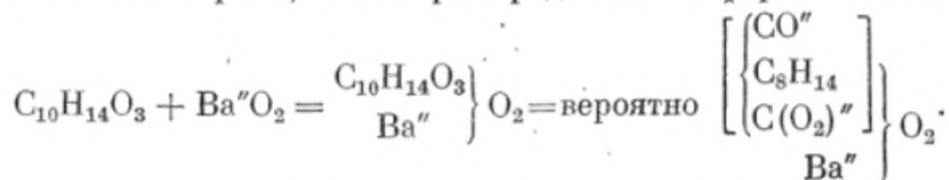
230. Особый и весьма интересный разряд углеродистых соединений представляют так называемые перекиси кислотных радикалов, в которых эти радикалы являются соединенными с числом паев кислорода вдвое большим, чем в ангидридах. Неорганическими аналогами этих перекисей будут перекись водорода и двусернистый водород, а из числа углеродистых соединений они соответствуют двусернистым эфирам (см. § 213). Как там паи серы, так и здесь паи кислорода, по всей вероятности, связаны взаимно, составляя двуатомную группу (OO)". Перекиси одноатомных кислотных радикалов получают (Brodie) осторожным действием ангидридов и хлорангидридов на гидратную перекись бария. — В одних случаях (у предельных кислот) реакция идет лучше с ангидридами, в других (у ароматических кислот) — с хлорангидридами:



Предельные перекиси представляют жидкости, а ароматические — твердые кристаллические вещества. Все они обнаруживают сильно окисляющее действие, подобно перекиси водорода, и разлагаются быстро при нагревании; некоторые (уксусная) — даже с сильным взрывом. Ароматические перекиси вообще постояннее предельных. Перекись бензоила дает, с перекисью бария и щелочами, следующие (имеющие, вероятно, место и для других перекисей) реакции, из которых первая особенно интересна:



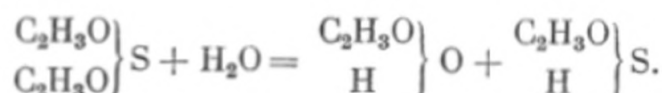
Для двуатомных кислот (янтарной, молочной, камфарной) перекиси тоже существуют, но ближе было наблюдаемо (Brodie) только особое производное камфарной перекиси, более постоянной, чем другие. Реакция, дающая начало этому производному, представляет прямое соединение: камфарный ангидрид образует с перекисью бария вещество, являющееся камфарнокислым барием, в котором радикал камфорил окислен выше:



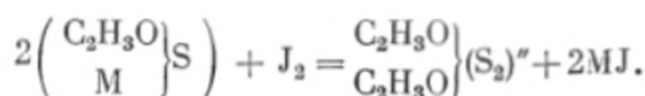
**Тиопроизводные
и замещенные
производные
кислотных ангидридов**

231. Из числа кислотных тиоангидридов известно весьма мало представителей. Сюда относится *тиоангидрид уксусный* $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \text{S}$ (Kekulé), получаемый действием сернистого фосфора на уксусный ангидрид и представляющий маслообразную жидкость. Сюда же, вероятно,

принадлежит *сульфобензоил* Liebig'a и Wöhler'a — кристаллическое тело, полученное реакцией хлористого бензоила с сернистым свинцом и представляющее, конечно, *тиоангидрид бензойный* $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \end{smallmatrix} \right\} \text{S}$. Первый из них, с водою, дает уксусную и тиоуксусную кислоты:



Тиопроизводное, соответствующее, с одной стороны, перекисям, с другой — двусернистым тиоэфирам, — *двусернистый ацетил* $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{smallmatrix} \right\} \text{S}_2$ происходит (Kekulé и Linnemann) действием иода на соли тиоуксусной кислоты (ср. § 213):

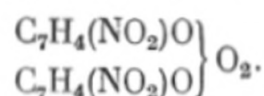


Двусернистый ацетил представляет кристаллическую массу, плавящуюся при $+20^\circ$; с водою легко разлагается на тиацетоновую (тиоуксусную) кислоту и серу, причем, вероятно, происходит и уксусная кислота.

Соответствующее ему бензойное производное получается, повидимому, при нагревании бензойного ангидрида в струе сероводорода (Mosling). — К кислотным тиоангидридам должна быть причислена также углесера CS_2 .

Галоидные производные кислотных ангидридов мало известны, но, без сомнения, легко могут быть приготовлены соответственными способами; что же касается нитропроизводных, то известны, например, *нитробензойный ангидрид* и смешанный *бензойно-нитробензойный ангидрид*, представляющие кристаллические тела. Первый получен действием хлорокиси фосфора на нитробензойнокислый натрий, второй — действием хлористого бензоила на ту же соль.

Перекись бензоила тоже может нитроваться: при действии на нее дымящейся азотной кислоты получается (Brodie) перекись нитробензоила:



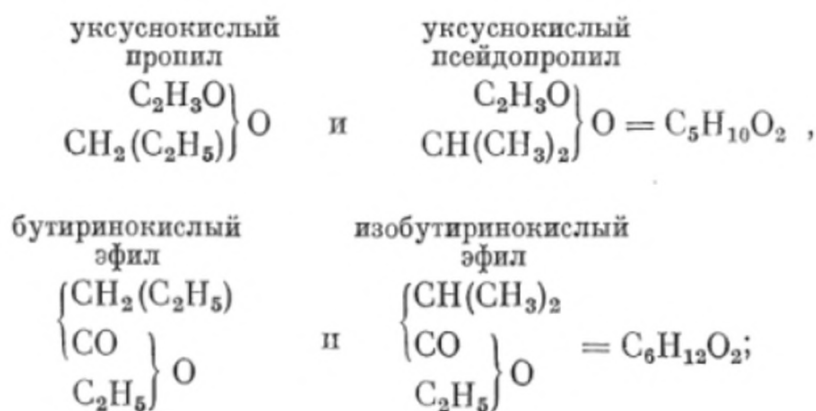
Группа 10-я. Сложные эфиры, или алкогольно-кислотные ангидриды

Общие отношения
сложных эфиров;
их изомерия
и метамерия

232. Соображения, высказанные выше относительно строения ангидридов вообще (см. § 206), прилагаются и к сложным эфирам. Число этих веществ, при всегдашнем различии в них радикалов, связываемых кислородом, очевидно будет огромно: для всякой кислоты могут происходить сложные эфиры с каждым из алкоголей, и, наоборот, всякий алкоголь может давать их с каждой кислотой. Кроме

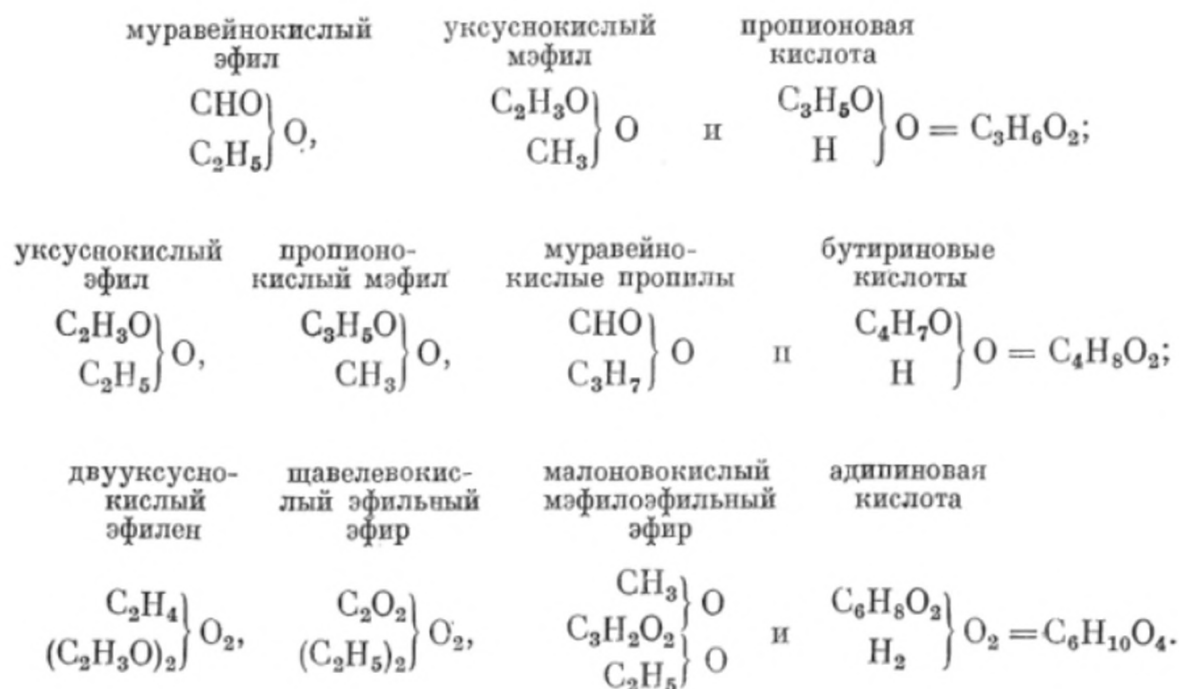
того, разумеется, для многоатомной кислоты могут существовать эфиры, содержащие несколько различных алкогольных радикалов, а многоатомный алкоголь способен дать сложные эфиры, где входят радикалы нескольких различных кислот.— Притом, кислотные радикалы, в сложных эфирах, могут принадлежать не только органическим, но и неорганическим кислотам.— Сопоставленные с алкоголем или с кислотой, от которых они произошли, сложные эфиры могут быть рассматриваемы или как продукты замещения водного водорода (ср. § 206) в алкоголе радикалом кислоты, или как продукты такого же замещения в кислоте радикалом алкогольным. Они являются, с этой точки зрения, аналогами солей и делаются отличным пособием для определения атомности алкоголя или атомности и основности кислоты (ср. §§ 128 и 163). Такое значение сложных эфиров увеличивается еще более от того, что они почти всегда летучи, и это дает возможность, определяя плотность их пара, судить о величине частицы; кроме того, некоторые сложные эфиры интересны еще и потому, что кислоты, которым они принадлежат, не существуют в свободном состоянии (ср. § 206). Несмотря на известную аналогию сложных эфиров с солями, необходимо, однако, иметь в виду, что рядом с этой аналогией стоят и резкие различия: щелочь и кислота, взятые в эквивалентных количествах, все сполна и немедленно входят в реакцию; алкоголь и кислота реагируют постепенно только до известных пределов (см. § 128); сильная кислота или сильная щелочь легко вытесняют слабую кислоту или щелочь из соляного соединения, но отнюдь не делают того же легко и быстро с сложными эфирами, а между тем, при достаточной продолжительности прикосновения и достаточно возвышенной температуре, обыкновенно не только щелочи способны разлагать (омылять) сложные эфиры, производя соль кислоты и выделяя алкоголь, но даже одна вода может возрождать из них кислоту и алкоголь, т. е., присоединяясь к ангидриду, давать соответствующие гидраты. Далее, соли, способные к обменному разложению и взятые в эквивалентных количествах, взаимодействуют немедленно, и реакция оканчивается полным превращением взятых солей в новые, а эфиры если и реагируют подобным образом, то медленно, и реакция, не доходя до конца, останавливается на определенной границе, подобно тому как это бывает при взаимодействии кислоты и алкоголя.

Многочисленность случаев изомерии, метамерии и полимерии для сложных эфиров легко предвидеть (ср. § 207). Изомеры могут быть сложные эфиры между собою, например:



также изомерны двууксуснокислый эфилен и двууксуснокислый эфилиден (из альдегида) и проч.

Метамеры могут быть сложные эфиры как между собою, так и с кислотами; например:



Тела второго из приведенных здесь изомерных рядов полимерны с альдегидом и окисью этилена.

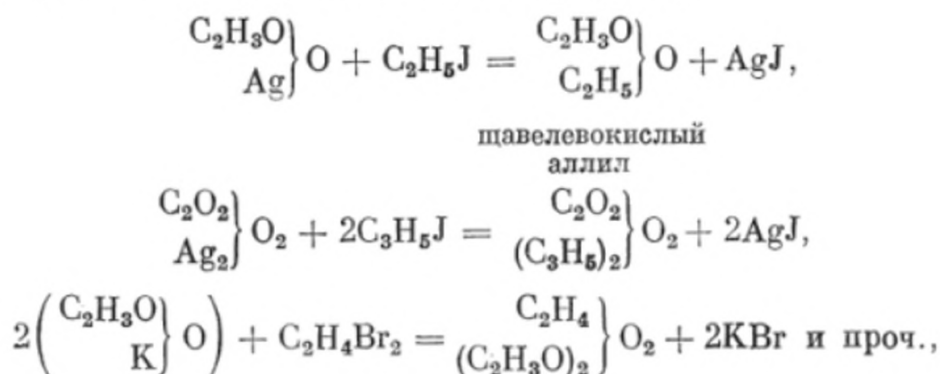
233. Посредственное соединение помощью кислорода вообще происходит легче между радикалами разнородными, — кислотными, с одной стороны, и алкогольными — с другой, — нежели между радикалами однородными, будут ли они кислотные или алкогольные. В самом деле, например, одноатомные кислоты или спирты, будучи нагреваемы сами по себе без содействия других веществ, не выделяют воды и не дают ангидридов, а если смешаны кислота и спирт, то, вообще, такая реакция происходит (см. § 206), и при нагревании, а иногда — в особенности при употреблении некоторых сильных минеральных кислот — и без нагревания, образуется сложный эфир. Последний случай представляет, например, образование

азотнокислого эфира $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NO}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}$ действием самой крепкой азотной

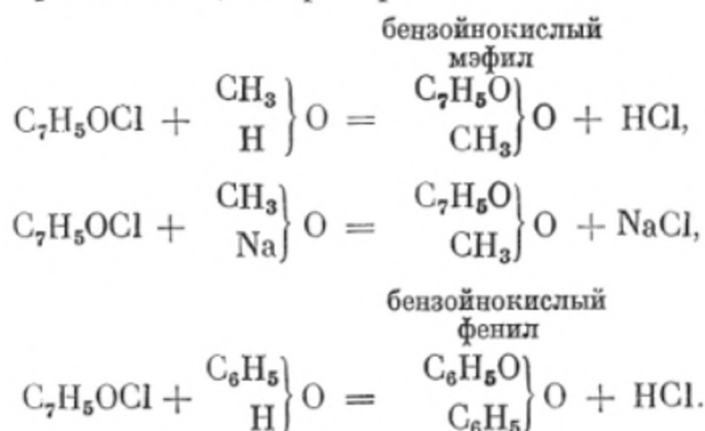
кислоты на спирт, образование азотнокислого глицерина $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ 3(\text{NO}_2) \end{matrix} \right\} \text{O}_3$ (глицерина, или, неправильно, нитроглицерина) действием той же кислоты на глицерин и т. п. Присутствие некоторых веществ, поглощающих воду, естественно облегчает образование сложных эфиров; его облегчает также нахождение одного из тел, назначенных к взаимодействию (обыкновенно — кислоты), в состоянии выделения. Так, например, вообще можно получать сложные эфиры кислоты, перегоняя ее соль с кислотой серной и с спиртом; можно получать их также, действуя сухим хлороводородом на смесь кислоты с спиртом.

Далее, сложные эфиры могут быть получаемы различными другими двойными разложениями. Они происходят, например, вообще при действии

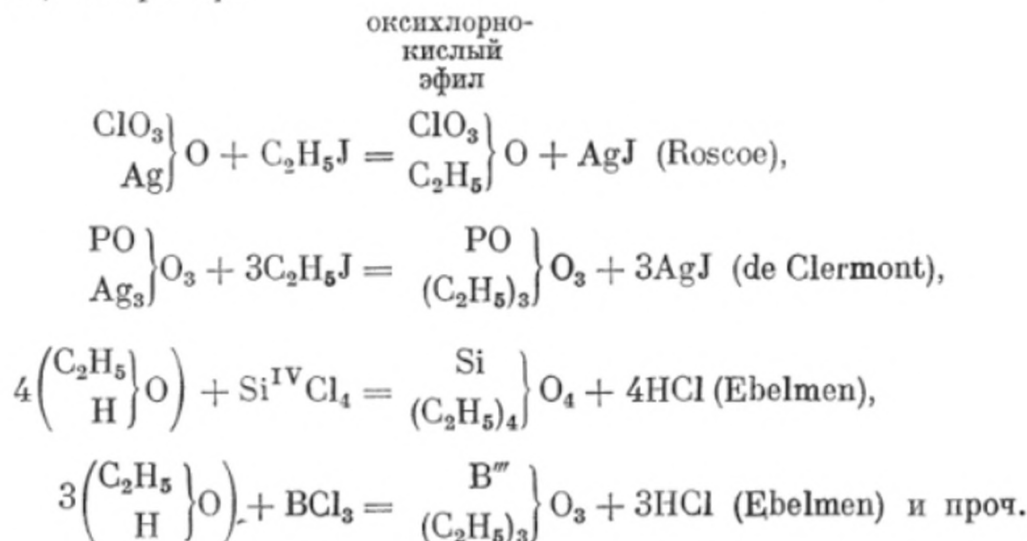
галоидангидридов (преимущественно бром- и иодангидридов) алкоголей на соли (особенно серебряные) кислот, например:



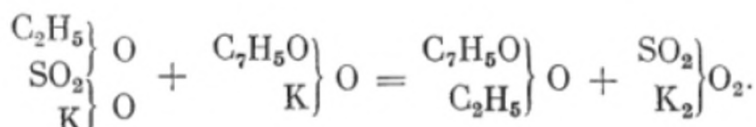
или при действии кислотных хлор- и бромангидридов на алкоголи или их металлические производные; например:



Такие же случаи могут иметь место и для эфиров неорганических кислот; например:



Двойным разложением эфиро-серноокислой соли с солью кислоты, радикал которой хотят ввести в соединение, сложные эфиры происходят также, например:



Стоит заметить, что вообще эфиры с многоатомными алкогольными и кислотными радикалами $\left(\begin{smallmatrix} R'' \\ r'' \end{smallmatrix} \right) O_2, \begin{smallmatrix} R''' \\ r''' \end{smallmatrix} O_3$ образуются нелегко и их известно очень мало (ср. § 142).

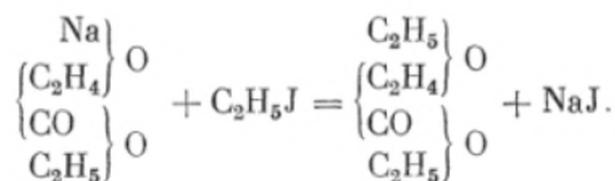
Сложные эфиры — преимущественно, имеющие значительный вес частицы — распространены в природе (ср. §§ 139, 149 и 171).

К § 233. При нагревании борного ангидрида с глицерином можно получить эфир $\begin{smallmatrix} B''' \\ (C_3H_5)''' \end{smallmatrix} O_3$, представляющий желтую, стекловидную массу, легко разлагаемую теплой водой (Schiff и Bechi).

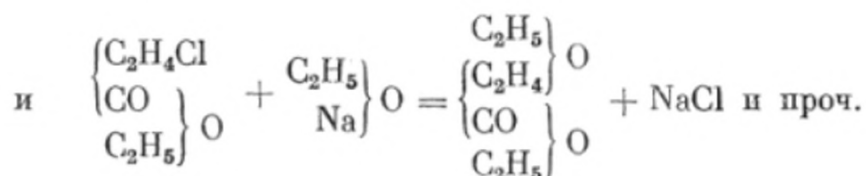
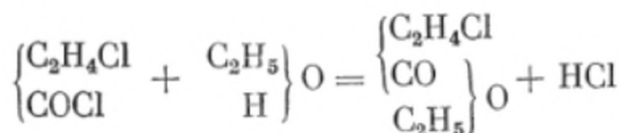
234. В кислотах, имеющих атомность большую, замещению алкогольными радикалами может подвергаться как водород кислотных (основных), так и водород алкогольных (атомных) водяных остатков. Понятно, что эфиры, происходящие таким образом, будут обладать, с одной стороны, характером алкогольных ангидридов (простых или смешанных эфиров), с другой — характером сложноэфирным. Самые случаи образования их будут отвечать этой двойственности характера: замещение в кислоте водорода кислотных водяных остатков вообще может происходить при тех условиях, при которых образуются сложные эфиры, а замещение водорода алкогольных водяных остатков вообще совершается под условиями образования алкогольных ангидридов.

Получив, например, молочнокислый эфирный эфир $\begin{smallmatrix} H \\ \{C_2H_4\} O \\ \{CO\} O \\ C_2H_5 \end{smallmatrix}$ перегон-

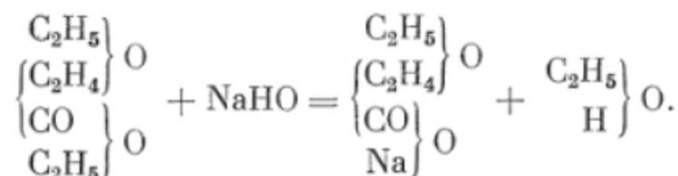
кою молочнокислой соли с алкоголем и серной кислотой, можно перейти, действием натрия, сначала к металлическому производному, а потом, действием иодистого эфила, к молочнокислому двуэфирному эфиру:



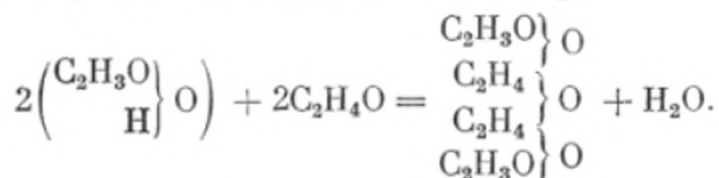
Далее, действуя хлористым лактилом (хлорангидридом хлоропропионовой кислоты) на алкоголь, можно получить хлоропропионокислый эфир, а из него, действием алкоголя натрия, приготовить молочнокислый двуэфирный эфир:



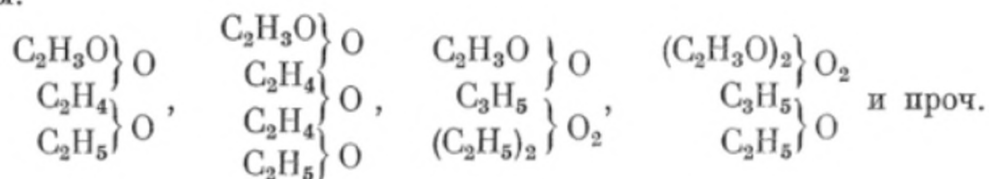
Разумеется, что и отношение таких эфиров к щелочам будет соответствовать их образованию: алкогольные ангидриды щелочами не разрушаются, а сложные эфиры разлагаются, образуя соль кислоты и алкоголь; согласно тому, например, молочнокислый двуэфильный эфир, хотя бы щелочь взята была и в избытке, дает реакцию:



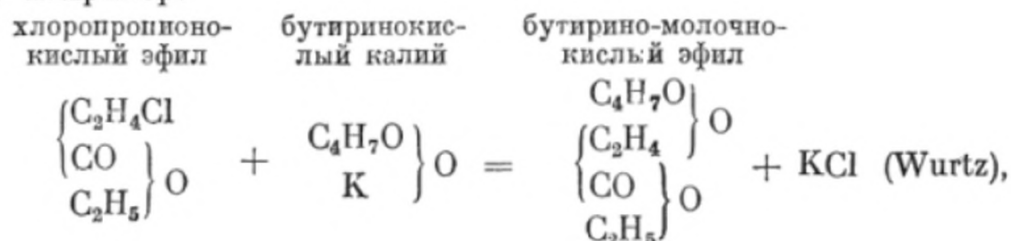
Другой род эфиров с двойственным смешанно-сложным характером будет происходить, когда алкогольные радикалы — и в том числе один, по крайней мере, многоатомный — вступают в посредственное соединение, помощью кислорода, с одной стороны, между собою, с другой — с кислотными радикалами. Так, например, из уксусной кислоты с окисью этилена может произойти уксусный двуэфиленный эфир:



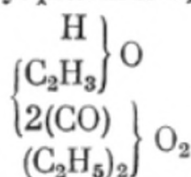
Соответственными способами можно также, без сомнения, приготовить эфиры:



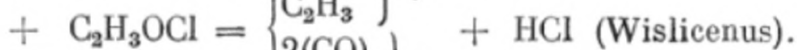
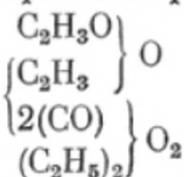
Сложноэфирные ангидриды третьего рода, относящиеся сюда, также соответствуют кислотам, в которых атомность больше основности, и происходят чрез замещение атомного водорода кислот радикалом *кислотным*, между тем как кислотный водород тех же кислот замещен алкогольным радикалом. Такие ангидриды, — если не обращать внимания на химическое строение радикала многоатомной кислоты, занимающей здесь место алкоголя, и не принимать в расчет того, что этот радикал связан посредственно с другим кислотным радикалом алкогольной своею стороною, — представляются как бы ангидридами кислотными и, в то же время, сложными эфирами. Так как водный водород алкогольный замещается кислотными радикалами легче, чем алкогольными, то образование этих тел вообще может быть легко достигаемо, и количество введенных кислотных радикалов служит отличным мерилем количества алкогольных водяных остатков в кислоте (ср. §§ 178, 191, 195 и 198). Образование это происходит двойными разложениями, соответствующими приведенным выше для сложных эфиров; например:



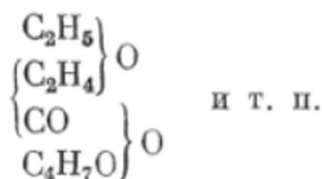
яблочный
двуэфильный эфир



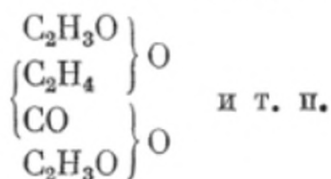
уксусно-яблочный
двуэфильный эфир



Далее, тела, могущие быть причисленными к сложным эфирам по их происхождению от кислот, но в сущности соответствующие, с одной стороны, эфирам смешанным, с другой — ангидридам кислот, произойдут, если атомный водород кислоты заместится алкогольным, а кислотный водород кислотным радикалом. Они, очевидно, могут быть изомерны с телами, о которых сейчас было говорено, и содержат те же самые замещающие радикалы, но распределенные в обратном порядке. Таков был бы *бутирино-эфиломолочный ангидрид*:



Наконец, принимая во внимание алкогольный характер кислот, имеющих атомность, большую основности, можно причислять к сложным эфирам — и, вместе, к ангидридам кислотным — те вещества, в которых все замещающие радикалы будут кислотные. Так, например, мыслимо существование *двуацетило-молочного ангидрида*:

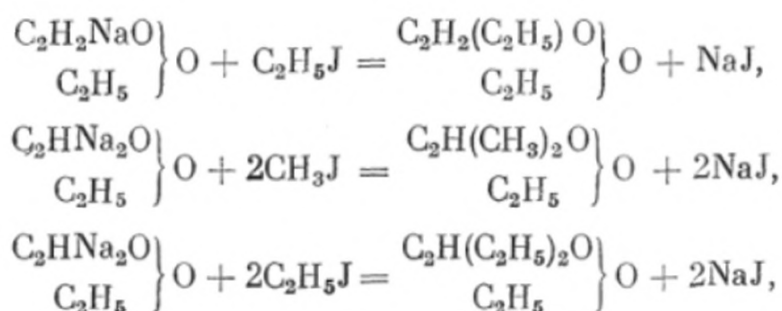


Легко видеть, что тела, из которых простейшие только — и в самом легком очерке — затронуты в этом параграфе, будут разнообразны почти до бесконечности и представят бесчисленные случаи изомерии и метамерии. При всем том, теория их строения проста и ясна до такой степени, что всякие подробности были бы излишни.

235. Сложные эфиры с низким и средним весом частицы представляют большую частью удобоподвижные жидкости, растворимые до некоторой степени в воде, и бывают обыкновенно легче ее. Эфиры с возвышенным весом частицы часто бывают тверды и кристалличны, иногда же аморфны. И здесь, как во многих других случаях, некоторые простейшие члены представляют интересное исключение; так, например, *щавелевокислый мэфильный эфир* тверд и кристалличен при обыкновенной температуре, плавится при 51° и кипит при 160°, а щавелевый эфильный эфир, несмотря на свою меньшую летучесть (кипит при 186°), жидок при обыкновенной температуре. Все эфиры, происходящие от бесцветных кислот, бесцветны. Большинство сложных эфиров летуче, если только частица их не весьма сложна; летучестью обладают даже, например, эфиры огнепостоянной кремневой кислоты, летучи также эфиры фосфорнокислые и борнокислые. Сложные эфиры — преимущественно, простого состава — имеют вообще проникательные характеристические запахи, нередко напоминающие

запах известных плодов. На этом основывается употребление некоторых из них под названием искусственных плодовых эссенций.

Сложные эфиры предельные вообще не оказывают резких химических свойств и способны только к двойным разложениям. Впрочем, те из этих эфиров, которые замечательны по своему богатству кислородом (оксихлорнокислый эфир, азотнокислые эфир и глицерин), хотя и могут быть перегоняемы, но в сухом состоянии имеют способность, при быстром нагревании или толчке, разлагаться со взрывом. Непредельные радикалы, легко вступающие в прямое соединение, вносят эту способность и в свои эфиры. — Кроме общей большинству сложных эфиров склонности разлагаться с водою и щелочами, при нагревании или просто, в соответствующие гидраты или их производные (соли кислот), сложные эфиры обладают способностью действовать на алкоголи: при нагревании сложного эфира с алкоголем образуется частью сложный эфир этого последнего, а часть алкоголя, которого радикал заключался в сложном эфире, делается свободным (Friedel и Crafts). Вероятно, подобные действия могут также иметь место между кислотою и сложным эфиром и между двумя сложными эфирами. В последнем случае из двух сложных эфиров должны бы образоваться четыре. — Галоидные кислоты разлагают сложные эфиры, при нагревании, на галоидангидрид алкоголя и свободную кислоту (Gal). — Металлический натрий может замещать водород кислотного радикала в сложном эфире (уксусном), производя твердые вещества, способные далее выменивать свой натрий на алкогольный радикал и производить синтетически эфиры новых кислот (Frankland и Duppa). Таким образом получены, например, реакции:



т. е. происходят эфиры одноатомных кислот состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ и $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$. Первая из этих реакций дает начало *бутиринокислому*, а вторая — *изобутиринокислому* эфиру.

Хлор и бром действуют на сложные эфиры, как и вообще на органические вещества, замещая водород пай за пай (см. § 237).

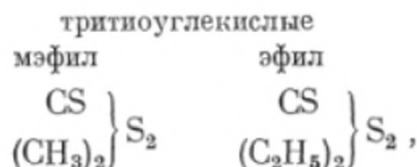
Тиопроизводные
сложных эфиров

236. Тиопроизводные сложных эфиров, если они содержат кислород и серу, очевидно могут быть двух родов: сера может находиться или в радикале кислоты, или служить связующим элементом между простыми радикалами. Такое различие мыслимо и для тиокислот, но там вовсе нет фактов, относящихся к этим случаям строения, а здесь место серы в частице хотя и не может назваться достаточно определенным, но указывается с некоторою вероятностью самыми способами происхождения веществ. Так, например, сложный тиоэфир, полученный (Тютчев) действием хлористого бензоила на меркапид натрия, будет, конечно, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{S}$. Сложно-эфирные тиопроизводные известны преимущественно для углекислого

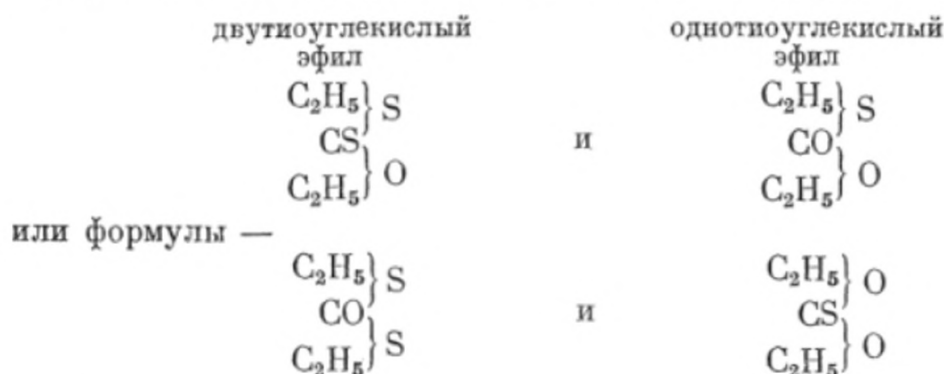
эфильного эфира — $\left. \begin{array}{c} \text{CO} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\} \text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ — и для сложных эфиров кислоты фосфорной. Первые будут иметь эмпирические формулы:



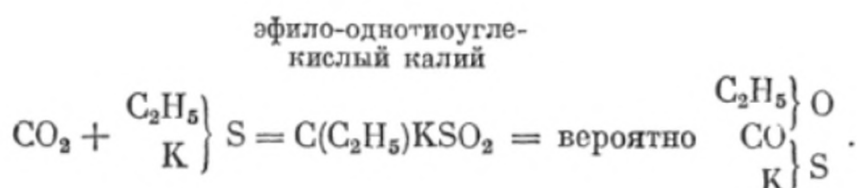
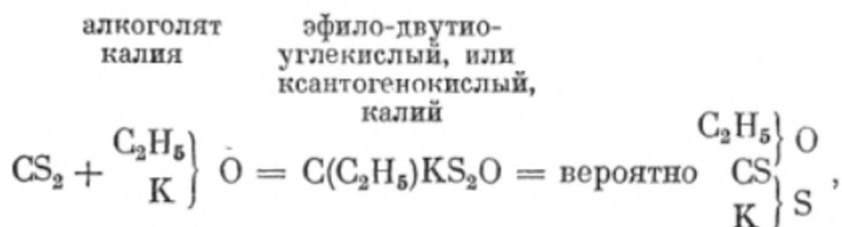
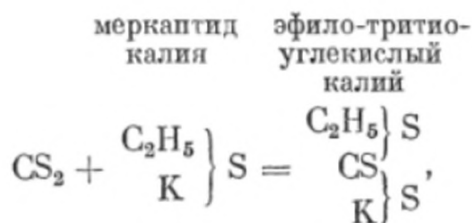
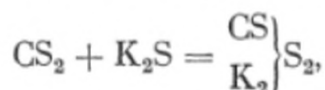
что же касается их формул рациональных, то для полных тиопроизводных они будут:



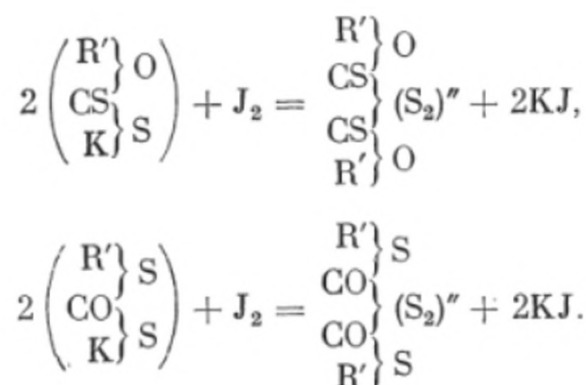
а для двух более известных тиопроизводных, содержащих кислород и серу, могут быть приняты или рациональные формулы:



Эфиры эти, представляющие желтые жидкости, получают, замещая металл (двойными разложениями), в калийных соответствующих солях, алкогольным радикалом; соли же образуются следующими реакциями:



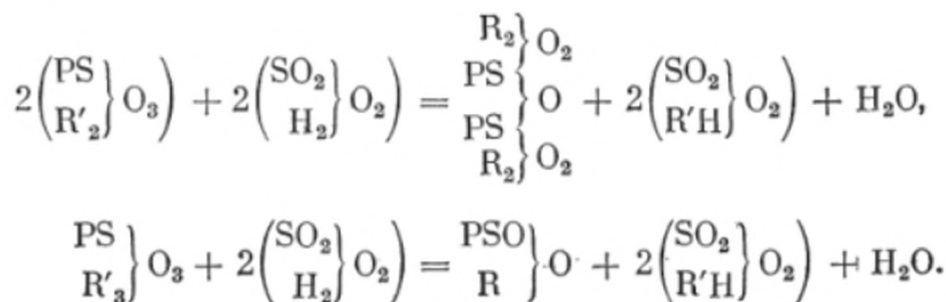
Интересно, что эфиро-тиоуглекислые соли, под влиянием иода, могут претерпевать реакцию совершенно аналогичную с теми, при которых образуются дитиоэфиры и дитиоангидриды кислот (§§ 213 и 231), а именно:



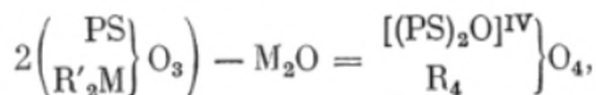
Тиофосфорнокислых эфиров, содержащих более или менее серы вместо кислорода, известно довольно много (Carius), так что между $\begin{pmatrix} PO \\ R_3 \end{pmatrix} O_3$ и $\begin{pmatrix} PS \\ R_3 \end{pmatrix} S_3$ имеется целый ряд переходных веществ, заключающих и кислород и серу.— Их происхождение и химические отношения отвечают способам образования и отношениям сложных эфиров вообще. Тиофосфорнокислые эфиры происходят действием P_2O_5 или P_2S_5 и, также, действием $POCl_3$ или $PSCl_3$ на алкоholes или меркаптаны и представляют вообще жидкости, более или менее одаренные чесночным запахом. Здесь интересно то обстоятельство, что в случаях, где, судя по способу образования, надо было бы ожидать происхождения метамеров, например $\begin{pmatrix} PS \\ R_3 \end{pmatrix} O_3$ и $\begin{pmatrix} PO \\ R_3 \end{pmatrix} S_2$, на деле образуются тела тождественные (Carius). Интересно также, что от тиоэфиров, отвечающих ортофосфорной кислоте $\begin{pmatrix} PO \\ H_3 \end{pmatrix} O_3$, можно переходить, действием концентрированной серной кислоты, к тиоэфирам, также содержащим более или менее серы и отвечающим кислотам

пирофосфорной $\begin{pmatrix} H_2 \\ PO \\ PO \\ H_2 \end{pmatrix} O_2$ и метафосфорной $\begin{pmatrix} PO_2 \\ H \end{pmatrix} O$ (Carius).

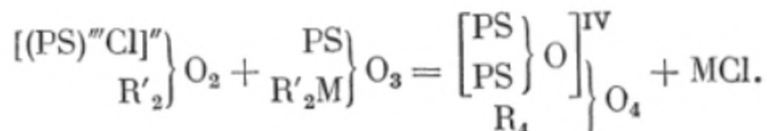
Такие переходы основываются на выделении из орто-тиофосфорных эфиров элементов простого эфира $\begin{pmatrix} R \\ R \end{pmatrix} O$, которые и дают с серной кислотой эфиросерную кислоту, например:



Подобные же переходы могут совершаться, действием серной кислоты, от солей соответствующих эфирокислот, например:



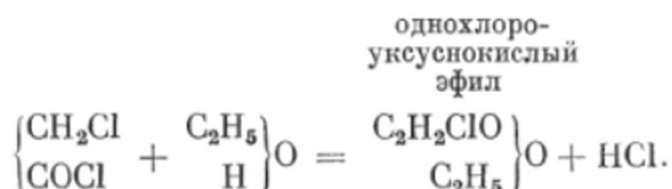
или — двойным разложением галоидангидридов этих кислот с их солями, например:



По аналогии фосфора с азотом, и для этого последнего элемента можно ожидать соединений, соответствующих упомянутому. В самом деле, опыты намекают на существование бромангидрида $\left(\begin{matrix} ((\text{NO})^{\text{III}}\text{Br})^{\text{IV}} \\ \text{R}'_2 \end{matrix}\right)\text{O}_2$, соответствующего несуществующей самостоятельно ортоазотной кислоте $\begin{matrix} \text{NO} \\ \text{H}_3 \end{matrix}\text{O}_3$ (Лисенко).

Галоидные производные
и нитропроизводные
сложных эфиров

237. Галоидные производные или нитропроизводные сложных эфиров, очевидно, могут распадаться на три категории — сообразно случаям замещения. Замещение может произойти или в кислотном радикале, или радикале алкогольном, или, наконец, в обоих радикалах. Между телами этих категорий, разумеется, возможны многочисленные случаи изомерии. На деле, впрочем, галоидных производных сложных эфиров изучено довольно мало, а нитропроизводных — еще меньше. Те из них, где участвует только замещенный кислотный радикал, получают общими способами приготовления сложных эфиров и, в особенности, действием галоидангидридов; например:



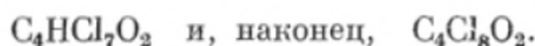
Пропуская хлороводород в алкогольные растворы нитробензойной кислоты, получают ее эфиры и проч.

Прямое действие хлора или брома на сложные эфиры незамещенные или на такие, где уже есть замещенный кислотный радикал, дает возможность замещать и водород алкогольного радикала. При действии хлора на незамещенный сложный эфир, замещению вообще подвергается, повидимому, прежде водород алкогольного радикала; таким образом, муравьинокислый и уксуснокислый эфир дают сначала с хлором:



Что замещение произошло здесь не в кислотном радикале — доказывається образованием из этих эфиров, при действии воды или щелочи, муравьиной и уксусной кислот. — При дальнейшем действии хлора может совершиться и замещение водорода в кислотном радикале. В самом деле,

из муравейнокислого эфила $\left. \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$ можно получить $\left. \begin{smallmatrix} \text{CClO} \\ \text{CCl}_3 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$, из муравейнокислого эфила — $\left. \begin{smallmatrix} \text{CClO} \\ \text{C}_2\text{Cl}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$, из уксуснокислого эфила — $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{Cl}_3\text{O} \\ \text{CCl}_3 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$, а для уксуснокислого эфила известен целый ряд производных (Leblanc), из которых в последнем тоже вовсе нет водорода, а именно:



Химическое место хлора в тех членах этого ряда, которые содержат водород, недостаточно известно, но и здесь, вероятно, замещение простирается преимущественно на водород алкогольного радикала. По крайней мере, *семиохлоренное* производное этого ряда (твердое и кристаллическое) не тождественно, а только изомерно с *четыреохлоренным эфиром*

трихлоруксусной кислоты $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{Cl}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{HCl}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$ (жидким), получаемым действием хлора на трихлоруксуснокислый эфир, который, в свой черед, метамерен с *треохлоренным уксусным эфиром*. Полным охлорением, от обоих этих метамеров с 7 паями хлора, совершается, как и следовало ожидать, переход к одному и тому же телу $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{Cl}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{Cl}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$.

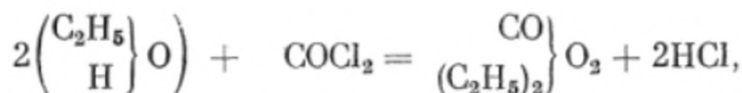
В тех сложных эфирах, где радикал кислоты не заключает водорода (углекислых, щавелевокислых), охлорение идет тоже легко и может простираться до полного замещения.

Двойными разложениями хлор сложных эфиров, содержащийся в кислотном радикале, может быть замещаем иодом (см. § 202).

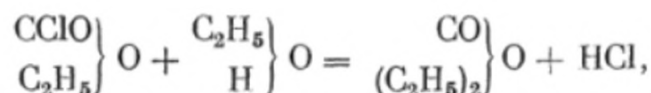
Вполне замещенные продукты действия хлора на муравейнокислые эфиры интересны потому, что заключают радикал неизвестной в отдельности хлоромуравейной кислоты (ср. § 226). Эфиры с тем же радикалом (хлороугольные) получают при действии избытка фосгена на alkoholi:



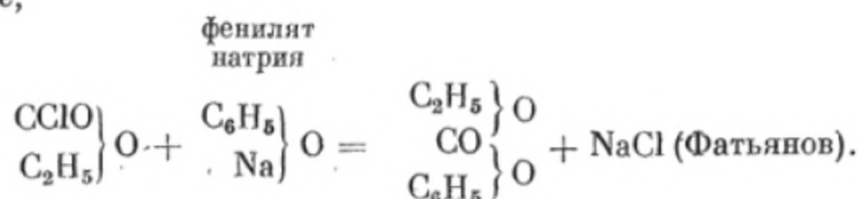
между тем как при избытке alkoholia происходят с фосгеном углекислые эфиры:



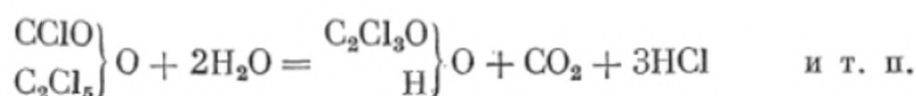
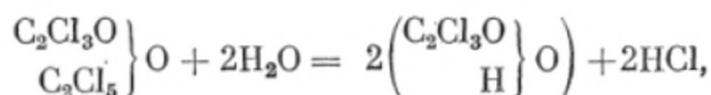
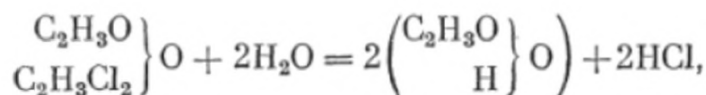
или



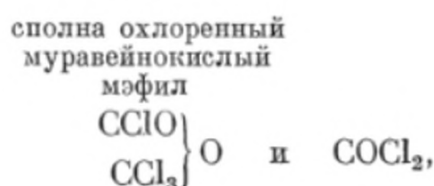
или, также,



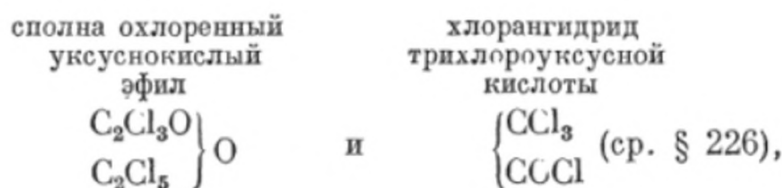
Известные в настоящее время охлоренные производные сложных эфиров вообще жидки, но между содержащими значительное количество галоида есть и твердые тела. Эфиры, где охлорен или обромлен радикал кислоты, отличаются нередко чрезвычайно острым, едким запахом (таковы: хлороугольные эфиры, однохлороуксусные, однобромуксусные эфиры) и бывают обыкновенно летучи без разложения. Напротив, сложные эфиры с охлоренным алкогольным радикалом часто бывают мало прочны и разлагаются легко водою, нагреванием и т. п. С водою они вообще дают двойное разложение, например:



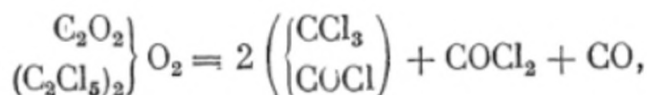
Из числа превращений, происходящих при нагревании, интересны случаи перехода в простейшие полимеры. Таким образом, полимерны между собою:



и, действительно, при пропускании паров этого эфира чрез трубку, нагретую выше 300°, происходит фосген. Подобные же отношения — и способность более сложного полимера превращаться (при 400°) в более простой — имеют место для следующих двух тел:



а сполна охлоренный щавелевокислый эфил дает при нагревании:



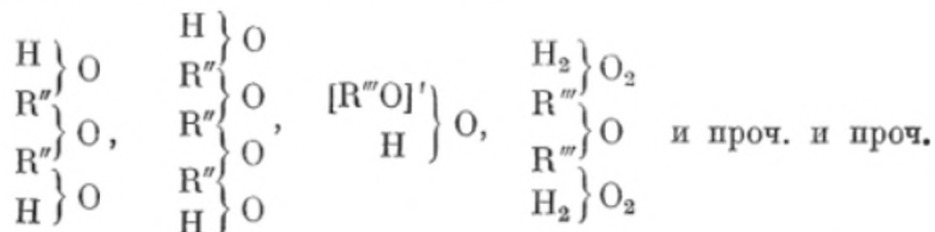
между тем как сполна охлоренный углекислый эфил производит.



Группа 11-я. Ангидридо-гидраты, или неполные ангидриды

Общая характеристика ангидридо-гидратов 238. Для каждого одноатомного простого радикала R' возможно только существование или гидрата — соединения с HO , или ангидрида — соединения с O , но как скоро радикал многоатомен, то становятся возможными и промежуточные случаи — частицы, представляющие, с одной стороны, окислы (ангидриды), с другой — гидраты.

Так, например, R'' и R''' могут дать:



Такие ангидридо-гидратные тела, или неполные ангидриды многоатомных радикалов, очевидно, должны быть чрезвычайно многочисленны и весьма разнообразны по количеству простых радикалов, по их эмпирическому составу и по количеству водяных остатков. Если же принять во внимание, что химическое строение (рациональный состав) простых радикалов, в свой черед, может разнообразиться весьма значительно и что строение это, вместе со способами взаимного соединения радикалов между собою и с водяными остатками, определяет химический характер частицы, то понятной становится *теоретическая* возможность существования почти беспредельного множества ангидридо-гидратных частиц — начиная с довольно простых и оканчивая весьма сложными — и возможность существования между ними огромного числа изомеров, метамеров и полимеров. Действительные границы такого разнообразия предстоит определить будущему, но и теперь нельзя сомневаться в том, что эти границы весьма широки и что известное составляет здесь едва заметную долю того, что может существовать. Тем не менее, однакоже, общие отношения ангидридо-гидратов могут быть разъяснены в немногих словах и — опираясь на факты, изложенные в предыдущих главах, — предсказаны заранее. Водяной остаток, смотря по тому, соединен он с окисленным или с гидрогенизированным (см. § 127) паем угля, обуславливает характер веществ — кислотный или алкогольный; такое значение водяных остатков будет, разумеется, иметь место и в ангидридо-гидратах. Если тело, принадлежащее к этой группе, содержит один водяной остаток, то оно может быть одарено или кислотным, или алкогольным характером; если же водяных остатков в частице более одного, то они могут быть не только все кислотные или все алкогольные, но также — частью кислотные, частью алкогольные. С другой стороны, в ангидридо-гидратах, сверх угля окисленного и непосредственно соединенного с водяным остатком, присутствует непременно еще кислород (ангидридный); кислород этот может быть соединен или с углеводородными простыми радикалами (как в ангидридах алкогольных), или с радикалами оксиуглеводородными (как в ангидридах кислотных), или, наполовину, с теми и другими (одной единицей сродства с углеводородным, другой единицей — с оксиуглеводородным радикалом, так же как это бывает в сложных эфирах); он может также заключаться в частице в виде группы CO , не соединенной с водяным остатком (как в кетонах), или в группе CNO (как в альдегидах). Если паев *ангидридного*

кислорода в частице более одного, то, разумеется, могут иметь место и разом несколько упомянутых случаев. Согласно всему сказанному, ангидридо-гидрат приобретает, следовательно, или характер алкогольного ангидрида, или характер ангидрида кислотного, или характеры — сложнэфирный, кетонный, альдегидный, или, наконец, будет обладать смешанным характером.

Таким образом, химический характер каждого ангидридо-гидрата должен слагаться, *по крайней мере*, из двух — из характера, свойственного одному из разрядов гидратных тел, и характера, принадлежащего одному из разрядов веществ ангидридных; но возможна, разумеется, и большая смешанность характера: в одной частице ангидридо-гидратной могут быть соединены и характеры различных гидратов, и характеры различных ангидридов: мыслимо, например, что ангидридо-гидрат, по одним отношениям, будет походить на алкоголи, потому что содержит алкогольные водяные остатки, по другим — на кислоты, потому что

в частице есть группа $\left. \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$, по третьим — на альдегиды, потому что в нем заключается группа (CHO), непосредственно соединенная с углем других групп, и т. д. Три упомянутые характера должны быть соединены,

например, в частице $\left\{ \begin{matrix} \text{H} \\ \text{CO} \\ \text{CH (HO)} \\ \text{CHO} \end{matrix} \right\} \text{O}$, если только она способна существовать.

Далее, ангидридо-гидраты, как и ангидриды, могут представлять или цельные частицы, где все атомы углерода соединены между собою непосредственно, или — частицы, где простые радикалы связаны только помощью атомов кислорода (ср. § 205). В этом последнем случае им, как и нецельным частицам ангидридов, будет принадлежать способность распадаться на более простые тела, при помощи воды или других частиц, которых элементы послужат для дополнения — для превращения в частицы — групп, составляющих, при помощи связующих атомов кислорода, частицу ангидридо-гидрата.

Понятно, что, при бесконечном разнообразии химического строения и химического характера ангидридо-гидратов, при постепенности переходов в этом характере и при сравнительно малой исследованности этих веществ, трудно и бесполезно подвергать их строгой классификации, а описывать сполна и особо каждую их группу — совершенно невозможно. — При исследовании и номенклатуре этих веществ обыкновенно обращали внимание на одну, более выдающуюся сторону свойств; таким образом, одни из ангидридо-гидратов называют кислотами, другие — алкоголями, третьи — альдегидами, четвертые — сложными эфирами. Согласно тому, придется и здесь ограничиться указанием на главные черты *ангидридо-гидратов алкогольных, кислотных, альдегидных и сложнэфирных*. Но при этом читатель пусть ставит на первом плане те общие отношения их, которые изложены в этом параграфе.

а) Ангидридо-гидраты алкогольные

239. В простейшем из случаев, сюда относящихся, часть водного водорода в многоатомном алкоголе замещена одноатомными алкогольными радикалами (ср. §§ 147, 148 и 212), а сохранившиеся водяные остатки еще придают веществу характер алкоголя большей или меньшей атомности. —

Примерами могут служить: *эфилин гликола* $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H} \end{matrix}} \right\} \text{O}$, *эфилин* и *диэфилин*

глицерина $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{matrix}} \right\} \text{O}$ и $\begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix}} \right\} \text{O}_2$, *двуэфил-маннит* и проч. и проч. Такие

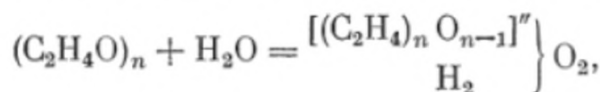
соединения могут вообще происходить общими способами образования смешанных эфиров, например — действием иодангидридов алкоholes одноатомных на многоатомные алкоholes или на их металлические производные, действием галогидангидридов многоатомных алкоholes на металлические производные алкоholes одноатомных и т. п. Иногда эти ангидридо-гидраты находятся готовыми и в природе (см. § 147).

Далее является возможность неопределенного скопления многоатомных радикалов в частице ангидридо-гидратной; таковы так называемые *полиэфилеиные алкоholes*, представляющие неполные, более или менее сложные ангидриды эфил-гликола (Wurtz, Lourenço), и *полиглицеринные* производные. Что касается первых, то, обозначая $\text{C}_2\text{H}_4 = \text{R}''$, получится следующий ряд двуатомных групп:

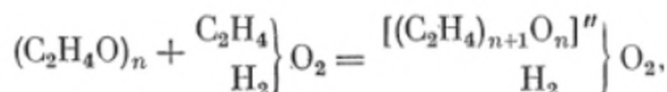


Каждая из этих групп, в соединении с водяными остатками, представит двуатомное алкоholeе вещество, способное давать, как все алкоholes, ряд определенных производных и могущее распадаться на частицы, содержащие радикал эфилеи один только раз. Образование полиэфилеиных алкоholes, представляющих густоватые жидкости, тем менее летучие, чем сложнее их частица, имеет место при соединении воды или эфил-гликола с окисью эфилеи и при действии бромистого эфилеи на гликол.

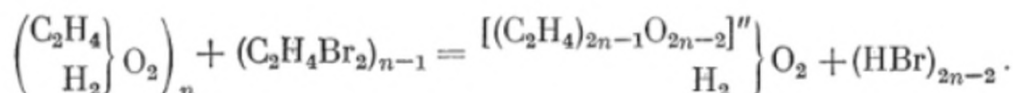
Степень усложнения полиалкоholeя определяется количеством взаимодействующих частиц; обыкновенно же в этих реакциях происходит сразу целый ряд полиэфилеиных алкоholes различной сложности; вообще:



или



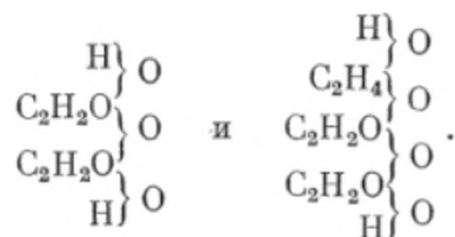
или



Все полиэфилеиные алкоholes, хотя они и не получены из гликола прямою потерей воды, очевидно, представляют n частиц гликола без $n-1$ частиц воды.

При окислении, вещества эти могут выменивать, более или менее, свой водород на кислород и производить ангидридо-гидратные кислоты:

из двуэфиленного и триэфиленного алкоголя получены, например, дигликоловая и эфилено-дигликоловая кислоты (Wurtz):



Подобное же образование более и более сложных ангидридо-гидратов достигнуто для глицерина посредством насыщения его хлороводородом и нагревания или посредством соединения производных глицида (см. ниже) с глицерином. — Общий закон образования будет здесь тот же, как и для полиэфиленных спиртов, но атомность полиглицеринных производных должна, очевидно, увеличиваться по мере усложнения. — Для образования полиалкоголя из n частиц глицерина должно выделиться $n - 1$ частиц воды, а так как каждая частица глицерина содержит три водяных остатка и так как для образования каждой частицы воды потребляется два водяных остатка, то атомность полиглицеринного производного (количество содержащихся в нем водяных остатков), заключающего n раз радикал C_3H_5 , будет:

$$3n - 2(n - 1) = n + 2.$$

Подобные же усложнения — и еще с большим разнообразием — возможны, без сомнения, и для спиртов высшей атомности, но содержание их в этом отношении весьма мало исследовано (см. ниже). Почти излишне прибавлять, что кроме полиалкогольных производных, содержащих большее или меньшее число раз один и тот же радикал, возможны и такие, где радикалы эти различны. — Например, при нагревании глицерина с альдегидами (уксусным, валериановым, бензойным) происходят, с выделе-

нием воды, соединения состава $\text{C}_3\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{R}'' \end{array} \right\} \text{O}_2$, где R'' представляет углеводород-

ную часть альдегидной частицы (C_2H_4 — для уксусного альдегида и т. д.). Соединения эти получили название *ацетоглицерала*, *валероглицерала*, *бензоглицерала* (Гарнич-Гарницкий и Меншуткин).

**Сахаристые
полиалкогольные
ангидридо-гидраты**

240. Хотя случаи образования ангидридо-гидратов из спиртов высшей атомности и остаются неисследованными, но зато есть не мало примеров обратного превращения: некоторые вещества, находящиеся в природе — и преимущественно весьма распространенные в растениях, — обладают свойством, присоединяя воду под известными условиями, распадаться и производить сахаристые спирты, к которым, следовательно, они относятся как ангидриды. Имея способность, в то же время, давать с растворами некоторых солей металлические производные, а с кислотами образовывать сложноефирные производные*, вещества эти, очевидно, содержат водяные остатки и являются, таким образом, ангидридо-гидратными телами (ср. § 152). Одни из этих веществ, не растворимые

* Уксуснокислые сложноефирные производные легко происходят, например, при действии на углеводы (крахмал, древесину и проч.) уксусного ангидрида (Schützenberger).

до тех пор, пока они не подверглись изменению, ни в воде, ни в большинстве других реагентов, составляют твердый скелет растительных тканей, вообще находясь в них в организованной форме, — образуя стенки клеток и отлагаясь в клеточках и между клеточками. Вещества эти называются *древесинными*. Соединяются ли под этим именем действительно много химических видов (*целлюлоз*, *парацеллюлоз*, *фиброз*, *васкулоз*, *кутин*), как думают некоторые (Fremy), или будет это одно и то же вещество (*древесина*, *целлюлоз*), получившее различное механическое сложение, — вопрос еще не решенный. Собственно так называемый целлюлоз растворяется легко в аммиачном растворе окиси меди (Schweizer), а некоторые из видоизменений, от него отличающихся, не растворяются в этом реагенте вовсе или растворяются очень трудно (Fremy). Такое изменение растворимости едва ли, однако, достаточно для полного различия веществ как самостоятельных видов. К древесине стоит близко, по нерастворимости и другим свойствам, *туницин* (C. Schmidt, Berthelot), интересный по нахождению своему в животном царстве, — составляющий покровы многих асцидий или туникатов (Tunicata).

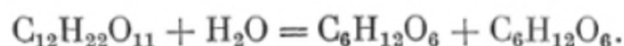
Другая группа тел, сюда относящихся, будут вещества *крахмалистые* и *камедистые*. К числу первых относят *крахмал*, *лихенин*, *инулин*, *гликоген*, *парамилон*. Крахмал (Amylum, amidon), собственно так называемый, отлагается в различных частях многих растений — в зерне (преимущественно у злаков), клубнях картофеля и проч., а иногда — в корнях и стеблях. Он является обыкновенно в виде зернышек, более или менее мелких, и составляет питательный запас растений. В холодной воде и спирте крахмал не изменяется; в горячей воде, а также и в холодной — при пособии растирания или некоторых реагентов — он разбухает, образуя крахмальный клейстер; при нагревании до 100° переходит в растворимое видоизменение, а при 160° — в декстрин (см. ниже); различные реагенты тоже могут превращать его: сначала — в растворимое видоизменение, потом — в декстрин и наконец — в декстроз. С иодом крахмал дает темносинее окрашивание. *Лихенином* называется крахмалистое вещество, способное разбухать в холодной воде, а с горячей образовать слизистый раствор, и находящееся во многих поростах. *Инулин* (*геленин*) встречается в корнях многих растений (Inula, цихория, георгин и проч.). В холодной воде он разбухает, в горячей — легко растворяется; раствор вращает плоскость поляризаций влево. *Гликоген* походит на инулин, но находится в печени (Cl. Bernard) и в плаценте человека и других высших животных. *Парамилон* открыт в одной породе инфузорий (Euglena viridis); он не растворим в воде, но растворяется в щелочах.

Именем камедистых веществ называют вообще тела, весьма распространенные в растительном царстве, в сухом виде представляющие бесформенные прозрачные хрупкие массы, с водою разбухающие в студенистую слизь, как, например, *бассорин*, *трагант*, *вишневая камедь*, или дающие клейкий раствор, как, например, *аравийская камедь* (из разных пород акаций) и проч. Последние две камеди, по некоторым наблюдениям, суть известковые соли особых слабых кислот *камедной* (ac. gummique) и *метакамедной* (ac. metagummique), легко превращаемых одна в другую. К числу камедей причисляют еще вещество, образующееся, вместе с маннитом, при слизевом брожении (см. § 155), и *декстрин* — продукт превращения крахмала. Последнее тело, встречающееся, повидимому, в растениях, сильно вращает плоскость поляризации вправо.

К числу *собственно-сахаристых* ангидридо-гидратов принадлежат: *сахароз* (обыкновенный, или тростниковый, сахар), *лактоз* (молочный

сахар), *мелитоз*, *мелезитоз*, *трегалоз* (*микоз*). Вещества эти, находящиеся готовыми в природе, вообще растворимы более или менее легко, способны кристаллизоваться и все вращают, в различной степени, плоскость поляризации вправо. Сахароз, кроме сахарного тростника, сахарного клена и свекловицы, содержится еще во множестве растений, то в стеблях (у многих злаков), то в клубнях, то в плодах — преимущественно в недозрелых и проч.; лактоз отыскан только в молоке млекопитающих. О нахождении мелитоза и мелезитоза было говорено выше (§ 154), а трегалоз найден (Berthelot) в так называемой *трегале* (особой восточной манне, происходящей, как полагают, от какого-то растения рода *Echinops*), и в спорынье (Wiggers, Mitscherlich).

241. По отсутствию резких химических свойств и по распространению в растениях, все упомянутые вещества — древесинные, крахмалистые, камедистые и сахаристые — называют иногда *индифферентными растительными* или также *индифферентными безазотными* веществами, а по эмпирическому составу дают им, вместе с глюкозами и некоторыми другими сахарами (см. ниже в этом §), имя *углеводов* (Kohlenhydrate). В самом деле, во всех этих телах число паев водорода вдвое более, чем кислорода, так что они представляют как бы соединения угля с водою. — Вес частицы ангидридо-гидратных углеводов вообще мало известен. Для сахаристых ангидридо-гидратов, освобожденных от кристаллизационной воды, анализ дает один и тот же состав $C_{12}H_{22}O_{11}$, и при аналогии их свойств и распадений можно полагать, что сахара эти действительно все между собою изомерны или метамерны, а не полимерны. Действительно, все они распадаются — одни легче, другие труднее — при действии разведенных минеральных кислот и нагревании (а сахароз также при действии дрожжевого настоя), согласно уравнению:



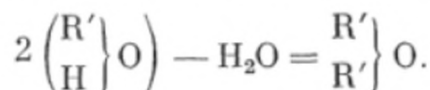
Два члена второй половины этого уравнения различны (изомерны между собою) для различных сахаристых ангидридо-гидратов: для сахароза это будет превращенный сахар (смесь частичных количеств декстроза и левулоза), для мелитоза — *эйкалин* и глюкоза (вероятно декстроз), для лактоза — галактоз, для мелезитоза и трегалоза, кажется, — декстроз (см. § 154). Интересно, что для сахароза соответствующее распадение имеет место и при нагревании до 160° (Gelis) без воды; тогда происходят из него декстроз и левулозан $C_6H_{10}O_5$ (см. § 154). Крахмалистые, камедистые и древесинные вещества отвечают большею частию простейшей формуле $C_6H_{10}O_5$, но частицы их, без сомнения, — и, может быть, значительно — сложнее. На это указывают их превращения: инулин, при действии кислот, может давать левулоз, а декстрин и гликоген — декстроз, так что частицы этих крахмалистых ангидридо-гидратов будут, вероятно, соответствовать, по крайней мере, формуле $C_{12}H_{20}O_{10}$. Крахмал, под влиянием диастаза (см. § 155), панкреатического сока, слюны и проч., дает в свой черед, присоединяя воду, декстрин и декстроз, так что для него становится вероятной частичная формула $C_{18}H_{30}O_{15}$. Превращение крахмала (происходящее при нагревании до 150° без воды) в декстрин явилось бы, в таком случае, простым распадением его частицы на три. Древесина представляет, быть может, случай еще большего усложнения: при действии некоторых реагентов (серной кислоты, хлористого цинка и проч.), из нее может происходить сначала крахмалоподобное, потом — декстриноподобное вещество. наконец — какая-то глюкоза.

Все вещества, о которых идет здесь речь, довольно легко окисляются, но труднее, чем глюкозы. Продукты их окисления те же, как и этих последних: с азотной кислотой одни из них тоже дают только щавелевую и сахарную кислоты, другие — еще и слизевую кислоту (ср. §§ 154, 186 и 198). Виннокаменные кислоты могут также происходить из них при окислении (ср. § 194). К числу сахаров принадлежат еще некоторые тела состава $C_6H_{12}O_6$: *сорбин*, добытый из сока ягод рябины (Pelouze), *инозит*, найденный в мускулах сердца (Scherer), в легких, почках, селезенке, печени (Cloetta), мозге (Müller) и в незрелых турецких бобах (Vohl), *эйкалин* и различные глюкозоподобные вещества разного происхождения. Натура этих веществ вообще недостаточно известна.

Общая характеристика
образования ангидридов
полных и неполных.
Глицид и его аналоги

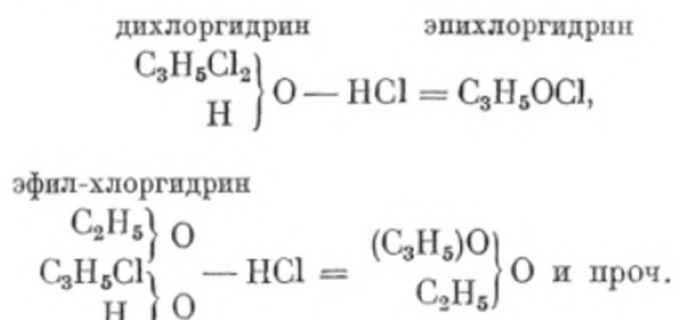
242. Когда частица гидратного вещества содержит два водяных остатка, то становится возможным (ср. §§ 210 и 229) выделение воды из одной частицы этого вещества. Та же возможность существует, разумеется, для гидратов более чем двуатомных, но происходящее вещество может тогда еще заключать водяные остатки и являться ангидридо-гидратом. Наконец, полисоединения ангидридо-гидратные тоже могут выделять воду из одной своей частицы, если содержат для того достаточно водяных остатков, и тоже могут, если не все эти остатки выделятся, производить новые ангидридо-гидраты. — Говоря вообще, из одной частицы всех гидратов многоатомных, представляющих цельные или нецельные частицы, могут выделяться, на счет их водяных остатков (прямым или косвенным путем), элементы воды, причем из $n(HO)$, бывших в частице, выделяется $n/2 (H_2O)$, а $n/2$ паев кислорода остаются соединенными в происходящей новой частице, содержащей то же количество угля, какое было в гидрате. Из гидрата *четноатомного*, при таком превращении, могут уйти все водяные остатки, и получится ангидрид, но могут выделиться также, из одной частицы (за исключением частицы дигидратов), не все водяные остатки; тогда произойдет ангидридо-гидрат. Из одной частицы *нечетноатомного* гидрата (за исключением одноатомных) могут выделиться, в виде элементов воды, большее или меньшее число водяных остатков, но так как в частице должен сохраниться хотя один такой остаток, то произойдет всегда ангидридо-гидрат.

Независимо от таких превращений одной частицы гидратов, все гидраты с цельными или нецельными частицами могут выделять воду из нескольких частиц сразу; тогда кислород связывает остатки частиц, и происходит более сложная частица, заключающая весь углерод, который был в частицах, вступивших в реакцию. Из n частиц гидрата при этом выделяется, по меньшей мере, $n - 1$ частиц воды, и в самом деле, для связи n групп надо, по крайней мере, $n - 1$ паев кислорода. Выделение большего, чем $n - 1$, количества частиц воды здесь тоже возможно, если в реакции участвовали частицы гидратов многоатомных, между тем как для частиц одноатомных гидратов возможен только один случай

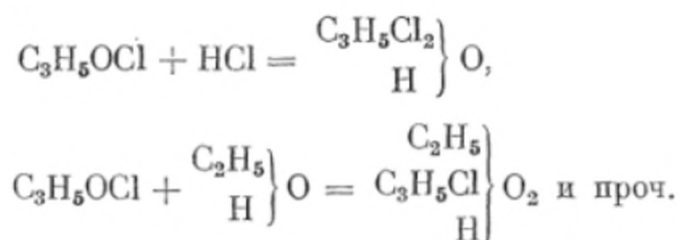


Результатом выделения воды из нескольких частиц гидратного вещества может быть тоже или образование ангидрида, если ушли все водяные остатки, или — ангидридо-гидрата, если часть водяных остатков еще сохранилась в новой усложненной частице. Об ангидридо-гидратных полисоединениях было говорено выше; что же касается до ангидридо-

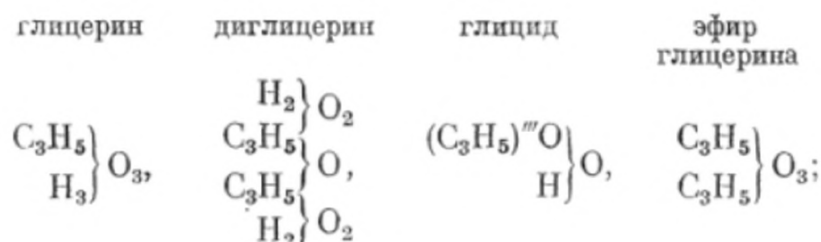
гидратов, происходящих из одной частицы гидратного вещества, то они вообще мало исследованы, но, повидимому, все алкополи высшей атомности способны образовывать легко или их самих, или их ближайшие производные. Так, для глицерина известен целый ряд веществ, представляющий замещенные производные так называемого *глицерида* $C_3H_5O_2 =$ — вероятно $\left. \begin{smallmatrix} (C_3H_5)'''O \\ H \end{smallmatrix} \right\} O = \left. \begin{smallmatrix} C_3H_5 \\ H_3 \end{smallmatrix} \right\} O_2 - H_2O$, неизвестного в виде самостоятельной частицы (Reboul). Сюда относятся: *эпихлоргидрин*, или *хлорангидрид глицерида*, C_3H_5OCl , *эфилин глицерида* $\left. \begin{smallmatrix} (C_3H_5)'''O \\ C_2H_5 \end{smallmatrix} \right\} O$ и проч. Все эти вещества могут быть получаемы потерей HCl из соответствующих неполных, простых или замещенных хлорангидридов глицерина, действием едкого кали; например:



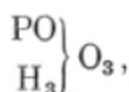
Производные эти изомерны с производными пропионовой кислоты: эпихлоргидрин — с хлористым пропионилем, эфил-глицид — с пропионокислым эфилем, и эта изомерия, очевидно, указывает, что в глицидных производных хлор и замещенный водяной остаток связаны непосредственно не с окисленным углем. С другой стороны, способность к прямому соединению, которой эти вещества обладают, несмотря на то, что они по всей вероятности предельны, напоминает альдегиды и, быть может, указывает на присутствие в них группы CHO . — В самом деле, эпихлоргидрин может давать с хлороводородом дихлоргидрин, с эфилем — эфилхлоргидрин и проч.



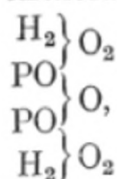
Стоит заметить, что глицеринные ангидриды являются совершенными аналогами ангидридов фосфорной кислоты:



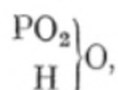
ортофосфорная
кислота



пирофосфорная
кислота



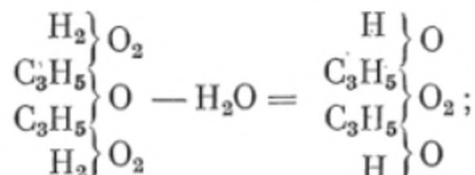
метафосфорная
кислота



фосфорный
ангидрид

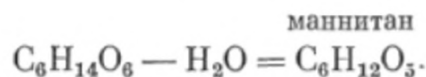


Для диглицерина, в свой черед, известен ангидрид, происходящий потерей воды без усложнения (Lourenço) и называемый *диглицидом*:



для триглицерина может существовать *триглицид* и т. д.

Образование ангидридо-гидратов, потерей воды из одной частицы, известно и для высших спиртов. Так, для маннита известны *маннитан* и *маннид* (Berthelot):



Подобным же образом, потерей одной частицы воды, происходят: из дульцита — *дульцитан*, из декстроза — *глюкозан*, из левулоза — *левулозан*. Вещества эти вообще могут быть получаемы нагреванием соответствующих гидратов (ср. § 153). Сюда относятся, быть может, также синтетически полученный *метиленитан* и некоторые сахаристые вещества углеводного состава, находящиеся в природе: например, *кверцит*, найденный в желудях (Bracconnot); *пинит*, добытый из одной калифорнской сосны (Berthelot); *изодульцит*, полученный распадением глюкозида кверцитрина (Hlasiwetz и Pfaundler). Все три последние тела изомерны с маннитаном и дульцитаном. — Вещества эти, содержа водяные остатки, разумеется, способны давать с кислотами сложноэфирные соединения.

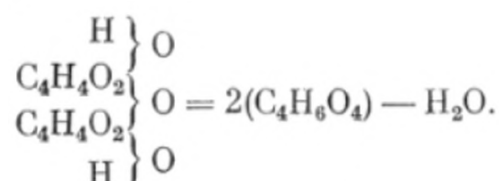
б) Кислотные ангидридо-гидраты

Поликислоты

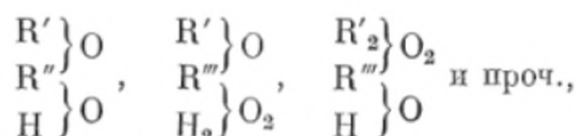
243. Случаи выделения воды из кислот будут вполне соответствовать такому же превращению спиртов, и ясно, что если реакция происходит над кислотой, содержащей одни кислотные водяные остатки, то и происходящий ангидридо-гидрат будет содержать водяные остатки того же характера. Если же в кислоте были водяные остатки, спиртовые и кислотные (если атомность кислоты превосходила основность), то является возможность трех случаев: происходящий ангидридо-гидрат будет содержать одни кислотные водяные остатки (будет кислотой), если спиртовые остатки все выделились в виде элементов воды, или он будет заключать одни спиртовые остатки (будет спиртом), когда выделились все остатки кислотные, или, наконец, в нем будут находиться водяные остатки обоих характеров,

и он представит кислоту, у которой атомность более основности.— Такова теоретическая возможность, но опыты еще не вполне проверили ее.

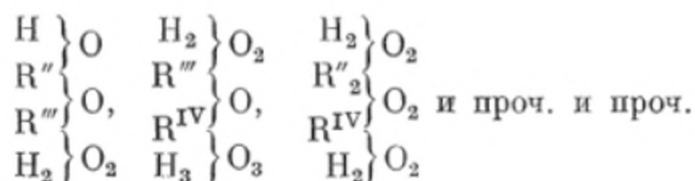
Далее, выделение элементов воды может происходить или на счет нескольких частиц кислоты, остатки которых свяжутся кислородом,— и это будет образование полисоединений, — или превращению может подвергнуться одна только частица кислоты.— Что касается первого случая, то здесь, конечно, могут связываться кислородом или тождественные остатки кислотных частиц или остатки, принадлежащие частицам различных кислот. Для кислот, не содержащих алкогольных водяных остатков, случаи образования тех или других ангидридо-гидратов остаются, впрочем, за недостатком исследований, почти неизвестными.— По свидетельству Schiff'a, нагреванием можно, например, получать из янтарной кислоты кислоту двуянтарную:



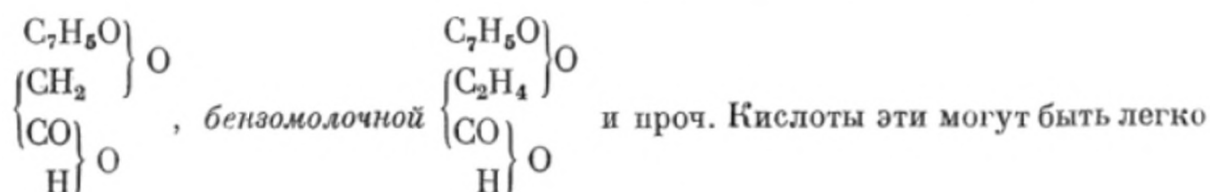
Разумеется, мыслимы также подобные ангидридо-гидраты, где входит радикал одноосновной кислоты, например:



или такие, где участвуют только радикалы кислот значительной основности, например:

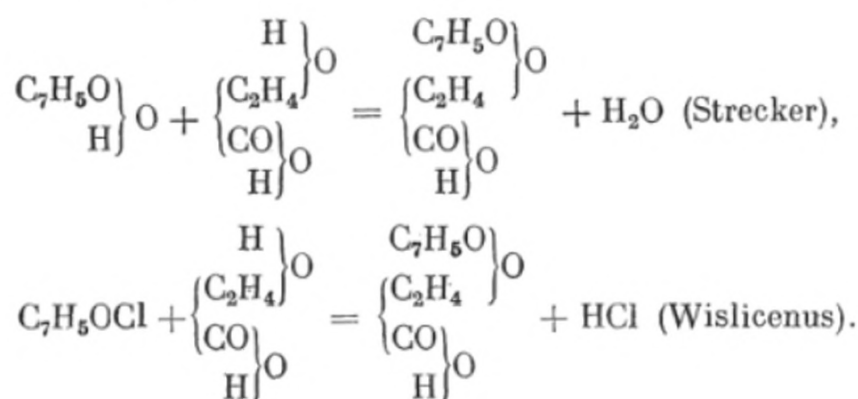


Более склонности к посредственному соединению, помощью кислорода, является, повидимому, когда участвуют в реакции радикалы, обладающие сродством, принадлежащим гидрогенизированному углю (радикалы кислот, имеющих атомность, большую основности). — По крайней мере, случаи такого рода больше были наблюдаемы. Так как, вообще, образование сложных эфиров,— где всегда соединяются, посредством кислорода, гидрогенизированный уголь с углем окисленным,— происходит с особенною легкостью, то и здесь, повидимому, по преимуществу образуются соединения, удовлетворяющие этому условию. Таковы, например, будут случаи образования ангидридо-гидратных кислот бензогликоловой

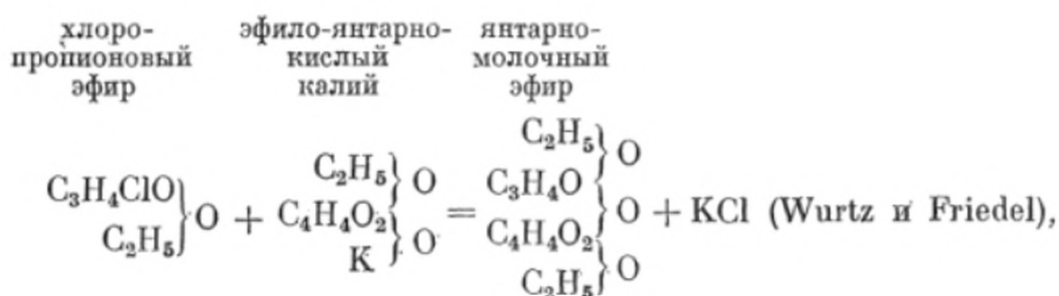


приготавливаемы, подобно сложным эфирам, соответствующими двойными разложениями: бензомолочная кислота получается, например, нагреванием

молочной кислоты вместе с бензойной или действием хлористого бензоила на молочную кислоту и т. п.

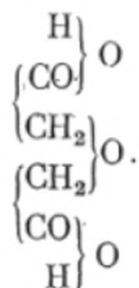


Сюда же отнесутся кислоты, в которых алкогольный водород замещен ацетилом, и т. п. (ср. § 234). Понятно, что такие ангидридо-гидраты, при действии щелочей, должны легко распадаться на соли тех кислот, которых радикалы находились в частице, и это отчасти затрудняет их получение. В самом деле, особенно легко получаются сложные эфиры этих ангидридо-гидратов, например:



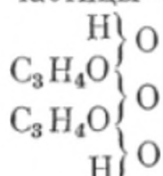
но заместить эфил водородом, действуя щелочью, и получить самый ангидридо-гидрат не удастся: соединение распадается при этом, производя алкоголь, молочнокислую соль и янтарнокислую соль.

Далее, известны также случаи, где, повидимому, связыванию кислородом подвергаются алкогольные стороны радикалов таких кислот, у которых атомность больше основности. Сюда, вероятно, относится, например, кислота *дигликоловая*, которой строение, судя по ее двусловности, должно быть:



Интересно, что вещество это (метамерное с яблочной кислотой) может образоваться окислением соответствующего полиалкоголя (ср. § 239) и кажется, также — действием хлоруксусной кислоты на азотнокислое серебро (Несчастливцев). — Величина основности и подробное строение

частицы *двумолочной* кислоты (безводной молочной кислоты Pelouze'a)

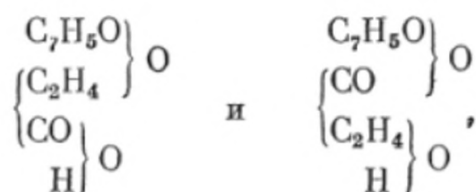


и *двувишшокаменной* кислоты (Schiff), получаемых нагреванием,

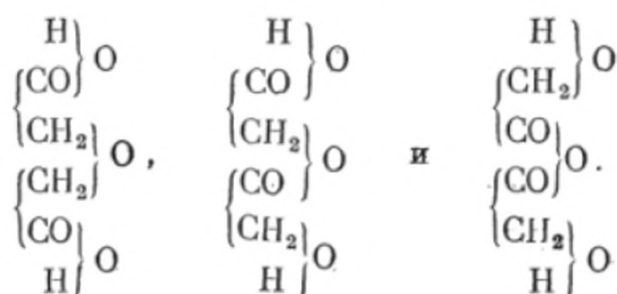
остается неизвестным, но существование их указывает прилагательность общих законов к кислотам.

Существует, однако, одно вещество, представляющее, повидимому, *ангидридо-гидрат*, но по составу, какой ему приписывают, являющееся загадкой, — это кислота *гидракриловая* $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (Beilstein), происходящая легким влиянием окиси серебра и воды на видоизменение иодопропионовой кислоты, получаемое из кислоты глицериновой действием PJ_2 . Гидракриловая кислота, при нагревании ее солей, дает 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 продолжительном кипячении с 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 уравнение ясно указывает, что гидракриловая кислота относится к молочной как поликислота, но для того чтобы остатки четырех частиц молочной кислоты связались кислородом, нужно выделение из них не одной, а, по крайней мере, трех частиц воды (ср. § 239), и должна бы произойти двуосновная кислота, между тем как соли гидракриловой кислоты, например серебряная, заключают три пая металла. Аномалия эта объясняется, быть может, тем, что сама гидракриловая кислота есть не что иное, как рыхлое соединение одной частицы *двумолочной* кислоты, содержащей один кислотный водяной остаток с двумя частицами кислоты молочной: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

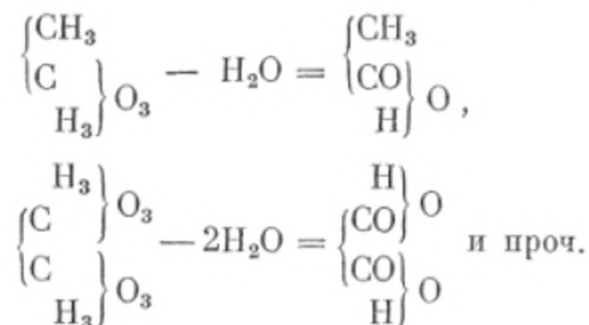
Что для тел, о которых говорится в этом параграфе, видна теоретическая возможность существования многочисленных случаев изомерии, — это ясно само собою. Так, например, мыслимы два бензойномолочных ангидридо-гидрата — один с кислотным, другой с алкогольным водяным остатком:



а дигликоловых ангидридо-гидратов должно бы существовать три: один — двуосновный, другой — двуатомный одноосновный, третий — где оба водяные остатки имеют алкогольный характер:

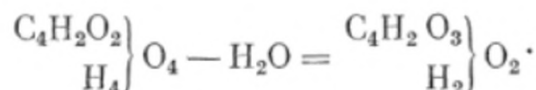


244. Каждый гидрат, представляющий цельную частицу и содержащий кислород в простом радикале, — кислород, соединенный с углем обеими единицами сродства, — может быть рассматриваем как ангидридо-гидрат. В этом смысле все кислоты являлись бы ангидридо-гидратами, и действительно, мыслимо происхождение их потерей воды. Например, формулы уксусной, щавелевой и других кислот могут быть произведены таким образом от особых гидратов:



Но фактов, оправдывающих такое воззрение, неизвестно, и, по отделении в особую группу, под названием кислот или гидратов с оксиглуглородными радикалами, всех тех веществ, где *весь радикальный* кислород частицы помещен в группах $\left\{ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, причислены здесь к ангидридо-гидратам те только вещества с цельными частицами, которые, не заключая групп $\left\{ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, содержат кислород в простом радикале, или те, в которых есть радикальный кислород сверх находящегося в группах $\left\{ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ (ср. § 162).

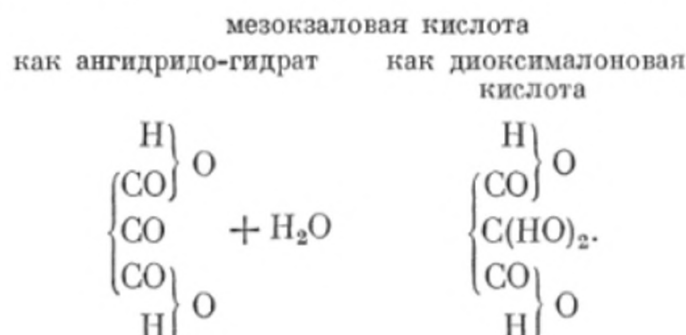
Кислые свойства будут, разумеется, принадлежать только ангидридо-гидратам этого последнего разряда. Сюда, вообще, как и у алкогольных ангидридо-гидратов, могут отнестись некоторые тела, происходящие потерей воды из кислот, имеющих атомность не меньшую трех; необходимо, однакоже, иметь в виду и то обстоятельство (см. § 200), что выделение воды из кислот может, повидимому, иногда происходить и на счет водорода радикального, так что продуктами являются новые не ангидридо-гидратные кислоты. — Примером ангидридо-гидрата, происходящего от одной частицы кислоты, прямою потерей воды при нагревании, могут служить два видоизменения так называемого (неправильно) *ангидрида виннокаменного* $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$:



Одно из этих видоизменений, называемое *растворимым*, или *тартреловой* кислотой, может давать соли и расплывается на воздухе; другое, получаемое более продолжительным и сильным нагреванием, не растворяется ни в воде, ни в алкоголе. Быть может, отличие их состоит именно в том, что в первом содержатся кислотные, а во втором — одни алкогольные водяные остатки. Кроме того, известно несколько кислых веществ, которые хотя не получают прямо, потерей воды, из гидратов, но, по

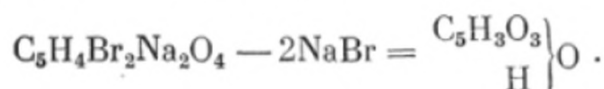
отношению между количеством кислорода, в них содержащегося, и их основностью, должны быть причислены к ангидридо-гидратам. Быть может, некоторые из них, мало исследованные, были уже упомянуты между кислотами (см. §§ 181 и 195). К ним отнесется и пироглизиновая кислота, если в ней, как думают некоторые, находится только один водяной остаток. Далее, сюда будут принадлежать, вероятно, кислоты *мезокзаловая*, *аконовая* и *меллитовая*.

Мезокзаловая кислота $C_3H_2O_5 + H_2O$ или, быть может, $C_3H_4O_6$, происходящая особыми превращениями аллоксана (азотистого соединения — одного из замещенных карбамидов), двуосновна и будет ангидридо-гидратом, если для нее справедлива первая формула, предполагающая присутствие кристаллизационной воды (сохраняющейся, впрочем, и в большинстве ее солей). — При второй формуле она может считаться четырехатомной двуосновной (*диоксималоновой*) кислотой (Deichsel):



Продолжительным действием амальгамы натрия мезокзаловая кислота переходит в тартроновую (см. § 191).

Аконовая кислота $C_5H_4O_4$ неопредельна, одноосновна и содержит, следовательно, кислород сверх находящегося в группе $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \text{O}$; она происходит (Kekulé) выделением бромистого натрия при кипячении растворов натронной соли кислоты итадвубромопировиннокаменной (см. § 202):



Меллитовая кислота $C_4H_2O_4$, замечательная по своему постоянству, не разрушаемая ни хлором, ни азотной кислотой, — двуосновна $\begin{array}{c} C_4O_2 \\ \diagdown \\ H_2 \end{array} \text{O}_2$ и, следовательно, по формуле, обладает значительной неопредельностью. Она, быть может, содержит углеродные пай, связанные друг с другом большим количеством единиц сродства, что и обуславливает ее прочность. Меллитовая кислота — белое кристаллическое тело, легко растворимое в воде, еще не получена искусственно; ее алюминиевая соль составляет минерал *меллит* (медовый камень), из которого она и получена. По эмпирической формуле (но едва ли, в действительности, по химическому строению) меллитовая кислота стоит в простом отношении к *мукобромовой* кислоте (см. § 198) *.

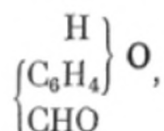
* Распадение под влиянием воды и брома, при котором происходит мукобромовая кислота, приписано в § 198 ошибочно слизиной кислоте: оно принадлежит не ей, а кислоте *пироглизиновой*.

Наконец, к числу ангидридо-гидратов могут, повидимому, быть причислены многочисленные и мало постоянные кислоты с недостаточно определенным строением (*карбоксиловая, кроконовая, родицоновая* и проч.), происходящие при различных условиях из соединения калия с окисью углерода. По эмпирической формуле и двуосновности могла бы быть отнесена также к ангидридо-гидратам *графитовая* кислота (Brodie), которая, однакоже, вероятно, содержит углерод в графитовом состоянии. Она получается продолжительным окислением графита смесью хлорнокислого калия с азотной кислотой, имеет эмпирический состав $C_{11}H_4O_6$ (Gottschalk) и отличается способностью разлагаться с легким взрывом при нагревании. Последнее обстоятельство, повидимому, указывает на содержание в ней паев кислорода, непосредственно соединенных между собою.

с) Ангидридо-гидраты альдегидные

Альдегидные вещества,
содержащие
водяной остаток

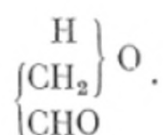
245. С чисто теоретической точки зрения представляется возможным существование многочисленных частиц, содержащих водяные остатки и заключающих, в то же время, группу CHO , соединенную непосредственно с углем, — группу, которой присутствие, в этом состоянии, характеристично для альдегидов. — На деле известно, правда, весьма мало таких частиц, но тем интереснее они становятся. Эти известные ныне тела представляют цельные частицы. — В альдегидных ангидридо-гидратах, разумеется, может содержаться или алкогольный, или кислотный водяной остаток, и к числу первых с достоверностью может быть причислен *альдегид салициловый* (*салицилистая, или спироилистая* кислота, *водородистый салицил, или спироил*). Вещество это, метамерное с бензойной кислотой и переходящее, прямым соединением с паем кислорода, в салициловую кислоту, должно иметь строение:



и группа $C_6H_4(HO)$, здесь заключающаяся, должна быть тождественна с находящейся в кислоте салициловой (ср. § 182). Хотя водный водород салицилового альдегида довольно легко замещается металлами при действии щелочей (откуда — название кислоты), но обстоятельство это объясняется полукислотным характером водного водорода в феноле, которого остаток здесь находится. Салицилистая кислота встречается готовою в природе в различных травянистых спиреях и также получается окислением салигенина и салицина (ср. § 146). Она представляет маслообразную жидкость плотнее воды, кипит около 196° , имеет запах свежей ивовой коры, соединяется с двусернистокислыми щелочами и подвергается с аммиаком двойному разложению, образуя, подобно альдегидам, особое производное — салицилгидрамид $C_{21}H_{18}O_3N_2 = [(C_7H_5)''HO]''_3N_2$; с треххлористым железом салицилистая кислота дает фиолетовое, а с едкими щелочами — желтое окрашивание; с хлором, бромом и азотной кислотой, подобно другим телам, заключающим фенильную группу, она легко переходит в охлоренные, обромленные или нитрованные производные.

Для каждой кислоты, у которой атомность больше основности, мыслимы подобные же ангидридо-гидратные альдегиды, заключающие алкогольные

водяные остатки; для гликолевой кислоты имелся бы, таким образом, *гликоловый*, или *оксиуксусный*, альдегид, метамерный с уксусной кислотой:

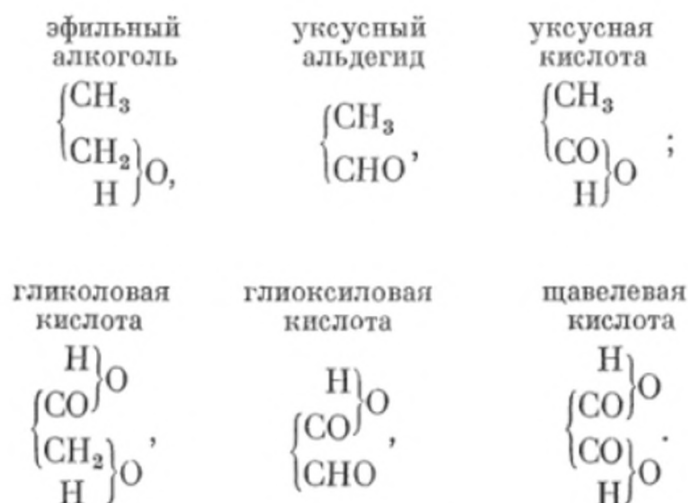


Если верны наблюдения Church'a, то вещество, имеющее это строение, может происходить, вместе с гликолевой кислотой, при действии цинка и серной кислоты на щавелевую кислоту.

Сюда же отнесется *фурфурол* $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ — альдегид пироглизиновой кислоты, если сама кислота эта двуатомна; если же она представляет ангидридо-гидрат и содержит один только водяной остаток, то фурфурол явится альдегидом, заключающим радикальный кислород сверх помещающегося в группе CHO . Фурфурол получается (Döbereiner) при перегонке отрубей (преимущественно пшеничных), муки, камеди или древесины с серной кислотой или хлористым цинком. Он представляет бесцветное масло плотнее воды, кипит при 162° , имеет особый ароматический запах, с двусернистокислыми щелочами соединяется, а с аммиаком дает, двойным разложением, *фурфурамид* $(\text{C}_5\text{H}_4\text{O})''_3\text{N}_2$, способный переходить, при нагревании, в изомерную щелочь *фурфурин* (ср. § 219).

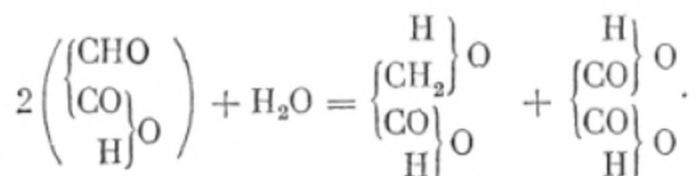
Альдегидный ангидридо-гидрат, содержащий настоящий кислотный водяной остаток, представляет, вероятно, *глиоксиловую* кислоту $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3 = \left. \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$

(ср. §§ 181 и 222). Кроме получения окислением винного спирта и глиоксала (Debus), она может происходить (если верно наблюдение Church'a) из щавелевой кислоты, действием амальгамы натрия. Глиоксиловая кислота, представляющая легкорастворимое, сиропообразное вещество, — одноосновна. Она может соединяться с двусернистокислыми щелочами; восстанавливающими влияниями переводится в гликоловую кислоту, а окисляющими — в щавелевую; в самом деле, взаимные отношения этих трех кислот отвечают отношениям алкоголя, альдегида и кислоты:



Превращение глиоксиловой кислоты, при действии щелочей, также соответствует упомянутым отношениям; она дает при этом кислоту

гликоловую и щавелевую:



Соли глиоксиловой кислоты, за исключением аммиакальной, все удерживают воду и представляют $\text{C}_2\text{HMO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, подобно солям мезокзаловой кислоты. Даже глиоксилокислотное серебро (серебряные соли почти всегда безводны) имеет состав $\text{C}_2\text{HAgO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

К § 245. При кипячении дибромоексуснокислого серебра (Debus) или при нагревании двуххлороексуснокислого эфила с водой до 120° (Geuther) получается глиоксиловая кислота. Реакция состоит здесь, следовательно, не в замещении галоида водяным остатком, как это бывает в большинстве других случаев, а в замещении двух паев галоида паем кислорода, так же как это бывает, например, при превращении хлоробензола в бензальдегид.

d) Сложноэфирные ангидридо-гидраты

246. Сложный эфир вообще представляет частицу, состоящую из радикалов кислотных и алкогольных, связанных посредством кислорода. и ясно, что если один или несколько из этих радикалов многоатомны, то они могут удерживать еще водяные остатки. Очевидно также, что водяные остатки сложноэфирного ангидридо-гидрата могут — смотря по тому, с чем они непосредственно соединены в частице, — быть одарены алкогольным или кислотным характером, или одни из них могут быть алкогольными, другие кислотными.

Веществ, принадлежащих к тому, другому или третьему из этих рядов, известно довольно много, и все они, разумеется, не представляют цельных частиц. Примером сложноэфирных ангидридо-гидратов с кислыми свойствами (с кислотным водяным остатком) могут служить так называемые эфиро-кислоты, происходящие от кислот многоосновных неорганических или органических. Таким образом, известны, например,

эфиро-серные кислоты $\begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{array} \text{O}$ (где R' = одноатомному алкогольному

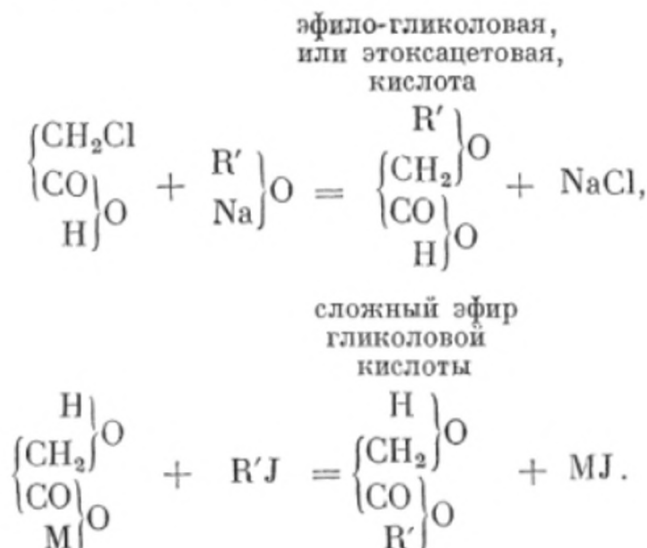
радикалу), легко происходящие при смешении концентрированной сер-

ной кислоты с алкоголями (ср. § 109), эфиро-фосфорные кислоты $\begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{PO}^{\text{III}} \\ \text{H}_2 \end{array} \text{O}_2$

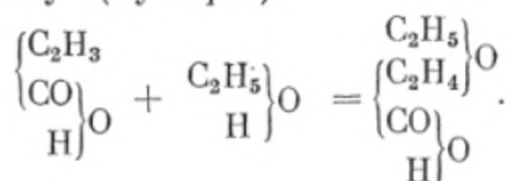
и двуэфиро-фосфорные кислоты $\begin{array}{c} \text{R}'_2 \\ \text{PO}^{\text{III}} \\ \text{H} \end{array} \text{O}_2$, эфиро-щавелевые кислоты,

эфиро-виннокаменные кислоты и проч. Вообще тела эти нелетучи и легко дают со щелочами соли, обыкновенно легко растворимые. Избыток щелочи или даже простое нагревание с водой выделяет из них алкогольный радикал в виде алкоголя.

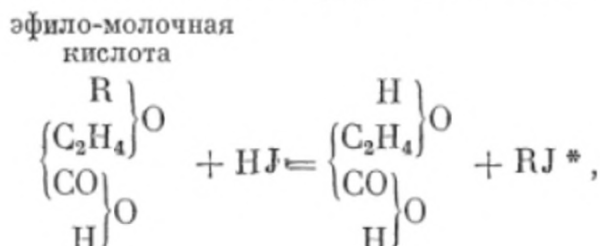
Другой род сложноэфирных ангидридо-гидратов происходит от кислот, содержащих алкогольные водяные остатки. Здесь является возможность сохранения водяных остатков того и другого характера. Действуя, например, алкоголятом натрия на хлороуксусную кислоту, с одной стороны, и алкогольным иодангидридом на соль гликолевой кислоты — с другой, получают два тела (ср. §§ 162 и 178), изомерные между собою и метамерные с кислотами молочного ряда:



Кроме различных двойных разложений, подобные вещества могут, кажется, получаться и прямыми соединениями неопределенных веществ, так, кислота акриловая и алкоголь могут, повидимому, под какими-то еще не достаточно определенными условиями, соединяться, образуя *эфило-молочную* кислоту (Бутлеров):



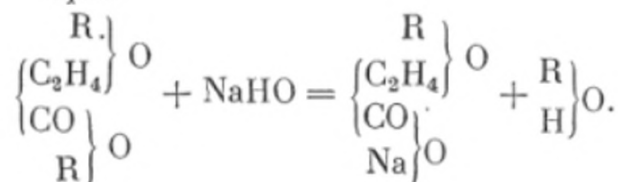
Эфило-гликоловая и эфило-молочная кислоты имеют кислые свойства, и щелочь не выделяет из них алкогольного радикала, как не выделяет его из алкогольных ангидридов, но этот радикал может быть выделен иодоводородом, который и с алкогольными ангидридами дает иодангидриды. Между тем, изомерные с эфирокислотами, собственно так называемые сложные эфиры кислот гликолевой, молочной и проч. легко разлагаются щелочами, выделяя радикал R', в виде алкоголя. Таким образом, например, для производных молочной кислоты будут иметь место следующие реакции:



* Само собою разумеется, что при избытке HJ образуется кислота пропионовая (ср. § 166).

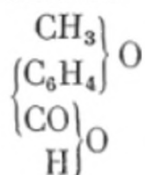
эффило-молочный

эфил



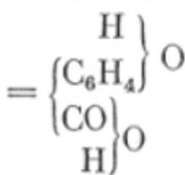
Подобные же отношения существуют и в ароматических веществах, например:

анисовая, или мэффило-
параоксибензойная,
кислота



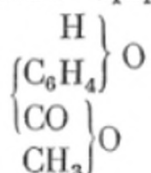
+ HJ

параоксибен-
зойная
кислота



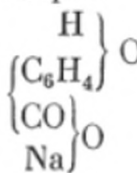
+ CH₃J*,

масло гольтерии
(мэффильный салици-
ловый эфир)



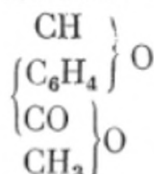
+ NaHO

салицило-
кислый
натрий



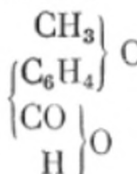
+ $\left\{ \begin{array}{c} CH_3 \\ H \end{array} \right\} O,$

двумэффильный
салициловый эфир



+ NaHO

мэффилосалициловая
кислота



+ $\left\{ \begin{array}{c} CH_3 \\ H \end{array} \right\} O$ (Graebe).

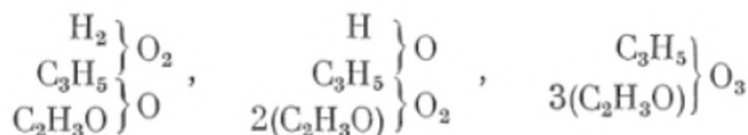
Предельные вещества в этом разряде все вообще жидки, а у ароматических тел эфиро-кислоты (анисовая или мэффило-параоксибензойная, мэффило-салициловая) тверды и кристалличны, между тем как, например, масло гольтерии и двумэффильный салициловый эфир представляют тяжелые маслообразные жидкости. — Замещенный алкогольный водяной остаток (с мэффилом вместо водорода) сохраняется и во многих производных этих веществ. Так, масло гольтерии и анисовая кислота — теряя, при сухой перегонке со щелочами, углекислоту — дают *анизол* (смешанный мэффило-фенильный эфир), а от анисового алкоголя, представляющего, конечно, одномэффильное производное особого гликола (ср. § 146), можно даже перейти к цианистому производному и, далее, к кислоте *гомоанисовой* (Cannizzaro), представляющей ближайший гомолог анисовой кислоты и также, без сомнения, содержащей мэфил вместо водорода алкогольного водяного остатка.

* Подобною же реакциею обнаружено присутствие мэффила, связанного кислородом в креозоте и также — недавно (Erlenmeyer) — в эйгенеоле (ср. § 147).

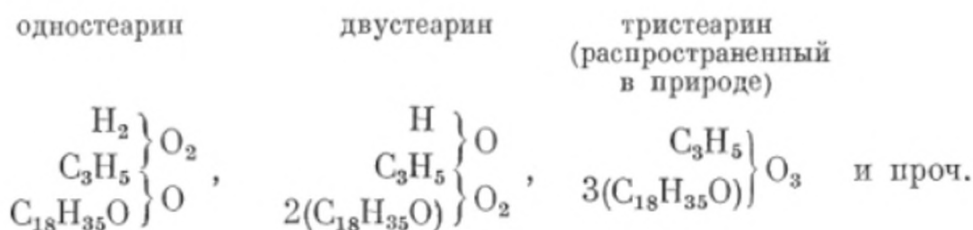
К § 246. Анисовая кислота может быть приготовлена из параоксибензойной. Эта последняя, при действии избытка едкого кали, выменивает оба пая своего водного водорода на металл, который, в свой черед, двойным разложением с иодистым мэфилом, может быть замещен этим радикалом. Полученный таким образом двумэфильный эфир производит, под влиянием щелочей, соль анисовой (мэфило-параоксибензойной) кислоты. Соответствующим способом легко получается и эфилло-параоксибензойная кислота (Ladenburg).

Сложноэфирные
производные многоатом-
ных алкоголей

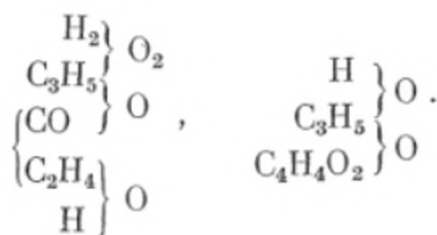
247. Если многоатомный алкоголь производит сложноэфирный ангидридо-гидрат с кислотою одноосновною, то водяные остатки, сохранившиеся в частице, разумеется, будут алкогольные; то же будет, если кислота многоатомна и одноосновна и если ее радикал вошел в соединение своей кислотной стороною. Подобные же случаи мыслимы, далее, и для кислот основности большей, но не превышающей атомность алкоголя (ср. §§ 142 и 148). Таким образом, например, для глицерина могут иметь место следующие производные:



— вещества, принадлежащие к числу жиров, приготовленных искусственно (Berthelot); далее существует также —

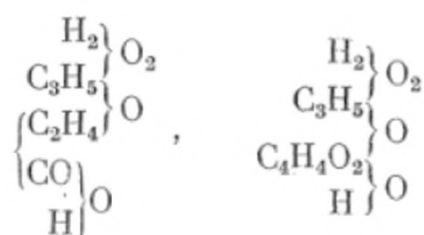


Сюда же отнесутся многие сложноэфирные производные сахаристых алкоголей с одноатомными кислотами, содержащие радикал кислоты в количестве, не насыщающем всю атомность алкоголя. Вещества эти, подобно предыдущим, вообще получаютс я взаимодействием кислоты и алкоголя, при возвышенной температуре, и часто обладают характеристичным горьким вкусом. Для глицерина с молочной и с янтарной кислотою мыслимы следующие ангидридо-гидраты, содержащие одни алкогольные водяные остатки:

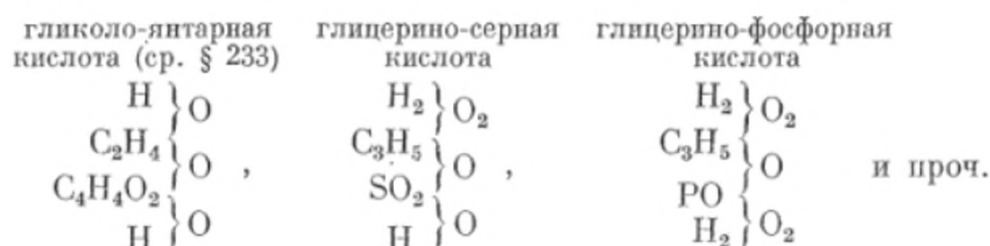


Но затем для глицерина с теми же двумя кислотами, как и вообще для многоатомного алкоголя с многоатомной кислотой, видится возможность

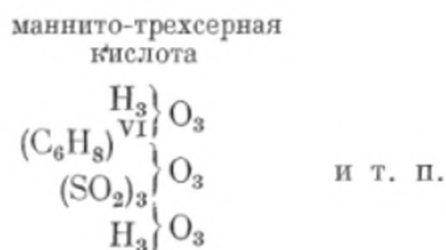
существования и таких ангидридо-гидратов, в которых есть и алкогольные и кислотные водяные остатки, а именно:



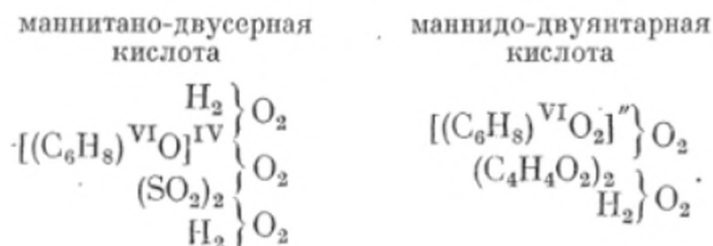
К числу таких происходящих от многоатомных алкоголей ангидридо-гидратов, заключающих как алкогольные, так и кислотные водяные остатки, принадлежат некоторые вещества, не совсем правильно называемые кислотами, например:



— тела, легко приготовляемые взаимодействием кислот и алкоголей. Первое вещество из приведенных здесь, очевидно, будет содержать один алкогольный и один кислотный водяной остаток, второе — два алкогольных и один кислотный, а третье — два алкогольных и два кислотных водяных остатка. Сюда же отнесется, например:



Разумеется, что из частицы таких ангидридо-гидратов, содержащих несколько водяных остатков, могут происходить, потерю воды, новые ангидридо-гидраты с меньшим числом этих остатков; например:



Ангидридо-гидраты
в природе

248. Ангидридо-гидраты — и, по преимуществу, сложноэфирные — весьма распространены в природе. Есть много веществ, встречающихся особенно в растениях и сливающих за нейтральные, но способных выменивать часть своего водорода на некоторые металлы, подобно высшим алкоголям, или называемых кислотами, хотя основность их далеко не отвечает большому количеству содержащегося в них кислорода. Такие вещества, получающие обыкновенно чисто эмпирические названия — *флоридзин* (ср. § 139), *салицин* (ср. § 146), *арбутин* (ср. § 147), *атамантин* и *пейцеданин* (ср. § 147), *маклюрин* и *кверцитрин* (ср. § 149), *эритрин* (ср. § 150), *таннин* (ср. § 193), *амигдалин* (ср. § 217), и проч. и проч. — почти всегда обладают способностью, под известными условиями (при содействии кислот, щелочей и проч.), вступать в двойное разложение с водою и распадаться на два или несколько более простых веществ, обнаруживая таким образом свои ангидридные свойства и нецельность своей частицы. Продукты их распадаения обыкновенно бывают одарены более определенными химическими свойствами, кислыми или алкогольными, иногда же, в свой черед, могут распадаться снова при пособии элементов воды и являются, следовательно, опять нецельными ангидридо-гидратными частицами. Особенно часто между продуктами распадаения таких природных сложных ангидридо-гидратов находятся глюкозы (см. § 152). В животных организмах ангидридо-гидраты встречаются, повидимому, также: сюда относятся, например, вероятно, безазотные кислоты (*холевая, гиохолевая* и проч.), происходящие распадением азотистых кислот, находящихся в желчи высших животных, и т. п. Когда различные группы, посредственно соединенные между собою, способны подвергаться определенным правильным превращениям, то нередко, и не выходя из соединения, они могут испытывать эти изменения. Таким образом, является тогда возможность получения из известного сложного ангидридо-гидрата целого ряда производных, происшедших чистыми реакциями, — производных, которые все сохраняют способность распадаения с выделением, например, одного тела, тождественного с получаемым при распадении первоначального ангидридо-гидрата, и другого, представляющего продукт определенного превращения, совершившегося в частице ангидридо-гидрата до его распадаения.

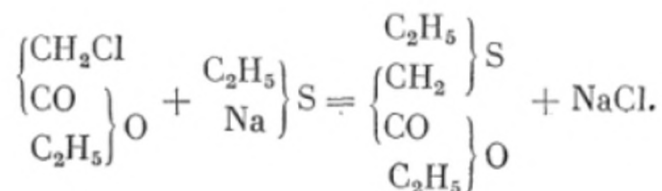
Иногда частица природного вещества не распадается вовсе при помощи воды, но другие реагенты тем не менее бывают способны обнаружить ее нецельность. — Таковы будут, например, случаи выделения из известных веществ (ср. § 147) мэфила, в виде $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$, и замещения его водородом при действии HJ — случаи, указывающие на то, что хотя мэфил и был связан с остальным составом частицы помощью O , но связан с алкогольною, а не с кислотною стороною этого состава (ср. § 246).

Известные ныне природные ангидридо-гидраты весьма многочисленны, но они не представляют достаточно интереса в *теоретическом* отношении, для того чтобы стоило здесь войти в подробности о них.

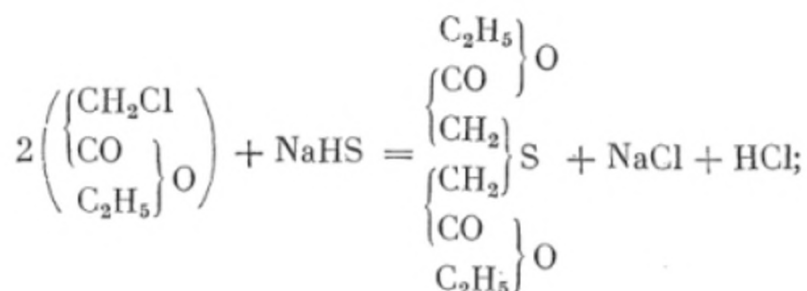
Тио-, галоидо- и нитро-
производные ангидридо-
гидратов

249. Из отношений между гидратами и тиопроизводными, которые были указаны в предыдущих группах, легко заключить, что тиопроизводные ангидридо-гидратов могут быть весьма многочисленны, и составить заранее понятие о способах, которыми те или другие из этих производных могут быть приготовлены. Правда, факты, сюда относящиеся, не многочисленны, но их существует достаточно для того, чтоб ручаться за прилагаемость общих правил к ангидридо-гидратным тиопроизводным. Например: монохлороуксусный эфир с эфил-меркаптидом

натрия дает эфир *этсульфацетовой* кислоты, или, что все равно, *деуэфильный эфир однотиогликоловой кислоты*, из которого, без сомнения, можно приготовить и самую эфиро-кислоту (Erlenmeyer и Лисенко):



Далее, получено вещество, соответствующее *деуэфильному* алкоголю и содержащее один пай серы вместо кислорода (Carius). Действуя однохлороуксуснокислым эфиром на алкогольный раствор сульфидрата калия или натрия, получают (Heintz, Wislicenus) эфир *однотиодигликоловой* кислоты, а из него и самую кислоту:



реакцией эпихлоргидрина с сульфидратом калия можно получить (Reboul) *однотиоглицид* $\left\{ \begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)'''\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$ и проч. и проч.

Все эти тиочастицы соответствуют общим законам химического строения.

То, что сказано о тиопроизводных ангидридо-гидратов, можно повторить и о галоидных и нитрованных их производных. Состав и способы получения этих веществ легко предвидеть из всего изложенного выше, но, обращая здесь внимание преимущественно на теоретическую сторону науки, нет причины входить о них в подробности.

Стоит заметить, однакоже, что замещение водорода группой NO_2 может происходить и в ангидридо-гидратах углеводов. Такой случай представляет получение более или менее нитрованных древесин (*пироксилин*, *фульмикотон*, *нитроцеллюлоз*), из которых одни отличаются значительной взрывчивостью, другие — способностью растворяться в спирте и эфире, образуя клейкую жидкость (*коллодиум*). Сюда же отнесутся *ксилоидин* (нитрованный крахмал), *нитродекстрин*, *нитроинозит* и проч. Впрочем, легко может быть, что здесь, как и в так называемом нитроглицерине, замещению группой NO_2 подвергся водный водород и что упомянутые тела представляют; следовательно, не настоящие нитропродукты, а сложно-эфирные производные азотной кислоты.

Класс III.
Углеродистые соединения, содержащие трех- и более
атомные элементы

Общий очерк
углеродистых соединений,
содержащих азот

250. Из числа углеродистых соединений, содержащих элементы значительной атомности, наиболее исследованы азотистые вещества. Многочисленные представители этого класса получают не только искусственно, но также играют весьма важную роль в организмах, преимущественно животных.

В предыдущих отделах этой книги читатель познакомился с некоторыми веществами, заключающими окисленный азот, то присоединенный к углю радикалов прямо своим сродством (в нитропроизводных), то связанный с ним посредством кислорода (в азотисто- и азотнокислых эфирах и проч.). Во всех этих уже упоминавшихся телах группа, состоящая из азота и кислорода, является одноатомною, и, следовательно, многоатомная натура азотных паев не может обуславливать скопление в частице большего или меньшего числа радикалов.— В значительном числе азотистых соединений, помещаемых ниже, азот является, напротив, подобно кислороду в ангидридах, причиной известного усложнения частиц. В то же время он определяет здесь, в значительной степени, химический характер веществ, подобно тому как определяет его, например, кислород в гидратах тем, что вводит за собой водород; в альдегидах — тем, что заключается в них в виде характеристичной группы CHO ; в перекисях кислотных радикалов — тем, что содержится тут в особой форме, вероятно в виде группы $(\text{OO})''$, и проч. В самом деле, и азотистые соединения, точно так же как кислородные, могут быть разделены, смотря по способу помещения азота в частице, на характеристические разряды, члены которых более или менее резко отличаются друг от друга по своим химическим отношениям.— Руководясь этими отношениями и исключив производные, содержащие окисленный азот (см. выше), все остальные азотистые органические вещества могут быть распределены в следующие разряды: 1) тела, содержащие азот *аммиакальный*, связывающий в одну частицу большее или меньшее количество радикалов и элементарных паев, подобно тому как связывает он пай водорода в аммиаке или пай водорода и различные другие пай или остатки в солях аммония; 2) *цианистые* соединения, которые близки, во многих отношениях, к аммиакальным органическим производным и часто легко переходят в эти последние или образуются из них, но содержат азот в соединении с углем в виде группы $(\text{CN})'$, известной под именем *циана* или *синерода*; 3) *азопроизводные* — тела, натура которых весьма мало известна, но которые тем не менее характеризуются и способами происхождения (см. § 126) и свойствами; 4) *диазопроизводные*, где пай азота всегда присутствует попарно и придает веществам особые, весьма характеристические свойства.

Первый из этих разрядов, состоящий из веществ, более или менее аналогичных с безуглеродными аммиакальными производными, повторяющих, более или менее резко, тип аммиака NH_3 , хлористого аммония NH_4Cl и т. п., охватывает значительное большинство известных ныне и хорошо исследованных углеродистых соединений, содержащих азот.

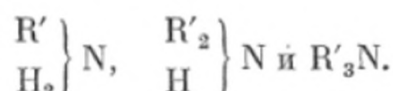
Общий очерк строения углеродистых аммиакальных производных

251. Руководясь общими понятиями о строении частиц (ср. § 37), а также соображениями и фактами, относящимися к строению ангидридов и ангидридо-гидратов (см. §§ 206 и 239), нетрудно сделать выводы и о тех случаях строения, которые являются возможными при усложняющем влиянии многоатомного азотного пая, когда в углеродистой частице принадлежит ему та же роль, как в аммиаке и его производных. Если усложняющее значение двуатомного кислородного пая ведет к образованию огромного количества тел, то понятно, что соответствующее влияние азота, имеющего большую атомность, будет причиной существования частиц еще более многочисленных и разнообразных.

В самом деле, если для пая кислорода O'' , одноатомного радикала R' и водорода является возможным существование гидрата и ангидрида:

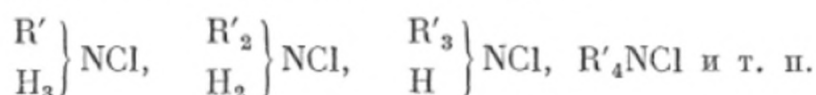


то для азота, действующего тремя единицами сродства, получаются случаи:



Каждый из них может быть рассматриваем или как случай замещения водорода в аммиаке радикалом R' , или как случай замещения водорода той частицы, остаток которой R' представляет, остатками аммиака. Если, например, $\text{R} = \text{CH}_3$, то первая из трех частиц является как бы продуктом замещения водорода в CH_4 или водяного остатка в метильном спирте и т. п. одноатомным остатком $(\text{NH}_2)'$, вторая — как замещение 2H в 2CH_4 двуатомным остатком $(\text{NH})''$, третья — как замещение 3H в 3CH_4 посредством N''' и т. д.

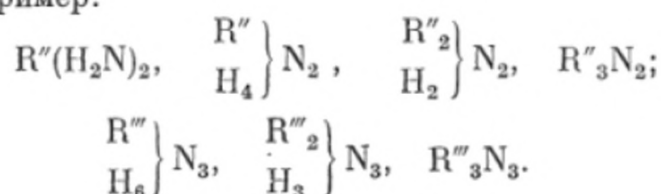
Так как азот может действовать и пятью единицами сродства — преимущественно при том условии, чтобы одна из этих единиц насыщалась или галоидом (как в NH_4Cl и его аналогах), или кислородом, связанным с кислотным радикалом (как в кислородных аммонийных солях), то обыкновенно бывают возможны еще случаи:



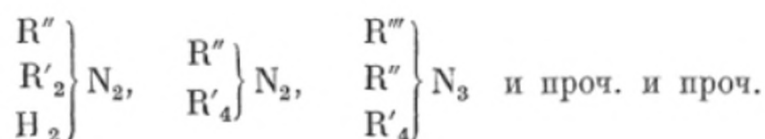
Каждое из таких производных можно рассматривать или как продукт замещения H в H_4NCl , или как продукт замещения паев в одной, двух, трех или четырех органических частицах группами $(\text{H}_3\text{NCl})'$, $(\text{H}_2\text{NCl})''$, $(\text{HNCl})'''$ и $(\text{NCl})^{\text{IV}}$. — Как аммиак, по отношению к хлористому аммиону и различным солям своим, представляет вещество неопредельное, дающее эти соли прямым присоединением кислот, так и органические производные аммиакального типа могут обыкновенно, такими же присоединениями, переходить к типу аммонийных солей. — Все эти органические соединения — смотря по тому, представляют они случай замещения одного, двух или трех паев водорода аммиакального, а следовательно, и смотря по тому,

сколько содержится в них еще паев водорода, непосредственно соединенного с азотом, — получают название *первичных*, *вторичных* или *третичных*.

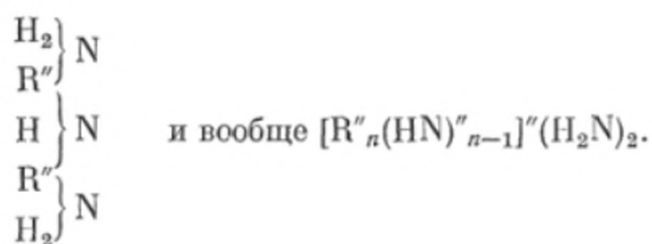
Если аммиакальные органические производные образуются при участии радикала двуатомного, трехатомного или радикала высшей атомности, то, очевидно, может явиться и несравненно большее разнообразие строения частиц, например:



Для каждой из этих формул мыслимы производные типа солей аммония, а для тех, которые содержат водород, — еще и такие производные, где вместо большего или меньшего числа водородных паев стоит эквивалентное количество радикалов меньшей атомности (ср. § 219), например:

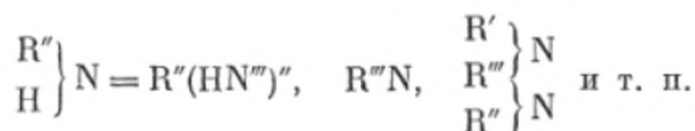


Если в частице находится более одного многоатомного радикала, то является возможным существование и таких производных, в которых количество паев аммиакального азота превышает, более или менее значительно, атомность радикалов; например, для двуатомных радикалов эти производные будут:



Скучивание радикалов, азота и водорода в частице отвечает здесь, очевидно, образованию полиалкоголей.

Потом, для радикалов многоатомных возможно, разумеется, и существование производных аммиакальных с одним павом азота или вообще — с количеством азота меньшим противу атомности радикала; например:

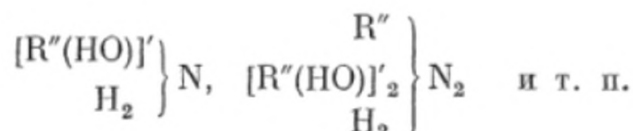


В свой черед, натура радикалов оказывает известное влияние на характер аммиакальных производных. Те из них, которые заключают углеводородные (алкогольные) радикалы, обыкновенно отличаются щелочными свойствами, как сам аммиак, и несут вообще название *аминов*; те же, в которых находятся одни кислотные (оксиглеводородные) радикалы, обнаруживают большую частью лишь слабое стремление к соединению с кислотами, или даже вовсе не имеют его, и называются *амидами*. Между аминами и амидами, разумеется, возможны многочисленные переходы — тела,

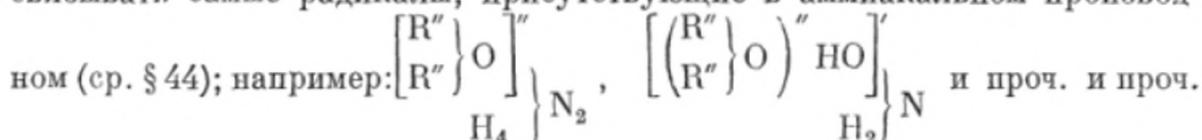
закрывающие и алкогольные и кислотные радикалы вместе. Амины и амиды будут главными, так сказать, центральными группами в числе органических веществ с аммиакальным азотом в составе (ср. § 80).

С другой стороны, предельность или неопределенность радикалов может обуславливать предельность или неопределенность азотистых частиц и придавать им способность к тем или другим известным превращениям.

Далее, понятно, что усложнение частицы аммиакальных производных, заключающих многоатомные радикалы, может вызываться, в одно время, и азотом, и кислородом. Влияние последнего будет здесь то же, как в группах веществ, описанных выше. Иногда кислород входит в состав аминов и амидов в виде водяных остатков с тем или другим характером, например:



Отсюда — существование *гидратаминов* и *гидратамидов* (ср. §§ 80 и 220). Иногда кислород может — так же, как это бывает в ангидридах, — связывать самые радикалы, присутствующие в аммиакальном производном (ср. § 44); например:

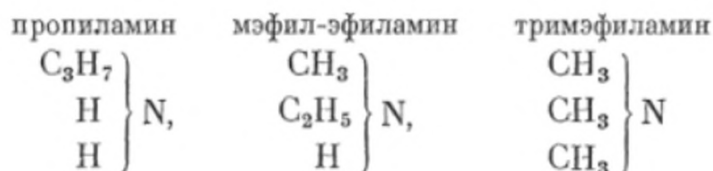


Группа 1-я. Амины, или аммиакальные производные углеводородных радикалов

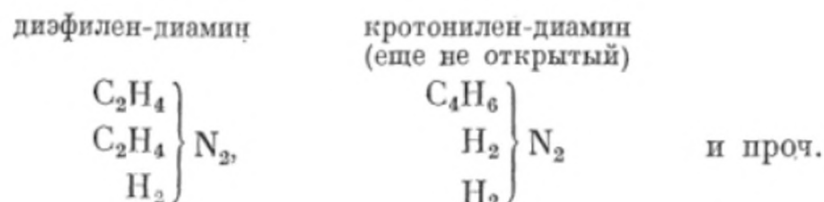
Изомерия
и метамерия
аминов.
Общие способы
их образования

252. Все амины, независимо от атомности радикалов и количества азота, в них содержащегося, обнаруживают много общего по составу, по способам происхождения и по свойствам.

Для всех аминов вообще возможны многочисленные случаи изомерии и метамерии. Первая будет иметь место преимущественно при одинаковом количестве аммиакального водорода и при изомерии радикалов (например, *пропиламин* и *псевдопропиламин*), вторая — при различном количестве аммиакального водорода и при различии количества и состава радикалов, вошедших в частицу амина; например:

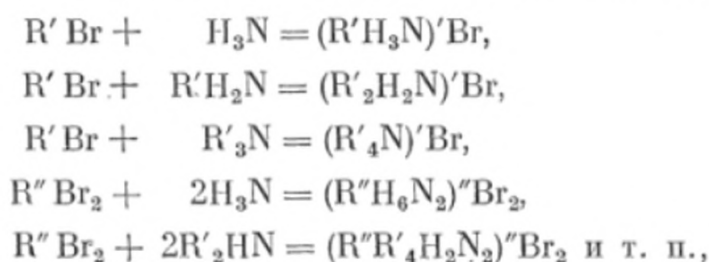


или

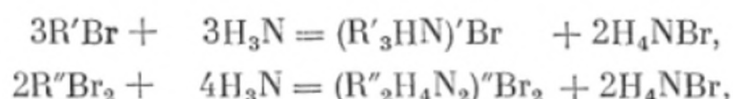


Огромность разнообразия аминов весьма осязательно обнаруживается в следующих цифрах: для пятнадцати одноатомных алкогольных радикалов, если считать их первичные, вторичные, третичные амины и соединения формулы $R'_4\text{HCl}$, возможны 3875 производных (Berthelot), а для 52 одноатомных алкогольных радикалов с 32 двуатомными радикалами число одних возможных триаминов (с 3-мя паями аммиакального азота в составе) простирается до 35000 миллионов (Broughton).

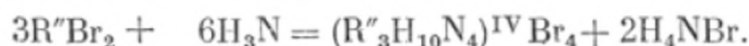
Общий способ происхождения всех аминов заключается в действии аммиака (в водном или, лучше, в алкогольном растворе и нагреванием в закрытых сосудах) или аминов на галоидные соединения алкогольных радикалов (A. W. Hofmann). Если в действие входит одна только частица алкогольного галоидангидрида, то реакция имеет вид прямого соединения; если же реагируют несколько частиц галоидангидрида, то происходит двойное разложение, при котором, кроме соли замещенного аммония, образуется еще галоидная соль аммония простого, например:



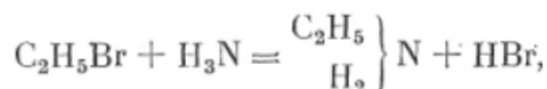
и далее:



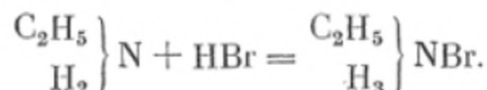
или также (в случае происхождения полисоединения, см. выше):



В сущности, и те реакции, где оба реагирующие вещества остаются соединенными в происходящей частице, представляют двойные разложения. В самом деле, бром галоидангидрида, бывший в нем прямо соединенным с углем, связан, в частице происходящего бромистого замещенного аммония, с азотом. Если действуют $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и H_3N , то, собственно говоря, тут имеют место две фазы превращения:

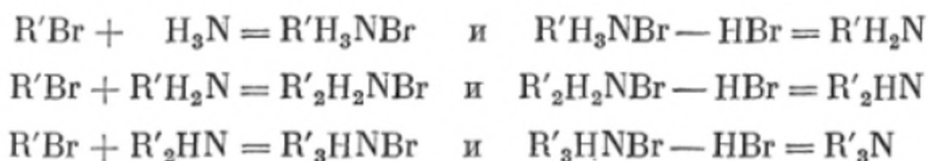


и



Само собою разумеется, что на деле различные реакции, выраженные вышеприведенными уравнениями, идут одновременно, так что продукт представляет вообще смесь различных галоидных солей. Когда в этих последних заключается аммоний, не вполне замещенный, то, при действии на них едких щелочей, выделяется галоидоводородная кислота и при перегонке получаются амины, содержащие радикалы, заключавшиеся в частице замещенного аммония: из бромистого диэфиламмония получится, например, диэфиламин, из бромистого триэфиламмония или бромистого

тетраэфиламмония — триэфиламин, из бромистого мэфил-эфил-амиламмония — мэфил-эфил-амиламин и т. д. Таким образом, подвергая амин действию алкогольного галоидангидрида, потом — действию щелочи и обрабатывая полученный новый амин опять алкогольным галоидангидридом, можно переходить к аминам все большей и большей замещенности, а именно:

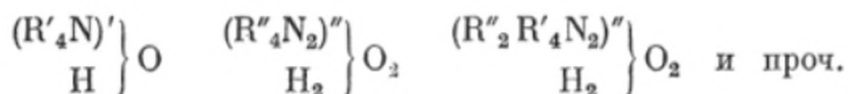


и наконец:



Разумеется, что в каждой из таких частиц радикалы R' могут быть или тождественны, или различны в большей или меньшей степени.

Галоидные соли, принадлежащие вполне замещенным аммониям (например, бромистый тетраэфиламмоний, бромистый диэфилен-тетраэфиламмоний и т. п.) не изменяются при действии едкой щелочи, но могут разлагаться, в водных растворах, окисью серебра, и результатом этого превращения бывают гидраты вполне замещенных аммониев — совершенные аналоги едких щелочей (щелочных металлических гидратов), например:

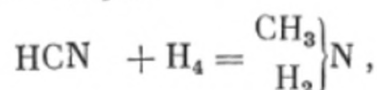


При разительном сходстве аминов и их производных с аммиаком и его производными, существование этих гидратов служит доказательством аналогии аммониев со щелочными металлами и восполняет пробел, оставляемый несуществованием гидрата незамещенного аммония — $(NH_4)'NO$.

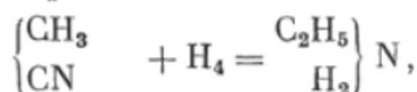
Для аминов ароматических общим способом происхождения будет действие некоторых восстанавливающих реагентов на нитропроизводные углеводов. Превращение состоит здесь вообще в переходе группы NO_2 в одноатомный аммиакальный остаток NH_2 (Зинин, см. § 126). Из нитробензола $C_6H_5(NO_2)$ может получиться, таким образом, *фениламин*, или *анилин* (кристаллин, кианол, бензидам) $(C_6H_5)H_2N$, из нитронафталина — *нафтиламин* (нафталидам) $(C_{10}H_7)H_2N$, из динитробензола — *фенилендиамин* $(C_6H_4)''H_4N_2$ и т. п.

Довольно общим способом происхождения аминов является также, повидимому, присоединение водорода к цианистым соединениям. Оно может происходить или при действии цинка и соляной кислоты (Mendius, Fairley), или при пропускании сухой смеси паров цианистого вещества и водорода чрез нагретую трубку, наполненную порошком платины (Debus). Реакция эта интересна тем, что дает возможность переходить от низших спиртов к аминам спиртов высших: циановодород дает, этим способом, *мэфиламин*, цианистый мэфил — *эфиламин*, циан производит *эфилендиамин*, цианистый эфилен дает один из *бутилендиаминов*:

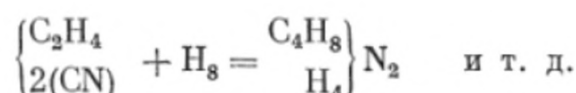
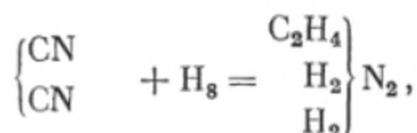
циановодород



цианистый
мэфил



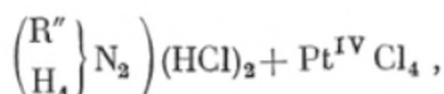
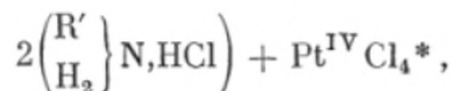
циан



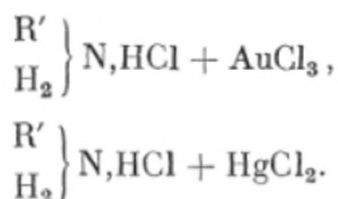
Наконец, разнообразные летучие углеродистые щелочи происходят при сухой перегонке различных азотистых веществ; например, целый ряд аминов находится в так называемом масле оленьего рога (*Oleum animale Dippelii*). Вообще можно сказать, что если известное азотистое тело способно производить аммиак при определенном превращении, то производное этого тела, содержащее более или менее алкогольного радикала, вместо того водорода, который выделяется в виде аммиака, дает, при соответствующем превращении, амин этого радикала. Следуя такому взгляду, можно по составу соединений, дающих амины, при каких-либо условиях, делать заключение о составе тех веществ, от которых эти соединения могут считаться происшедшими, чрез замещение аммиакального водорода углеводородистыми радикалами.

Свойства аминов
и их производных
вообще

253. Менее сложные амины различной атомности вообще жидки, а те, которые содержат радикалы значительной сложности, бывают иногда тверды и кристалличны. Почти все амины способны улетучиваться без разложения. Гидраты сполна замещенных аммониев представляют, напротив, всегда нелетучие вещества, большей частью легко растворимые в воде и способные иногда кристаллизоваться. Галоидные и кислородные соли замещенных аммониев обыкновенно тоже тверды и кристаллизуются. Первые из них особенно легко входят в двойные соляные соединения с четыреххлористой платиной и способны образовывать подобные же соединения с треххлористым золотом и двуххлористой ртутью. Состав этих солей отвечает вообще следующим формулам:



* Pt = 197,4; Au = 197; Hg = 200.



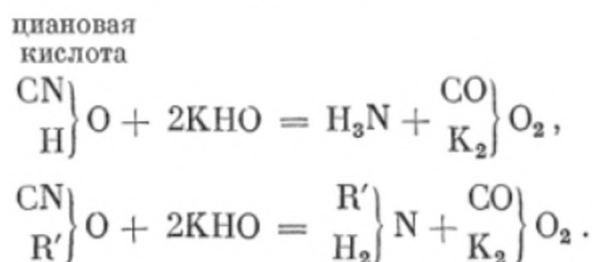
Платиновые соли, обыкновенно довольно трудно растворимые и часто легко кристаллизующиеся, преимущественно употребляются как материал для элементарных анализов и для определения величины частицы амина.

Амины, по всем своим химическим отношениям, оказывают разительное сходство с аммиаком и вообще могут входить вместо него почти во все реакции, образуя замещенные производные, отличающиеся от образующихся с аммиаком тем, что в них, вместо простого аммиакального остатка, содержится остаток замещенный — такой, в котором, вместо части или всего аммиакального водорода, содержатся углеводородные радикалы. Частица диаминов часто играет в подобных случаях роль 2 паев аммиака, а частица триаминов — роль 3 паев аммиака. Гидраты сполна замещенных аммониев, с своей стороны, вполне сходны с гидратом калия и натрия, растворы их почти столько же щелочны и едки и, так же как едкое кали и натр, способны омылять жиры, осаждать металлические окислы и т. п. Действием иодистого эфила или мэфила они далее не изменяются. — Резкое различие, существующее между этими гидратами и аминами, и различное отношение галоидных солей аммониев вполне замещенных, с одной стороны, и солей аммониев, содержащих еще аммиакальный водород (см. предыд. §), с другой, — вместе с легкостью, с которой может совершаться замещение этого водорода при действии CH_3J или C_2H_5J , — доставляет удобный способ определять степень замещенности различных аминов. Количество мэфила и эфила, которое нужно ввести в исследуемый амин, для того чтобы получить соль вполне замещенного аммония, дающую с Ag_2O гидрат этого последнего, указывает количество аммиакального (прямо соединенного с азотом) водорода, бывшего в амине (A. W. Hofmann). Подобное же замещение может служить для разрешения вопроса о том, будет ли исследуемое тело амин или диамин, и для определения веса его частицы. Если простейшая эмпирическая формула амина найдена, то может, в некоторых случаях, возникнуть вопрос о том, будет ли это *монамин* или формула должна быть удвоена и тело представляет *диамин*, полимерный с тем монамином, за который его можно счесть, не зная величины частицы *. Эфилирование или мэфилирование (замещение аммиакального водорода эфилем или мэфилом) может ответить на этот вопрос, потому что для монамина можно перейти только к солям R'_2H_2NJ , R'_3HNJ и, наконец, к R'_4NJ , а для диамина, кроме случаев замещения паев водорода попарно $R''R'_2H_4N_2J_2$, $R''R'_4H_2N_2J_2$ и $R''R'_6N_2J_2$, можно еще получить случай образования соли $R''R'_5HN_2J_2$ (A. W. Hofmann).

Одноатомные амины, или монамины 254. Из всех аминов более исследованы предельные и ароматические монамины. Кроме общих способов образования, упомянутых выше, для предельных аминов существует и много других. Из них первичные, или — как называют их еще — *амидные щелочи*, происходят при действии едких

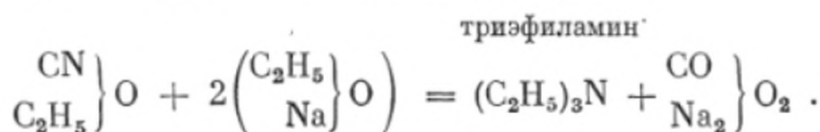
* Подобное отношение существует, например, между *виниламином* $\left. \begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N =$
 $= C_2H_3N$ и *дивиниленамином* $\left. \begin{matrix} (C_2H_4)_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N_2 = C_4H_{10}N_2$.

щелочей на сложные эфиры так называемой *циановой кислоты*, и этой реакцией были они получены впервые (Wurtz):

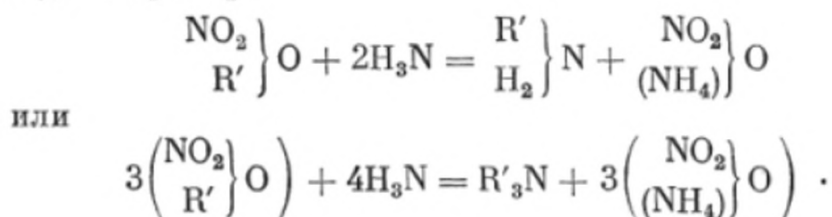


Таким же образом содержатся и эфиры *циануровой кислоты* $\left. \begin{array}{c} (\text{CN})_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_3$, полимерной с циановой кислотой.

Действуя алкоголем натрия на циановые эфиры, можно получать третичный амин (A. W. Hofmann), например:



Двойное разложение сложных эфиров — особенно азотнокислых — с аммиаком при нагревании часто ведет к образованию как первичных, так и вторичных (*имидных*) и третичных (*нитрильных*) аминов (Juncadella, Carey Lea); например:

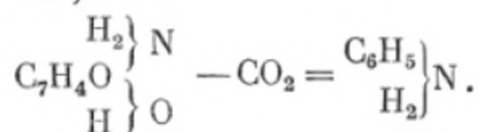


Действие алкогольных иодангидридов на металлические аммиакальные производные (например, на соединения *меркураммония*) может также вести к образованию аминов (Müller, Sonnenschein).

Непредельные амины с радикалами $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})'$ могут получаться тем же способом, как и предельные: *аллиламин* образуется, например, действием щелочи на цианокислый аллил, а соли аллиламинов различной степени замещения — в особенности иодистый *тетраллиламмоний* — происходят при действии иодистого аллила на водный аммиак, даже при обыкновенной температуре (A. W. Hofmann и Cahours). Кроме того, есть случаи образования непредельных аминов потерей галоидоводородной кислоты из галоидных производных аминов предельных: амины, содержащие радикал $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})'$, дают, например, под влиянием щелочей, соответствующие непредельные амины, заключающие непредельный радикал винил (C_2H_3) .

Представителем ароматических аминов может считаться наиболее исследованный из них *фениламин* (*анилин*) $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}$. Кроме получения общим способом — восстановлением нитробензола, тело это образуется при действии фенола на аммиак, при сухой перегонке некоторых амидокислот, потерей углекислоты и проч. Происхождение его из амидокислот совершенно отвечает образованию бензола из бензойной кислоты или фенола из салициловой кислоты. Этим способом анилин получен

из кислоты *амидобензойной* (бензаланина) и кислоты *антраниловой*, из которых первая представляет оксибензойную, а вторая — салициловую кислоту, где, вместо алкогольного водяного остатка, находится остаток аммиакальный (ср. § 182):



Подобными же способами могут получаться и более сложные гомологи анилина, для которых, притом, имеют место случаи изомерии, соответствующие изомерии самих алкоholes. Так, *толуидину*, получающемуся из толуола и способному кристаллизоваться, отвечает жидкий изомер *бензиламин*, происходящий от бензильного алкоголя.

Физические свойства монаминов достаточно уясняются следующими фактами: *мэфиламин*, при обыкновенной температуре, газообразен, пахнет весьма сходно с аммиаком, чрезвычайно растворим в воде (около 1000 об. в 1 об. воды) и, раз зажженный, продолжает гореть в воздухе; *тримэфиламин* жидок, кипит около $+4^\circ$ и обладает неприятным запахом сельдяного рассола (в котором, так же как и в некоторых растениях, он действительно содержится); *эфиламин* кипит около 19° , *диэфиламин* — около 57° , *мэфил-эфил-амиламин* — около 135° , *диэфил-амиламин* — около 154° , *амиламин* — около 94° , а *триамиламин* — около 257° . Запах всех последних аминов более или менее аммониакален и характеристичен. Из этого видно, что точка кипения аминов возвышается по мере усложнения частицы — зависит ли оно от того, что присутствуют радикалы более сложные, или от того, что число радикалов в частице увеличивается. Вместе с усложнением изменяется консистенция и уменьшается растворимость в воде; например: *трицетиламин* ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}$)₃N тверд, кристалличен, не растворим в воде и плавится при 39° ; *анилин* маслообразен, тяжелее воды, кипит при $184^\circ,8$, а гомологи его еще труднее летучи и частью кристалличны; так же тверды и кристалличны *дифениламин*, *нафтиламин*.

Кроме общей аминам способности — играть в реакциях роль аммиака (между прочим, например, образовать с медными, ртутными, платиновыми соединениями производные, соответствующие аммиакальным), некоторым из них принадлежат еще особые превращения. Так, азотистая кислота (или азотная кислота и окись азота, или азотистокислое серебро с соляной кислотой) в *водном растворе* дает с анилином фенол, т. е. производит замещение аммиакального остатка водным (ср. § 139), а с предельными аминами идет дальнейшая реакция и получаются азотистокислые эфиры.

Иодистые соединения сполна замещенных предельных одноатомных аммониев обладают интересною способностью соединяться еще с двумя или четырьмя паями иода (Weltzien), образуя трехиодистые или пятииодистые так называемые *полииодиды* $\text{R}'_4\text{NJ}_3$ и $\text{R}'_4\text{NJ}_5$, представляющие кристаллические тела черно-фиолетового или черно-зеленого цвета. Окраска эта уже намекает на рыхлость присоединения иода, в них заключенного.

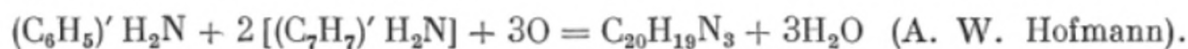
Соли ароматических аминов, и аминов еще более неопредельных, вообще трудно растворимы в воде и легко кристаллизуются. — Амины эти как, например, анилин, нафтиламин, имеют еще характеристическую способность, при некоторых окисляющих влияниях (при действии сулемы, хлорной извести, мышьяковой кислоты, четыреххлористого олова и проч.), производить окрашенные вещества, представляющие, повидимому, вообще более или менее сложные многоатомные амины.

Соединения сполна замещенных аммониев отличаются вообще нелетучестью: при нагревании, иодистый тетрэфиламмоний дает, например, триэфиламин и иодистый эфил, а гидрат этого аммония распадается на триэфиламин, эфилеи и воду.

255. Многоатомные амины, называемые вообще, *диаминами, триаминами, тетраминами*, кроме происхождения общими способами, образуются еще двойными разложениями некоторых веществ, содержащих кислород (альдегидов и т. п., см. §§ 211, 219, 221, 222) с аммиаком. Они получаютсЯ далее при различных превращениях других тел — реакциями весьма разнообразными. Например, один из простейших триаминов *гуанидин* CH_5N_3 (быть может $= \text{C}^{\text{IV}} \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{N})' \\ (\text{HN})'' \end{smallmatrix} \right\}_2$) приготовлен окислением *гуанина* (Strecker) (ср. § 260), *мэфилаурамин* $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3$, представляющий, вероятно, *мэфил-гуанидин* $\text{CH}_4(\text{CH}_3)\text{N}_3$, происходит (Dessaigues) при слабом окислении *креатина* (см. § 261); *меланилин* $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$ и *менафтиламин* образуются действием газообразного хлорциана на анилин и нафтиламин (ср. § 275); *цианэфин* $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3$ (быть может $= (\text{C}_3\text{H}_5)'''_3\text{N}_3$) происходит (Frankland и Kolbe) при действии калия на цианистый эфил, а *цианфенин* $(\text{C}_7\text{H}_5)_3\text{N}_3$ — при действии хлористого бензоила на цианокислый калий (Cloëz). Окислением анилина, смешанного с *толуидином* $(\text{C}_7\text{H}_7)'\text{H}_2\text{N}$, полу-

чается *розанилин* $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$, быть может $= \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{C}_6\text{H}_4)'' \\ (\text{C}_7\text{H}_6)''_2 \\ \text{H}_3 \end{smallmatrix} \right\} \text{N}_3$ (A. W. Hofmann)

или $(\text{C}_2\text{H})'''[\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}]'_3$ (Wanklyn). Образование розанилина имеет, вероятно, место в силу реакции:



Далее, восстановлением *тринитрофенола* происходит (Lautemann) производное *пикротриамина* $(\text{C}_6\text{H}_3)'''(\text{H}_2\text{N})_3$ (ср. § 161), а восстановлением *тринитронафталина* и *тетранитронафталина* образуются (Lautemann и d'Aguiar) подобные же щелочные производные с тремя и четырьмя паями аммиакального азота в составе и проч. и проч.

При получении многоатомных аминов общим способом, из алкогольных галоидангидридов, ход образования их выясняется гораздо лучше, если для реакции берется не аммиак, а одноатомные амины значительного замещения. В самом деле, ясно, что чем замещеннее амин, реагирующий на многоатомный галоидангидрид, тем менее может произойти разнообразных (по степени замещения) аминов, заключающих остатки этого галоидангидрида.

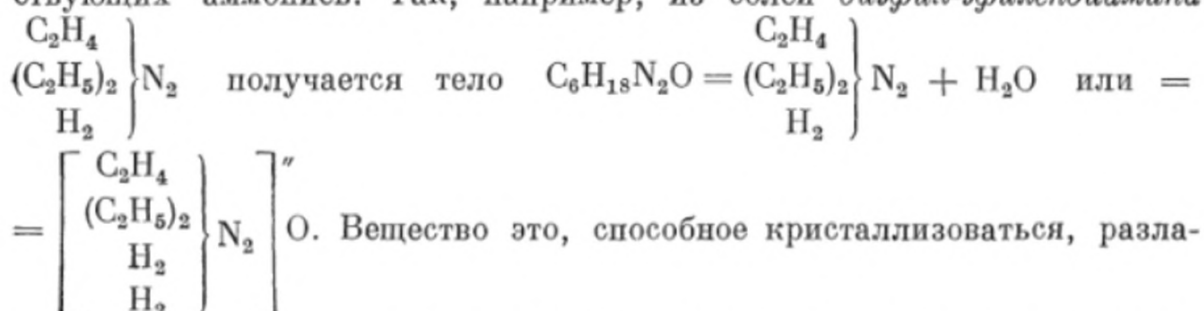
Физические свойства многоатомных аминов столько же или даже более разнообразны, чем физические свойства аминов одноатомных: здесь есть и жидкости, как, например, эфиленамины различного замещения и их эфилерованные производные; есть и твердые кристаллические вещества, как большинство ароматических многоатомных аминов. — Замечательно, что некоторым из этих последних принадлежит особая яркая окраска, обуславливающая их техническое приложение: *розанилин* обладает красным цветом, *трехфенилированный розанилин* — голубым, *трехэфилированный розанилин* — фиолетовым цветом и т. д.

Со стороны химических свойств стóит заметить, что у некоторых многоатомных аминов степень кислотности (количество частиц одноосновной кислоты, насыщаемое частицей амина) не отвечает количеству содержа-

щегося в них аммиакального азота; например, *гексамэфиленамин* (ср. § 211) и гуанидин оба однокислотны, хотя первый содержит 4, а второй 3 пая азота. Другие амины и в особенности те, в которых количество паев аммиакального азота превышает атомность радикалов, связывающих аммиакальные остатки в частице (см. § 251), могут давать соли как однокислот-

ные, так и многокислотные. Например, *диэфилентриамин* $\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_2\text{N})' \\ \text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_2\text{N})' \end{array} \right] \text{HN}$ соединяется с одной, двумя и тремя частицами HCl (A. W. Hofmann). Весьма вероятно, что подобные явления обуславливаются несимметричностью химического расположения паев азота в частице, вследствие которой аммиакальный характер удерживается этими паями не в равной степени.

Интересно также то обстоятельство, что многоатомные амины иногда выделяются щелочами из своих производных, в виде соединения с водою (кристаллизационною) или, быть может, в виде безводных окисей соответствующих аммониев. Так, например, из солей *диэфил-эфилендиамин*



Вещество это, способное кристаллизоваться, разлагается, при превращении в пар, на частицу амина и частицу воды: в самом деле, безводный барит, введенный в пар этого тела, поглощает его ровно наполовину (A. W. Hofmann).

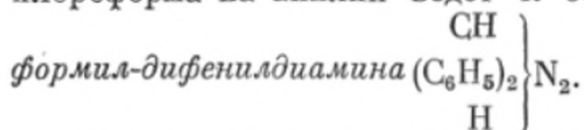
К § 255. 1) Интересные диамины общей формулы $\text{R}''' \left\{ \begin{array}{c} \text{HN} \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right.$, в которой вместо большего или меньшего количества паев водорода стоят одноатомные алкогольные радикалы, могут быть получаемы при участии радикалов одноатомных кислот. В этих диаминах R''' представляет углеводородный остаток кислотного радикала, и, следовательно, три свободные единицы сродства принадлежат здесь, по всей вероятности, одному паю угля (на-
пример $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}''' \end{array} \right. = \text{остаток ацетила}$).

Простейший непостоянный представитель их — *ацедиамин* $\text{C}_2\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{c} \text{HN} \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right.$, известный только в солях, образуется нагреванием хлороводородокислого ацетамида (Strecker). Соответствующие диамины большего замещения, например *двуфенилированные*, *двунафтилированные* и проч., происходят при взаимодействии кислотных хлорангидридов (или самой кислоты), трехлористого фосфора и анилина или нафтиламина (A. W. Hofmann). С хлористым ацетилом и анилином образуется, например, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2 =$

$$\left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3 \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{H} \end{array} \right) \text{N}_2.$$

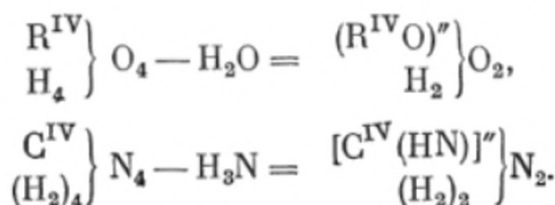
Такие диамины вообще очень постоянны и, при высокой температуре, перегоняются без разложения. Эфилированием может быть замещен в них остальной пай водорода, а далее возможен переход к гидрату окиси сполна замещенного аммония. Простейший из этих диаминов

$(\text{CH})^m \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_3 \\ \text{N}_2 \end{smallmatrix} \right\}$, едва ли способный существовать, был бы изомерен с цианистым аммонием, который, повидимому, и представляет более прочный случай строения частицы такого состава. В самом деле, в реакции хлороформа с аммиаком получается цианистый аммоний, между тем как действие хлороформа на анилин ведет к образованию сравнительно постоянного

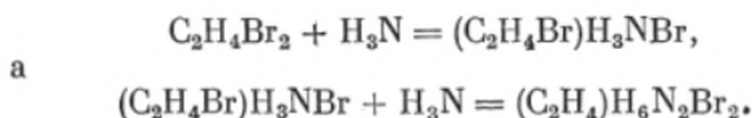


2) Гуанидин получается искусственно, чистой реакцией, при нагревании хлорпикрина $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)$ или четырехэфильного производного

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}^{\text{IV}} \\ \text{O}_4 \end{smallmatrix} \right\}$ с аммиаком, в запаянной трубке (A. W. Hofmann). Не невероятно, что, изменяя условия реакции, можно получить этим путем и тетрамин $(\text{H}_2)_4 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}^{\text{IV}} \\ \text{N}_4 \end{smallmatrix} \right\}$ (ср. § 260), к которому гуанидин относится подобно тому, как неполный ангидрид с цельной частицей к своему четырехатомному гидрату



256. Прямым действием хлора или брома
Галоидные производные галоидные производные аминов были получа-
и нитропроизводные емы только в редких случаях. Повидимому, гало-
аминов иды вообще не дают с аминами чистой реакции:
при действии хлора на анилин образуется, например, *трихлоранилин*,
но в то же время происходит еще и треххлоренный фенол. Однакоже
известны галоидные производные аминов, получаемые различными
другими реакциями. Амины, содержащие обромленный эфил $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})'$,
получаются (A. W. Hofmann), например, в одно время с эфиленаминами,
в силу действия бромистого эфилена $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ на одну частицу аммиака.
Образование их составляет, так сказать, первую фазу реакции, между
тем как второй фазой будет происхождение диаминов эфиленных.
В самом деле, например, бромгидрат амина бромэфильного, образо-
вавшись сначала и соединяясь потом с частицей аммиака, дает бром-
гидрат эфилендиамина:



Если, вместо аммиака, берется третичный одноатомный амин, то реак-
ция останавливается на фазе, выражаемой первым уравнением, и двуато-
много амина не образуется вовсе. Бромэфиламины, при действии щелочи
(например, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBr}$ при действии аммиака), теряя HBr из
группы $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})'$, переходят в неопредельные амины винильные. Из бром-
гидратов бромэфиламинных легко выделяется, при двойных разложениях,
один только пай брома, и получающиеся производные сохраняют обромлен-

ный эфил в своем составе; при действии окиси серебра и воды может, однакоже, элиминироваться и пай галоида из группы C_2H_4Br ; он замещается в таком случае водяным остатком, и происходят гидратамины — амины одноатомной группы $[C_2H_4]^{n+}NO$ (*окси-эфила*). Действие галоидных соединений фосфора на эти последние, усложняя замещение водяных остатков галоидом, дает возможность опять получать различные галоидные производные аминов.

Ряд превращений, совершенно соответствующих описанному, имеет место также, например, при действии иодистого метилена на триметил-амин, причем могут быть получены амины, заключающие группу $(CH_2J)'$. Заставляя далее действовать бромистый эфилен или другие многоатомные алкогольные галоидангидриды на диамины (например, эфиленные), можно получить также соответствующие реакции и произвести более сложные формы галоидопроизводных аминов.

Из числа непредельных веществ, относящихся сюда же, более известны галоидные производные анилина, получаемые вообще из галоидных производных *изатина*, действием едкого кали, между тем как сам *изатин* (продукт окисления индиго) дает, при тех же условиях, анилин (ср. § 280).

Относительно свойств галоидопроизводных аминов стоит заметить, что, по мере увеличения количества галоида в радикале амина, щелочные его свойства ослабевают; так, например, трихлоранилин и триброманилин вовсе не способны соединяться с кислотами, а щелочные свойства однохлоранилина весьма слабы.

Нитрованные амины (ароматические) происходят при неполной редукции многонитрованных производных углеводородов и, при дальнейшей редукции, могут переходить в многоатомные амины. Таким образом из динитробензола можно получить *нитранилин*, а из этого последнего *фенилендиамин*. Точно так же от *динитранилина* можно перейти к *нитрофенилендиамину*. — Довольно интересно то обстоятельство, что параллельно существованию двух однонитрованных производных фенола известно и два изомерных нитранилина, редукция которых ведет к двум изомерным между собой фенилендиаминам.

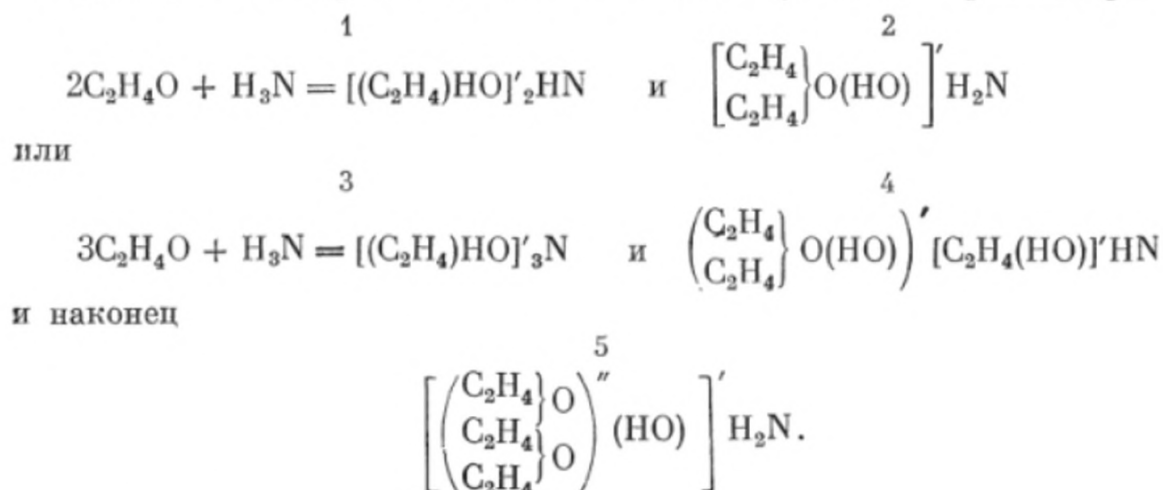
Реакция восстановления группы NO_2 может, кажется, в некоторых случаях оставаться недовершенною, так что получают нитрозопроизводные аминов, с группою NO в составе, вместо NO_2 . Так, например, динитронафталин, под известными условиями, может давать *нитрозоафталин* или *нинафталин* $[C_{10}H_6(NO)]H_2N$ (Wood и Hofmann).

Кроме того, нитропроизводные аминов могут, повидимому, происходить и по общим способам: при действии хлорангидрида тринитрофенольного на аммиак получается так называемый *пикрамид*, который, по всей вероятности, есть не что иное, как *тринитранилин*.

Группа 2-я. Гидратамины

Гидратамины вообще 257. Кроме только что упомянутого образования гидратаминов из галоидных производных, вещества эти происходят действием окисей алкогольных (двухатомных) радикалов на аммиак, а также, повидимому, и действием альдегидов (см. §§ 210 и 220). По наружному виду эти реакции представляются как бы прямыми соединениями, но, в сущности, во время их имеет место образование водяных остатков на счет кислорода окисла и водорода аммиака. В присутствии водяных остатков, например в щелочах, получаемых с окисью

эфилен, нельзя сомневаться; за него ручается тожество некоторых из этих щелочей с гидратами, приготовленными из галоидных производных, и возможность заместить НО галоидом, при действии галоидных соединений фосфора. Кроме случаев соединения частицы аммиака с одной, двумя и тремя частицами окиси эфилен, известны также реакции, где участвует большее число частиц окиси. Обстоятельство это удобно объясняется подвижностью кислорода окиси, связывающего большее или меньшее число двуатомных радикалов; такое толкование указывает вместе и на то, что здесь должны встречаться многочисленные случаи метамерии. Например:



Таким образом, вообще гидратамин, заключающий несколько и даже неопределенно большое число радикалов R'', может тем не менее быть амином первичным или вторичным, содержащим радикал определенного полиалкоголя. Например, из числа приведенных формул формула 1 представляла бы вторичный гидратамин эфилен-гликола, формула 2 — первичный гидратамин двуэфиленного алкооля, формула 3 — третичный гидратамин эфилен-гликола, формула 4 — вторичный смешанный гидратамин эфилен-гликола и двуэфиленного алкооля, а формула 5 — первичный амин триэфиленного алкооля.

Само собою разумеется, что для алкоольных радикалов большей атомности должны иметь место подобные же отношения, имеющие более сложные формы, но всегда подчиняющиеся тем же простым законам.

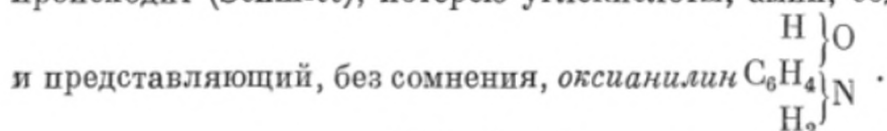
Из гидратаминов исследованы лучше других (Wurtz) эфиленные, легко получаемые смешиванием окиси эфилен с водным аммиаком, причем скоро обнаруживается сильная реакция. Гидратамины эти представляют сильно щелочные, нелетучие, сиропообразные жидкости и способны давать кристаллизующиеся соли.

К числу гидратаминов принадлежит тоже, конечно, так называемый

$$\text{глицерамин } \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \text{N} \left. \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O}_2 \end{array} \right\} \text{, полученный действием аммиака и воды на дибромгид-}$$

рин глицерина. К ним же относятся, без сомнения, вещества, получаемые двойным разложением аммиака с теми альдегидными телами, которые заключают водяной остаток. Таков будет, вероятно, так называемый гидро-салициламид, или сальгидрамид, образующийся из салицилового альдегида (см. § 245). Наконец, гидратамины могут, повидимому, получаться иногда и способами, соответствующими образованию аминов; например, при сухой перегонке амидосалициловой кислоты (представляющей салициловую кислоту, в радикале которой пай водорода замещен остатком H₂N)

происходит (Schmitt), потерю углекислоты, амин, содержащий кислород

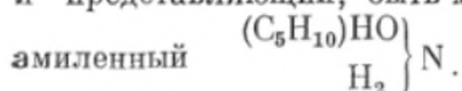


Алкалоиды

258. К числу замещенных производных аммиака относятся щелочные вещества растительного царства, называемые вообще *алкалоидами*. Все, что известно об этих веществах, достаточно подтверждает полную приложимость к ним законов, выведенных из знакомства с превращениями различных, искусственно приготовляемых аминов. Несмотря, однакоже, на многочисленные исследования, которым подвергались многие из алкалоидов, между ними нет тел, химическое строение которых могло бы считаться вполне разъясненным. Причиной этого, с одной стороны, может считаться значительная сложность частицы большинства растительных щелочей, с другой — и преимущественно — недостаток знакомства с такими реагентами и реакциями, которые позволяли бы элиминировать азот и, замещая его одноатомными паями, выделять все группы, бывшие связанными азотом, не разрушая ни одну из них, — не разрушая даже и тогда, когда бы они были не цельные, а состояли из других групп, соединенных кислородом.

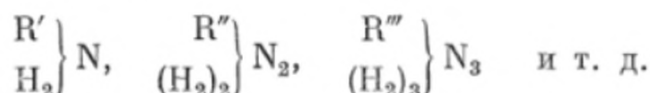
В алкалоидах, как и в искусственных аминах, кислотность — большею частью, но не всегда — отвечает количеству азота в частице. Некоторые из алкалоидов (*кониин* — алкалоид цикуты, *никотин* — алкалоид табака и проч.) не содержат кислорода, и такие бескислородные алкалоиды обыкновенно бывают летучи; значительное же большинство алкалоидов (алкалоиды опиума — *морфин*, *кодеин*, *папаверин* и проч.; алкалоиды хины — *хинин*, *цинхонин* и проч.; алкалоиды стрихниновых растений — *стрихнин*, *бруцин* и проч. и проч.) имеет кислород в составе и отличается нелетучестью, подобно гидратаминам. Нет, однакоже, никакой причины предполагать, чтобы все алкалоиды, содержащие кислород, заключали его в виде водяных остатков. Не говоря уже о том, что некоторые из этих тел могут представлять окиси или гидраты замещенных аммониев, присутствие кислорода в телах аммиакального типа мыслимо и в самых замещающих радикалах, где он может находиться как составная часть цельного радикала или как элемент, связывающий различные части радикалов нецельных. В самом деле, хотя аммиакальные производные с радикалами, заключающими кислород (амиды — см. выше), вообще и не обнаруживают явственно щелочных свойств, но есть и исключения, — особенно там, где, кроме радикалов оксиглеводородных, присутствуют и радикалы углеводородные, — где, следовательно, тела становятся между настоящими аминами и настоящими амидами. — Так как в причислении веществ к числу алкалоидов руководились и руководятся еще обыкновенно их способностью насыщать кислоты — образовывать соли, то понятно, что между так называемыми алкалоидами есть много смешанных amino-амидных веществ.

Степень замещенности многих алкалоидов ныне известна благодаря способу эфиллирования, и результаты, сюда относящиеся, принадлежат, конечно, к числу наиболее рациональных, известных ныне данных, касающихся растительных щелочей. Иногда щелочи встречаются и в животных организмах; таков *холин* $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$, найденный в желчи (Strecker) и представляющий, быть может, не что иное, как первичный гидратамин



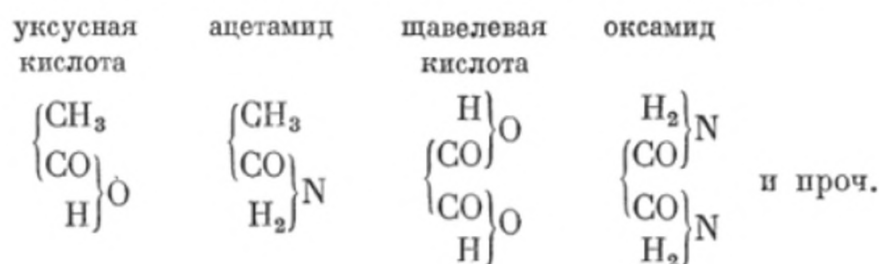
Группа 3-я. Амиды, или аммиакальные производные оксиглеводородных радикалов

Настоящие первичные амиды 259. Из числа амидов известны, по преимуществу, первичные и, притом, содержащие количество паев аммиакального остатка, отвечающее *основности* кислоты, которой радикал находится в частице амида.— Это будут, следовательно, тела формы:

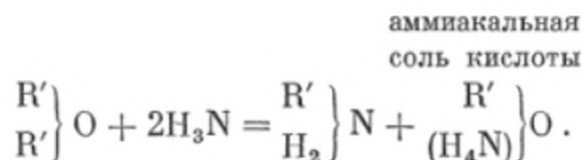
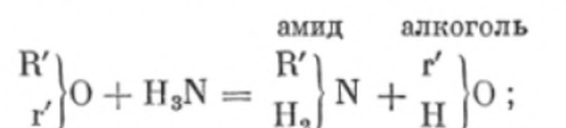


где R' содержит однажды группу CO , R'' заключает дважды, а R''' — трижды ту же группу. Так как в кислотах, обладающих такими радикалами и имеющих, следовательно, основность, равную атомности, водяные остатки удерживаются в частице именно сродством, принадлежащим окисленному углю (углю групп CO), то понятно, что то же самое сродство будет, в упомянутых амидах, удерживать аммиакальные остатки.

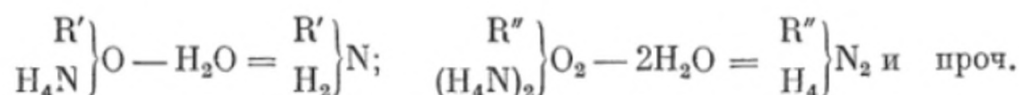
Такие амиды могут считаться *настоящими* (нормальными) амидами и рассматриваться, по отношению к кислотам, как продукты замещения водяных остатков остатками аммиакальными; например:



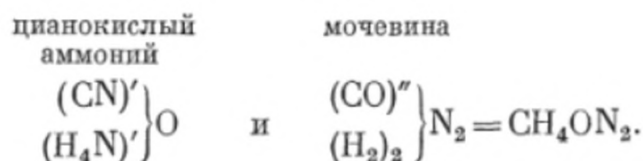
Настоящие амиды могут получаться двойными разложениями хлорангидридов (кислотных) с аммиаком, подобно тому как получают амины. Кроме того, они легко могут образоваться и двойным разложением аммиака с сложными эфирами или с кислотными ангидридами. Если R' — радикал кислоты, то общие реакции, имеющие место в этих случаях, будут:



Реакция, выраженная первым уравнением, особенно удобна в практике и происходит вообще, хотя медленно, уже при обыкновенной температуре; быстрее совершается она при нагревании. Далее, амиды вообще могут быть получаемы нагреванием сухих аммиакальных *средних* солей, причем выделяется вода:



Совершенно особый случай образования амида, вследствие изменения химического строения частицы, представляет происхождение *карбамида* (*мочевины*, Urea) из цианокислого аммония:



Если происходит двойное разложение, долженствующее дать аммиакальную соль циановой кислоты (например, цианокислого калия с сернокислым аммонием), то соль эта действительно образуется, но раствор, только в первое время после приготовления, обнаруживает ее присутствие. Способность его — давать двойными разложениями другие цианокислые соли, издавать запах циановой кислоты от прилития сильных кислот — скоро утрачивается, и при выпаривании получается мочевина (ср. § 3), тождественная с происходящей действием фосгена или углекислых эфиров на аммиак (Natanon) и с находящейся в моче.

Большинство амидов — предельных и непредельных, одноатомных и многоатомных — представляет твердые кристаллические вещества, обыкновенно растворимые более или менее в воде. Исключение составляет простейший амид — муравейный (*формаид*), имеющий вид жидкости, кипящей несколько выше 190° , но подвергающейся при этом отчасти разложению (A. W. Hofmann, Lorin). Некоторые из твердых амидов с незначительным весом частицы тоже способны перегоняться; так, например, *ацетамид*, плавящийся при 78° , кипит при 222° ; *бензамид*, плавящийся при 115° , улетучивается, не разлагаясь при высокой температуре; *оксамид* способен частью возгоняться и проч.

Некоторые из амидов обнаруживают слабощелочной характер и, подобно аминам, могут соединяться с кислотами, например с HCl, образуя тела типа аммонийных солей. Количество кислоты, присоединяющейся к амиду, может и не соответствовать количеству аммиакального азота. Так, например, мочевина, способная давать с сильными кислотами (хлороводородной, азотной, щавелевой) определенные соляные соединения, требует для насыщения только одну частицу одноосновной кислоты *. С другой стороны, водород амидов обыкновенно довольно легко может замещаться металлами (в ацетамиде, например, ртутью, серебром) при действии металлических окислов. С металлическими солями амиды тоже нередко способны соединяться, производя таким образом соли аммонийного типа, заключающие металл вместо части водорода.

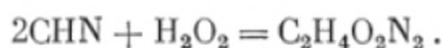
С водою при нагревании — а особенно при содействии щелочей — амиды претерпевают превращение, прямо противоположное их происхождению из аммиакальных солей: принимая воду, они переходят в эти соли, которые, разумеется, — если присутствует сильное основание, — выделяют аммиак, производя соль металла, находившегося в этом основании. —

* Отношение это намекает, может быть, на то, что атомы азота в мочеvine расположены несимметрично и что она не представляет настоящего карбамида. В самом деле, эмпирической формуле $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ может отвечать не только строение $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H}_4 \end{array} \bigg\} \text{N}_2$, но также —

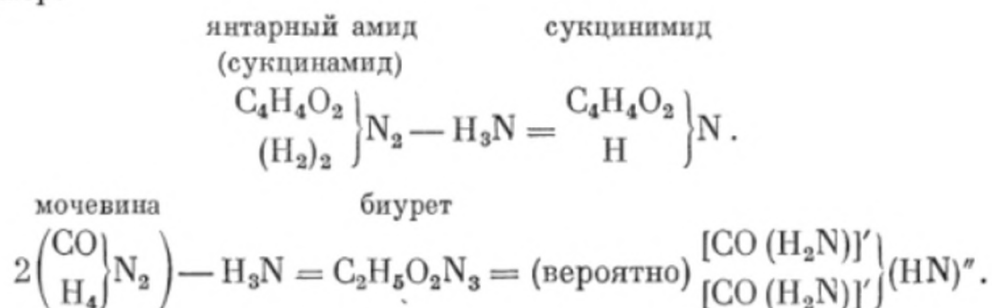
строение $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{[C(HO)]}'' \\ \text{H}_2 \end{array} \bigg\} \text{N} \cdot$

Наоборот, при действии веществ, отнимающих воду (например, фосфорного ангидрида), а иногда и просто, при нагревании в сухом виде, амиды теряют воду, которая происходит на счет кислорода групп CO, находящихся в радикале кислоты. Результатом такого превращения бывают так называемые *нитрилы* кислот (см. § 267), представляющие не что иное, как цианистые соединения тех групп, с которыми, в кислоте, соединена была группа

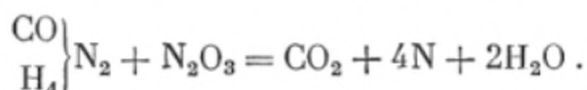
$\begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$. Таким образом, нитрилом уксусным (*ацетонитрилом*) будет цианистый метил, нитрил пропионовый (*пропионитрил*) представит цианистый этил и т. д. Точно так же нитрилом муравейным (*формонитрилом*) является циановодород (синильная кислота) CNH, а нитрилом щавелевым — циан $\begin{matrix} \text{CN} \\ | \\ \text{CN} \end{matrix}$. Принимая воду, нитрилы могут иногда обращаться в амиды: примером этого превращения служит интересный переход циана в оксамид *. Не менее интересен и факт образования оксамида из синильной кислоты с перекисью водорода (Attfield):



Некоторые многоатомные амиды могут, при нагревании, выделять аммиак. Подобно выделению воды при образовании ангидридов, частица выделяющегося аммиака может произойти на счет одной или более частиц амида. В последнем случае остатки амидных частиц остаются связанными. Например:



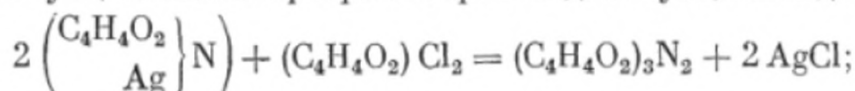
Азотистая кислота вообще превращает амиды в кислоты, т. е. замещает аммиакальные остатки водяными. Особенно характеристично ее действие на мочевину, дающее начало воде и газам:



Амиды высшего замещения. Мочевые производные 260. Теоретическая возможность существования амидов вторичных, третичных, содержащих один и тот же радикал более одного раза, и амидов смешанных, заключающих различные кислотные радикалы, ясна сама собою. Фактов, относящихся сюда, известно, однако, весьма мало, и все эти факты согласуются с теорией. Известны, например: *диацетамид* $\begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \\ | \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{N}$, образующийся, между прочим, двойным разложением хлористого ацетила с ацетамидом и прямым соединением уксус-

* Для такого превращения циана в водяном растворе нужно почему-то присутствие уксусного альдегида, который, впрочем, повидимому, не участвует в реакции.

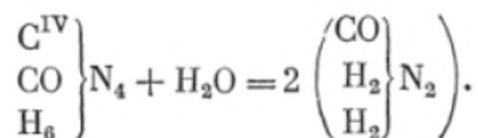
ной кислоты с ацетонитрилом $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right) \text{O} + \text{C}_2\text{H}_3\text{N} = \left(\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right)_2 \text{N}$; *три-сукцинамид* $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{N}_2$, приготовленный (Gerhardt и Chiozza) действием хлористого сукцинила на серебряное производное сукцинимиды (ср. § 268),



известны также различные производные мочевины, получаемые действием на нее галоидангидридов кислотных (Зинин, Moldenhauer); например — *ацетило-мочевина*, *бутирило-мочевина*, *валерило-мочевина*, отвечающие

вообще формуле $\left. \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{R}' \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{N}_2$, где R' представляет радикал кислоты.

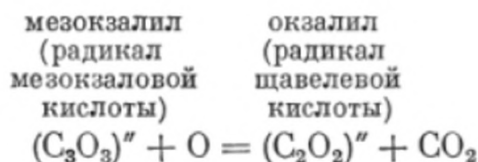
К числу замещенных мочевины принадлежит, далее, многочисленная группа тел, известных вообще под названием *мочевых* производных. Вещества эти, благодаря продолжительным недоумениям относительно их действительной природы, получили большую частью эмпирические названия. Исходной точкой для них служит *мочевая* кислота (Harnsäure, As. uricum) $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$, открытая еще Scheele. Тело это играет важную физиологическую роль, как один из главных эдуктов животного организма, и находится, в свободном состоянии или в виде солей, в моче млекопитающих, в извержениях птиц, гадов, насекомых; представляет иногда также болезненные отложения (подагрические — в суставах, некоторые мочевые камни и проч.). Несмотря на многочисленные исследования разнообразных продуктов превращений мочевого кислоты (Liebig и Wöhler, Schlieper и др.), только в недавнее время уяснены Baeyer'ом химические отношения веществ, сюда принадлежащих. Хотя и теперь химическое строение многих из них остается не вполне определенным, но простота их взаимных отношений и законы превращений одного тела в другое выяснились уже достаточно *. Одни из мочевых производных (*биуреиды*), как и сама мочевая кислота, содержат 4 пая азота и могут вообще рассматриваться как продукты замещения водорода радикалом CO и некоторыми другими кислотными радикалами в еще не открытом амине $\text{C}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{N})_4 = \text{CH}_8\text{N}_4$; другие мочевые производные (*уреиды*) содержат только два пая азота и представляют мочевины, где часть водорода также замещена кислотным радикалом. Биуреиды, при содействии воды или некоторых других веществ, вообще могут разлагаться на мочевины и на соответствующий уреид, содержащий те же радикалы, которые были в биуреиде. Если не обращать внимания на природу этих радикалов и их присутствие в частице и, для простоты, заменить их водородом, то превращение это может быть выражено следующей схемой:



Иногда, вместе с распадением биуреида на мочевины и уреид, происходит и изменение самых замещающих радикалов. Наоборот, из двух

* Это обстоятельство позволяет ныне поставить мочевые производные не в особой группе, а на месте более рациональном — между амидами высшего замещения (ср. § 80). Некоторые из них, правда, могли бы быть отнесены к гидратамидам, но это нарушило бы цельность группы и разрознило бы тела, близко связанные происхождением.

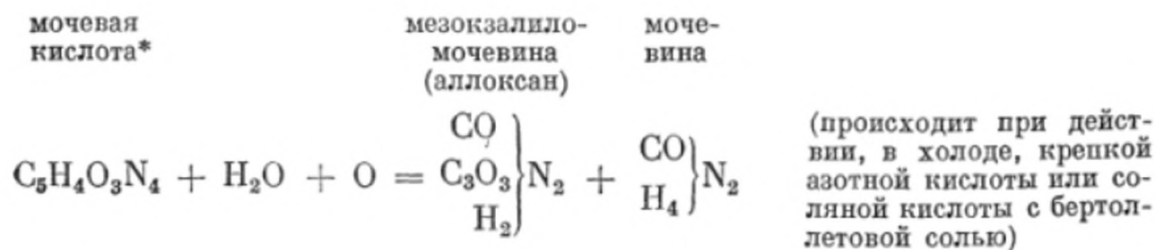
частиц уреида может иногда образоваться частица биуреида. Радикалы, присутствующие в уреидах и в биуреидах, вообще распадаются на две категории: одни из них принадлежат кислотам с тремя паями угля, другие — кислотам с двумя паями угля в составе. Радикалы первой категории, под известными влияниями, преимущественно — окисляющими, иногда могут переходить (в недрах самой частицы, их заключающей) в радикалы второй категории, причем выделяется пай угля, обыкновенно — в виде CO_2 ; например:



Далее, те же радикалы, и тоже не выходя из состава частицы (ср. § 248), могут обыкновенно подвергаться восстановлению или окислению. Восстановлением, из определенного биуреида или уреида, может, таким образом, происходить биуреид или уреид с тем же количеством угля, но содержащий более водорода, или заключающий менее кислорода, или, наконец, претерпевающий оба эти изменения вместе. Окисление производит обратные переходы. Подобным же образом радикалы могут подвергаться и другим превращениям, например — замещению части водорода галоидом, водяным остатком, аммиакальным остатком или нитрованию. Те же радикалы, будучи вообще двуатомны, вероятно обуславливают способность многих уреидов присоединять воду, производя вещества с кислыми свойствами. Это последнее превращение может вообще рассматриваться как $\text{R}'' + \text{H}_2\text{O} = [\text{R}''(\text{HO})]' + \text{H}$; две единицы сродства, насыщавшиеся в уреиде двуатомным радикалом, после этого превращения могут оставаться насыщенными одноатомной группой $[\text{R}''(\text{HO})]'$ и паем H . Наконец, уреиды иногда могут, при пособии элементов воды, распадаться на мочевины и кислоту, которой радикал замещал водород мочевины. Распадение это отвечает превращению амидов в аммиак и кислоту, т. е. в аммиакальную соль.

К описанным довольно простым отношениям сводятся почти все превращения мочевых производных. — Примерами различных родов превращений, свойственных мочевым производным, могут служить следующие (выраженные или эмпирическими, или неполными рациональными формулами) случаи:

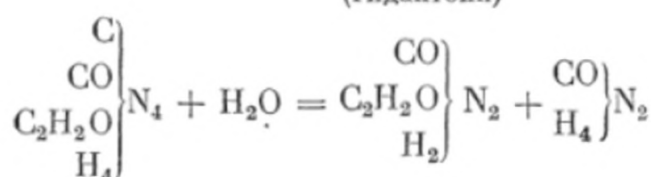
1) Распадение биуреида на уреид и мочевины, с изменением радикалов или без изменения:



* Мочевая кислота, быть может, представляет биуреид, где H_2 замещены радикалом $(\text{C}_3\text{HO}_2)'''$ тартроновой кислоты.

гликолурил

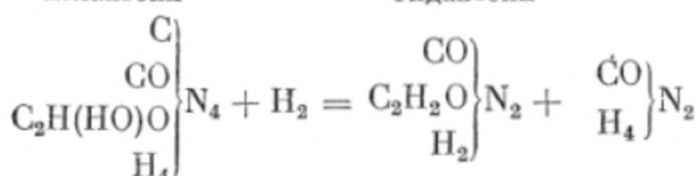
гликолило-
мочевина
(гидантоин)



(— при кипячении рас-
твора с кислотами)

аллантоин

гидантоин

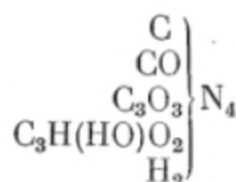
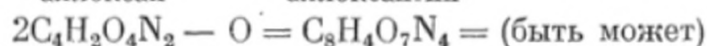


(— при действии
иодоводорода)

2) Образование биуреида из уреида:

аллоксан

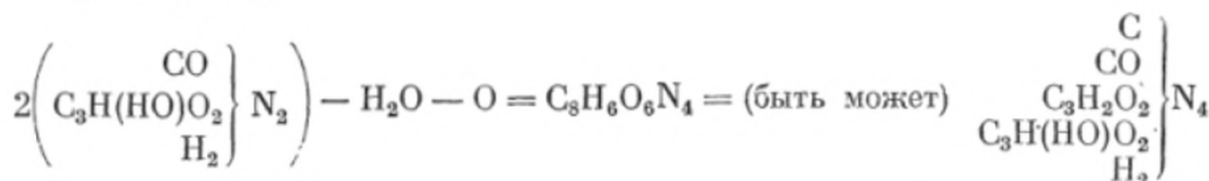
аллоксантин



(— при дейст-
вии сероводо-
рода, в холоде,
причем отде-
ляется сера,
или при дейст-
вии цинка с
кислотой)

гидро-тартронило-
мочевина (диалу-
ровая кислота)

гидуриловая
кислота

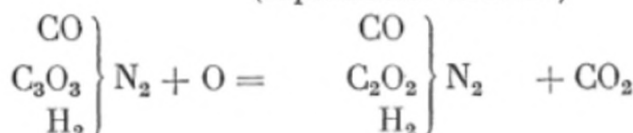


(— при нагревании
с глицерином, причем
образуется аммиачная
соль гидуриловой
кислоты)

3) Переход от тел мезоксальной группы (содержащих кислотные ради-
калы с тремя паями углерода) к телам щавелевой группы (закрывающим
радикалы кислот с двумя паями углерода в составе).

аллоксан

окзалило-мочевина
(парабановая кислота)



(— при слабом
нагревании
с азотной
кислотой)

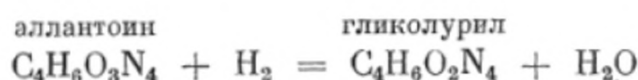
мочевая кислота

аллантоин



(— при кипяче-
нии с водою и
перекисью
свинца)

4) Превращение одного кислотного радикала в другой, восстановлением, внутри самой частицы соединения:



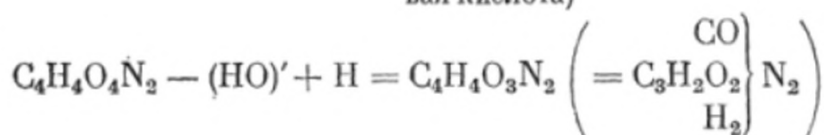
(— при действии амальгамы натрия, причем (НО)' оксигликолила замещается Н и образуется гликолил)



(— при нагревании с восстанавливающими веществами, причем мезокзалил превращается в гидротартронил (оксималонил) (ср. § 191))

диалуровая
кислота

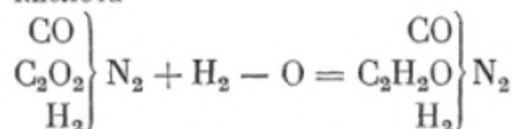
малонило-
мочевина
(барбитуровая
кислота)



(происходит не прямым восстановлением, а замещением Вг в двубромбарбитуровой кислоте, получаемой, например, распадением гидуриловой кислоты под влиянием брома)

парабановая
кислота

гидантоин



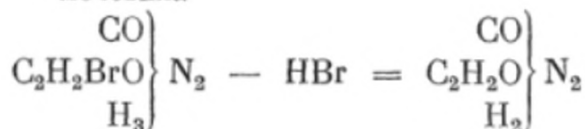
(реакция эта еще не произведена, но, без сомнения, возможна так же, как превращение щавелевой кислоты в гликоловую)

5) Обратное предыдущему превращение радикалов окислением; например: переход диалуровой кислоты в аллоксан.

6) Изменение радикалов замещением и т. п.

бромацетило-
мочевина

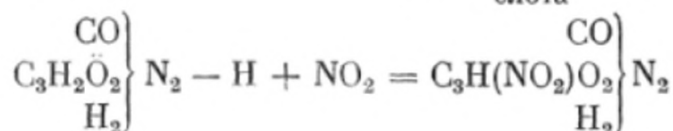
гидантоин



(превращение это совершается, при действии аммиака, над бромацетило-мочевинной, приготовленной из обромленного бромацетила и мочевины)

барбитуровая
кислота

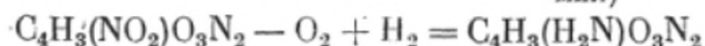
нитро-барбитуровая
(дилитуровая) ки-
слота



(происходит прямым нитрованием)

дилитуровая
кислота

амидо-барбитуро-
вая кислота (ура-
мил)



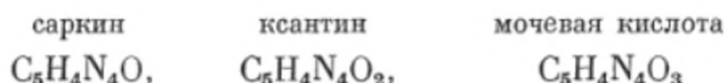
(происходит восстановлением)

7) Образование кислот присоединением воды; например, переход, при действии щелочей, аллоксана в аллоксановую кислоту, гидантоина — в гидантоиновую кислоту и проч.

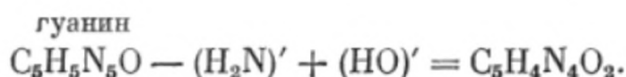
8) Распадение на аммиак и на кислоту, которой радикалы заключались в частице.



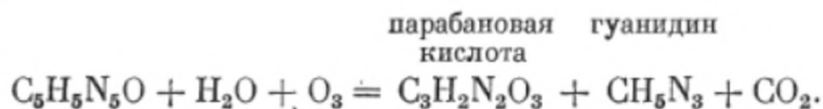
В близком отношении к мочевым производным находятся еще некоторые вещества, частью встречающиеся в природе, частью приготовленные искусственно. Сюда принадлежат: *гипоксантин*, или *саркин*, *ксантин* и *гуанин*, представляющие твердые труднорастворимые тела. Первые два из них, найденные в различных частях организма высших животных, отличаются от мочевой кислоты и друг от друга только количеством кислорода:



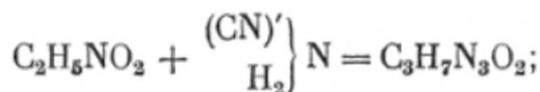
Они, быть может, представляют биуреиды, заключающие кислотные радикалы, менее богатые кислородом, чем радикалы мочевой кислоты. — Гуанин добывается из гуано и представляет продукт замещения² аммиакальным остатком: этому взгляду отвечает его содержание к азотистой кислоте, при действии которой он дает ксантин (Strecker):



С другой стороны, превращение гуанина, при окислении, в парабановую кислоту и гуанидин (ср. § 255) указывает на его родство с мочевыми производными:

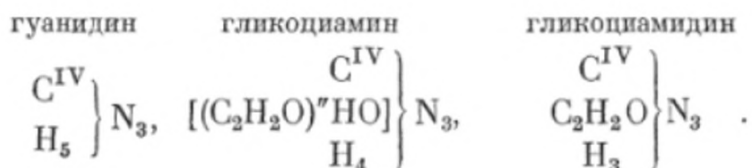


Два тела, полученные искусственно (Strecker) и близкие к биуреидам, но содержащие N_3 , суть *гликоциамин* и *гликоциамидин*. Первый образуется соединением гликоколла (ср. § 264) с цианамидом:



второй происходит из первого потерей воды, при действии сухого хлороводорода. Превращение это представляет реакцию, обратную переходу

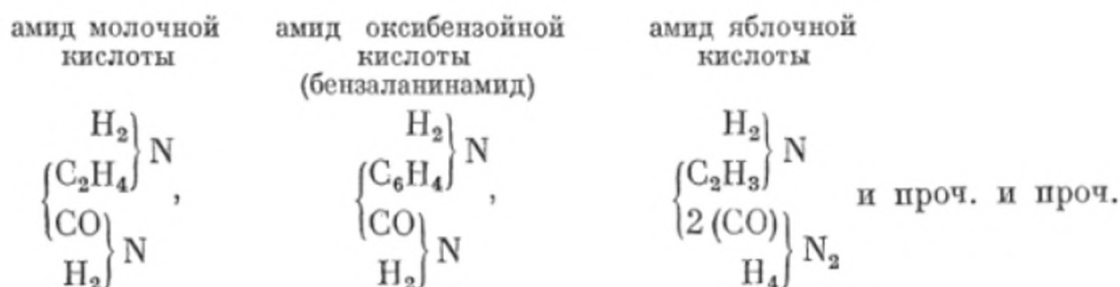
аллоксана в аллоксановую кислоту. Гликоциамин и гликоциамидин могут быть рассматриваемы как продукты замещения водорода в гуанидине остатками гликолевой кислоты. Тогда отношения их выразятся следующим образом:



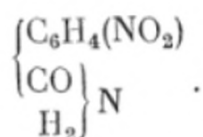
Все упомянутые вещества вообще способны соединяться с сильными кислотами, а с металлическими солями — давать осадки, выменивая часть водорода на металл или соединяясь и производя тела аммонийного типа.

Амино-амиды

261. Амины характеризуются присутствием в частице аммиакального азота, непосредственно соединенного с гидрогенизированным углем, а амиды — присутствием того же азота, связанного с окисленным углем. Согласно этому, кислоты, содержащие как кислотные, так и алкогольные водяные остатки, при полном замещении этих остатков остатками аммиакальными производят амиды смешанного, амино-амидного характера. Таковы будут, например:



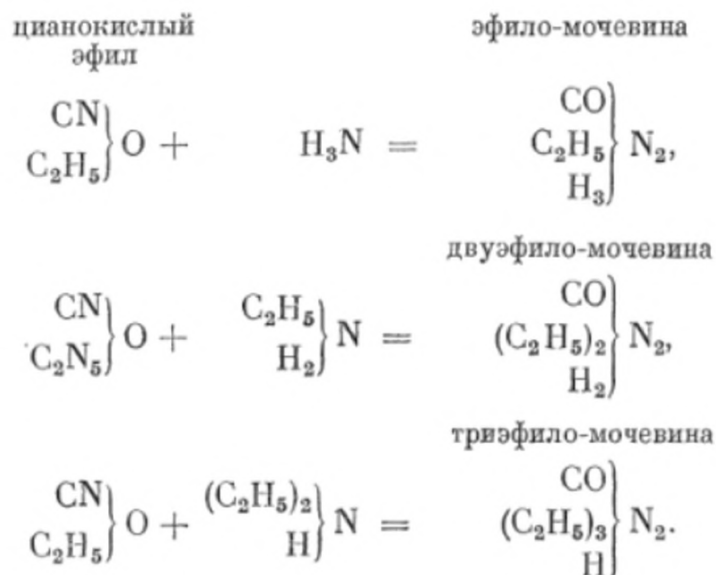
Амидов этого рода приготовлено пока еще очень мало; из трех, приведенных здесь, известен ныне только один бензаланинамид, полученный восстанавливающим действием сернистого аммония на нитробензамид



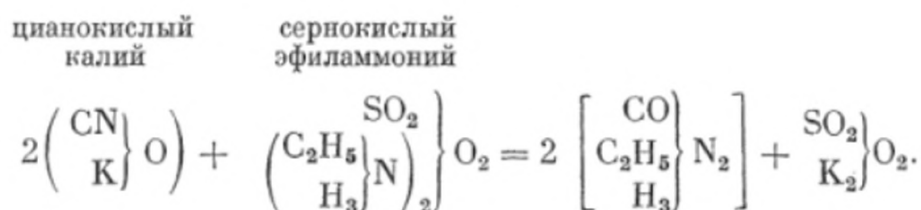
Смешанный характер будет принадлежать также аммиакальным производным, представляющим продукт замещения водорода в аммиаке — частью алкогольными, частью кислотными радикалами. Вещества эти как по натуре радикалов, так и по сложности частицы, очевидно, могут быть чрезвычайно разнообразны, и в тех случаях, где — влиянием многоатомных радикалов — происходит соединение в одну частицу остатков от нескольких частиц аминов или амидов, строение происходящих тел может быть очень запутанным, несмотря на то, что остается в сущности правильно подчиняющимся определенному простому закону.

Амино-амидные производные последнего рода происходят вообще очень легко — реакциями, вполне соответствующими образованию аминов или амидов, если при них, вместо аммиака, употребляется аммиак замещенный. Например, мэфиламин, эфиламин, диэфиламин дадут с сложными эфирами или с хлорангидридами кислот мэфилированные, эфилированные,

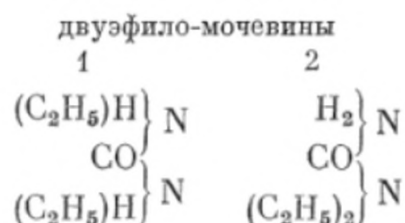
или *двуэфилированные* амиды; анилин произведет *фенилированные амиды* (*анилиды*); такие же амиды получают потерей воды из анилиновых солей и проч. С другой стороны, действие галоидангидридов алкогольных на амиды может вести тоже к большему или меньшему замещению водорода амидов алкогольными радикалами. Наконец, случаи, соответствующие образованию мочевины из цианокислого аммиака, здесь существуют также:



Эфило-мочевину и т. п. можно получить также из цианокислой соли и соли замещенного аммиака, например:

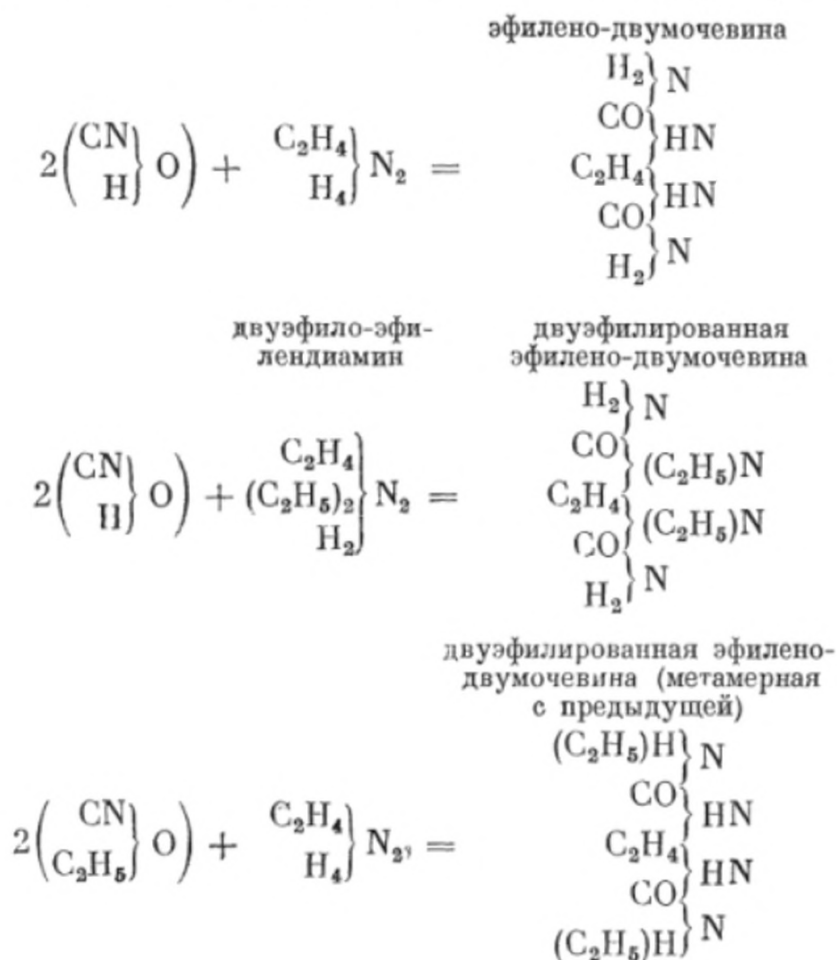


Подобным же разложением с двуэфиламмонийной солью может быть приготовлена двуэфиломочевина, метамерная, а не тождественная с упомянутой выше двуэфиломочевинной (Volhard). Метамерию эту легко предвидеть и объяснить, приняв в соображение, что, в одном случае, вводятся в частицу два пая эфила, соединенные каждый с отдельным паем азота, а в другом — два пая эфила, связанные с одним и тем же паем азота:

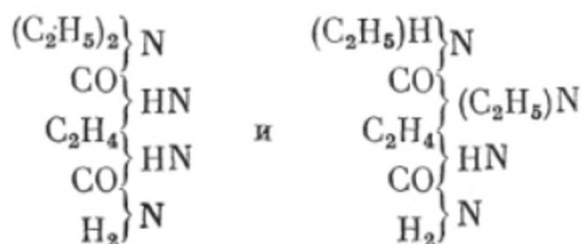


Естественно, что первая из них, при действии щелочей, распадается на углекислую соль и эфиламин, вторая — на углекислую соль, аммиак и двуэфиламин.

Замещенные и удвоенные мочевины (закрывающие остатки двух частей мочевины), получаемые при участии эфилена-диамина, обнаруживают подобные же отношения метамерии в более сложной форме (Volhard):



Со щелочами, первая из этих мочевины, содержащих эфилена, дает, кроме углекислоты, аммиака и эфилена-диамина, вторая — углекислоту, аммиак и двуэфил-эфилена-диамин, третья — углекислоту, эфиламин и эфилена-диамин. — Разумеется, должны существовать и еще двуэфилированные эфилено-двумочевины, метамерные с обоими предыдущими, а именно:

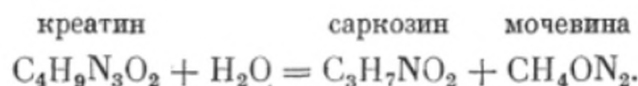


Из них первая должна производить, при распадении, аммиак, диэфиламин и эфилена-диамин, вторая — аммиак, эфиламин и одноэфило-эфилена-диамин.

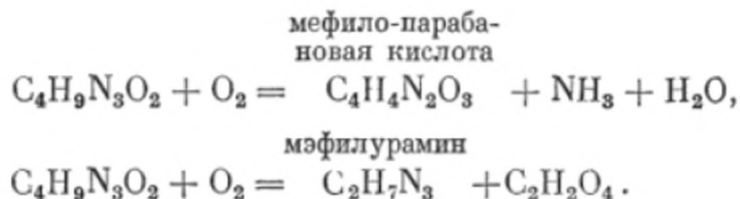
Замечательно, что эфиры циановой кислоты, соединяющиеся, как указано выше, с вторичными аминами, не действуют на амины третичные (Wurtz, A. W. Hofmann). Обстоятельство это объясняется, вероятно, следующими соображениями: когда цианокислый эфир и аммиак или амин неполного замещения соединяются в мочевины, то азот циановой кислоты, насыщавшийся углем и не бывший вовсе соединенным с водородом,

оставляя частью уголь циана, вступает в непосредственное взаимодействие с водородом аммиака или амина: водород аммиакальный, бывший связанным с одним паем азота, распределяется тогда, в образующейся мочеvine, между двумя паями азота, и это стремление азота циановой кислоты к соединению с водородом может служить причиной образования новой частицы; если же взять третичный амин, то в нем нет другого водорода, кроме соединенного с углем, и азот такого амина насыщен углеродным сродством, — здесь нет, следовательно, водорода, могущего перейти к азотному паю циана, а вместе с тем нет и причины, чтобы некоторые единицы сродства этого азотного пая перестали действовать на углеродный пай циана для того, чтобы войти во взаимодействие с углем алкогольных радикалов, заключающихся в третичном амине.

Мочевым производным и веществам, которые близки к ним, соответствуют также некоторые замещенные производные, содержащие алкогольные радикалы вместо части аммиакального водорода. Таким образом, *креатин*, найденный в мускулах, моче, мозге, и *креатинин*, встречающийся вместе с креатином, образующийся из него потерей частицы воды (при действии кислот) и снова в него переходящий (действием щелочей), представляют, по всей вероятности, одномэфилированные гликоциамин и гликоциамидин (см. предыдущий §), или, что все равно, гуанидин, в котором два пая водорода замещены гликолилом и один — мэфилом. По эмпирической формуле креатин является гомологом гликоциамин, а креатинин — гомологом гликоциамида; и в самом деле, превращения той и другой пары веществ друг в друга совершенно соответственны в обоих случаях. Что в креатине и креатинине присутствует мэфил, — это доказывалось их превращениями: при кипячении с баритовой водой креатин дает мочеvinу и *саркозин*, который есть не что иное, как продукт замещения пая аммиакального водорода в гликоколле мэфилом, и который может быть получен искусственно — реакцией, соответствующей этому отношению:



При окислении креатин может давать или мэфилированную парабановую кислоту, или мэфилурамин (мэфилированный гуанидин) и щавелевую кислоту:

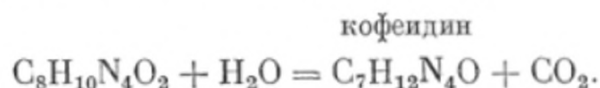


Креатин и креатинин оба тверды, кристаллизуются и одарены щелочными свойствами. Для последнего характеристична способность образовывать с хлористым цинком особое труднорастворимое соединение.

К числу подобных же замещенных производных принадлежат *теобромин*, находящийся в какао, и *теин*, или *кофеин*, присутствующий в чае, кофе и некоторых других растениях. Оба они по эмпирической формуле гомологичны с ксантином:



Кофеин представляет собственно мѣфилированный теобромин и может действительно получиться из этого последнего замещением (Strecker). Теобромин, в свой черед, тоже содержит мѣфил, так что в кофеине присутствуют собственно 2CH_3 . Это последнее обстоятельство доказывается получением из кофеина окисляющим действием хлора и воды, *двумѣфилированного аллоксантина* (амалиновой кислоты) и *двумѣфилированной парабановой кислоты* (холестрофана), которая может происходить и действительным замещением водорода мѣфилом в парабановой кислоте (Strecker), при действии иодистого мѣфила на ее серебряное производное, заключающее Ag_2 вместо H_2 и образующееся при обработке раствора парабановой кислоты азотнокислым серебром и небольшим количеством аммиака.— Превращения эти доказывают и родство кофеина и теобромина с мочевыми производными. Кроме того, для кофеина существует еще превращение, напоминающее переход аллоксана в парабановую кислоту:

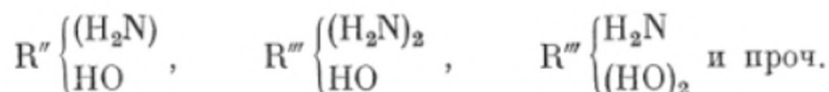


По эмпирической формуле теобромин мог бы быть двумѣфилированным ксантином, но этот последний приготовлен действительно и оказался только изомерным с теобромином (Strecker).

Группа 4-я. Гидратамиды

Химическое строение гидратамидов вообще
остатками; например:

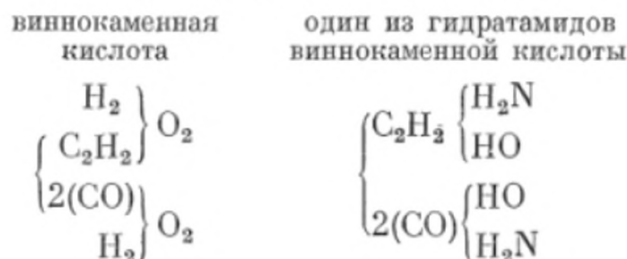
262. Частица гидратамидов состоит вообще из многоатомного кислотного радикала, насыщенного частью аммиакальными, частью водными



Радикалы R'' , R''' , разумеется, могут быть или цельными, или состоящими из нескольких простых радикалов, связанных кислородом.— Далее, для каждого гидратамида, заключающего группы H_2N и HO , могут существовать соответствующие производные, где, вместо части или всего водного или аммиакального водорода, стоят новые радикалы. Эти последние, в свой черед, если они многоатомны, могут вводить за собой новые водяные или аммиакальные остатки, увеличивая, таким образом, в большей или меньшей степени, усложнение частицы.

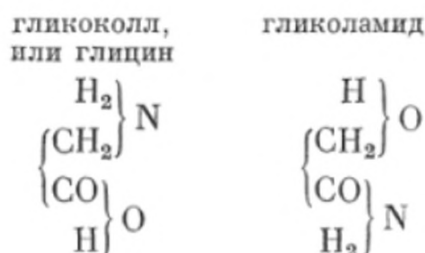
Так как многоатомные кислотные радикалы могут обладать или только сродством, принадлежащим окисленному углю, или сродством, принадлежащим частию окисленному — частию гидрогенизированному углю, то водяные остатки, присутствующие в гидратамидах, являются одаренными, смотря по тому, с каким паем угля они соединены, или алкогольным, или кислотным характером. Точно так же аммиакальные остатки гидратамидов — и по той же причине — могут придавать частице или характер амидный, или характер аминный. При достаточно большой атомности радикала могут, конечно, присутствовать в гидратамиде остатки водяные и аммиакальные различных характеров. Так, например, из виннокаменной

кислоты (или ее изомеров), вероятно, можно приготовить гидратамид, в котором соединятся все упомянутые характеры:



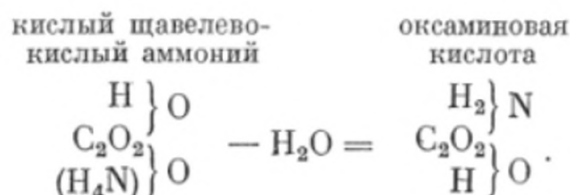
Четырехатомный радикал кислоты находился бы здесь в соединении 1) с одним алкогольным водяным остатком, 2) с одним кислотным водяным остатком, 3) с одним аминным аммиакальным остатком и 4) с одним амидным аммиакальным остатком. — Вместо водорода каждого из этих остатков могли бы, далее, вставлять разные группы, производя частицы большей сложности.

Возможность различия характера, принадлежащего водяным и аммиакальным остаткам в частице гидратамидов, должна, очевидно, вести к многочисленным случаям изомерии: частицы, содержащие тождественные радикалы и одинаковое число остатков водяных и остатков аммиакальных, будут в этом случае различны потому только, что остатки различно размещены; например:



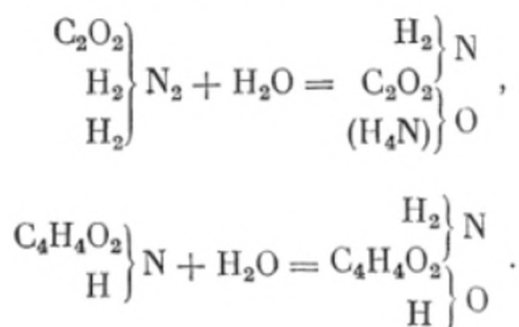
Подобная изомерия совершенно отвечает изомерии хлористого обромленного ацетила с бромистым охлоренным ацетилом (см. § 224).

263. Настоящие *гидратамиды* будут собственно те вещества, где аммиакальный остаток или несколько аммиакальных остатков соединены с углем окисленным. Те из них, которые, происходя от многоосновных кислот, содержат еще кислотные водяные остатки, называются вообще *аминовыми* кислотами. Между аминными кислотами и кислыми аммиакальными солями существует такое же отношение, как между средними аммиакальными солями и амидами: теряя воду при нагревании, кислая аммиакальная соль может давать аминную кислоту. Таков случай образования *оксаминовой* кислоты:

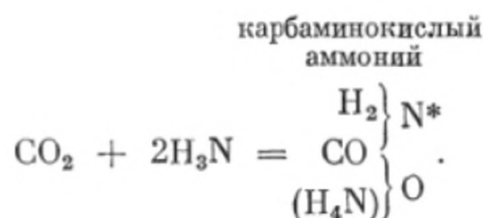


Аминовые кислоты (в виде солей) могут происходить также из амидов, присоединением воды при действии щелочи. Таким образом, оксамид, при

кипячении с водою и аммиаком, дает оксаминокислый аммиак (Toussaint), а сукцинимид, при слабом нагревании с баритовой водою, производит сукцидинаминокислый барий (Teuchert):



Действием ангидрида кислоты на сухой аммиак тоже может образоваться аммиакальная соль аминовой кислоты; например:



Первые две из упомянутых аминовых кислот представляют кристаллические тела; последняя (карбаминовая) кислота в отдельном состоянии неизвестна.

Если вместо аммиакальной соли взята соль амина или вместо аммиака употреблен амин, то образуются соответствующие замещенные производные. Так, например, могут существовать *эфилоксаминовая* кислота $\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)\text{H} \\ \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)\text{H} \\ \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{N}$ и *двуэфилоксаминовая* кислота $\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{N}$ и т. п. Первое из этих тел будет *метамерно* с эфилным эфиром оксаминовой кислоты

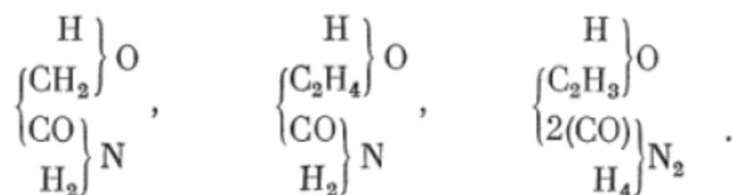
$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ (\text{оксаметаном})\text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ (\text{оксаметаном})\text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}} \right\} \text{N}$, а второе—с эфилксаминокислым эфиллом. Подобное

же отношение должно иметь место между *мэфилоксаминовой* кислотой и оксаминокислым мэфилом (*оксаметиланом*), между замещенными карбаминовыми кислотами и эфирами карбаминовой кислоты — так называемыми *уретанами*.

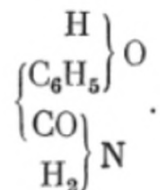
264. От кислот, содержащих как кислотные, так и алкогольные водяные остатки, происходят гидратамиды двух родов. Те из них, в которых остались одни алкогольные водяные остатки,— между тем, как вместо кислотных водяных остатков встали остатки аммиакальные,— называются обыкновенно просто амидами. Таковы будут, например, так назы-

* Совершенно соответствующая реакция имеет место между серным ангидридом и аммиаком.

ваемые *гликоламид*, *лактамид*, *маламид*, происходящие от гликоловой, молочной, яблочной кислот:



Сюда же отнесутся изомерные между собою *оксибензамид*, *оксидрациламид* и *салициламид* (неправильно — *оксибензаминовая*, *оксидрациламиновая* и *салициламиновая* кислоты):



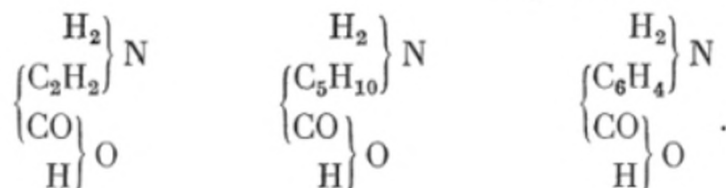
Тела эти получают общими способами происхождения амидов и способны подвергаться вообще превращениям, характеризующим амиды; например, при действии щелочей, они, выделяя аммиак, дают соль кислоты. Разумеется, что, кроме того, они способны обнаруживать и те реакции, которые могут вообще происходить на счет алкогольных водяных остатков частицы.

Гидратамиды другого разряда, изомерные с первыми, содержащие только одни кислотные водяные остатки, называются *амидокислотами*. Примером более простых из них могут служить: *амидо-уксусная* кислота (*гликоколл*, *глицин*, *клеевой сахар*), *амидо-пропионовая* кислота (*аланин*), *амидо-валериановая* кислота (*буталанин*), *амидо-капроновая* кислота (*лейцин*, *апоцепедин*), *амидо-бензойная* кислота (*бензаминовая* кислота, *бензаланин*), соответствующая, по помещению аммиакального остатка в частице, *оксибензойной* кислоте, *антраниловая* кислота, изомерная с предыдущей и соответствующая *салициловой* кислоте, и проч. *

гликоколл

лейцин

амидо-бензойная и
антраниловая кислоты

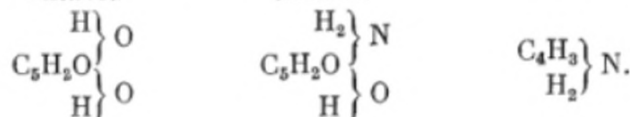


* Сюда же относится, повидимому, *карбопирроловая* кислота, примыкающая к кислоте пирролизевой (если только эта последняя двуатомна) и дающая, выделением углекислоты, щелочь *пиррол*:

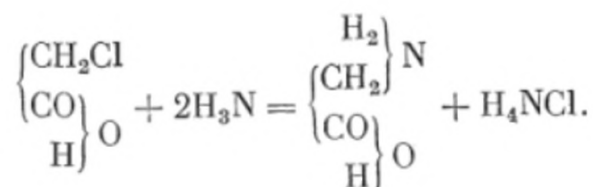
пирролизевая
кислота

карбопирроловая
кислота

пиррол

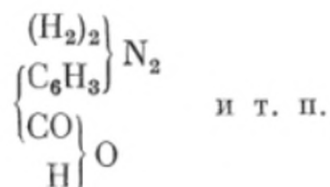


Кроме замечательного синтетического способа образования из альдегидов (ср. §§ 179 и 220), предельные амидокислоты (*глицины*) вообще могут быть получаемы чистой реакцией — двойным разложением однохлоренной или однобромленной кислоты с аммиаком, например:



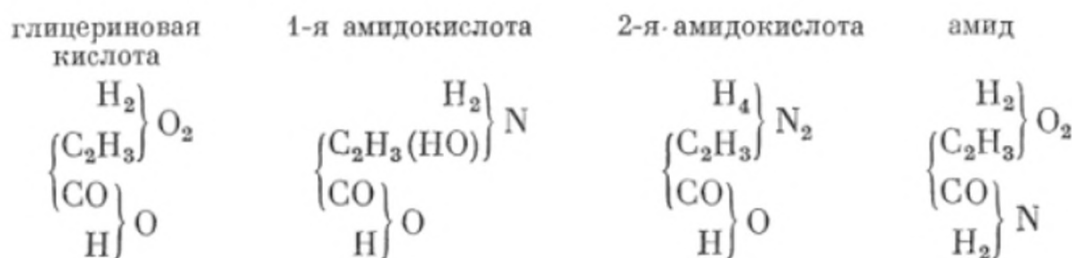
Кроме того, глицины могут образоваться из сложных азотистых веществ животного происхождения: гликоколл образуется, например, из клея, при продолжительном нагревании с кислотами или щелочами, а лейцин, подобным же образом, может происходить из рога и проч. В различных органах вещества эти (особенно последнее) находятся и в готовом состоянии.

Ароматические амидокислоты могут получаться редукцией соответствующих нитрокислот, происходящей вообще под теми же условиями, как, например, образование анилина из нитробензола. Из двунитрокислот этим последним способом могут быть получаемы и дваамидокислоты, как, например, дваамидобензойная кислота:



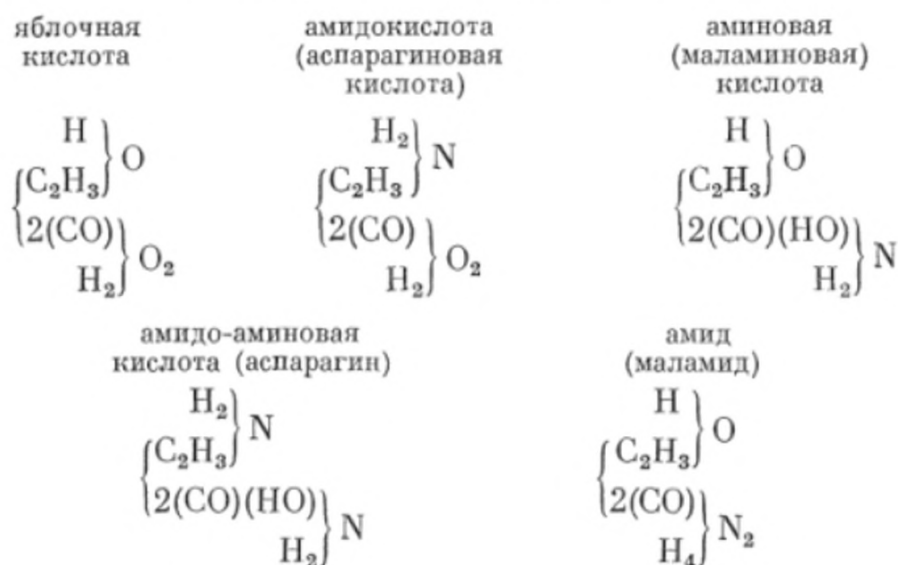
Как предельные, так и ароматические глицины представляют твердые кристаллизующиеся вещества, растворимые в воде. Они одарены вообще сладковатым вкусом. По химическому строению частицы — по содержанию в ней аммиакального остатка с аминным характером и водяного кислотного остатка — глицины (совершенно согласно тому, что можно предсказать уже а priori) относятся к кислотам, как щелочи, а к щелочам — как кислоты. С первыми они, подобно аммиаку и аминам, соединяются прямо, со вторыми дают соли, выменивая водород на металл. Глицины соединяются также с металлическими солями, производя соединения типа аммонийных солей. Общие химические превращения глицинов довольно правильны: с азотистой кислотой и водой все они дают соответствующие двуатомные одноосновные кислоты (ср. §§ 179 и 182); при быстром нагревании глицинов самих по себе или при нагревании со щелочами происходят амины: из гликоколл образуется мэфиламин, из аламина — эфиламин, из антраниловой кислоты — анилин (ср. § 254). Слабым окислением получают из глицинов (исключая гликоколл) соответствующие альдегиды.

Для кислот с большим количеством водяных остатков, между которыми есть и алкогольные, является, конечно, возможность существования гидратамидов с более сложными формами и в большем числе. Трехатомной одноосновной глицериновой кислоте должны, например, отвечать две амидокислоты и один амид:



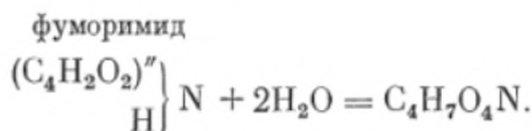
Кислота с одним аммиакальным остатком (1-я) известна, повидимому, под именем *серина* как продукт особой обработки шелка. В самом деле, действием азотистой кислоты серин дает кислоту глицериновую (Cramer).

Для трехатомной двуосновной яблочной кислоты тоже существует соответственный ряд следующих гидратамидов:



Два из этих веществ — *маламиновая* кислота и *маламид* — получают способами, вполне отвечающими тем реакциям, которые, вообще, дают начало амидам: оба они происходят или потерей воды, — первое из кислот, а второе из средней аммиакальной яблочнокислой соли, — или действием аммиака на яблочнокислый эфир. В последнем случае образуется маламид, когда реакция происходит в алкогольном растворе, и маламинокислый эфир, если действовать на яблочный эфир сухим аммиаком.

Аспарагин встречается готовым в молодых ростках разных растений (спаржи, бобов, гороха и проч.), а аспарагиновая кислота (оптически деятельное видоизменение) происходит из него под влиянием щелочей. Другое (не действующее на поляризованный луч) видоизменение аспарагиновой кислоты приготовлено присоединением воды к *фумаримиду* (см. § 268).

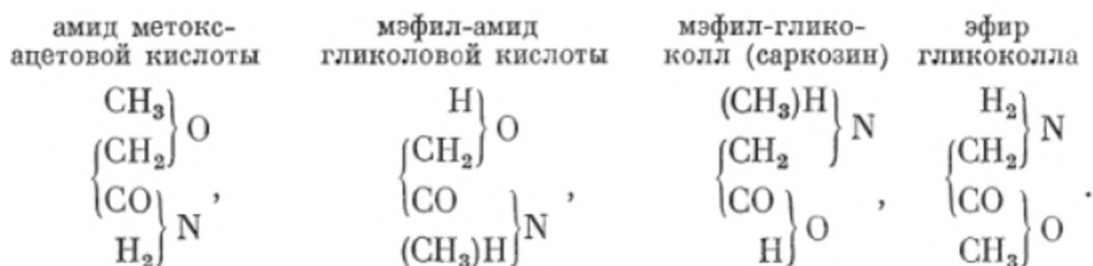


Превращение аспарагина в аспарагиновую кислоту совершенно отвечает общему превращению амидов: оно основывается на выделении амидного (соединенного с окисленным углем) аммиакального остатка и замещении его водяным остатком. Также отвечает общим законам превращения переход аспарагина и видоизменений аспарагиновой кислоты в яблочную,

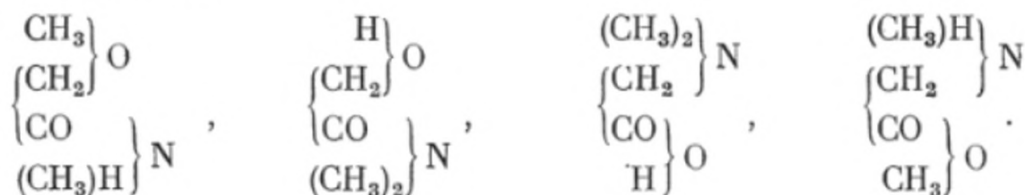
действием азотистой кислоты. Недействующее (оптически) видоизменение аспарагиновой кислоты дает при этом недействующую яблочную кислоту (ср. § 191).

Приведенные здесь примеры, относящиеся к веществам наиболее исследованным, достаточно указывают прилагательность общих законов к аммиакальным производным кислот, имеющих атомность большую двух.— Очевидно, что при более значительной атомности и основности кислот (например, для кислот виннокаменной, лимонной и т. п.) увеличивается и число возможных аммиакальных производных.

265. Замещение аммиакального или водного водородом амидокислот и так называемых амидов, содержащих алкогильные водяные остатки, различными группами дает начало новым бесчисленным производным. Для каждого аммиакального остатка может существовать два случая замещения — обмен одного или обоих паев водорода; далее, случаи замещения будут различаться, смотря по тому, в каком аммиакальном или водном остатке — соединенном с окисленным или с гидроенизировавшимся углем — произошло замещение. Все это, очевидно, должно обуславливать огромное разнообразие происходящих веществ и многочисленные случаи изомерии между ними.— Для гликокола и для гликоламида, например, при замещении в них мэфилом водорода аммиакального или водного могут происходить следующие производные, изомерные или метамерные между собою:



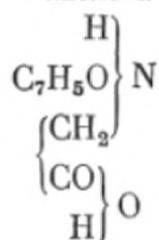
При замещении эфилем вместо мэфила произойдут такие же метамеры, которые, кроме того, будут метамерны и с следующими двумэфилированными производными:



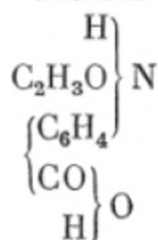
Подобные вещества вообще легко получают соответственными реакциями: одни из них происходят при употреблении мэфиламина или димэфиламина вместо аммиака, другие — двойными разложениями незамещенного гидратамида или его металлического производного с CH_3J и т. п. Например, саркозин (ср. § 261) получен (Volhard) действием мэфиламина на однохлороуксусную кислоту.— Такие же отношения существуют, без сомнения, и для ароматических веществ; например *тирозин*, полученный (Liebig) при действии расплавленного едкого кали на творожину и на другие подобные вещества, находимый также иногда в некоторых животных организмах, представляет, вероятно, одно из эфилированных производных амидодрациловой (амидопараоксибензойной) кислоты.

Понятно, что замещенные производные, соответствующие упомянутым, могут содержать и кислотные радикалы вместо алкогольных и что для них тоже должны существовать случаи метамерии. Между такими производными более известны так называемая *гиппуровая* кислота и соответствующие ей кислоты *толуровая*, *куминуровая* и проч. Вещества эти вообще представляют гликоколл, в котором, вместо пая аммиакального водорода, находится радикал одноосновной ароматической кислоты. В гиппуровой кислоте — это радикал бензоил. Вещество, метамерное с гиппуровой кислотой, — кислота *ацетоксибензаминовая* (Foster) представляет, так сказать, обратный случай. Это — бензаланин, в котором, вместо пая аммиакального водорода, находится радикал уксусной кислоты:

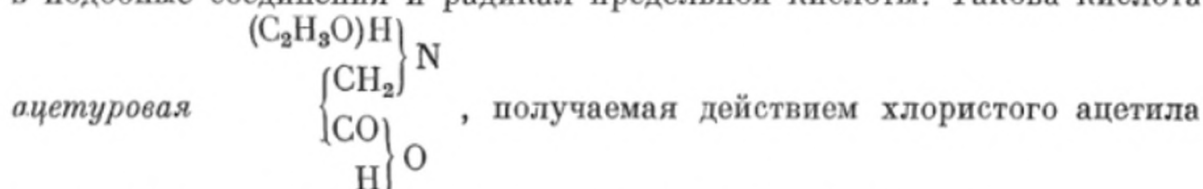
гиппуровая (бензуровая)
кислота



ацетоксибензаминовая
кислота



Гиппуровая кислота находится преимущественно в моче травоядных животных и вообще появляется в моче, если принимать бензойную кислоту. Подобным же образом толуиловая и куминовая кислоты, проходя чрез организм, выделяются с мочой в виде кислот толуровой и куминуровой. — Превращения гиппуровой кислоты представляют хороший пример различных направлений, по которым может распадаться частица, смотря по различию влияний, на нее действующих. Кислоты разлагают гиппуровую кислоту при помощи элементов воды, на бензойную кислоту и гликоколл; подобным же образом действуют щелочи; азотистая кислота дает с ней бензогликоловую кислоту, при нагревании с перекисью свинца и водой гиппуровая кислота производит бензамид. Действием хлора или азотной кислоты, гиппуровая кислота может охлоряться или нитроваться, и это замещение происходит в фениле бензоила, обладающем, как известно, вообще способностью легко выменивать свой водород. От *нитрогиппуровой* кислоты можно переходить далее, восстановлением, к более сложному гидратамиду — *амидогиппуровой* кислоте. — Ацетоксибензаминовая кислота может получаться нагреванием бензаланина с крепкой уксусной кислотой. — Вместо ароматического радикала, разумеется, может входить в подобные соединения и радикал предельной кислоты. Такова кислота



на серебряное производное гликоколла (Kraut и Hartmann).

Салициловая и анисовая кислоты, проходя чрез организм, могут, в свой черед, претерпевать превращение в *салицилутовую* и *анисутовую* кислоты, представляющие более сложные формы. В самом деле, вещества эти соответствуют гиппуровой кислоте, но вместо простого ароматического

радикала в первой из них содержится гидратная группа $\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4(\text{HO}) \\ \text{CO} \end{array} \right]$,

а во второй — нецельная группа $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CO} \end{array} \right] \text{O}$, представляющая салици-

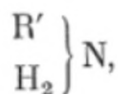
ловую и анисовую кислоты без кислотного водяного остатка. Притом, в обеих этих формулах группа C_6H_4 не одна и та же, так как анисовая кислота соответствует не салициловой, а параоксибензойной кислоте (см. § 246).

Все урвые кислоты хорошо кристаллизуются и не улетучиваются без разложения.

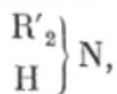
К кислотам этим, по способности производить гликоколл и кислоту, распадаясь при помощи элементов воды, приближаются кислоты значительной сложности: *гликохолевая* $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{NO}_6$ и *гиогликохолевая* $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{NO}_5$. Та и другая, в виде натронной соли, находятся в желчи; первая — преимущественно в бычачьей, вторая — в свиной. Упомянутым распадением, кроме гликоколл, из первой происходит *холевая* кислота $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_5$, а из второй — *гиохолевая* кислота $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_4$ (ср. § 248).

Примером гидратамидов еще более сложной формы, но подчиняющихся, относительно строения, тем же общим простым законам, могут служить *дигликоламидная* и *тригликоламидная* кислоты (Heintz), представляющие продукты действия монохлороуксусной кислоты на аммиак и образующиеся в этой реакции вместе с гликоколлом. Если смотреть на гликоколл как на первичный амид, то две названные кислоты являются вторичным и третичным амидом:

гликоколл



дигликоламидная
кислота



тригликоламидная
кислота



где $\text{R}' = \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right] \text{O}$. Понятно, что дигликоламидная кислота двус-

новна, тригликоламидная — трехосновна. Первая из них способна еще соединяться с кислотами, подобно гликоколлу; в последней способность эта ослаблена — вероятно, присутствием сравнительно большого количества кислорода.

Интересный случай изомерии с дигликоламидной кислотой представляет дигликоламиновая кислота, существование которой совершенно отвечает априорическому выводу. Кислота эта представляет первичное аммиакальное производное одной из дигликоловых кислот (ср. §§ 44 и 243), т. е. будет $\text{R}'\text{H}_2\text{N}$, где $\text{R}' = \left[\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}) \\ (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}) \end{array} \right] \text{O} \text{HO}$.

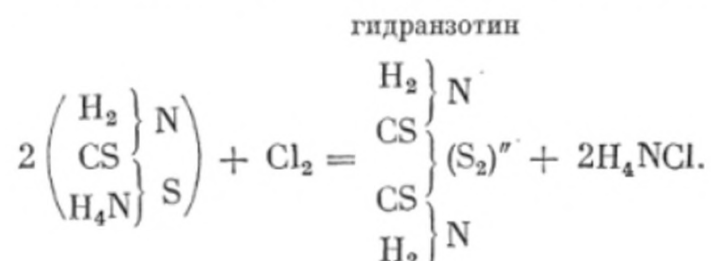
Тиопроизводные
гидратамидов

266. Различные аммиакальные производные, содержащие серу вместо части или всего кислорода, исследованы сравнительно мало. Примером

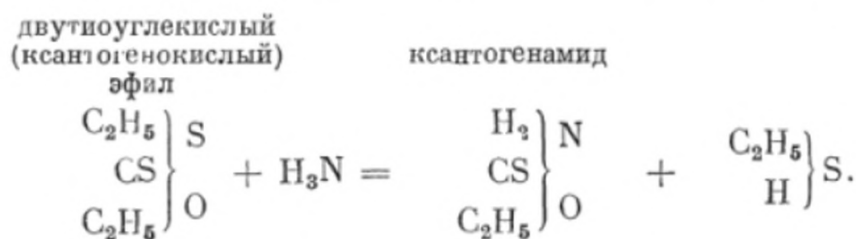
их могут служить тиокарбамидные соединения, относящиеся к углесере так же, как соответствующие им кислотные тела относятся к углекислоте. Тиомочевина (тиокарбамид) остается пока неизвестною: между тем как цианокислый аммоний непостоянен и всегда стремится перегруппироваться в мочевины (ср. § 259), соответствующая

ему тиосоли — роданистый или сероцианистый аммоний $\left. \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{H}_4\text{N} \end{matrix} \right\} \text{S}$ — напротив, представляет частицу, сохраняющую свое строение. Известны, однако, замещенные производные тиомочевины — например, фенильное, аллильное — *фенил-тиокарбамид* (*тиокарбанилид*), *аллил-тиокарбамид* (*тиосиннамин*), образующиеся совершенно аналогично замещенным мочевинам (см. § 261) при действии аммиака на сероцианистый фенил $\left. \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{S}$ и сероцианистый аллил (летучее масло горчицы) $\left. \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{S}$.

Другие тиокарбамидные соединения отвечают более или менее кислородным: действием аммиака на углесеру происходит *дитиокарбамино-кислый аммоний*, из которого сама *дитиокарбаминовая* кислота может быть получена в виде желтого, легко разлагающегося масла. Хлор, действуя на двитиокарбаминокислый аммоний, подобно тому как иод — на меркаптиды и проч., отнимает аммоний и образует особое белое кристаллическое порошковатое двитиосоединение — *гидранзотин*:

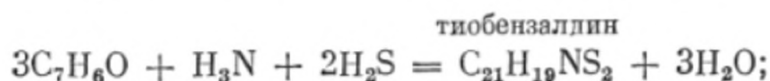
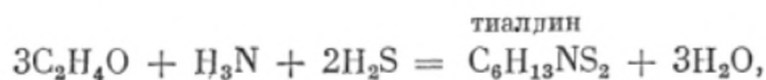


На присутствие в гидранзотине группы $(\text{S}_2)''$ указывает и его способность легко выделять свободную серу. — При действии аммиака на сложные эфиры двитиоугольной кислоты (ср. § 236) происходят тела, являющиеся, с одной стороны, сложными эфирами тиокарбаминовой кислоты, с другой — амидами эфилодвитиоугольных кислот, например:

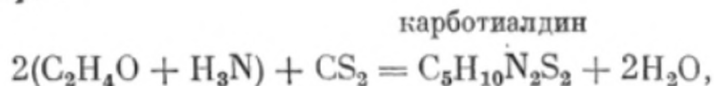


К числу амидных тиопроизводных принадлежит, вероятно, также *цистин* $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{SN}$, встречающийся изредка в моче и в мочевых камнях у человека и представляющий серин (амидоглицериновую кислоту), в котором, вместо одного пая кислорода, находится пай серы.

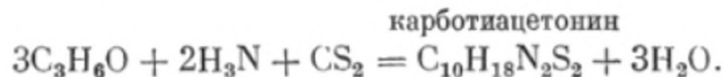
Сюда же относятся, вероятно, кристаллические тела — *тиалдин*, *тиобензалдин*, *карботиалдин* и *карботиацетонин*. Первые два из этих тел происходят из соответствующих альдегидов, действием аммиака и сероводорода:



третье из названных веществ получается из альдегид-аммиака под влиянием углесеры:



а четвертое образуется из ацетона с аммиаком и углесерою:

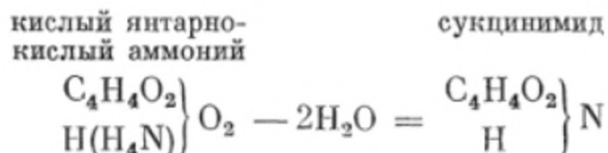


Группа 5-я. Имиды и нитрилы

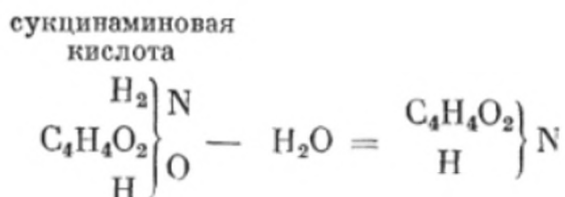
Общие отношения
ими́дов и нитри́лов

267. Названием *ими́дов* обозначаются преимущественно тела, представляющие соединения двуатомных кислотных радикалов с двуатомным аммиакальным остатком (HN)", а *нитри́лами* называются аммиакальные производные кислот, не содержащие ни кислорода, ни аммиакального водорода и представляющие, следовательно, соединение углеводородного остатка кислотных радикалов (кислотный радикал, потерявший кислород) с азотом.— Так как сродство, которым действуют кислотные радикалы, принадлежит углю группы CO, то, следовательно, когда кислород кислотного радикала выделяется, во взаимодействии с сродством азота вступает именно углеродный пай, бывший окисленным. Ясно, что здесь происходит, таким образом, группа CN, т. е. циан, и нитрил является цианистым соединением той группы, которая в радикале кислоты была в соединении с группой CO. — С чисто теоретической точки зрения мыслимы, однакоже, и такие случаи, где нитрил не заключал бы циана: такой случай имел бы, очевидно, место, если бы кислород в радикале кислоты, от которой нитрил произошел, был связан не с одним, а с двумя различными паями угля.

Как ими́ды, так и нитри́лы, подобно амидам и аминокислотам, находятся в определенном отношении к аммиакальным солям кислот. Первые представляют кислую соль, потерявшую воды вдвое более, чем нужно для образования аминокислоты, или — что то же — они представляют аминокислоту, выделившую в виде воды водяной остаток и часть аммиакального водорода. Нитри́лы, с своей стороны, являются средними аммиакальными солями, выделившими воды вдвое более, чем нужно для образования амида, или амидами, потерявшими воду. Например:



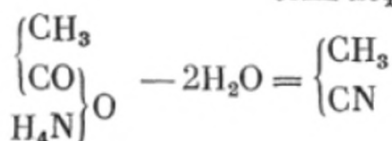
или



и далее

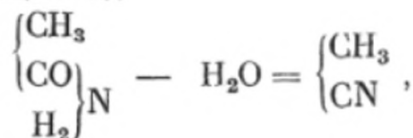
уксусноокислый
аммоний

ацетонитрил,
или циани-
стый метил



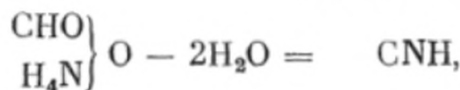
или

ацетамид



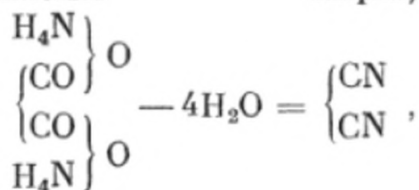
муравейноокислый
аммоний

формонитрил,
или циановодород
(синильная кислота)

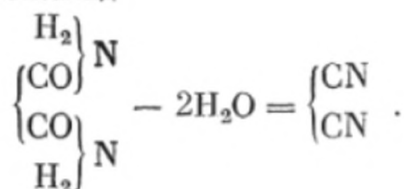


щавелевоокислый
аммоний

циан (оксало-
нитрил)



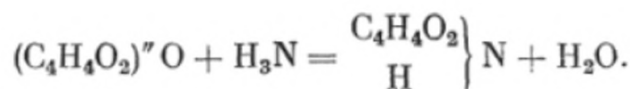
оксамид



Такое образование имидов и нитрилов (ср. § 259) из аммиакальных солей или амидов происходит на самом деле, и всем им свойственны, с другой стороны, обратные превращения, совершающиеся при участии элементов воды.

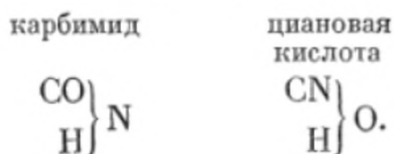
Имиды

268. Имидов вообще известно немного. Наиболее исследованным представителем их может считаться *сукцинимид*, получаемый или нагреванием сукцинамида, или также действием аммиака на янтарный ангидрид:



Сукцинимид представляет кристаллическое тело, способное улетучиваться без разложения. Его аммиакальный водород, при действии азотно-кислого серебра, может замещаться серебром (ср. § 260).

Карбимидом может, по некоторым превращениям, считаться циановая кислота (см. ниже). Необходимо, однако, иметь в виду, что оба названия эти предполагают различное строение частицы:



Далее, сто́ит еще заметить так называемые *фумаримид*, *салицилимид*, *лейцинимид* и *парамид* (*меллитимид*).

При нагревании кислого яблочнокислого аммония — потерю воды в большем количестве, чем нужно бы для образования малимида (до сих пор неизвестного) — происходит *фумаримид* $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \bigg\} \text{N}$. Вещество это

может представлять, однако, и яблочный нитрил $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)'''\text{N}$. В первом предположении оно должно быть неопредельно, во втором — предельно. При продолжительном нагревании с соляной кислотой фумаримид, принимая воду, переходит в оптически недеятельную аспарагиновую кислоту (ср. §§ 191 и 264), и превращение это говорит скорее в пользу первого предположения.

Салицилимид $\begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_4\text{O} \\ \text{H} \end{array} \bigg\} \text{N}$ происходит при нагревании так называемой *салициламиновой* (см. § 264) кислоты, получаемой действием аммиака на масло гольтерии.

Лейцинимид $\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})'' \\ \text{H} \end{array} \bigg\} \text{N}$, называемый иногда также *лейциновым нитрилом*, образуется при нагревании лейцина вследствие потери воды (Köhler).

Так называемый *парамид* готовится нагреванием меллитокислого аммония. Он представляет, вероятно, *меллитимид* $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \bigg\} \text{N}$. Не зная положительно веса частицы тела, можно считать его, впрочем, как имидом, так (удвоив формулу) и вторичным амидом:



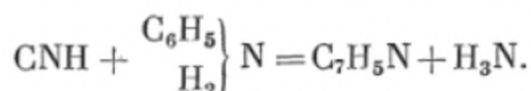
Это замечание прилагается и к парамиду, представляющему аморфное, порошковатое, нерастворимое в воде и нелетучее тело.

К имидам относятся, вероятно, также *карбостирил*, представляющий, быть может, *цимтимид* $\begin{array}{c} \text{C}_9\text{H}_6\text{O} \\ \text{H} \end{array} \bigg\} \text{N}$ и происходящий потерю (непрямую) воды из амидокоричной кислоты.

Нитрилы и их замещенные производные
269. Из аммиакальных солей или из амидов различных кислот образуются нитрилы, потерю воды, более или менее легко. Иногда для превращения достаточно просто продолжительного нагревания; например, бензонитрил, или цианистый фенил, происходит при перегонке бензойнокислого аммиака; иногда же нужно содействие веществ,

отнимающих воду: так, вообще, нитрилы предельных кислот получаются, если аммиачная соль или амид перегоняются с фосфорным ангидридом. — От спиртов к нитрилам можно переходить различными двойными разложениями: нитрилы получаются, например, при нагревании цианистого калия в спиртовом растворе с иодангидридами спиртов или при сухой перегонке цианистого калия с эфирно-сернокислыми солями.

Бензонитрил образуется еще, вместе с различными продуктами, при пропускании паров анилина сквозь раскаленную трубку (A. W. Hofmann). Так как здесь получается, между прочим, и синильная кислота, то это происхождение бензонитрила, вероятно, имеет место в силу реакции:



Некоторые нитрилы происходят при окислении азотистых веществ животного происхождения: клея, белка и т. п.

Два простейшие нитрилы — муравейный и щавелевый (циановодород и циан) — получаются еще и особыми реакциями (см. § 270). За исключением этих двух нитрилов, газообразных при обыкновенной температуре, остальные представляют вообще жидкости, более или менее летучие и сильно пахнущие.

Со щелочами нитрилы легко переходят в соль кислоты, с бромом могут соединяться, присоединяя Br_2 (Engler), с хлористыми соединениями различных металлоидов и металлов они тоже способны вступать в соединение.

К нитрилам приближаются довольно многочисленные соединения циана с различными углеродистыми группами, получаемые вообще двойными разложениями. Хлористый ацетил, при нагревании с цианистым серебром, производит *цианистый ацетил* $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO(CN)} \end{matrix}$ — жидкость, кипящую около 93°

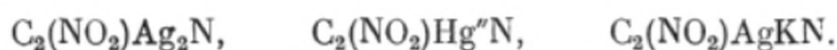
(Hübner). Со щелочами вещество это не выделяет аммиака, как это делают нитрилы, но дает (так же как и с водою), подобно галоидангидридам, уксусную кислоту и циановодород. При сохранении, и особенно в присутствии сухого едкого кали, цианистый ацетил удваивается и дает полимер — *дициандиацетил* — кристаллическое тело, кипящее около 208° . — Действуя обромленным бромацетилом на цианистое серебро, можно получить

два изомера (ср. § 226) $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{(CN)} \\ \text{COBr} \end{matrix}$ и $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CO(CN)} \end{matrix}$ (Hübner). Оба эти соединения кристаллически; первое из них гораздо труднее второго растворяется

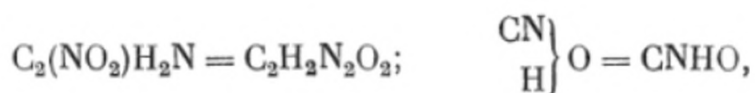
в эфире и со щелочами дает аммиак и малоновую кислоту (ср. § 184), между тем как второе, теряя циан в виде циановодорода, производит бромуксусную кислоту. Между содержанием циана, соединенного с спиртовой

стороной группы $\begin{pmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{pmatrix}$, и циана, соединенного с кислотной стороной той же группы, существует, следовательно, резкая разница: первый относится к реагентам как циан нитрилов, второй содержится подобно галоидам кислотных галоидангидридов. — Примером цианистых соединений, содержащих и водяной остаток, могут служить циангидрин гликоля, циануксусная кислота и цианопропионовая кислота — вещества интересные по превращениям, но почти неизвестные в чистом виде (ср. §§ 179 и 184).

Для некоторых нитрилов — в особенности для ацетонитрила (цианистого мэфила) — известны охлажденные и нитрованные производные: например, трихлороуксуснокислый аммиак, при перегонке с фосфорным ангидридом, дает треххлоренный ацетонитрил C_2Cl_3N . Бензонитрил с азотной кислотой может прямо переходить в кристаллическое одонитрованное производное, а различные нитропроизводные ацетонитрила получают (Шишков) из так называемых *гремучекислой* ртути и *гремучекислого* серебра. Оба последние вещества готовятся растворением металлов в избытке азотной кислоты и нагреванием этого раствора с прибавкой винного спирта. Они представляют бело-сероватые, труднорастворимые, мелкие кристаллы, разлагающиеся при нагревании, ударе или трении, с чрезвычайно сильным взрывом. Вместо ртути и серебра могут находиться в гремучекислых соединениях и другие металлы; например, влиянием меди и цинка на ртутное производное получают гремучекислая медь и гремучекислый цинк, а при действии на цинковое соединение едкого кали, магнезии, барита или — на серебряное соединение — хлористых щелочных металлов происходят растворимые кристаллические тела, заключающие, наполовину, цинк или серебро и калий, барий или магний. — Все эти металлические производные представляют *одонитрованный ацетонитрил*, в котором водород замещен металлом; например:



Действием азотной кислоты на баритокалийное соединение можно, далее, получить $C_2(NO_2)AgHN$, а действием брома на гремучекислое серебро происходит $C_2(NO_2)Br_2N$. — Одонитрованный ацетонитрил в самостоятельном виде не известен; он был бы полимерен с циановой кислотой:



и действительно, гремучекислые металлы рассматривались прежде с этой точки зрения и считались не нитрованными производными, а солями особой гремучей кислоты.

При кипячении гремучекислой ртути с хлористыми или иодистыми соединениями щелочных металлов происходит кристаллическое легкорастворимое вещество, названное *изоциануровой* или *фульминуровой* кислотой $C_3H_3O_3N_3$ (Шишков, Liebig). Тело это, по эмпирической формуле, тоже полимерно с циановой кислотой, но, без сомнения, содержит группу NO_2 . При действии смеси азотной и серной кислот, изоциануровая кислота производит *тринитроацетонитрил* $C_2(NO_2)_3N$, а этот последний, с сероводородом, дает тело, представляющее аммиакальную соль *двунитроацетонитрила* $C_2(NO_2)_2(H_4N)N$, из которого, серною кислотой, выделяется самый двунитроацетонитрил. Оба нитрованные ацетонитрилы представляют кристаллические, легкоплавкие тела. Двунитроацетонитрил содержится, как кислота: его водород легко замещается металлами при действии щелочей. Тринитроацетонитрил, с водою или спиртом, — особенно при нагревании — разлагается на углекислоту и аммиакальную соль нитроформа $C(H_4N)(NO_2)_3$ (ср. § 126), из которой, далее, может быть приготовлен самый нитроформ и потом — новым нитрованием — четырехнитрованный болотный газ (Шишков).

Группа 6-я. Цианистые соединения

Характер цианистых соединений вообще

270. Группа $(CN)'$ — *циан* (*синерод*) — представляет по преимуществу углеродистый радикал, в прежнем смысле этого слова. Циан действительно аналогичен в некоторых отношениях с элементами, а именно — с галоидами. В свободном или отдельном состоянии он представляет частицу $(CN)_2 = C_2N_2$, подобно частицам Cl_2, Br_2 , и, точно так же как галоиды, способен вступать в реакции прямо; например, калий может сгорать в атмосфере циана, производя цианистый калий. Некоторые из цианистых металлов, до известной степени, действительно аналогичны с галоидными соединениями: цианистый калий кристаллизуется в кубах, подобно хлористому калию, а цианистое серебро, так же как и хлористое, получается в виде белого творожистого осадка, нерастворимого в воде.

Примыкая таким образом к элементам, циан, в то же время, способен давать производные с значительным весом частицы и, вообще, вызывать явления весьма сложные и характеристичные. — Эти последние отношения обуславливаются многоатомностью составных частей циана и способностью его частицы разлагаться в известных случаях, причем углерод циана поступает в новую углеродистую, а азот — в новую азотистую частицу. Распадения эти совершаются преимущественно при пособии воды, причем кислород или кислород и часть водорода дают, с углем циана, частицу углеродистую, более или менее окисленную, между тем как водород с азотом выделяются в виде аммиака. Такой род превращений сближает цианистые соединения с аммиакальными производными, позволяя, например, рассматривать циан как оксалонитрил, циановодород — как формонитрил, циановую кислоту (по эмпирической формуле) — как карбимид. Разложению этим отвечает и особый род образования цианистых соединений, потерей воды из аммиакальных производных, примером которого могут служить нитрилы. В самом деле, как скоро в частице азотистого органического вещества происходит превращение, при котором три единицы сродства, принадлежащего паю азота, насыщаются сродством углеродного *пая*, то образующееся соединение является содержащим циан. Такое воззрение, очевидно, предполагает, что единица сродства группы $(CN)'$ принадлежит углю, т. е. $(CN)' = (C^IVN^III)'$, и действительно, принимая во внимание возможность образования нитрилов двойным разложением алкогольного галоидангидрида с цианистым металлом и переходя из нитрилов к кислотам, где все пай угля несомненно прямо связаны между собою, нельзя сомневаться, что $(CN)'$ может действовать углеродным сродством. С другой стороны, однакоже, нельзя отвергать и возможность действия, со стороны циана, сродством азотным. В этих случаях циан мог бы рассматриваться как $(CN)' = (C^IVN^V)'$. Быть может, это различие связывания сродством угля или сродством азота и обуславливает двойственное состояние металлов в сложных циано-металлических соединениях.

Другая особенность циана и его соединений, ставящая их среди органических веществ наиболее сложного характера, состоит в существовании полимерных групп (C_nN_n) , имеющих атомность n , т. е. равняющуюся количеству паяв циана, из которых группа произошла. К этой способности близко примыкает другая: образование таких сложных металлических цианистых производных, в которых часть металла находится в состоянии, совершенно отличном от состояния другой его части (см. ниже).

271. Цианистые соединения или, правильнее, циан, в них находящийся, происходит не только из азотистых органических соединений более или менее сложных, но может также образоваться, если свободные уголь и азот взаимодействуют при возвышенной температуре, в присутствии щелочи: при пропускании азота или атмосферного воздуха чрез раскаленную смесь угля с калием или с едким кали, с углекислым калием или с баритом получают цианистый калий или цианистый барий. Безуглеродные соединения азота, действуя на безазотные углеродистые соединения, тоже могут производить циан: цианистый калий образуется, например, при вспышке смеси селитры с солями некоторых органических кислот, при пропускании аммиака чрез раскаленную смесь углекислого калия с углем или при нагревании нашатыря с тою же смесью и также при прокаливании азотистого бора с углекислым кали. С другой стороны, при пропускании аммиака чрез раскаленный уголь или при прохождении смеси аммиака с окисью углерода сквозь раскаленную губчатую платину, образуется цианистый аммоний. При действии азотной кислоты на различные органические тела тоже может образоваться группа CN. Вообще, цианистые соединения получаются всегда, если щелочь, уголь и азот — свободные или в соединениях — встречаются при высокой температуре.

Циан свободный $\begin{cases} \text{CN} \\ \text{CN} \end{cases}$ (оксалонитрил), кроме происхождения из щавелевокислого аммиака, получается распадением цианистого серебра или цианистой ртути, при нагревании. При обыкновенной температуре он представляет бесцветный газ с особым одуряющим запахом; при -25° сгущается в жидкость; зажженный — сгорает в воздухе характеристическим лиловым пламенем. Циан растворим несколько в воде; раствор этот скоро разлагается, образуя преимущественно щавелевокислый аммиак; в присутствии альдегида из него происходит оксамид (ср. § 259).

С сероводородом (с одной или двумя частицами) частица циана дает особые желтые кристаллические соединения.

При получении циана из цианистой ртути или серебра происходит еще полимерный с цианом *парацян* — бурый порошок, способный, при нагревании, сполна переходить в циан.

Циановодород (синильная кислота, формонитрил, *Ac. borussicum*) получается обыкновенно двойным разложением цианистых щелочных металлов, или их двойных солей, с кислотами соляной или серной. Циановодород представляет бесцветную жидкость, кипящую при $+26^\circ,5$, застывающую при -15° , способную смешиваться с водою во всех пропорциях. Запах его, в сильно разведенном состоянии, напоминает горький миндаль, в более концентрированном — он удушлив, неприятен и характеристичен. Циановодород способен гореть фиолетовым пламенем; как в жидком, так и газообразном виде он обнаруживает страшную ядовитость. Циановодород очень непостоянен: в сухом виде скоро разлагается на аммиак и бурое порошковатое вещество, а с концентрированной соляной кислотой дает тотчас нашатырь и муравейную кислоту; в водном растворе синильная кислота превращается частью в муравейнокислый аммиак. Щелочи способствуют этому превращению, а прибавка кислот его замедляет. С бромоводородом, иодоводородом, хлористым ацетилом и различными хлористыми металлами циановодород способен давать кристаллические соединения. Соединения эти могут быть рассматриваемы как

представляющие тип нашатыря. Вступая в двойное разложение с металлическими окислами, циановодород производит цианистые металлы. При действии хлора в низкой температуре из него происходит особое тело $C_3N_3Cl_2H = (CN)_3Cl_2H$, которое может быть рассматриваемо как продукт охлорения утроенной частицы циановодорода.

Соединения циана с галоидами происходят не прямым взаимодействием этих веществ, а образуются при влиянии галоидов на некоторые цианистые соединения. Формуле $CNCl$ отвечают два тела: одно — газообразное при обыкновенной температуре, другое — жидкое. Газообразный хлористый циан получается действием хлора на слабую синильную кислоту, на раствор цианистой ртути или цианистого калия ($KCu + Cl_2 = CuCl + KCl$), а жидкий хлористый циан происходит при действии окиси ртути на только что описанное тело $(CN)_3Cl_2H$. Первый сгущается в жидкость около -12° и застывает при -18° , второй кипит при $+15^\circ,5$ и застывает около -6° ; оба могут переходить, утраиваясь, в твердый хлористый циан $C_3N_3Cl_3 = (CN)_3Cl_3$. Последний получается также влиянием хлора на сухую синильную кислоту при содействии солнечного света. За равенство частицы газообразного и жидкого хлористых цианов ручается удельный вес газа этих веществ (Wurtz, Salet). Странная их изомерия, может быть, объясняется тем, что в одном из них хлор соединен с углем, а в другом — с азотом циана. — Газообразный хлористый циан является хлорангидридом циановой кислоты $\left. \begin{matrix} CN \\ H \end{matrix} \right\} O$, а твердый — хлорангидридом циануровой

кислоты $\left. \begin{matrix} (CN)_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_3$: с едким кали первый дает цианокислый и хлористый калий, а второй — циануроокислый и хлористый калий. Соответственно этому превращению, и при кипячении с водою получаются из твердого хлористого циана циануровая кислота и хлороводород. Вес частицы бромистого и иодистого циана неизвестен. Оба они кристалличны и происходят действием галоидов на цианистые металлы; бромистый циан плавится при $+4^\circ$ и улетучивается при $+15^\circ$, а иодистый улетает при $+45^\circ$. С едким кали вещества эти дают не цианокислый, а цианистый калий, производя в то же время, кроме бромистого или иодистого калия, бромокислую или иоднокислую соль.

Цианистые металлы 272. Соединения циана с различными металлами обладают весьма различным постоянством: одни из них (цианистые щелочные металлы) легко разлагаются кислотами, выделяя циановодород; другие противустоят этому разложению; в одних — присутствие определенного металла легко может быть обнаружено обыкновенными реагентами, в других — находящийся металл не дает своих характеристических реакций до тех пор, пока частица не разрушена, например, сильным прокаливанием и т. п. (ср. § 269). Цианистые металлы легко соединяются между собою (преимущественно — щелочные с тяжелыми), производя определенные двойные соли. Различное постоянство цианистых металлов выражается и в этих двойных солях: одни из них кислотами сполна разлагаются, выделяя весь циан в виде циановодорода, другие выделяют один из цианистых металлов, третьи, не разрушаясь, только выменивают на водород свой щелочной металл. Тела последнего рода могут входить легко в обменное разложение и с различными солями, причем щелочной металл цианистого соединения замещается металлом взятой соли. — Вообще, следовательно, при этих обменных разложениях один из металлов двойной цианистой соли и весь ее циан переносятся в новые

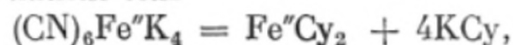
частицы, т. е. группы, из них состоящие, как бы играют роль особых сложных радикалов. Таковы будут, например, группы, известные под именем *ферроциана* и *феррициана*. Замечательно, что соли этих и подобных групп не ядовиты, между тем как цианистые металлы, сполна и легко разлагаемые кислотами, ядовиты почти настолько же, как и циановодород.

Впрочем, различное содержание металлов, находящихся в двойных цианистых солях, едва ли можно объяснить одним влиянием натуры этих металлов: есть случаи, где в соли находится один только металл и одна часть его выменивается легко, другая вовсе не способна подвергаться обмену разложению (см. ниже в этом § и ср. § 270).

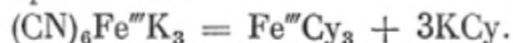
Примером простых цианистых металлов могут служить цианистый калий, цианистая ртуть, цианистое серебро и проч. Соединения цианистой ртути и цианистого серебра с цианистыми щелочными металлами — например, $\text{HgCy}_2 + \text{KCy}$, $\text{AgCy} + \text{KCy}$ — тела, легко растворимые и кристаллизующиеся, принадлежат к числу двойных солей, сполна разлагаемых соляной кислотой, между тем как, например, азотная кислота, в холоде, выделяет из них HgCy_2 и AgCy , т. е. разлагает только одну из составных частей двойной соли — цианистый калий.

Двойных цианистых солей, в которых может быть принимаема за радикал группа, состоящая из циана и металла, известно довольно много. В металлосодержащем радикале таких солей может заключаться кобальт*, хром, марганец, платина и проч., но особенно видное место занимают между ними: *ферроцианистый калий* (*железисто-синеродистый калий*, *желтая кровяная соль*, *желтое синь-кали*, *Kali borussicum flavum*)** и *феррицианистый калий* (*железо-синеродистый калий*, *красная кровяная соль*). Принимая железо $\text{Fe} = 56$ как двуатомное (Fe'') в закисном состоянии и как трехатомное (Fe''') в окисном, состав этих солей выразится следующими формулами:

желтая соль



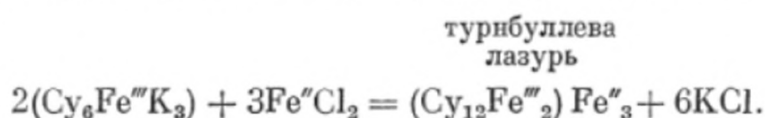
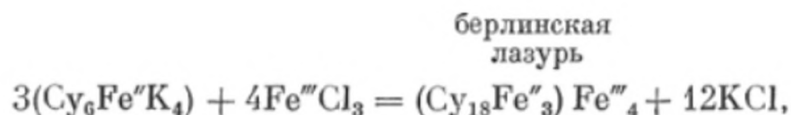
красная соль



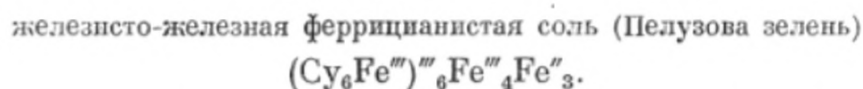
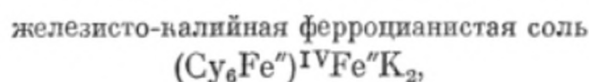
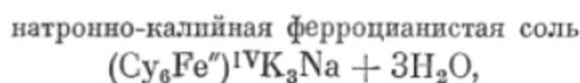
Они могут быть рассматриваемы как соединения полимерной с цианом группы $(\text{C}_6\text{N}_6)^{\text{VI}}$, частью — с железом окисным или закисным, частью — с калием. Окисляющие влияния легко переводят желтую соль в красную, восстанавливающие реагенты — особенно в щелочных растворах — условливают обратное превращение; кислоты замещают в этих солях калий водородом, производя кристаллические, так называемые *ферроциановодородную* и *феррициановодородную* кислоты. С солями различных металлов кровяные соли вступают в двойное разложение, обменивая свой калий на эквивалентное количество другого металла. Такой обмен может происходить и с солями железа: желтое синь-кали с солями окисного железа, а красное синь-кали с солями закисного железа дают темносиние осадки. Первый из них — *берлинская лазурь* — представляет *ферроцианистое окисное* железо, а второй — *турнбуллева лазурь* — *феррицианистое закисное* железо:

* Никкель, однакоже, не дает соединения с подобным характером: двойная соль цианистого никкеля с цианистым калием выделяет, при действии кислот, цианистый никкель. На этом основан способ отделения никкеля от кобальта цианистым калием.

** Желтое синь-кали составляет обыкновенный материал для приготовления всех цианистых соединений. — В кристаллизованном состоянии оно содержит $3\text{H}_2\text{O}$ кристаллизационной воды.



При действии едкого кали обе лазури выделяют то железо, которое вошло в них на место калия, и снова превращаются в соответствующие кровавые соли (ср. предыд. §). Известно также не мало веществ, представляющих соединение ферро- или феррициана с несколькими металлами разом. Некоторые из этих соединений указывают в особенности на то, что частица кровавых солей имеет по меньшей мере ту величину, какая выражена приведенными формулами. Из числа этих смешанных случаев достаточно указать на следующие:

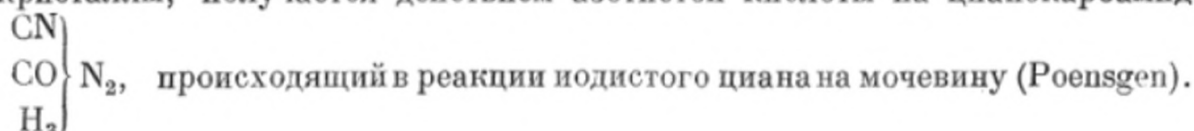


Обработка желтой кровавой соли азотной кислотой (Playfair) или — красной кровавой соли азотноватым ангидридом (Bunge) дают начало особому роду солей *нитрозоферроцианистых*, или *нитропруссидных*, отличающихся характеристичною способностью производить яркое, фиолетовое, скоропреходящее окрашивание с растворимыми сернистыми металлами. Наиболее известная из этих солей — натронная — имеет состав $\text{Cy}_5\text{Fe}''(\text{NO})\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ и представляет красные, легкорастворимые кристаллы.

273. Простейшему кислородному соединению циана — *циановой кислоте* $\left. \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ — отвечает несколько полимеров: *дициановая кислота* $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{N}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$,

трициановая, или *циануровая*, кислота $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{N}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_3$ и *циамелид* с неизвестной

(но, вероятно, высокой) частицей. Первое из этих тел весьма непостоянно и легко переходит в одно из двух последних. Наоборот, все полимеры, при нагревании, дают циановую кислоту, и на этом основывается способ ее получения. Кроме того, циамелид может быть превращен в циануровую кислоту, если его нагревать с крепкой серной кислотой. Циановая кислота жидка, летуча и обладает особым острым запахом, похожим на уксусный. Собранная в сильно охлажденном приемнике, она, как только температура несколько повысится, начинает мутиться, выделять теплоту, кипеть и переходить в циамелид — белую, аморфную, нерастворимую массу, похожую на фарфор. С водою циановая кислота дает уголекислоту и аммиак (ср. § 268). — Дициановая кислота (ср. § 269), представляющая бесцветные кристаллы, получается действием азотистой кислоты на цианокарбамид

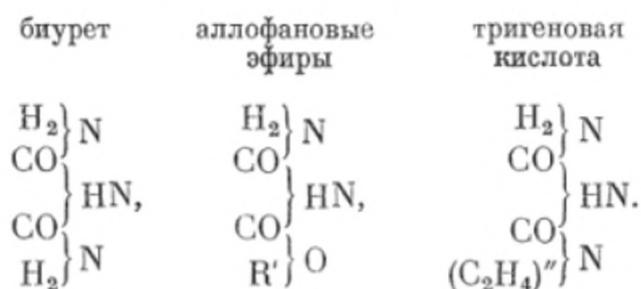


Циануровая кислота, кроме образования из твердого хлористого циана (ср. § 271) и циамелида, может получаться превращением циановой кислоты в момент ее выделения из солей; она находится также между продуктами, происходящими при нагревании мочево́й кислоты, мочевины и ее хлороводородной соли. Действием хлора на расплавленную мочеви́ну тоже происходит циануровая кислота.

Соли циановой кислоты легко образуются окислением цианистых металлов; цианистый калий служит (при высокой температуре) сильно восстанавливающим реагентом, вследствие стремления своего переходить в цианокислую соль. При действии кислот, из цианокислых солей могут иногда выделяться следы циановой кислоты, обнаруживающиеся запахом; в то же время получается или циануровая кислота, или циамелид, или (с участием воды) углекислота и аммиак.— Содержась в одних случаях как особое цианистое соединение, в других — как карбимид, циановая кислота, повидимому, легко может изменять свое строение (ср. § 268), и замечательно, что существуют действительно эфиро-замещенные производные, изомерные между собою и отвечающие, быть может, обоим этим случаям. Так называемый цианокислый эфил, жидкий и летучий, получаемый перегонкой смеси цианокислого и эфилосернокислого калия, обладает способностью образовать жидкие соединения с HCl, HBr (Gal) и со щелочами дает углекислоту и амин (см. § 254), а изомерное с ним нелетучее тело *цианэтолин*, приготовляемое действием хлористого циана на эфилалкоголят натрия, производит с едким кали алкоголь и цианокислый калий, переходящий тут же в углекислую соль, а с хлороводородом — хлористый эфил и циануровую кислоту (Gal). Если эти наблюдения верны, то есть вероятность, что тело, известное под именем цианокислого эфи́ла *, имеет

строение $\text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N}$, т. е. представляет эфилкарбимид, а *цианэтолин*, заключая, напротив, эфил, связанный с цианистой группой не азотом, а кислородом, будет настоящим сложным эфиром циановой кислоты.

Соответственно существованию эфиров, происходящих от циановой кислоты и представляющих замещенные карбимиды, могут, при помощи ее, получаться и тела более сложные, но тоже представляющие аминные производные углекислоты. Таковы соединения, известные под названием *аллофановых* эфиров и солей и *тригеновой* кислоты. Аллофановые эфиры происходят при действии паров циановой кислоты на алкоголи, и тригеновая кислота — при действии их на альдегид. Все тела эти находятся, повидимому, в близком отношении к биурету (см. § 259): тригеновая кислота представляет биурет, где H_2 замещен альдегидной группой C_2H_4 , а аллофановые соединения — биурет, заключающий замещенный водяной остаток вместо одного из остатков аммиакальных:



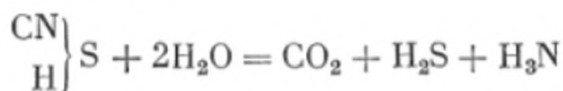
* Другие вещества, считающиеся эфирами циановой кислоты (цианокислые — мэфил, фенил, нафтил), по свойствам аналогичны с этим эфилным соединением.

При помощи радикалов многоатомных могут происходить аллофановые соединения более сложные; например, при действии циановой кислоты на эфилгликол образуется эфир, соответствующий вышеприведенной формуле, но где $R' = \left[\begin{smallmatrix} C_2H_4 \\ H \end{smallmatrix} \right] O$ (Baeyer), а в реакции цианокислого калия на однохлороуксуснокислый эфир получается аллофановое соединение, где $R' = \left[\begin{smallmatrix} C_2H_2O \\ C_2H_5 \end{smallmatrix} \right] O$ (Зайцев 2-й).

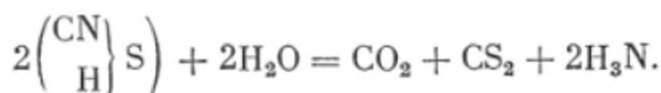
Циановой кислоте отвечает тиопроизводное, известное под именем *сероциановодородной*, или *родановодородной*, кислоты $\begin{smallmatrix} CN \\ H \end{smallmatrix} \} S$. — Металлические производные этого тела — аналоги цианокислых солей — получаются прямым присоединением серы к цианистому металлу или взаимодействием цианистых и сернистых соединений. Таким образом, цианистый калий (или желтое синь-кали, дающее, при накаливании, цианистый калий), при плавлении с серою, производит *сероцианистый*, или *роданистый*, калий $\begin{smallmatrix} CN \\ K \end{smallmatrix} \} S$ — легко растворимое тело, кристаллизующееся в бесцвет-

ных призмах. Роданистый аммоний $\begin{smallmatrix} CN \\ H_4N \end{smallmatrix} \} S$ (ср. § 266) получается при действии синильной кислоты на сернистый аммоний и происходит также в реакции аммиака на тритиоуглекислый эфир, причем образуется вместе меркаптан, $\begin{smallmatrix} CS \\ (C_2H_5)_2 \end{smallmatrix} \} S_2 + 2H_3N = 2 \left(\begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ H \end{smallmatrix} \right) S + \begin{smallmatrix} CN \\ H_4N \end{smallmatrix} \} S$ (Husemann).

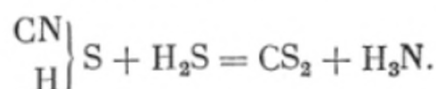
От сероцианистого калия, двойными разложениями, можно переходить к другим роданистым металлам, из которых соединение окисного железа отличается темно-красно-красным, почти черным, цветом. Кислоты выделяют из роданистых металлов кислоту $\begin{smallmatrix} CN \\ H \end{smallmatrix} \} S$, представляющую бесцветную жидкость с запахом, похожим на уксусный. В сухом виде родановодородная кислота легко разлагается на так называемую *ксантановодородную* кислоту $CNHS_3 = (\text{вероятно}) \begin{smallmatrix} CN \\ H \end{smallmatrix} \} (S_3)''$ и на циановодород, а с водою, особенно при нагревании, дает, кроме того, углекислоту, углесеру, сероводород и аммиак:



и



С сероводородом происходит разложение, совершенно соответствующее распаденнию циановой кислоты с водою:



Превращение сероцианистых металлов — в особенности при нагревании — дает начало новым сложным телам (*меламу*, *меллону* и проч.),

принадлежащим, повидимому, к числу аммиакальных производных циана (см. след. §). Перегонкой сероцианистого калия с эфиросерноокислыми солями, или посредством других двойных разложений, получаются жидкие, сильнопахнущие сероциановые эфиры. Из них сероциановый аллил встречается в природе в различных растениях (преимущественно в семействе крестоцветных) и составляет главную часть летучего масла горчицы, образующегося распадением особого, сложного, глюкозидного производного (*миронокислого* калия), находящегося в ее семенах. Действие аммиака на сероцианистый аллил ведет к образованию особых замещенных мочеви́н: прямым соединением обоих тел происходит *тиосиннамин*, или

аллилотииомочевина,
$$\text{C}_3\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{S} \end{array} \right\} + \text{H}_3\text{N} = \text{C}_3\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{c} \text{CS} \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_2$$
, а из этого тела, при дей-

ствии гидратной окиси свинца, происходит, вследствие выделения H_2S ,

синнамин, или *аллилоцианамид*,
$$\text{C}_3\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$$
. С другой стороны, влиянием

гидратной окиси свинца на сероцианистый аллил, образуется *синаполин*,

получаемый также действием воды на цианоокислый аллил
$$\left(2 \left(\text{C}_3\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{O} \end{array} \right\} \right) + \right.$$

$$\left. + \text{H}_2\text{O} = \left(\text{C}_3\text{H}_5 \right)_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_2 + \text{CO}_2 \right)$$
 и представляющий не что иное, как *дву-*

аллило-мочевину.

Ангидрида циановой кислоты неизвестно, но для сероциановой кислоты существует соответствующий тиоангидрид
$$\text{CN} \left\{ \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{S} \end{array} \right\}$$
 — *сернистый циан*, происходящий при действии подистого циана на роданистое серебро и представляющий бесцветное кристаллическое летучее тело.

274. Подобно другим углеродистым радикалам, циан может соединяться с аммиакальными остатками или — что все равно — замещать водород аммиаке. Его полимеры, в свой черед, дают амидные производные, которые в особенности многочисленны для радикала цианурового $(\text{C}_3\text{N}_3)^m$. Вследствие многоатомности этого радикала является здесь возможность образования гидратамидных веществ. Если же он входит в частицу более одного раза, то возможным становится еще образование тел, заключающих остатки более чем трех частиц аммиака. Все это обуславливает значительное разнообразие аммиакальных производных, содержащих радикал $(\text{C}_3\text{N}_3)^m$.

Из простейших аммиакальных производных циана известен лучше *цианамид*
$$\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{N} \end{array} \right\} = \text{C}^{\text{IV}} \left\{ \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}$$
, получаемый двойным разложением сухого аммиака с газообразным хлористым цианом. Цианамид кристаллический, плавится при $+40^\circ$ и расплывается во влажном воздухе. При прибавлении к его водному раствору малого количества азотной кислоты, он, принимая воду, дает мочеви́ну:

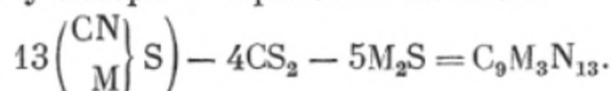


При слабом нагревании раствора цианамиды с прибавкой аммиака, он переходит (Нааг) в *дициандиамид* (*парам*) $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{N}_2 \\ \text{H}_4 \end{matrix} \right\} \text{N}_2$. То же тело образуется действием углекислоты на натрий-амид NaNH_2N (Beilstein и Geuther). Дициандиамид бел, кристаллический, плавится около 205° и разлагается при нагревании; с водою, при содействии кислот, претерпевает превращение в слабощелочное тело *дициандиамидин* $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$. Превращение это аналогично переходу цианамиды в мочевины.

При выпаривании в водном растворе или при нагревании до 150° , цианамид превращается в утроенный полимер — *меламин* (*трициантриамид*, или *цианурамид*) $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{N}_3 \\ (\text{H}_2)_3 \end{matrix} \right\} \text{N}_3$ легко кристаллизующийся, одаренный щелочными свойствами и способный давать с кислотами кристаллические соединения.

К производным, где число паев аммиакального азота превышает атомность радикала C_3N_3 , принадлежат: *мелам* $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_{11} = \left. \begin{matrix} (\text{C}_3\text{N}_3)_2 \\ \text{H}_9 \end{matrix} \right\} \text{N}_5$ и так называемый *гидромеллон*, или *меллоноводородная кислота* $\text{C}_9\text{H}_3\text{N}_{13} = \left. \begin{matrix} (\text{C}_3\text{N}_3)_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{N}_4$.

Мелам происходит нагреванием смеси роданистого калия с нашатырем и представляет белое порошковатое тело. Гидромеллон в отдельном виде известен мало, но исследованы его металлические производные, так называемые меллонистые металлы. Наиболее изучены из этих последних три калийные соединения — $\text{C}_9\text{H}_2\text{KN}_{13}$, $\text{C}_9\text{HK}_2\text{N}_{13}$ и $\text{C}_9\text{K}_3\text{N}_{13}$, представляющие труднорастворимые, белые, кристаллические вещества. Соединения эти получают превращением различных аммиакальных производных циана и образуются также, различными влияниями, из роданистых металлов вследствие потери углесеры и сернистого металла:



Отношение между упомянутыми аммиакальными производными радикала C_3N_3 и возможность перехода одного из них в другое видны из следующих уравнений:



Главнейшими цианистыми гидратно-аммиакальными производными с радикалом C_3N_3 будут: *аммелин* $\text{C}_3\text{H}_5\text{ON}_5 = \left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{C}_3\text{N}_3 \\ \text{H}_4 \end{matrix} \right\} \text{O}$, так называемая

мелануреновая кислота $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 = \left. \begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{C}_3\text{N}_3 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$, *аммелид* $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_9 =$

$= \left. \begin{matrix} \text{H}_3 \\ (\text{C}_3\text{N}_3)_2 \\ \text{H}_6 \end{matrix} \right\} \text{O}_3$ и *циамелуровая кислота* $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_7 = \left. \begin{matrix} \text{H}_3 \\ (\text{C}_3\text{N}_3)_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_3 \text{N}^{\text{'''}}$.

Мелануреновая кислота — белое порошковатое тело, нерастворимое в воде, — образуется вместе с циануровой кислотой при продолжительном нагревании мочевины, а остальные три соединения — тоже белые твердые вещества — происходят особыми превращениями, то под влиянием кислот, то под влиянием щелочей, из мелама, меламина или меллонистых соединений. Аммелин и аммелид имеют слабощелочные свойства, а циамелуровая кислота способна давать металлические производные.

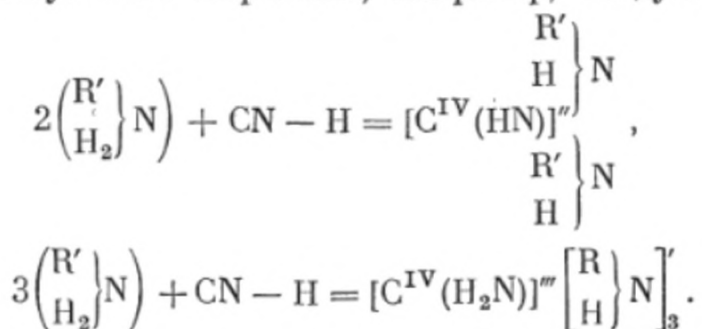
Замещенные
аммиакальные
производные циана

275. Цианамиду отвечают некоторые вещества, содержащие, вместо простого аммиакального остатка (H_2N), остаток замещенный ($\text{R}'\text{HN}$)' или ($\text{R}'_2\text{N}$)'. Таковы будут, например, кроме упомя-

нутого выше синнамина, *циананилид* $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CN} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N} = \left. \begin{array}{c} \text{C}^{\text{IV}} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}_2$ и *цианэфилани-*
лид $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{array} \right\} \text{N} = \left. \begin{array}{c} \text{C}^{\text{IV}} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N}_2$, получаемые действием хлористого циана, в холоде,

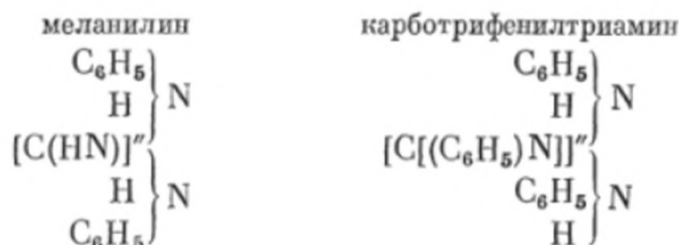
на раствор анилина или эфиланилина в эфире. Вторые из приведенных формул, указывающие химическое строение этих тел, обнаруживают их родство с аминами. Это — амины, в составе которых находится четырехатомный пай угля, усложняющий усложнение частицы — содержание в ней двух пар азота. В самом деле, цианэфиланилид обладает способностью производить с кислотами соли, но так как пай угля остается здесь соединенным с тремя единицами азотного сродства, то частица, содержа группа (CN), является и настоящим цианистым соединением. Присоединяя элементы воды, подобно цианамиду, циананилид может давать фениломочевину.

С другой стороны, циан, вводя в аммиакальные производные пай C^{IV} , может, влиянием этого пая, усложнять и большее усложнение аминной частицы — большее накопление в ней пар азота. В этом случае, разумеется, пай угля не может присутствовать в виде группы CN , обладающей одной только единицей свободного углеродного сродства и потому неспособной связывать в одну частицу, действием этого сродства, две или три группы. — Если же допустить, что при замещении водорода в аминах цианом азот этого последнего вступает во взаимодействие с аммиакальным водородом амина, между тем как углеродный пай действует на сродство пар азота, находившегося в амине, то усложнения становятся понятными и могут быть выражены, например, следующими схемами:

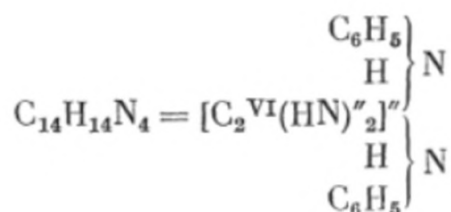


Первому из приведенных уравнений отвечает образование триаминов — щелочей *меланилина* и *менафталидина* — действием хлористого циана на анилин или нафталидин при нагревании.

Усложняющая роль углеродного пая становится еще яснее, если принять во внимание, что прямым замещением четырех паев аммиакального водорода паем угля, при действии четыреххлористого углерода на анилин, может быть получен (A. W. Hofmann) аналог меланилина — *карботрифенилтриамин*. Отношения обоих аминов, вероятно, могут быть выражены следующим образом:



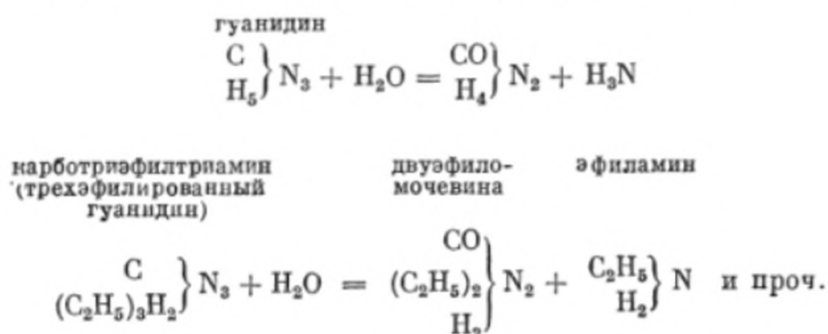
С другой стороны, понятно, что аналогом этих же веществ и простейшим из них представителем является гуанидин с своими замещенными производными (ср. § 255). — Подобные же случаи усложнения могут быть вызваны и в различных других реакциях, где участвуют цианистые соединения. Так, при действии цианокислого эфира на алкоголь натрия, происходит, между прочим, *карботриэфилтриамин* (A. W. Hofmann), а при действии циана (свободного) на анилин получается *циананилин* и т. п. Последняя реакция хотя и представляет по наружности прямое соединение двух частиц анилина с частицей циана, но циананилин обладает, вероятно, строением:



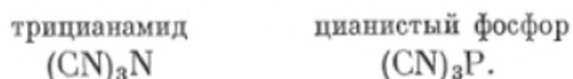
Этому строению отвечает и возможность получения из него аммиакальных производных, заключающих радикал щавелевой кислоты.

К той же категории принадлежит, без сомнения, образование гликоциаммина, соединением цианамида с гликоколом (ср. § 260). Наконец, с изложенной точки зрения, понятно и родство всех этих тел с мочевыми производными и веществами, к ним примыкающими; понятна и возможность происхождения из них, с одной стороны, цианистых соединений, с другой — при содействии элементов воды — мочевины или ее производных*.

* Сюда же относятся, без сомнения, следующие реакции:



276. К веществам, примыкающим к аммиакальным производным циана, может быть отнесен *трехцианистый* фосфор, являющийся представителем неизвестного трицианамид или трехцианистого азота:



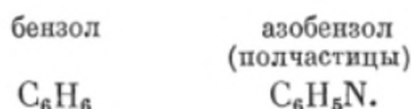
Трехцианистый фосфор получается нагреванием цианистого серебра с треххлористым фосфором (Hübner и Wehrhane). Он представляет белое, кристаллическое, летучее вещество и, подобно некоторым другим простейшим соединениям циана, напоминает аналогию этого радикала с галоидами: цианистый фосфор с водою быстро разлагается, подобно треххлористому фосфору, и производит циановодород и фосфористую кислоту.

Группа 7-я. Азосоединения

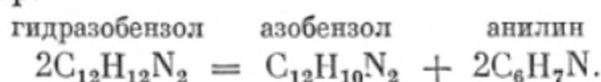
Общие отношения
азопроизводных

277. Азопроизводные, как и диазопроизводные, составляющие последующую группу, найдены только для веществ ароматических и для тел, еще более неопредельных. Быть может, они только для них и существуют. Уже было указано, что главный способ образования азопроизводных основывается на восстановлении нитропроизводных амальгамой натрия (см. § 126), что образование это всегда соединяется с удвоением частицы и что для каждого нитропроизводного существуют три азопродукта, происходящие последовательным восстановлением. Две частицы нитропроизводного, выделяя 3 O, дают сначала *азоксипроизводное*, дальнейшим выделением O происходит *азопроизводное*, и, наконец, присоединением к последнему 2H, получается *гидразопроизводное*.

Азопроизводное, если взять половину его частицы и сравнить с тем первоначальным телом, которое подверглось нитрованию, является как бы продуктом замещения *одного* атома водорода в частице этого тела *одним* атомом азота; например:



Под именем гидразопроизводных могут, повидимому, быть подразумеваемы два рода веществ, изомерных между собою, но существенно различных друг от друга. При более слабом восстановлении происходят гидразопроизводные (из азобензола — *гидразобензол*, A. W. Hofmann), легко отдающие, с переходом опять в азопроизводное, принятый ими водород и способные, при нагревании, распадаться на азопроизводное и амидопроизводное; например:



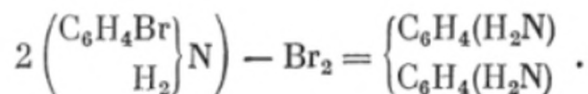
В телах этого рода азот и присоединившийся водород не обуславливают резких, определенных химических свойств, и такие именно тела, как кажется, должны быть признаны настоящими гидразопроизводными, способными получаться из всех азосоединений. При восстановлении более энергичном, а также превращением гидразопроизводного первого рода (из гидразобензола — действием кислот) может происходить иногда соединение того же эмпирического состава, но, по свойствам, очевидно принадлежащее к числу производных аммиакальных. Таков будет, по

крайней мере, бензидин (дифенилдиамин, ксенилендиамин) — изомер гидразобензола, представляющий, как показало эфилирование, первичный диамин радикала $(C_{12}H_8)'' = C_{12}H_{10} - H_2$.

Химическое строение азоксипроизводных, азопроизводных и настоящих гидразопроизводных остается еще неразъясненным, и, за недостатком фактов, едва ли можно предложить относительно этого вопроса какую-либо гипотезу, имеющую достаточные основания. Ввиду соображений, заставляющих принять в диазопроизводных непосредственное соединение друг с другом двух атомов азота, и принимая в соображение резкое различие в свойствах, существующее между диазо- и азосоединениями, трудно решиться приписывать непосредственному взаимодействию азотных атом удвоение частицы азовещества, а между тем способность настоящих гидразопроизводных — распадаясь, производить из одной своей частицы две частицы тела с аммиакальным остатком в составе — противоречит до некоторой степени предположению, что азосоединения обладают цельной частицей. — Напротив, изомерный с гидразобензолом бензидин имеет, без сомнения, цельную частицу: он может получаться из двунитрованного дифенила (см. § 118) восстановлением (Fittig).

Независимо от присутствия тех атомов азота, которые характеризуют азосоединения и придают им определенные химические черты, азовещества могут заключать и другие различные группы, обуславливающие другую сторону их химического характера. На эту другую сторону характера азотные атомы, повидимому, влияют мало. Так, азосоединения, берущие свое начало от бензола, вообще не имеют, как и сам бензол и нитробензол, резкого химического характера: азоксибензойная кислота (Griess), азобензойная и гидразобензойная кислоты (Strecker) обладают, подобно бензойной и нитробензойной кислотам, определенно кислыми свойствами (и, вследствие удвоения частицы, двуосновностью); гидразоанилин (Haarhaus) щелочен, подобно самому анилину; также щелочны азопродукты, представляющие азобензол, в котором один или два атома водорода замещены водяными остатками.

К § 277. Подобно образованию дифенила, соединением двух остатков бензола $(C_6H_5)''_2 = 2(C_6H_5) - H_2$, образуется бензидин (диамидо-дифенил) соединением двух остатков анилина, при действии натрия на броманилин (Glaser):



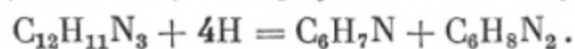
Способы образования и превращения
азопроизводных

278. Влиянием амальгамы натрия на нитропродукты получено большинство азовеществ; таковы, кроме производных бензола и бензойной кислоты: азоанисовая кислота (Алексеев), азотолуид и азокситолуид (Яворский, Вериге), азоцимид, азоксилид (Вериге), азоксиафталид (Яворский), гидразоанилин и проч. Но некоторые азотела происходят и другими путями: азоксибензол (азоксибензид) может быть приготовлен действием алкогольного раствора едкого кали на нитробензол (Зинин); тем же путем получена азоксибензойная кислота из нитробензойной (Griess). Самый азобензол был приготовлен впервые перегонкой нитробензола с алкогольным щелоком кали (Mitscherlich). Далее, из нитробензола $C_{14}H_9(NO_2)_2O_2$, получаемого влиянием азотной кислоты на дезоксибензоин (см. § 220), происходит (Зинин), при действии того же щелока,

азобензойная кислота, тождественная или изомерная с получаемой из кислоты нитробензойной. Во всех этих реакциях восстановление совершается, повидимому, на счет алкоголя, который переходит в альдегид. Оно может иметь место и при других обстоятельствах: при перегонке нитробензола с железом и уксусной кислотой тоже образуется азобензол (Noad); при пропускании сероводорода в алкогольный, насыщенный аммиаком раствор азобензола, получается настоящий *гидразобензол* (A. W. Hofmann), а если обработка теми же реагентами совершается при нагревании, то из азобензола или азоксибензола происходит изомерный с гидразобензолом *бензидин*. Далее, азобензойная кислота может получаться действием цинка на аммиакальный раствор нитробензойной кислоты (Siebert). — Наконец, щелочные азопроизводные, представляющие азобензол и азонфталид, в которых пай водорода замещен аммиакальным остатком, — тела, получившие название *амидодифенилимида* (Griess и Martius), *амидодинафтилимида* (Martius), — образуются окисляющим влиянием, но уже, разумеется, не из нитропроизводных, а из анилина и нафтиламина. Они происходят действием азотистой кислоты, при нагревании, на алкогольный раствор солей упомянутых щелочей или нагреванием их водных растворов с оловянноокислым натрием. Вместе с азовеществами получают, в этих реакциях, соответствующие алкоholes — фенол и алкоголь нафтильный.

К § 278. Образование азопроизводных окислением из амидопроизводного, т. е. реакцией, противоположной той, которой азопроизводные происходят из нитропроизводных, будет, повидимому, вообще удаваться в щелочных растворах. — Анилин, при действии слабого раствора марганцовокислого калия, дает азобензол, и вместе с тем получают также, в небольшом количестве, промежуточные продукты — гидразобензол и азоксибензол (Glaser).

279. Азопроизводные вообще представляют кристаллические, довольно трудно растворимые тела. Азотела и азокситела бывают обыкновенно окрашены в более или менее желтый, а некоторые — и в красный цвет. К последним принадлежит азобензол и его гомологи; гидразосоединения, напротив, часто бывают бесцветны. Азобензол с своими гомологами, амидодифенилимид, гидразоанилин и проч. — летучи без разложения; напротив, азоксибензол и его аналоги — и также, вообще, азопроизводные кислот — неспособны перегоняться. Легкая потеря водорода при окислении свойственна, повидимому, вообще настоящим гидразопроизводным; ее испытывает не только гидразобензол, но и гидразобензойная кислота и проч. Для тех же гидразопроизводных характеристично распадение на амидированное тело и азовещество: упомянутая выше гидразобензойная кислота, уже при кипячении с крепкой соляной кислотой, производит амидобензойную кислоту (бензаланин) и азобензойную кислоту. Распадение другого рода, тоже как будто указывающее на нецельность частицы, имеет место для амидодифенилимида (амидоазобензола), при действии олова с соляной кислотой; реакция эта дает начало анилину и одному из изомерных фенилендиаминов (см. § 256) — *парафенилендиамину*:



Два пая азота в азопроизводных, быть может, находятся в различных состояниях; по крайней мере, азобензойная кислота, при прокаливании со щелочами, выделяет в виде аммиака только половину своего азота (Strecker).

Оставаясь попрежнему удвоенными частицами и сохраняя свой азот, азосоединения могут подвергаться определенным изменениям. Так,

например, нитрованием из азоксибензида получены два изомерных одно-нитрованных продукта — *нитразоксибензид* и *изонитразоксибензид*, из которых второй растворим в алкоголе гораздо легче первого (Зинин). Из азобензола также получают *нитразобензол* и *двунитразобензол*. Все эти нитропродукты, при восстановлении, могут давать щелочи; из нитразобензола, вероятно, происходит *амидодифенилимид*, а из динитразобензола получена щелочь $C_{12}H_8N_2(NH_2)_2$, названная *дифенином* (Laurent и Gerhardt).

Особого рода интересные отношения, свойственные, вероятно, некоторым другим азосоединениям, замечены (Вериге) для азотолуида. Вещество это с бромом $(Br)_2$ может соединяться прямо, как и азобензид; но если взять его в сыром нечистом состоянии и приливать бром к эфирному его раствору, то происходит белое кристаллическое тело $C_{14}H_{20}N_2Br_4 = C_{14}H_{14}N_2 + H_2 + 4HBr$, представляющее бромистоводородное соединение особого, бромсодержащего диамина $C_{14}H_{18}Br_2N_2$ и способное, согласно тому, легко обменивать два пая брома. Действуя хлором, можно, повидимому, получить соответствующее хлористое соединение.

Индиговые производные

280. Кроме азотистых веществ, достаточно изученных и описанных в предыдущих отделах, существуют еще некоторые азотистые тела, бывшие предметом многих исследований, но до сих пор не поддающиеся попыткам судить об их химическом строении. Можно, однакоже, положительно утверждать, что они принадлежат к одному из описанных главных разрядов азотистых соединений или составляют совершенно особые разряды, но ни в каком случае не примыкают к диазопроизводным, о которых говорится ниже. — Одни из этих тел, сравнительно простого состава, находятся в близком отношении к некоторым ароматическим веществам и тесно связаны между собою по своим превращениям. Их исходною точкою служит *индиго* (кубовая краска). Другой разряд составляют вещества, имеющие огромную важность по своему физиологическому значению, являющиеся главными составными частями организмов животных и постоянно присутствующие, в некотором количестве, в растениях. Эти последние, кроме угля, водорода, кислорода и азота, содержат обыкновенно в своем составе серу, а иногда и другие элементы. Они вообще довольно близки по своим свойствам, обладают, несомненно, весьма высоким весом частицы и отличаются изменчивостью. Изменчивость эта выражается и в способности их переходить в гниение, т. е. подвергаться распадению на различные, более простые (часто — волючие) продукты, — распадению, которое вызывается развитием низших организмов (Pasteur) и вполне соответствует брожению сахаристых веществ. Главнейшие из них, все вместе, обозначаются обыкновенно именем *протеиновых* веществ.

Индиго содержится в соке различных растений (*Indigofera*, *Isatis* и проч.), вероятно — в виде особого глюкозида *индикана* (Schunck), и осаждается в нечистом виде при брожении сока и действии на него воздуха. Индикан найден, кроме того, в малом количестве, в моче многих млекопитающих (Hoppe-Seyler) и присутствует иногда также в гное.

Чистое *синее индиго* C_8H_5ON получается в кристаллическом виде возгонкою сырого индиго или его восстановлением и последующим окислением, действием воздуха. Из этого вещества, правильными превращениями, без разрушения частицы, получается целый ряд продуктов; сильные же разрушающие реакции ведут вообще к образованию салициловых

производных. — Превращения индиговых соединений напоминают до некоторой степени переходы мочевых производных. Восстанавливающие реагенты переводят синее индиго в *белое индиго* $C_{16}H_{12}O_2N_2$ реакцией, похожей на превращение аллоксана в аллоксантин. Белое индиго — тело, растворимое в алкоголе, — легко переходит обратно в синее индиго, действием всех окисляющих реагентов и, даже, атмосферного кислорода. Окисление синего индиго, например слабой азотной кислотой, ведет к образованию *изатина* $C_8H_5O_2N$ — вещества, растворимого в воде и образующего желто-красные призматические кристаллы. Изатин, при действии щелочей, подобно аллоксану, дает, прямым присоединением, соль кислоты *изатиновой* $C_8H_6MO_3N$. Восстановлением, изатин не возвращается к синему индиго; с амальгамой натрия он производит (Кпор) белую кристаллическую *гидриндиновую* кислоту $C_8H_7O_2N$, способную опять легко переходить, окислением, в изатин. Менее сильное восстановление (сернистым аммонием или цинком с серной кислотой) ведет к образованию из изатина промежуточного кристаллического же продукта *изатида* $C_{16}H_{12}O_4N_2$. Отношения изатина, изатида и гидриндиновой кислоты, очевидно, параллельны отношениям аллоксана, аллоксантина и кислоты диалуровой. Окислением гидриндиновая кислота может давать изатин. При нагревании раствора ее с глицерином происходит, потерей воды, фиолетовый порошковатый *индин* $C_{16}H_{10}O_2N_2$, полимерный с синим индиго. Далее, разными правильными превращениями, могут получаться еще и различные другие продукты. — Разрушающим действием расплавленного едкого кали могут происходить из индиго антраниловая и салициловая кислоты и (при перегонке) анилин, а изатин дает анилин уже при перегонке с крепким калийным щелоком, причем выделяется водород. С другой стороны, действие крепкой азотной кислоты, при нагревании, может вести к образованию, из индиго, нитросалициловой (*индиговой*, *аниловой*) кислоты, а при сухой перегонке гидриндинокислого серебра происходит масло горьких миндалей (Кпор). Действием аммиака получается из изатина целый ряд продуктов, представляющих большею частью аммиакальные производные изатиновой кислоты. С галоидами изатин дает продукты замещения, и превращения этих последних едким кали служат для получения галоидных производных анилина (см. § 256).

Азотистые вещества
животных организмов

281. Обыкновенно отличают друг от друга и называют отдельными, самостоятельными именами различные протеиновые вещества, почти одинаковые по составу и, часто, довольно близкие по свойствам. Таковы: *белковина*, или *альбумин*, находящийся в белке яиц, в пасоке крови, в различных других животных жидкостях, в соке растений и проч.; *волокнуна*, или *фибрин*, также находящийся в крови, и проч.; *синтонин*, или *мышечный фибрин*; *творожина*, или *казеин*, или (из растений) *легумин*; *глобулин*, присутствующий в хрусталике глаза; *гематокристаллин*, содержащийся в шариках крови и отличающийся от всех предыдущих способностью кристаллизоваться. — Так как различие этих веществ заключается почти только в наружных свойствах и, притом, многие из них встречаются, в различных организмах или в различных местах организма, в виде различных видоизменений, нередко опять получающих самостоятельные названия, то, при отсутствии критериев, отнюдь нельзя ручаться, чтобы вещества эти представляли определенные химические виды. Легко может быть также, что, наоборот, под одним именем нередко соединяются здесь несколько близких, но различных веществ; так, например, судя по различию формы кристаллов, получаемых из крови различных животных,

надо полагать, что название гематокристаллина придается различным телам. Все упомянутые вещества отличаются способностью находиться в растворенном состоянии и переходить из него, при известных условиях (при нагревании, действии разных реагентов, или — иногда — сами собою), в состояние *свернутое* (пектозное? см. § 98), нерастворимое. Впрочем, при этом переходе происходит, повидимому, выделение небольшого количества щелочных солей и т. п. — веществ, которые, кажется, присутствуют как существенная составная часть в составе растворимых видоизменений протеиновых тел. Многочисленные элементарные анализы указали, во всех упомянутых веществах, одинаковое содержание угля, водорода, азота и кислорода, между тем как количество серы, всегда в них присутствующей, бывает несколько различно, но, сравнительно с количеством других элементов, всегда незначительно. Величина частицы протеиновых соединений остается неизвестной, но так как они имеют способность производить осадки с некоторыми солями, то определение состава этих осадков дает возможность к догадкам. Таким образом полагают (Lieberkühn), что частица альбумина содержит по меньшей мере 72 пая угля. Определение платины в осадках, производимых платино-цианистым калием с протеинными веществами, позволило судить с некоторою вероятностью и об относительной величине частицы протеиновых веществ. Основываясь на таких опытах, думают (Schwarzenbach), что частица казеина, с которым получается осадок, содержащий платины приблизительно вдвое более, чем осадок альбуминный, — вдвое менее частицы альбумина.

К упомянутым главным веществам примыкают еще многообразные тела близкого к ним состава, тоже находящиеся в животных организмах как нормальные или патологические продукты и считаемые продуктами превращения главных протеинных веществ. Таковы: *паральбумин* и *метальбумин*, *панкреатин*, находящийся в соке поджелудочной железы, *пепсин*, присутствующий в желудочном соке и условливающий, по преимуществу, растворение протеинных тел и их переход в *пептоны* — вещества, не свертываемые нагреванием. Далее отличают: *глютин*, или *клейковину костей*; *хондрин*, или *клейковину хрящей*; *кератин* — вещество волос, копыт, рогов, ногтей; *фиброин* — вещество шелка и паутины и проч. — Так сказать, на половине между древесинными и азотистыми веществами становится *хитин*, довольно далеко уклоняющийся от протеинных тел, составляющий жесткие части организма насекомых, пауков, ракообразных и дающий, при действии крепкой серной кислоты (Berthelot), значительное количество сахаристого вещества.

Различные пигменты животного царства также должны быть отнесены к числу азотистых тел неизвестного строения. Здесь можно назвать красильные начала крови: нормальной — *гематин* (*гемоглобин*), содержащий железо, и крови экстравазатов — *гематоидин*. Оба эти тела способны кристаллизоваться, и последнее из них, быть может, тождественно с красным красильным веществом желчи — *холепиррином* (*билирубином*, *билифульвином*, *билифаином*). Между составом билирубина и других красящих веществ желчи — зеленых *билипразина* и *биливердина* и бурого *билифусцина* — существуют, повидимому, простые отношения, и вещества эти могут, при известных влияниях, превращаться друг в друга (Städeler). Также довольно простое отношение по составу имеет, кажется, место между гематином и билирубином (Hoppe-Seyler).

Наконец, к азотистым телам животного происхождения принадлежит *протагон*, находящийся преимущественно в мозге и извлекаемый из него алкоголем. Тело это, если верны наблюдения Liebreich'a, получается,

в чистом состоянии, в мелких микроскопических кристаллах и представляет положительно определенный химический вид. Оно содержит в составе фосфор и обладает, будто бы, весьма сложной формулой $C_{116}H_{241}N_4PO_{22}$. Протагон способен претерпевать правильные распадения: например, при кипячении с баритовой водой он образует глицеринофосфорную кислоту, несколько жирных кислот и особую щелочь *нейрин*, имеющую состав амиленамина. В красных шариках крови также найден протагон (Hermann).

Что касается химических отношений азотистых животных веществ к другим более простым и определенным телам, то высказываемы были некоторые догадки (Hunt), состоявшие вообще в том, что эти сложные азотистые тела могут быть аммиакальными производными тел сахаристых и т. п., — производными, заключающими частью серу вместо кислорода. В самом деле, действуя аммиаком при нагревании на углеводы, удавалось получать соединения, имеющие некоторое сходство с азотистыми животными веществами (P. Thénard, Schützenberger).

Группа 8-я. Диязосоединения

Общие отношения
диязопроизводных

282. До сих пор диязопроизводные получены одним только путем (Griess) — действием азотистой кислоты на вещества, заключающие аммиакальный остаток. Превращение состоит здесь в замещении трех паев водорода — двух аммиакальных и одного прямо соединенного с углем — павом азота. В самом деле, происходящее диязопроизводное не заключает более аммиакального водорода; а если обработке азотистой кислотой подвергается тело с замещенным аммиакальным остатком, например эфиланилин, то происходит та же самая диязофенольная группа, как и из анилина, между тем как представитель пая аммиакального водорода — эфил — выделяется в виде алкоголя (Griess). Так как входящий в новую частицу пай азота замещает, между прочим, два пая аммиакального водорода, т. е. водорода, насыщавшего две единицы азотного сродства, то всего естественнее принять, что здесь образуется двуатомная группа, состоящая из двух соединенных между собою паев азота ($N''N'''$). Предположение это подтверждается, к тому же, способностью диязопроизводных с особенною легкостью выделять весь свой азот — способностью, резко отличающей их от азопроизводных.

Диязопроизводное, например получаемое из фенола, с <отвеча>ющими ему аммиакальным производным и углеводородом, составляют, таким образом, следующую параллель:



По эмпирической формуле, диязопроизводное, при сравнении с своим нормальным веществом (в приведенном примере — с бензолом), является как бы результатом замещения двух паев водорода двумя паями азота, и от соответствующего азопроизводного оно будет отличаться вдвое большим, по отношению к количеству углерода, содержанием азота.

Превращению в диязопроизводные могут подвергаться ароматические и более неопределенные соединения весьма различных разрядов. Вообще, если в этих соединениях содержатся, кроме аммиакального остатка, претерпевающего изменение, другие пай или группы, более или менее характери-

стичные для данного вещества, то они сохраняются в диазопроизводном, сообщая ему определенный химический колорит. Из амидокислот (бензаламина, антраниловой кислоты и проч.) происходят таким образом *диазокислоты*, т. е. частицы, сохраняющие свой кислотный водяной остаток; из нитранилина или нитрованных амидокислот образуются *нитродиазобензол* и *нитродиазокислоты*; из галоидных производных с аммиакальным остатком в составе получают диазопроизводные, в которых, вместо части водорода, находится галоид и проч.— Далее, возможно и большее замещение водорода азотом, если превращению подвергается тело, заключающее, например, два аммиакальных остатка: так, из бензидина (двуамидодифенила) образуется *тетразодифенил* (правильнее — *дидиазодифенил*) $C_{12}H_6N_4$.

Самые диазопроизводные вообще не получают, при упомянутых реакциях, прямо, в отдельном состоянии, а происходят соединения их частицы с частицей аммиакального производного, которое подвергнуто обработке, или — с частицей минеральной (обыкновенно — азотной) кислоты.

Возможность существования таких соединений, быть может, обуславливается способностью азота действовать пятью единицами сродства, и с этой точки зрения, сами упомянутые соединения являются принадлежащими к типу аммонийных солей. Так как в диазосоединениях находятся по меньшей мере два пая азота, то собственно, для полного перехода к этому типу, должно бы иметь место присоединение к диазовеществу двух других частиц. В самом деле, бромоводородные соединения диазовеществ способны соединяться еще с Br_2 (Griess).

Получение
диазопроизводных.
Их свойства

283. Происхождение того или другого из соединений диазопроизводного обуславливается обстоятельствами реакции. При употреблении азотистой кислоты действие вообще ведется при охлаждении, но для получения соединения диазочастицы с амидочастицей можно употреблять азотистокислый эфир, и тогда нужно слабое нагревание (до 30°). Если реакция происходит в нейтральном алкогольном или эфирном растворе, то вообще получают так называемые *диазо-амидосоединения*: например, из анилина — *диазо-амидобензол*

бензойной кислоты — *диазо-амидобензойная кислота*

тиламина — *диазо-амидонафтол* и проч. и проч. При действии азотистой кислоты на кислые растворы, содержащие соляное соединение аммиакального производного, получается такое же соединение диазовещества: из азотнокислого бензаламина (амидобензойной кислоты), растворенного в воде или алкоголе с азотной кислотой, происходит *азотнокислая диазобензойная кислота*

азотнокислого анилина получается *азотнокислый диазобензол*

из сернокислого анилина образуется *кислый сернокислый диазобензол*

и проч. Впрочем, и достаточным действием

азотистой кислоты на свободный анилин (в алкогольном растворе) тоже может быть получен азотнокислый диазобензол (Griess).— Из соляных соединений можно выделять, известными двойными разложениями, самые диазопроизводные, отличающиеся в свободном виде своим непостоянством; так, например, внося азотнокислый азобензол в избыток весьма концентрированного калийного щелока, получают соединение диазобен-

зола с кали $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \\ \text{KNO} \end{matrix} \right\}$, а из раствора этого последнего вещества осаждают уксусной кислотой диазобензол, в виде густого, одаренного ароматическим запахом, желтого масла, которое очень скоро начинает разлагаться само собою. Из азотнокислой диазобензойной кислоты можно осадить щелочью диазобензойную кислоту, в виде желтой массы, тоже скоро переходящей в разложение.

Как видно из сказанного, свойства диазосоединений, взятых в отдельном виде, не могли быть хорошо изучены; зато исследованы достаточно (Griess) их соединения. Диазоамидосоединения вообще представляют кристаллические вещества желтого или желто-красного цвета. Они нелетучи и, при нагревании, разлагаются с более или менее сильным взрывом. Диазоамидокислоты одарены явственно кислыми свойствами: они образуют соли и сложные эфиры, выменивая два пая (водного) водорода на металлы или алкогольные радикалы. Диазоамидопроизводные углеводов (например — бензола) не имеют явственно щелочных свойств, способны, однакоже, давать двойные соли с хлористыми платиной и золотом.

Азотнокислые соединения диазопроизводных тоже вообще представляют легко кристаллизующиеся вещества, нередко вовсе неокрашенные и одаренные значительною взрывчатостью: азотнокислый диазобензол, например, взрывается не только при нагревании, но также от трения или удара, и притом с большею силою, чем гремучекислая ртуть. — Кислые свойства диазокислот выражены слабо: они могут, однако, давать эфиры; например, существует *азотнокислый диазобензойный эфир*. С другой стороны, и диазотела, происходящие от углеводов, не только обладают способностью образовывать соли с различными кислотами, но также могут входить в рыхлые соединения с водными металлическими окислами: калийное соединение диазобензола $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2, \text{KNO}$, о котором уже было упомянуто, получается в виде белых листоватых щелочных кристаллов, поглощающих углекислоту. Соответствующие соединения бария, свинца, серебра, ртути и проч. происходят в виде осадков, при приливании к раствору калийного соединения раствора металлических солей. Хлороводородокислые соединения диазопроизводных дают с хлористой платиной и хлористым золотом кристаллические двойные соли.

Существование диазоамидосоединений указывает на способность диазотел соединяться с аммиакальными производными, и действительно, диазоамидовещества могут быть получаемы из своих обеих составных частей соответственными двойными разложениями. Притом, диазопроизводное углеводорода не только может быть соединено с амином, а диазокислота — с амидокислотой, но также могут быть приготовлены и частицы смешанные, например соединение диазобензола с амидокислотами. Так как подобные соединения могут содержать весьма различные составные части, то является возможность образования множества тел, из которых многие будут изомерны между собою, а некоторые также — и с азосоединениями, содержащими аммиакальный остаток. Изомерны будут, например, *амидобензойнокислый диазобензол*, *амидодрацилокислый диазобензол* и *антра-*

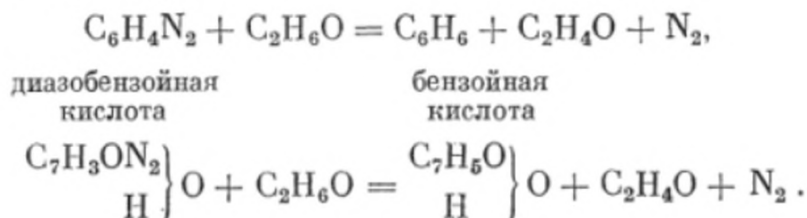
нилокислый диазобензол или диазобензойно-амидодрациловая кислота, диазоамидобензойная кислота, диазоамидодрациловая кислота, диазодрацило-амидобензойная кислота и проч. Метамеры будут: амидобензойнокислый диазотолуол и амидотолуилокислый диазобензол и проч. Наконец, одинаковым эмпирическим составом обладают: диазоамидобензол и амидодифенил-имид (амидоазобензол); диазоамидонафтол и амидодинафтил-имид (амидо-азонафтол).

Образование всех этих соединений происходит весьма легко двойными разложениями; азотнокислое диазосоединение дает, с амидокислотой или амином, диазоамидосоединение и азотнокислую соль амидокислоты или амина; с другой стороны, например, соединение диазобензола с едким кали, действуя на хлороводородокислый бензаланин, производит амидобензойнокислый диазобензол, хлористый калий и воду. Все двойные соединения удерживают до некоторой степени химические свойства частиц, в них вошедших: амидобензойнокислый диазобензол может, например, давать и двойную соль с хлороводородом и хлористой платиной, и сложный эфир — продукт замещения водного водорода амидобензойной кислоты эфиром.

Превращения диазопроизводных

284. Диазочастицы, обладая способностью легко подвергаться изменениям, вносят и во все свои соединения большую склонность к различным превращениям. Большинство случаев заключается здесь в выделении азота (которое, с шипением, легко совершается в растворах) и обмене его на новые пары или группы *. При нагревании с водою, вообще происходит замещение N_2 частицею воды, т. е. собственно паром водорода и водяным остатком. Реакция эта, ведущая к образованию гидратного вещества (оксивещества) — фенола из диазобензола, оксибензойной кислоты из диазобензойной и проч., объясняет получение ароматических алкоголей и оксикислот действием азотистой кислоты на водные растворы соответствующих амидосоединений (ср. §§ 139 и 182). — С галоидоводородными кислотами идет подобный же обмен: N_2 замещается паром водорода и паром галоида, и образуется галоидное производное нормального вещества; при действии иодоводорода происходит, например, иодобензол из диазобензола; иодобензойная кислота — из диазобензойной (ср. § 202). Совершенно те же превращения совершаются с частицей диазовещества, если оно взято в соединении — в виде диазоамидопроизводного.

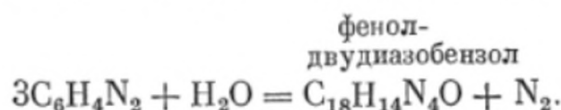
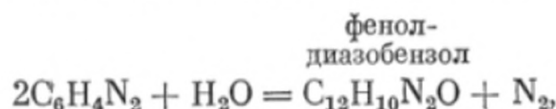
Если на диазопроизводное действует алкоголь (эфильный) при слабом нагревании, то, на счет его окисления в альдегид, может происходить нормальное вещество:



При действии слабого щелока едкого кали и при действии углекислого барита на азотнокислый диазобензол получают более или менее сложные тела, образование которых происходит присоединением воды к большему или меньшему числу частиц диазобензола, с выделением из них большего

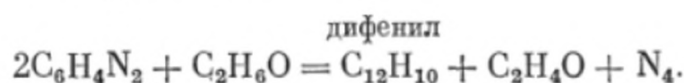
* Для реакции употребляются собственно соединения диазотел с кислотами, но последние не участвуют в превращениях.

или меньшего количества азота. С кали имеет место следующая реакция: $4\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O} + \text{N}_6$, а с углекислым баритом происходят:



По эмпирическому составу, вещества эти, образующие желто-бурые кристаллы, представляют как бы соединение фенола с одной и двумя частями diaзобензола. Первое из них, имеющее тот же эмпирический состав, как азоксибензид, может выменивать пай водорода на металлы.

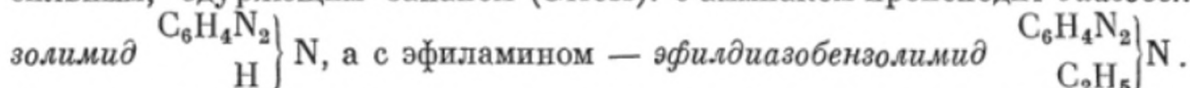
При действии алкогольного щелока едкого кали, кроме образования только что упомянутого продукта и бензола, часть diaзобензола разлагается еще согласно уравнению:



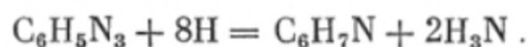
С аммиаком происходит из diaзобензола, частью, тот же продукт, что с кали; часть же diaзобензола превращается в diaзоамидобензол:



Бромоводородный diaзобензол, как было сказано, может соединяться с бромом. Соединение это — $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2, \text{HBr}, \text{Br}_2$ — получается в виде бурого желтого масла, застывающего в кристаллы, действием раствора брома в бромоводородной кислоте на азотнокислый diaзобензол. Действие аммиака и аминов на *двубромистый бромоводородный diaзобензол* ведет к образованию особого класса маслообразных производных, одаренных особым, сильным, одуряющим запахом (Griess): с аммиаком происходит *diaзобензолиимид*



С парами воды эти последние вещества способны перегоняться без разложения; нагретые сами по себе, они разлагаются со взрывом. — При действии выделяющегося водорода (цинка и серной кислоты в алкогольном растворе) diaзобензолиимид переходит в анилин:



Класс IV. Металлорганические соединения*

Углеродистые
металлосодержащие
вещества вообще

285. В углеродистых соединениях, описанных выше и содержащих металлы, эти последние находятся вообще не в прямой связи с углем частиц. Таковы: соли кислот, металлические производные алкоholes и амидов, меркаптиды и проч. Исключение составляют здесь, вероятно, — в некоторых случаях, по крайней мере — цианистые соединения, но зато на этих соединениях лежит особый характерный отпечаток: их отличает уже, например, невозможность одновременного присутствия водорода и металла, непосредственно соединенных с углем циана. Существует, однакоже, еще обширный разряд веществ, в которых сродство паев металла насыщается сполна или отчасти углеродным сродством углеводородных групп. — В значительном большинстве известных ныне случаев эти углеводородные группы суть радикалы одноатомных предельных ** алкоholes, и таким именно производным присвоается собственно название *металлорганических* соединений.

Но если нельзя признать существования естественной границы между металлами и неметаллическими элементами, то еще менее естественно было бы, например, отделение металлорганических соединений цинка от таких же соединений висмута, сурьмы и мышьяка. Между тем эти последние вещества, в свой черед, чрезвычайно сходны с соответствующими соединениями фосфора и т. д. Таким образом, в числе металлорганических соединений приходится разумеать и соединения фосфора, бора, кремния, соединения серы (ср. сноску § 206), селена и проч. — Наконец, особый разряд веществ, которые можно сблизить до некоторой степени с металлорганическими соединениями, составят металлосодержащие производные углеводородов C_nH_{2n-2} (ацетилен, аллилен). Производные эти, повидимому, хотя и содержат металлы в непосредственной связи с углем, но отличаются от настоящих металлорганических соединений, упомянутых выше, тем, что в них металлический пай не насыщает сполна сродства углеводородной группы: настоящие металлорганические соединения можно рассматривать как частицу соединений (например, хлористых) металла, в которой большее или меньшее число паев хлора замещено алкоholeм

* При настоящем состоянии науки, представляется более правильным (ср. § 80) сблизить в один класс все соединения, заключающие металлы или другие элементы (кроме кислорода, двуатомной серы и азота) в непосредственной связи с углем углеводородных групп, и разделить этот класс на группы, руководясь преимущественно атомностью элементов, связывающих частицу.

** Исключение составляют только: тело C_3H_5HgJ (вероятно — *иодистый меркураллил* $\left. \begin{smallmatrix} C_3H_5 \\ J \end{smallmatrix} \right\} Hg''$) и (если верно наблюдение Campisi) *меркурбензил* $(C_7H_7)_2Hg''$.

радикалом, а металлические производные ацетилена и аллилена, напротив, могут рассматриваться как производные частицы углеводородов, в которой часть водорода заместила металл.

Значение атомности
элемента, образующего
металлорганическое
соединение

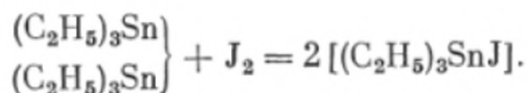
286. Понятно, что состав каждого из настоящих металлорганических соединений находится в прямой зависимости от атомности элемента, пай которого связывает радикалы. Предельное, вполне насыщенное металлорганическое соединение элемента X , обладающего атомностью n , будет: $X_nR'_n$, где R' изображает мэфил, эфил, амил и т. п.* Эти R' , находящиеся в частице, могут быть или тождественны или различны. — Если X может действовать и меньшим числом единиц сродства, т. е. давать не вполне насыщенные соединения, то, обыкновенно, могут быть получены металлорганические производные, соответствующие этим соединениям. Например, для мышьяка и сурьмы, действующих, подобно азоту, в одних соединениях пятью, в других — тремя единицами сродства, известны производные:



Независимо от существования таких насыщенных или ненасыщенных частиц, отвечающих, по количеству алкогольных радикалов, определенной атомности, с которою элемент способен являться в своих простейших (например, галоидных) соединениях, — обыкновенно существуют еще металлорганические соединения того же элемента, представляющие остатки этих частиц. Такие остатки, удвоаясь, являются в виде самостоятельных веществ, кажущихся с первого взгляда не отвечающими обыкновенной атомности элемента, в них заключенного. Соединения этой последней формы в особенности характеристичны для описываемого класса тел. — Для мышьяка, например, кроме двух производных, упомянутых выше,

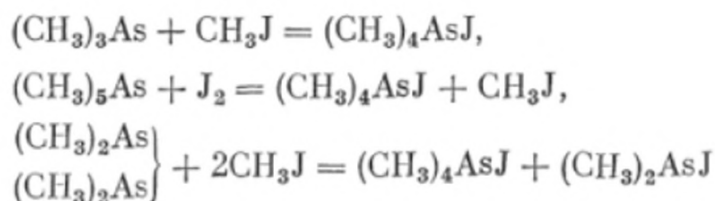
известно еще соединение $\left. \begin{array}{l} (CH_3)_2As \\ (CH_3)_2As \end{array} \right\}$, а для четырехатомного олова ($Sn^{IV} = 118$) получены не только производные $(C_2H_5)_4Sn$ и $(C_2H_5)_2Sn$, но также производное $\left. \begin{array}{l} (C_2H_5)_3Sn \\ (C_2H_5)_3Sn \end{array} \right\}$.

Металлорганические частицы, вполне насыщенные, способны, как и все предельные вещества, только к двойным разложениям, преимущественно — к обмену большего или меньшего числа своих радикалов на другие пай или группы; те же тела, которые обладают свободным сродством (как, например, $(CH_3)_3As$), могут вступать не только в обмен, но и в прямые соединения; наконец, вещества, представляющие удвоенные остатки (например, $[(CH_3)_2As]_2$), имеют большую склонность реагировать так, что частица их делится надвое, и каждая половина вступает в соединение; например:

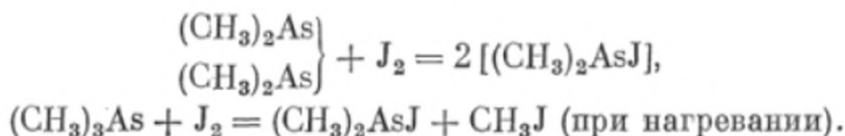


Ясно, что в некоторых случаях и обмен, и прямое соединение могут вести к образованию одних и тех же веществ. Таковы будут, например, случаи:

* До сих пор почти исключительно исследуемы были соединения этих радикалов, но, без сомнения, существуют металлорганические соединения, заключающие радикалы других нормальных алкогелей, а также и металлорганические соединения радикалов псейдоалкогольных.



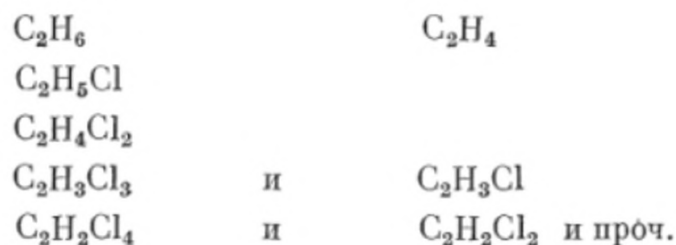
или



Таким соединениям отвечают целые ряды производных, заключающих, вместо галоида, другие атомы или группы. В каждом из этих рядов сохраняется (является радикалом) определенный остаток металлоорганической частицы — все равно, способен или неспособен он существовать самостоятельно. Если элемент может образовать более одного соединения, то и металлоорганические радикалы, представляющие остатки соединения меньшей насыщенности, бывают способны давать производные, вполне — и производные не вполне насыщенные. Так, для мышьяка получаются например:



В образовании и взаимных отношениях этих тел, очевидно, повторяется то же, что имеет место для различных других углеродистых и безуглеродных соединений, например:



или также



или



Остатки $(\text{R}_4\text{As})'$, $(\text{R}'\text{Hg})'$ и т. п. являются, следовательно, радикалами, подобными афилу, аммонии и проч., — группами, известными только в соединениях; $(\text{R}'\text{As})'$ или IV и т. п. может быть сравнен, например, с винилом, тоже дающим как предельные, так и непредельные соединения; а $\text{R}'_3\text{As}$ уподобляется аммиаку, аминам, афилу с его гомологами и проч. С другой стороны, те металлоорганические соединения, которые, как было

сказано, представляют удвоенные остатки частиц, могут быть, подобно циану, сопоставлены с элементами. В самом деле, следующие реакции соответствуют одна другой:



Химические и физические свойства металлоорганических соединений вообще

287. По роли, которую играют в своих соединениях группы, состоящие из металла или известного неметаллического элемента и алкогольных радикалов, эти группы большею частью могут быть сближены с металлами различной атомности.

В самом деле, они обыкновенно способны давать ряды соединений кислородных, сернистых, галогидных и соляных, легко входящих в двойные разложения и совершенно соответствующих таким же металлическим соединениям. Соединения их с водяным остатком нередко — подобно гидратам металлов — обладают определенным щелочным характером; а соединения с кислородом и водяным остатком (возможные, разумеется, для металлоорганических радикалов, обладающих атомностью не менее трех) могут обнаруживать, как и у некоторых металлов, кислые свойства. — Вообще, алкогольные радикалы, насыщая часть сродства многоатомного металлического пая, значительно возвышают его химическую деятельность и придают ему, если можно так выразиться, более металлический, более щелочной характер; насыщая же часть сродства пая неметаллического, алкогольные радикалы могут сообщать ему характер металла. Так, например, группы $(\text{R}'\text{Zn})'$, по своей химической энергии, приближаются к калию и натрию, а химический характер групп $(\text{R}'_2\text{P}''')$, $(\text{R}'_3\text{S}^{\text{IV}})$ и проч. сходен с металлами. Металлический характер металлоорганических групп выражается большею частью и в значительном сродстве их к кислороду: окисляемость частиц, состоящих только из металла и алкогольных радикалов, им связываемых, доходит нередко до способности разлагать воду и воспламеняться на воздухе — обстоятельство, условливающее необходимость совершать все операции с такими веществами не иначе, как в сухой бескислородной атмосфере (водорода, азота, светильного газа или угольной кислоты). Надобно заметить, впрочем, что индивидуальность элемента тоже имеет определенное влияние на химический характер образуемых им металлоорганических групп: например, химическое значение пая кремния в таких группах скорее всего приближается к значению углеродного пая.

Интересно, что индивидуальные различия, существующие между элементами, принадлежащими к одной и той же естественной группе, сглаживаются в их металлоорганических соединениях, и сглаживаются тем более, чем большее число алкогольных радикалов вошло в частицу: например $\text{R}'_3\text{As}$ и $\text{R}'_3\text{Sb}$ очень сходны между собою, а еще сходнее $\text{R}'_4\text{AsJ}$ и $\text{R}'_4\text{SbJ}$, и притом не только между собою, но и с соединениями $\text{R}'_4\text{PJ}$ и $\text{R}'_4\text{NJ}$.

Физические свойства металлоорганических соединений и их производных весьма разнообразны. Вещества, заключающие — кроме элемента, которому металлоорганическое соединение принадлежит, — только алкогольные радикалы, представляют обыкновенно тяжелые, бесцветные жидкости, более или менее летучие. Летучесть эта тем вообще больше, чем

проще, алкогольные радикалы, находящиеся в частице. Возможность по плотности пара судить о величине частицы вполне насыщенных металлорганических соединений (преимущественно — мэфильных), а следовательно и о количестве паев алкогольного радикала, связываемых паем элемента в частицу, — дает средство судить о величине и атомности этого пая. Между окислами и сернистыми соединениями металлорганических групп встречаются как жидкие, так и твердые кристаллические тела, а их галоидные соединения и кислородные соли обыкновенно тверды и хорошо кристаллизуются.

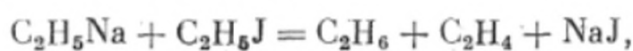
Группа 1-я. Металлорганические соединения одно- и двуатомных металлов

Металлорганические
соединения
одноатомных металлов

288. Из металлорганических соединений одноатомных металлов еще ни одного не получено в чистом состоянии. Более известны: *натрий-эфил* $(C_2H_5)Na$ и *натрий-мэфил* $(CH_3)Na$ в виде соединения

с *цинкэфилом* и *цинкмэфилом*; например: $(C_2H_5)Na + \left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} Zn''$ (Wanklyn).

Соединения эти получаются при действии натрия, в холоде, на цинкэфил и цинкмэфил, причем часть цинкэфила разлагается так, что цинк выделяется в свободном состоянии, замещаясь натрием. Они имеют кристаллический вид; при нагревании разлагаются; на воздухе загораются почти со взрывом и мгновенно реагируют с водою. — С иодистым эфилем натрий-эфил разлагается согласно уравнению:



и это обстоятельство объясняет, почему нельзя получить натрий-эфил действием иодистого эфила на металл — способом, которым приготовляются металлорганические соединения многих других металлов.

Углекислота поглощается натрий-эфилом и натрий-мэфилом (при действии ее на упомянутые двойные соединения) с образованием пропионокислого и уксуснокислого натрия (см. § 166). Также поглощается ими окись углерода, причем, повидимому, происходят кетоны (Wanklyn). При нагревании со ртутью и цинком двойное соединение натрий-эфила с цинкэфилом отдает свой натрий ртути, образуя цинкэфил и амальгаму натрия.

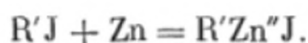
Металлорганические соединения калия совершенно отвечают натриевым и одарены еще большею химическою деятельностью. Тем же способом, которым получаются натриевые и калийные соединения, могут, кажется, быть приготовлены металлорганические соединения лития. Серебро (металл, считаемый одноатомным) до сих пор не удалось ввести в соединение с алкогольными радикалами (ср. § 290).

289. Металлорганические соединения двуатомных щелочных металлов остаются почти неизвестными: соединения бария и стронция не приготовлены еще вовсе, эфильное соединение кальция образуется, быть может, в реакции этого металла на цинкэфил, на который кальций легко действует даже без нагревания (Wanklyn).

Магний, напротив, не действует на цинкэфил даже и при нагревании; но *магний-эфил* получается (Cahours) при нагревании размельченного металлического магния с иодистым эфилем в запаянной трубке. Реакции

идет здесь, без сомнения, совершенно так же, как с цинком (см. ниже), но начинается уже при обыкновенной температуре. Магний-эфил представляет бесцветную, летучую, сильно пахнущую жидкость, самовозгорающуюся на воздухе и сильно разлагающую воду.

Цинк-эфил и *цинк-мэфил* получают или нагреванием в водяной бане иодистых радикалов с размельченным металлом, или нагреванием цинка с ртутными металлоорганическими соединениями (Frankland и Duppa). В первом случае, для получения цинкэфила, достаточно снабдить сосуд обратным поставленным холодильником, особенно если к цинку примешать немного сплава цинка с натрием (Beilstein, Rieth, Алексеев): реакция идет довольно быстро уже при температуре кипения иодистого эфила (около 72°); реакция с иодистым мэфилом, напротив, совершается только выше точки кипения этого вещества (выше 43°). — По наружному виду она имеет вид прямого соединения:

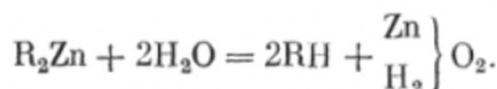


Происходящие белые кристаллические тела представляют, в сущности, *иодистый цинк-одноэфил* $[(C_2H_5)Zn'']J$ или *иодистый цинк-одномэфил*. При нагревании тела эти дают иодистый цинк и цинкэфил или цинкмэфил:

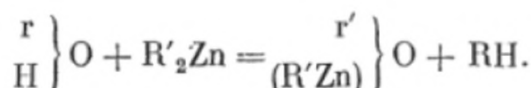


Из меркуроорганических соединений цинк выделяет, при нагревании, ртуть, которая амальгамирует цинк и замещается другой его частью.

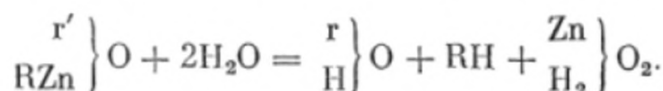
Металлоорганические соединения цинка представляют тяжелые, бесцветные жидкости, улетучивающиеся тем труднее, чем сложнее алкогольные радикалы, находящиеся в частице: цинкмэфил кипит при 46°, цинкэфил * — при 118°, цинкамил — при 220°. Все они обладают характеристичными запахами, но особенно силен, неприятен и упорен запах цинкмэфила, которого пары, однакоже, не оказывают ядовитого действия. — Цинкмэфил и цинкэфил загораются на воздухе и горят характеристичным цинковым пламенем, отделяя, если приток воздуха достаточен, окись цинка в виде густого белого дыма. При недостаточном количестве кислорода, горение может сопровождаться выделением металлического цинка в размельченном состоянии. Цинкамил дымится на воздухе не загораясь, но вспыхивает в кислороде. С водою все эти вещества быстро разлагаются согласно уравнению:



С гидратными соединениями, например с алкоголями, они дают вообще реакцию:



Происходящие вещества — аналоги алкогелятов калия и натрия — обыкновенно белы, тверды и с водою возрождают алкоголь:

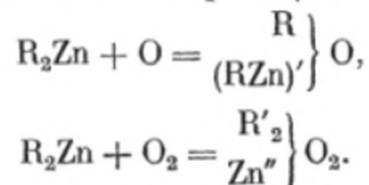


* *Кадмий-эфил*, получаемый так же, как цинкэфил и весьма с ним сходный, но известный еще очень мало, кипит выше 180° (Wanklyn).

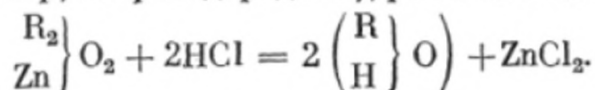
Выделение углеводов при действии воды может служить здесь, как и в других случаях, признаком присутствия в частице цинка непосредственно соединенного с углем алкогольного радикала.

С галоидными производными металлорганические соединения цинка могут подвергаться двойным разложениям, а действуя на кислородные вещества — замещать пай кислорода двумя паями своего радикала (см. §§ 104, 132, 179, 215).

При медленном окислении цинкорганические соединения поглощают сначала один, потом второй пай кислорода (Frankland, Duppa, Бутлеров):

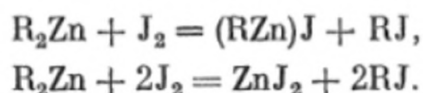


В первом случае происходят те же производные, как и в реакции с алкоголями, во втором — алкоголяты цинка. Последние вещества, с кислотой (например, хлороводородной), разлагаются без выделения газа:

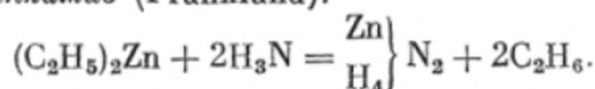


Это превращение, так же как и разложение соединений формулы $\left(\begin{array}{c} R \\ (R'Zn)' \end{array} \right) O$ водою, доставляет возможность от металлорганических соединений цинка переходить к алкоголям, которых радикал находился в этих соединениях.

Сера относится к цинкорганическим соединениям так же, как кислород, и дает с ними меркаптиты цинка. Галоиды способны вызывать подобные же реакции; например:



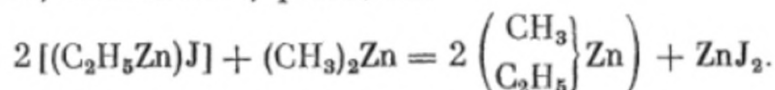
Аммиак поглощается цинкэфилом, и, с отделением C_2H_6 , происходит так называемый *цинками́д* (Frankland):



Диэфиламин реагирует соответствующим образом, производя *эфилированный цинками́д* $\left(\begin{array}{c} Zn \\ (C_2H_5)_4 \end{array} \right) N_2$. Также поглощаются цинкэфилом окись азота (Frankland) и сернистый ангидрид (Hobson), причем образуются цинковые соли особых кислот.

При действии цинкэфила на иодистое закисное железо выделяется газ, состоящий преимущественно из эфилена, и происходит черное порошковатое водородистое железо, формула которого неизвестна (Wanklyn и Carius).

Смешанные металлорганические соединения цинка, например $\left(\begin{array}{c} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} \right) Zn$ и т. п., еще не приготовлены, но, по всей вероятности, могут существовать. Они получаются, быть может, реакцией:



Соединения цинка с псевдоалкогольными радикалами также пока неизвестны. Получение их затрудняется стремлением этих радикалов распадаться. Такое стремление заметно даже в цинкамиле, который, при повышенной температуре, разлагается более или менее, производя углеводороды. Но оно, повидимому, гораздо сильнее у псевдоалкогольных, чем у нормальных алкогольных радикалов. — Иодистый псевдопропил сильно действует на цинк при малом нагревании, а из полученной массы, при перегонке, выделяются углеводороды, содержащие весьма мало металлорганического вещества (Морковников). Иодистый третичный псевдобутыл, с цинком и водою, развивает постепенно, уже при обыкновенной температуре и даже в холоде, сильную реакцию. При этом отделяется газ, состоящий из C_4H_8 и $C_4H_{10} = CH(CH_3)_3^*$ — предельного углеводорода, изомерного с нормальным $C_4H_{10} = \begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}$ (ср. § 105) (Бутлеров), но в то же время происходит весьма мало водной окиси цинка, которая должна была бы представлять один из главных продуктов, если бы разлагалось водою образовавшееся сначала цинкорганическое соединение.

290. Между ртуторганическими соединениями известны хорошо только производные окисной ртути $Hg'' = 200$, т. е. тела, имеющие формулу R'_2Hg , где R' будет мэфил, эфил или амил** (ср. сноску § 285). Вещества эти, в отличие от групп $(R'Hg'')$, находящихся в многочисленных производных и называемых радикалами *меркур-мэфилом*, *меркур-эфилом* и *меркур-амилом*, могут быть обозначены именами *меркур-димэфила*, *меркур-диэфила* и *меркур-диамила*.

Для удвоенного, закисного пая ртути $(Hg_2)''$ до сих пор не удалось приготовить металлорганических соединений.

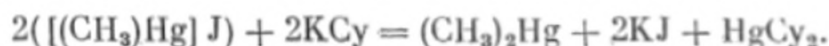
Меркур-диэфил и его аналоги получают действием цинкорганических соединений на галоидные соединения окисной ртути или на галоидные соединения меркур-эфила и его аналогов; например:



В силу последней реакции, можно, как кажется, приготовить и смешанное мэфило-эфильное соединение (Frankland).

Гораздо легче получают, уже при обыкновенной температуре, ртуторганические соединения при действии алкогольных иодангидридов на амальгаму натрия (содержащую около $\frac{1}{500}$ этого металла) в присутствии уксусного эфира (около 1 ч. на 10 ч. иодангидрида). Уксуснокислый эфир может быть заменен также уксуснокислым мэфилом или муравейнокислым эфиллом; самый эфир не входит в реакцию, но без него действие не происходит.

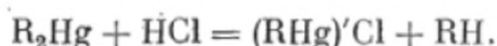
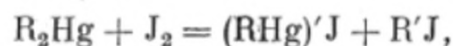
Меркур-димэфил может быть получен еще при перегонке иодистого меркур-мэфила со щелочами или цианистым калием:



* Охлорением можно перейти от этого углеводорода к $CCl(CH_3)_3$, а отсюда (действием воды) к третичному псевдобутильному алкоголю.

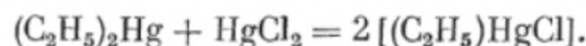
** Соединение C_3H_5HgJ , представляющее, вероятно, *иодистый меркур-аллил*, происходит легко, в виде белых серебристых чешуек, при действии иодистого аллила на ртуть при обыкновенной температуре (Зинин, Linnemann). Галоидоводородные кислоты выделяют из него пропилен: $C_3H_5HgJ + HJ = C_3H_6 + HgJ_2$, а с иодом оно возрождает иодистый аллил: $C_3H_5HgJ + J_2 = C_3H_5J + HgJ_2$ (Linnemann).

Все соединения R'_2Hg' представляют тяжелые, бесцветные, маслообразные жидкости, нерастворимые в воде, обладающие слабым неприятным запахом и сильно ядовитые. На воздухе и с водою они не изменяются, но при зажигании легко загораются и сгорают, выделяя пары ртути. Меркур-симэтил кипит при 95° , меркур-диэтил — при 142° , меркур-диамил не улетучивается без разложения. Галоиды и галоидоводородные кислоты дают с ними кристаллические галоидные соединения меркур-радикалов; например:



С кислородными кислотами, без сомнения, можно таким же образом получить соли.

Те же иодистые соединения меркур-радикалов могут быть приготовлены влиянием алкогольных иодангидридов на ртуть при содействии света, а хлористые образуются также действием сулемы на предельные меркур-органические соединения; например:



От этих галоидных соединений, двойными разложениями, легко перейти к солям (которые вообще способны кристаллизоваться), к сернистым соединениям и гидратам. Так, например, хлористый меркур-мэтил с азотно-кислым серебром дает азотнокислый меркур-мэтил $N(CH_3Hg)'O_3$, а действуя окисью серебра на хлористый меркур-этил в растворе, получают раствор гидрата $\left. \begin{matrix} C_2H_5Hg \\ H \end{matrix} \right\} O$ — сильнощелочного вещества, способного выделять аммиак из его соединений, осаждать глинозем и т. п.

Подобно цинку (см. пред. §) действуют на меркурорганические соединения кадмий и висмут, но с медью, золотом, серебром и железом не удается получить металлорганических производных (Frankland и Duppa)*.

Проба получения меркурорганического соединения с иодистым псевдогексилом (из маннита), помощью амальгамы натрия и уксусного эфира, не была успешна (Frankland и Duppa).

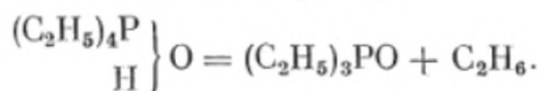
Группа 2-я. Металлорганические соединения трех- (и пяти-) атомных элементов

Общий очерк
металлорганических
соединений фосфора,
мышьяка и сурьмы

291. Фосфор, мышьяк и сурьма — три элемента, составляющие с азотом одну естественную группу, — дают и металлорганические соединения, отвечающие аминам и их производным. Как и в других соединениях, наибольшее сходство с азотом замечается здесь у фосфора, а с другой стороны, металлорганические соединения мышьяка весьма сходны с такими же соединениями сурьмы. Хотя все три элемента, о которых идет речь, способны соединяться с водородом, но до сих пор, однакоже, ни для одного из них не получено тел

* Для меди (которая принадлежит к числу двуатомных металлов и довольно аналогична с ртутью) настоящих металлорганических соединений до сих пор не известно еще вовсе.

аммиакального типа, заключающих водород, соответствующий аммиакальному, т. е. таких, которые представляли бы аналоги первичных и вторичных аминов. Здесь известны только *фосфины*, *арсины* и *стибины* третичные (R'_3P , R'_3As , R'_3Sb). — Из числа производных аммонийного типа, для одного фосфора, получаются вещества, содержащие водород, соответствующий аммиакальному: только фосфины способны соединяться с галоидоводородными кислотами, производя соли третичных *фосфониев*, например R'_3PHCl , между тем как для мышьяка и сурьмы образуются лишь соли вполне замещенных *арсониев* и *стибониев**. В этих солях и в происходящих от них гидратах — например $\left. \begin{matrix} R_4P \\ H \end{matrix} \right\} O$, $\left. \begin{matrix} R_4As \\ H \end{matrix} \right\} O$ и проч. — сходство соединений азота, фосфора и мышьяка достигает высшей степени. Однако и тут уже между азотом и фосфором есть характеристичное различие: гидраты вполне замещенных аммониев, разлагаясь при нагревании, дают третичный амин, углеводород C_nH_{2n} и воду (ср. § 254), а гидраты соответствующих фосфониев производят так называемые *окиси фосфинов*, отделяя предельный углеводород; например:



В самом деле, способность фосфинов, арсинов и стибинов соединяться с кислородом в окись, дающую двойными разложениями соли, способность соединяться также с серою, с двумя паями галоида — словом, играть роль металла — сближает описываемые металлорганические соединения с такими же соединениями других элементов и отличает их от производных азота. То же самое делает, с другой стороны, существование производных, заключающих, например, радикалы *арсендвумэфил* (*какодил*) $[(CH_3)_2As]'$ или $''$ и *арсенмэфил* $[(CH_3)As]''$ или IV , и существование, в виде самостоятельной частицы, первого из них $\left. \begin{matrix} (CH_3)_2As \\ (CH_3)_2As \end{matrix} \right\}$, так же как и соответствующего ему *фосфодвумэфила* $\left. \begin{matrix} (CH_3)_2P \\ (CH_3)_2P \end{matrix} \right\}$. Наконец, характеристична еще возможность получения соединений формулы R_5As , R_5Sb и возможность получения мышьяковых соединений с кислыми свойствами, например одноосновной *арсено-двумэфиловой* (*какодиловой*) кислоты $\left. \begin{matrix} [(CH_3)_2As]'''O \\ H \end{matrix} \right\} O$ и двuosновной *арсено-мэфиловой* кислоты $\left. \begin{matrix} (CH_3As)'''O \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$.

Способы образования металлорганических соединений фосфора, мышьяка и сурьмы

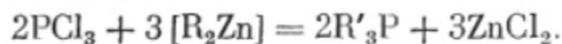
292. Главные способы образования металлорганических соединений фосфора, мышьяка и сурьмы заключаются: 1) в действии или на самый элемент, или на соединение его с известным металлом алкогольного иодангидрида и 2) в действии цинк-органического соединения на галоидное соединение элемента.

В реакции иодистого мэфила на фосфористый кальций (P. Thénard) или на фосфористый натрий (Hofmann и Cahours) происходят: самовозгорающийся жидкий *фосфодимэфил*, также жидкий *тримэфилфосфин* и

* Вместо имен — *эфилфосфоний*, *мэфилстибоний* и т. п. употребляют иногда также названия *фосфэфилий*, *стибмэфилий* и проч.

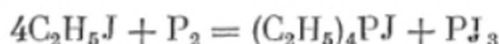
кристаллический *иодистый тетраэтилфосфоний*. Аналог последнего вещества *иодистый тетраэтилфосфоний*, в виде двойного кристаллического соединения с иодистым цинком, получается также в реакции иодистого эфила на фосфористый цинк (Cahours). Из этого двойного соединения, действием щелочи, легко удалить цинк, а более сильным действием — разложить самое соединение $(C_2H_5)_4PJ$ и выделить из него *триэтилфосфин* $(C_2H_5)_3P$. — Совершенно соответствующие реакции имеют место между алкогольными иодангидридами и мышьяковистым натрием (Landolt) или мышьяковистым цинком (Cahours), между тем как действие тех же галоидангидридов на свободный мышьяк ведет к образованию желтых, кристаллических двойных соединений формулы $R_4AsJ + AsJ_3$ (Cahours и Riche). — При действии иодистого эфила или иодистого эфила на соединение сурьмы с калием (Löwig и Schweizer) или с натрием (Landolt) происходят тримэфил- или триэфилстибин, соединяющиеся с избытком галоидангидрида в соль стибония.

Цинкмэфил или цинкэфил сильно действуют на треххлористый фосфор или треххлористый мышьяк, производя соединения фосфинов или арсинов с хлористым цинком; например:



Влиянием едкого кали, из этих двойных соединений выделяются R_3P или R_3As (Hofmann и Cahours). Подобную же реакцию можно получить, действуя, вместо треххлористого фосфора, его хлорокись (Pebal), причем, вероятно, кислород хлорокиси отнимается цинкорганическим соединением.

Фосфорные соединения удобно получают также при нагревании иодистого эфила с фосфором (лучше — красным) до 160° . Если к образовавшейся бурой, кристаллической массе прибавить алкоголя и снова нагреть до той же температуры, то, при перегонке продукта, переходит сначала иодистый эфил, а потом (после растворения остатка и нейтрализации раствора) окись *триэтилфосфина* (Carius). Интересно, что иодистый эфил, реагирующий здесь сначала, потом снова снова возрождается (Carius):



и



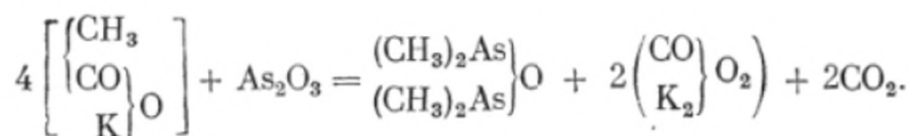
Соединение $(C_2H_5)_4PJ + PJ_3$, реагируя с $3C_2H_6O$ при обыкновенной температуре, дает $(C_2H_5)_4PJ + 3C_2H_5J + PH_3O_3$, но при нагревании происходит разложение образовавшейся соли фосфония:



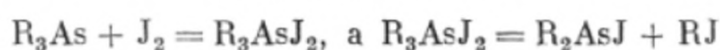
Мышьяковые соединения образуются еще при сухой перегонке уксуснокислого калия с ангидридом мышьяковистой кислоты (белым мышьяком As_2O_3) *. Реакция эта дает начало окиси какодила (арсендимэфила) $\left. \begin{matrix} (CH_3)_2As \\ (CH_3)_2As \end{matrix} \right\} O$ с примесью какодила $\left. \begin{matrix} (CH_3)_2As \\ (CH_3)_2As \end{matrix} \right\}$. Примесь эта делает

* Этим способом получена была впервые Cadet'ом в 1760 г. смесь окиси какодила с какодилем (*алкарзин*). Исследования Bunsen'a показали существование ряда производных, происходящих из алкарзина и заключающих радикал *какодил*. Первая догадка о присутствии в какодилье мэфила принадлежит Kolbe. Это присутствие доказано потом работами Frankland'a, Cahours'a и Riche'a. Результаты, полученные Baeyer'ом, окончательно уяснили отношения этих веществ.

продукт самовоспламеняемым. Образование окиси какодила может быть объяснено уравнением:



От металлоорганических соединений фосфора, мышьяка и сурьмы, содержащих то или другое количество алкогольных радикалов в составе, можно переходить, правильными превращениями, к соединениям с меньшим или большим количеством радикалов. Уменьшение достигается вообще тем, что производные трехатомного типа могут соединяться с галоидами, переходя в соединения пятиатомного типа, а эти последние, распадаясь при нагревании, отдают пай радикала вместе с паем галоида, в виде алкогольного галоидангидрида; например:

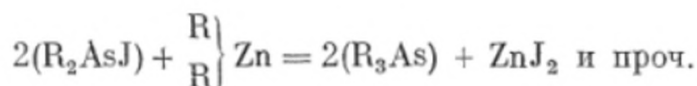
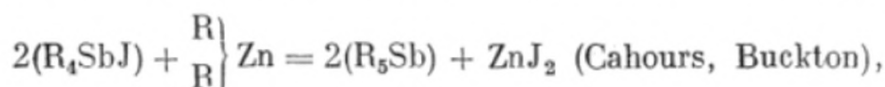


или например:

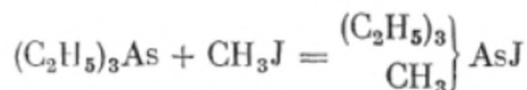


Таким образом, если нагревание происходит с избытком иода, то получается наконец AsJ_3 .

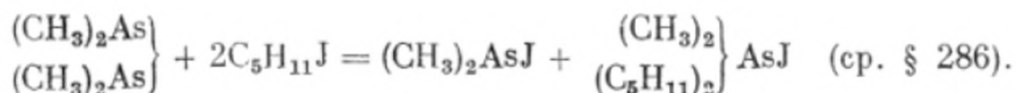
Наоборот, действие цинкорганических соединений на иодистые производные увеличивает число алкогольных радикалов в частице; например:



Такие превращения, очевидно, дают возможность получения производных смешанных, заключающих различные алкогольные радикалы.— Другой способ увеличения числа алкогольных радикалов в частице и, вместе, получения смешанных производных основывается на способности веществ трехатомного типа соединяться с алкогольными галоидангидридами; например:



или



293. Частицы, заключающие только алкогольные радикалы в соединении с фосфором, мышьяком или сурьмою, вообще представляют тяжелые, маслообразные, сильно и неприятно пахнущие жидкости. Тела формы R_5As , R_5Sb весьма мало известны и, кажется, нелетучи без разложения, а R_3P , R_3As , R_3Sb —все способны перегоняться: *триэтилфосфин* кипит при $127^\circ,5$, *тримэтил-*

Свойства и отношения
металлоорганических
соединений фосфора,
мышьяка и сурьмы

арсин — при 120° ; *триэтилстибин* — около 158° . Все последние вещества характеризуются своим стремлением к соединению с кислородом, серою и галоидами, с которыми и получаются, например: $(C_2H_5)_3PO$ — белое кристаллическое, легкорастворимое тело, перегоняющееся около 240° ; $(C_2H_5)_3PS$ — также кристаллическое вещество, плавящееся при 94° ; $(C_2H_5)_3SbO$ — аморфное, тягучее некристаллическое тело; $(C_2H_5)_3SbCl_2$ — жидкость; $(C_2H_5)_3AsO$ — маслообразное тело, способное перегоняться; $(C_2H_5)_3AsS$ — легкорастворимые кристаллы, разлагающиеся при нагревании, и проч. и проч. — Упомянутая способность к прямому соединению с кислородом доходит у стиббинов до самовоспламеняемости, между тем как фосфины и арсины быстро окисляются на воздухе не загораясь, но с кислородом могут производить вспышку. По своим превращениям, все упомянутые производные совершенно аналогичны с металлическими: окиси, с сероводородом, дают сернистые соединения, с кислородными кислотами — соли, с галоидоводородными кислотами — галоидные производные; эти же последние, действием окиси серебра, могут быть снова превращаемы в окиси и проч. Соединения фосфинов с галоидоводородными кислотами и с алкогольными галоидангидридами и соединения арсинов и стиббинов с теми же галоидангидридами (ср. § 291) (соли фосфониев, арсониев и стибониев) вообще нелетучи и кристалличны, а гидраты, получаемые из солей $R_4(P, \text{ или } As, \text{ или } Sb)J$, действием влажной окиси серебра, уподобляются едким щелочам, наравне с гидратами тетрааммониев. Иодистые, вполне замещенные арсонии, подобно таким же аммониям, могут, с избытком иода, образовать (Cahours) кристаллические полииодиды формулы R_4AsJ_3 (ср. § 254).

Сходство фосфинов и их аналогов с аминами выражается и во множестве других случаев; они — и в особенности фосфины — вообще могут заменять амины почти во всех реакциях. В самом деле, не мало общих отношений аминов — преимущественно многоатомных — разъяснены были исследованиями Hofmann'a при употреблении тримэтил- и триэтилфосфина, отличающихся энергиею своего действия. Так как переходы от моноаминов к диаминам и т. п. могут быть постепенны (ср. § 256), то получаемы были и соединения, заключающие азот и фосфор или фосфор и мышьяк вместе. Сюда относятся производные так называемых *фосфарсониев*, *фосфаммониев* и т. п.

Еще большею соединяемостью, чем фосфины и проч., отличаются *фосфодимэтил* и *какодил*. Оба они быстро воспламеняются на воздухе. *Какодил* — жидкость, имеющая сильный характеристичный, чрезвычайно неприятный запах — кипит при 170° . Он выделяется в чистом виде, действием некоторых металлов, из своих галоидных соединений или из сернистого соединения (Bunsen). Жидкая, не загорающаяся на воздухе *окись какодила* может быть приготовлена влиянием едкого кали на *хлористый какодил* — тоже жидкость, кипящую около 100° , обладающую едким запахом и получаемую действием соляной кислоты на алкарзин. Из алкарзина же, влиянием сероводорода, может быть приготовлен *сернистый какодил* — труднолетучее, жидкое соединение. Последнее тело,

с серою, производит *двусернистый какодил*
$$\begin{matrix} (CH_3)_2As \\ (CH_3)_2As \end{matrix} \Bigg\} S_2 \quad (\text{представляющий, быть может, тиокакодилокислый какодил} \quad \begin{matrix} [(CH_3)_2As]'''S \\ [(CH_3)_2As]'' \end{matrix} \Bigg\} S) —$$
 кристаллическое вещество, плавящееся около 50° . — Известен также *цианистый какодил* — кристаллическое летучее, чрезвычайно ядовитое тело.

Действие окисляющих веществ на алкарзин (всего лучше — окиси ртути под водою) ведет к образованию кристаллической, нелетучей и почти неядовитой *какодиловой кислоты* (алкаргена) $\left[\begin{matrix} ((\text{CH}_3)_2\text{AsO})' \\ \text{H} \end{matrix} \right] \text{O}$, из

которой, присоединением соляной кислоты, может происходить род монохлоргидрина $\left[\begin{matrix} ((\text{CH}_3)_2\text{AsCl})'' \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right] \text{O}_2$. Хлористый какодил, соединяясь с хлором,

производит *треххлористый какодил* — кристаллы, легко разлагающиеся при нагревании (см. пред. §) с образованием жидкого *двуххлористого арсенмэфила* $(\text{CH}_3\text{As})\text{Cl}_2$ (Baeyer), одаренного чрезвычайно едким запахом. Из этого последнего тела, двойными разложениями, получают новые производные, например окись $(\text{CH}_3\text{As})\text{O}$ и (действием окиси серебра)

кислота $\left[\begin{matrix} ((\text{CH}_3)\text{As})^{\text{IV}}\text{O} \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right] \text{O}_2$. Соединением хлористого арсенмэфила с хлором образуется четыреххлористое производное $(\text{CH}_3\text{As})\text{Cl}_4$, способное существовать только при низкой температуре.

Совершенно соответствующий ряд производных получается для мышьяка с эфилем, а с другой стороны, существуют и сурьмяные производные, отвечающие какодильным (Landolt). Стоит еще заметить найденные для сурьмы (Merck, Strecker) так называемые оксигалоидные соединения, получаемые действием окиси стибина на его галоидные производные: $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbO} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbJ}_2] = (\text{вероятно}) \left[\begin{matrix} ((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbJ})' \\ ((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbJ})' \end{matrix} \right] \text{O}$.

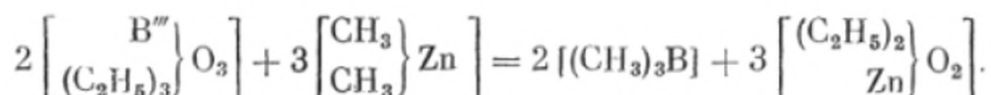
Наконец, особого рода соединения происходят из фосфинов, арсинов и стибинов при действии на них хлористой платины и хлористого золота (Hofmann). Вещества эти представляют хлористые фосфонии, арсонии и стибонии, в которых, вместо четвертого пая алкогольного радикала, находятся золото и платина. Кроме того, из хлористого какодила с хлористой платиной может образоваться соединение $2[(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}] + \text{PtCl}_4$, превращающееся, при кипячении с водою (Bunsen), в хлористое соединение особого радикала (*какоплатила*), представляющего, повидимому, какодил, у которого часть водорода в мэфиле замещена платиной.

Металлорганические
соединения висмута,
бора, алюминия

294. Металлорганические соединения висмута уклоняются по своим свойствам от соединений мышьяка и сурьмы. Здесь известен только *триэфи́лбисмутин* $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}$, получаемый действием иодистого эфи́ла на сплав висмута с калием (Löwig и Schweizer), отличающийся нелетучестью и разлагающийся при 150° со взрывом, но способный перегоняться с водою без разложения. На воздухе он воспламеняется сам собою. Висмутовые соединения пятиатомного типа почти не известны: триэфи́лбисмутин, при действии кислорода, не дает окиси, а разлагается; с сероводородом и водою получается, однакоже, из него двойное соединение сернистого висмута с $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BiS}$. — Если прибавлять триэфи́лбисмутин к раствору сулемы (но не наоборот), то происходят хлористый меркурэфи́л и *двуххлористый висмутэфи́л* $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BiCl}_2$. От этого соединения, действием иодистого калия, можно перейти к соответствующему иодистому (желтому, кристаллическому) производному, а двойными разложениями с другими веществами — получить некоторые другие производные, вообще отличающиеся непостоянством.

Также уклоняются от всех предыдущих металлорганические соединения бора — *бортриэфи́л* $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ и *бортримэфи́л* $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ (Frankland). —

Оба они получаются интересным двойным разложением борнокислого эфила с цинкорганическими соединениями; например:



Бортримэфил газообразен и переходит в капельный вид при $+10^\circ$ только под тремя атмосферами давления, а бортриэфил представляет бесцветную, легкоподвижную жидкость, кипящую около 96° . Оба они отличаются сильным, едким запахом, зависящим, повидимому, от продуктов, образуемых окислением; на воздухе загораются сами собою и горят ярким зеленым пламенем, выделяя огромное количество хлопчатой копоти (быть может — размельченного бора). — Оба вещества имеют способность легко соединяться с частицей аммиака и кислотами снова выделяются из этих соединений. Аммиакальное соединение бортриэфила жидко и не перегоняется без разложения под обыкновенным атмосферным давлением, а соединение бортримэфила может быть получено в виде легко возгоняющихся кристаллов, пар которых обладает ненормальной плотностью $((\text{CH}_3)_3\text{B}, \text{NH}_3 =$ не двум, а четырем объемам). Водой борэфил и бормэфил почти не изменяются. С крепкой хлороводородной кислотой получается, из первого, производное $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$, причем выделяется C_2H_6 . При медленном окислении бортриэфила происходит тело $\left[\begin{array}{c} [(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}]'' \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right] \text{O}_2$ — жидкость, способная перегоняться и легко разлагающаяся водою с образованием алкоголя и кристаллического, летучего, гидратного производного — $\left[\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)\text{B} \\ \text{H}_2 \end{array} \right] \text{O}_2$. — Без сомнения, возможно также существование (еще не полученных) продукта окисления $\left[\begin{array}{c} [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}]' \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] \text{O}$ и соответствующего ему гидрата.

К металлоганическим соединениям элементов трехатомных, повидимому, должны быть причислены *алюминий-эфил* $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ и *алюминий-мэфил* $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$. По крайней мере, по удельному весу пара, найдены для них приведенные здесь частичные формулы (Buckton и Odling)*. Соединения эти образуются и при действии иодангидридов на глиний, но в чистом виде получают нагреванием размельченного глиния с меркуроорганическими соединениями. Алюминий-эфил и алюминий-мэфил оба представляют жидкости, способные самовозгораться на воздухе и сгорать с выделением глинозема в виде густого дыма. Первый из них кипит при 194° , второй — при 130° , и величина разности их точек кипения $(64 = 3 \times 21\frac{1}{3})$ (ср. § 89) тоже, повидимому, говорит в пользу формулы $\text{R}'_3\text{Al}$.

Бериллий (глиций) дает, как кажется, металлоганические соединения, соответствующие алюминиевым**.

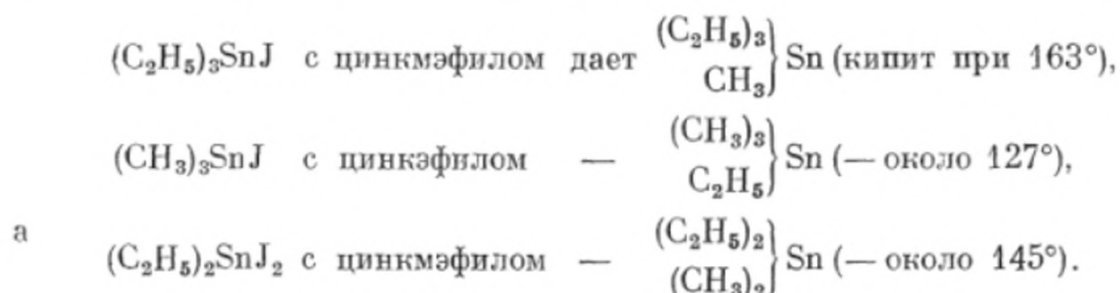
* Пайная теплоемкость (ср. § 90) глиния также заставляет считать его пай трехатомным ($\text{Al}''' = 27,5$), но по определению плотности пара найдена (Saint-Claire Deville), для хлористого глиния, частичная величина $\text{AlCl}_6(\text{Al}^{\text{VI}} = 55)$.

** Металлоганические соединения железа (которое, впрочем, в окисном состоянии, быть может, шестиатомно) до сих пор не удалось получить (ср. § 289).

Группа 3-я. Металлорганические соединения четырехатомных элементов

Металлорганические
соединения олова
и свинца

295. Более других изучены металлорганические соединения олова, заключающие эфил и мэфил. Для них вообще повторяются те же отношения, какие описаны выше у металлорганических соединений мышьяка и его аналогов. Здесь, как и там, известны: неопредельные соединения *станндиэфил* и *станндимэфил* R'_2Sn и предельные — *станнтетрэфил* и *станнтетрамэфил* R'_4Sn . Первые относятся ко вторым, как R'_3As к R'_5As . Кроме того, существуют, в виде отдельных удвоенных частиц, *станнтриэфил* и *станнтримэфил* $\left. \begin{matrix} R'_3Sn \\ R'_3Sn \end{matrix} \right\}$, которые, по отношению к станнтетрэфилу и станнтетрамэфилу, будут то же, что какодил по отношению к тримэфиларсину. Этим отношениям совершенно отвечают и превращения описываемых веществ, и образование их различных производных. Предельные производные олова, не вступая в прямое соединение, могут, однакоже, двойными разложениями, например с галоидами или галоидоводородными кислотами, терять радикал, или в виде алкогольного галоидангидрида, или в виде предельного углеводорода, и принимать вместо него галоид. Неопредельные станнорганические вещества также способны к такому обмену радикалов, но в то же время они легко входят и в прямое соединение. До сих пор, однакоже, не получено с достоверностью ни остатка $(R'Sn)'$ или " в отдельном виде (с удвоенной формулой), ни его производных, которые, как, например, $R'SnJ$, $R'SnJ_3$, казалось бы, должны существовать. — Реакции, обратные потере радикала из частицы, здесь тоже происходят при действии цинкорганических соединений на иодистые производные, и при помощи их именно получены предельные соединения, простые и смешанные:

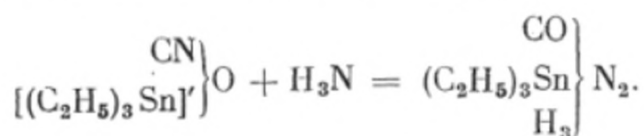


Способ образования иодистых станнорганических производных, а также неопредельных соединений R'_2Sn и $(R'_3Sn)_2$ основывается на действии алкогольных иодангидридов на олово или, лучше, на сплав его с натрием (Löwig, Frankland, Cahours и Riche, Buckton). При употреблении сплава, реакция происходит уже без нагревания, и чем больше в сплаве натрия, тем беднее иодом образующиеся вещества: иодистый эфил с чистым оловом дает почти исключительно $(C_2H_5)_2SnJ_2$; то же — и при малом количестве натрия; при увеличении же количества натрия происходит еще $(C_2H_5)_3SnJ$, и притом тем в большем количестве, чем больше натрия; наконец, со сплавом, заключающим 1 часть натрия на 4 части олова, происходят преимущественно R_2Sn и $(R_3Sn)_2$. Действием цинкорганических соединений на хлористое олово также могут быть получены металлорганические соединения этого металла.

Станнорганические вещества, заключающие только алкогольные радикалы и олово в своем составе, представляют вообще жидкие маслообразные тела: станнитетраэтил, почти не имеющий запаха, кипит при 180° , станнитриэтил — около 140° , станидизтил распадается при нагревании на олово и станнитетраэтил. Мэфильные соединения, соответствующие двум первым, обладают более низкой точкой кипения. — Все эти соединения не разлагаются водою и не воспламеняются на воздухе, но, зажженные, сгорают, выделяя окись олова в виде густого белого дыма. Вещества формул

R_2Sn и $\left. \begin{matrix} R_3Sn \\ R_3Sn \end{matrix} \right\}$ вступают, однакоже, легко в соединение с кислородом и галоидами. Галоидные производные формулы $R_3Sn(Cl, \text{ или } Br, \text{ или } J)$ представляют летучие маслообразные жидкости, одаренные сильным едким запахом и способностью входить в соединение с аммиаком и аминами, образуя кристаллические соединения нашатырного типа, например $\left. \begin{matrix} (R_3Sn)' \\ H_3 \end{matrix} \right\} NJ$.

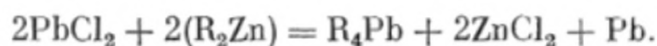
Галоидные производные формулы $R_2Sn(Cl, \text{ или } Br, \text{ или } J)_2$ тверды, кристаллизуются, легко плавятся и тоже способны перегоняться без разложения. Замечательно, что из них, совершенно аналогично выделению металлов, можно осаждать, действием цинка (Frankland), маслообразный радикал R_2Sn . Щелочами могут быть выделены из галоидных соединений окиси: при действии калийного щелока на $(C_2H_5)_3SnJ$ происходит кристаллический плавкий гидрат, вероятно $\left. \begin{matrix} (C_2H_5)_3Sn \\ H \end{matrix} \right\} O$, который, при продолжительном нагревании, отдает воду, производя маслообразную окись $[(C_2H_5)_3Sn]_2O$, с водою опять легко превращающуюся в гидрат. Окись станидизтила $(C_2H_5)_2SnO$ представляет белое порошковатое вещество. Двойным разложением с кислотами, из окисей легко получают соли, вообще способные кристаллизоваться, а с сероводородом можно получить сернистые соединения. Соли могут также получаться иногда двойными разложениями галоидных соединений: действуя, например, иодистым станнитриэтилом на цианокислое серебро, получают цианокислый станнитриэтил, который, с аммиаком и аминами, способен производить особые мочевины, содержащие металлорганический радикал:



Амилные соединения олова тоже приготовлены, но исследованы мало (Grimm). Если верны наблюдения, то здесь получены и соединения радикала $C_5H_{11}Sn$ или m .

Для свинца ($Pb^{IV} = 207$) приготовлены только эфилное, мэфильное и амилное соединения формулы R_4Pb и эфилное соединение формулы $\left. \begin{matrix} R_3Pb \\ R_3Pb \end{matrix} \right\}$, а также производные этого последнего, например R_3PbJ и проч. Вообще здесь повторяются те же отношения, как и у соединений олова. *Плумбтриэтил* получается (Löwig) действием иодистого этила на сплав свинца с натрием и представляет жидкое вещество, не перегоняющееся без разложения. Предельные соединения R_4Pb могут образоваться в той же реакции, если количество натрия в сплаве значительно, но всего легче они происходят действием цинкорганических соединений на хлористый свинец

(Buckton). Реакция эта имеет ту интересную особенность, что сопровождается выделением металлического свинца:

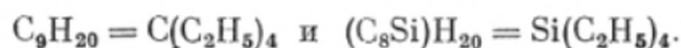
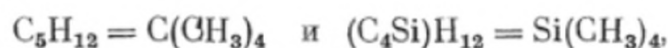


Предельные тела эти представляют тяжелые бесцветные жидкости, одаренные особым слабым запахом, не изменяемые водою и воздухом, но при зажигании легко сгорающие характеристичным оранжевым пламенем с голубой окраиной и выделяющие при этом окись свинца. *Плумбтетрафил* кипит около 200° (Buckton), но при этом отчасти разлагается; *плумбтетра-мэфил* перегоняется без разложения при 110° ; удельный вес его пара отвечает частичной формуле $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ (Бутлеров). Пары этих веществ, при быстром и сильном нагревании, могут разлагаться со взрывом, выделяя металлический свинец. Галоидные и соляные соединения радикалов

$(\text{R}_3\text{Pb})'$, а также и гидратные их соединения $\left. \begin{matrix} \text{R}_3\text{Pb} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$, одаренные щелочными свойствами, получают теми же реакциями, как и соответствующие соединения олова. Все эти производные вообще кристалличны.

Четырехатомному типу отвечают также, по наблюдениям Riche'a, металлорганические производные вольфрама.

Металлорганические соединения кремния 296. Металлорганические соединения кремния ($\text{Si}^{\text{IV}} = 28$) представляют значительный интерес по своим особенностям (ср. § 287), но исследованы еще очень мало (Friedel и Crafts). Здесь известны только *силиций-тетрафил* $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$ и *силиций-тетраметэфил* $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Принимая во внимание аналогию пая кремния с паем углерода, вещества эти можно естественно сопоставить с известными видоизменениями предельных углеводородов, а именно:



Оба тела получают двойным разложением цинкорганических соединений с хлористым кремнием — разложением, происходящим довольно трудно; для реакции с цинкэфиллом нужно нагревать до 160° , а для реакции с цинкмэфиллом — до 206° . Полученные производные представляют бесцветные жидкости, менее плотные, чем вода, и не изменяемые ни ею, ни даже большею частию сильных химических деятелей: едкое кали на них не действует, дымящаяся азотная кислота действует трудно и только при сильном и продолжительном нагревании. Силиций-мэфил кипит около 30° , а силиций-эфил — около 150° . Зажженные, оба они способны гореть светящим пламенем, отделяя кремнезем в виде белого дыма.

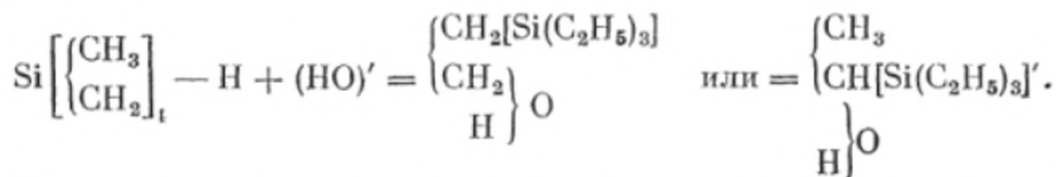
При самом приготовлении силиций-эфила и также при некоторых других условиях может быть получена жидкая окись $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{O}$; но особенный интерес представляет превращение силиций-эфила действием хлора. Вместо того, чтобы элиминировать эфил в виде хлористого эфила, как это бывает с другими металлорганическими веществами, галоид этот замещает в силиций-эфиле водород, т. е. действует на него совершенно так же, как на углеводороды. Однохлоренный продукт $\text{C}_8\text{SiH}_{19}\text{Cl}$, при нагревании с уксуснокислым калием и алкоголем, может давать сложный

уксусный эфир $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ (\text{C}_8\text{SiH}_{19})' \end{matrix} \right\} \text{O}$ — жидкость, кипящую около 210° . Действием едкого кали этот эфир превращается в *силико-нонильный* алкоголь $\left. \begin{matrix} \text{C}_8\text{SiH}_{19} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ — аналог определенного видоизменения нонилового алкоголя. — Без сомнения, подобным же образом будет содержаться и силиций-мэфил.

Ясно, что алкоголь, долженствующий получиться из силиций-мэфила (*силико-амильный*), будет аналогом того первичного псейдоамильного алкоголя, радикал которого представляет трехмэфилированный эфил или — что все равно — мэфил, где пай водорода замещен радикалом тримэфил-карбинола (см. § 129, формула 4-я и ср. § 132):



Что касается до силико-нонильного алкоголя, то для замещения, дающего ему начало, мыслимы два случая: в одном предположении силико-нонильный алкоголь должен быть первичным, в другом — вторичным алкогелем:



Изучение продуктов окисления силико-нонильного алкоголя, конечно, поможет разрешить этот вопрос.

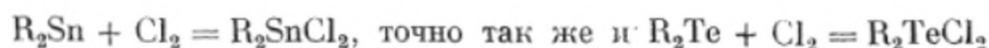
Как ни мало известно фактов, относящихся к металлорганическим соединениям кремния, но они с достаточной ясностью показывают возможность образования бесчисленного множества тел, аналогичных с известными органическими веществами, — тел, в которых углерод будет заменен более или менее кремнием.

Группа 4-я. Металлорганические соединения теллура, селена и серы

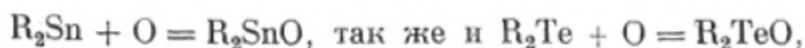
Общая характеристика органических соединений серы, селена и теллура 297. Сера и селен, по характеру тех соединений своих, где они действуют двумя единицами сродства, и по способности связывать в этих соединениях не только два углеводородных радикала, но также водород и радикал (в сульфгидратах и соответствующих им селенгидратах), приближаются, до некоторой степени, к кислороду. По сходству своему с селеном, в одну группу с ним и серою становится и теллур, хотя для него неизвестно еще производных, отвечающих сульфгидратам, точно так же как, например, неизвестно арсинов, содержащих водород, непосредственно связанный с мышьяком. Но сверх соединений двуатомного типа, для теллура, селена и серы существуют ряды производных, где элементы эти являются четырехатомными. В этих производных группы, состоящие из углеводородных радикалов и

одного из элементов, о которых идет речь, могут играть ту же металлоподобную роль, какая принадлежит металлоорганическим группам других элементов. Таковы, в самом деле, производные серы, содержащие радикал $(R'_3S^{IV})'$, вполне аналогичный радикалам $(R'_3Sn)'$ и $(R'_3Pb)'$. Но, в то же время, шестиатомность серы, селена и теллура придает особый характер их соединениям с формулой R'_2Te , R'_2Se и R'_2S . Вещества эти, будучи частицами, самостоятельно существующими (как, например, сернистый эфил и его аналоги), вместе с тем являются, подобно $(R'As)$, радикалами двуатомными или четырехатомными: они могут соединяться то с двумя паями галогенов, то с паром кислорода, а образующиеся окислы оказываются способными, подобно аммиаку и его аналогам, к прямому соединению с кислотами.

Все эти отношения придают металлоорганическим производным серы, селена и теллура известную своеобразность, позволяя, однакоже, сравнивать их, с одной стороны, с производными олова и свинца, с другой — с фосфинами и проч. В самом деле:



или



но R_2SnO с азотной кислотой подвергается двойному разложению, производя $(R_2Sn)''N_2O_6$, а R_2TeO соединяется с ней прямо, так же как соеди-

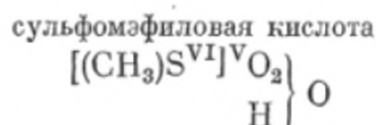
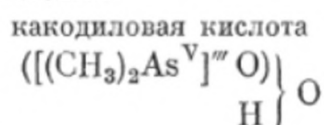
нился бы фосфин, и образует $\left[\begin{smallmatrix} R_2 \\ H \end{smallmatrix} \right] Te^{VI}O \Big] NO_3$.

Металлоподобное содержание таких групп, заключающих два алкогольных радикала в составе, и окислов этих групп всего яснее выражается у соединений теллуристых, и производные этого рода известны наиболее для теллура. Наоборот, производные групп, содержащих три одноатомных алкогольных радикала, известны достаточно лишь для одной серы, хотя возможны также для селена и для теллура. — Замечательно, что существуют аналоги сернистых групп $(R_3S)'$ с многоатомными алкогольными радикалами в составе, — явление, соответствующего которому еще не открыто в металлоорганических производных других элементов.

Далее, для серы особенно характеристично существование таких органических производных, где пай ее, действующий шестью единицами сродства и связанный с органической группой, соединен еще непосредственно с двумя паями кислорода. Вещества этого разряда называются вообще *сульфосоединениями**; когда же окисленный пай серы присоединяет водяной остаток, то этот последний придает частице резко кислый характер и происходящие тела получают имя *сульфокислот*. Некоторым, хотя немногим, из числа сульфокислот отвечают кислоты, содержащие менее окисленную серу — $(SO)''$, вместо $(SO_2)''$. Пай серы является в таких кислотах действующим четырьмя единицами сродства, и кислоты эти становятся к сернистому ангидриду $S^{IV}O_2$ в то же отношение, как сульфокислоты — к ангидриду серному $S^{VI}O_3$.

* Для селена тоже существуют подобные производные, но они известны весьма мало.

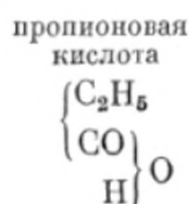
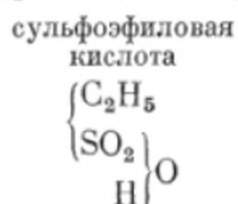
Между металлоорганическими производными других элементов открыто еще весьма мало веществ кислых, однакоже, например, какодиловая кислота может рассматриваться как тело, до известной степени аналогичное сульфокислотам:



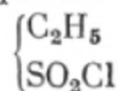
Но еще ближе могут быть сопоставлены сульфосоединения со всеми теми органическими телами, которые заключают окисленный уголь (CO)". В самом деле, роль группы (SO₂) вполне соответствует роли окисленного угля, и притом сульфосоединения почти столько же разнообразны, как и соединения с группой CO в составе. Разнообразие это, как в сульфосоединениях, так и в частицах с окисленным углем, зависит от разнообразия тех органических групп, с которыми связаны окисленные пай угля или серы. Такое разнообразие представляется ныне характеристичным для органических сернистых соединений и отличающим их от металлоорганических производных других элементов.— В составе этих последних (за исключением кремнесодержащего алкоголя) встречаются неизменные радикалы одноатомных алкоголей, между тем как органические группы, соединенные с серой в сульфосоединениях, могут обладать атомностью больше единицы, могут содержать и кислород, и галоиды, и водяные или аммиакальные остатки, могут, наконец, быть нецельными и проч.— Весьма вероятно, что впоследствии подобные явления будут открыты для производных кремнистых и, быть может, даже — для металлоорганических производных некоторых других элементов, но в настоящее время, если эти производные и могут быть до некоторой степени сравниваемы, например, с углеводородами, то все же случаи аналогии тут далеко не так многочисленны, близки и фактичны, как между сульфосоединениями и органическими веществами, заключающими окисленный уголь. Для пояснения сказанного достаточно следующих примеров:

(CH ₃) ₄ Sn и (CH ₃) ₄ Pb	соответствуют видоизменению углеводорода	C ₅ H ₁₂ ,	имеющему строение	C(CH ₃) ₄ ,
[(CH ₃) ₃ Sn] ₂	соответствует видоизменению углеводорода	C ₈ H ₁₈ ,	имеющему строение	$\begin{cases} C(CH_3)_3 \\ C(CH_3)_3 \end{cases}$,
(CH ₃) ₂ Sn	соответствует видоизменению пропилена	C ₃ H ₆ ,	имеющему строение	C(CH ₃) ₂ ,
(CH ₃) ₂ SnO	соответствует видоизменению окси пропилена	C ₃ H ₆ O,	имеющему строение	[C(CH ₃) ₂]O .

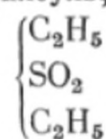
Случаи такого параллелизма, как видно, совсем немногочисленны и мало разнообразны, а между тем, для обнаружения соответственности сульфосоединений с соединениями углеродистыми, содержащими кислород, могут быть указаны следующие случаи, весьма разнообразные, но еще далеко не исчерпывающие предмета:



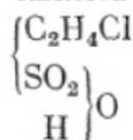
хлорангидрид
сульфозефиловой кислоты



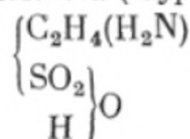
эфилсульфон



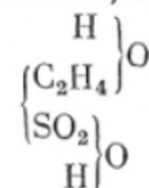
сульфо-однохлорзефиловая
кислота



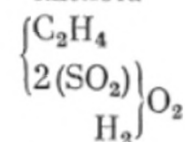
сульфоамидзефиловая
кислота (таурин)



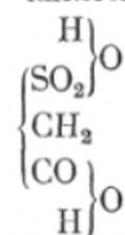
оксисульфзефиловая
(изэтионовая) кислота



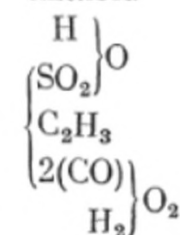
дисульфзефиленовая
кислота



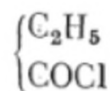
сульфоуксусная
кислота



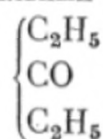
сульфоянтарная
кислота



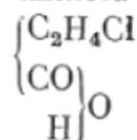
хлористый пропионил



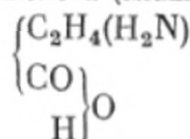
двузефильный кетон



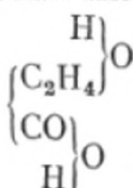
однохлорпропионовая
кислота



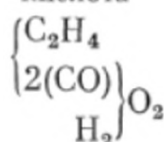
амидопропионовая
кислота (аланин)



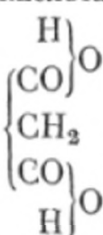
оксипропионовая
(молочная кислота)



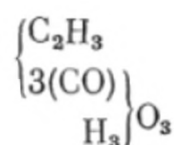
янтарная
кислота



малоновая
кислота



низший гомолог карбаллиловой
кислоты (еще не открытый)



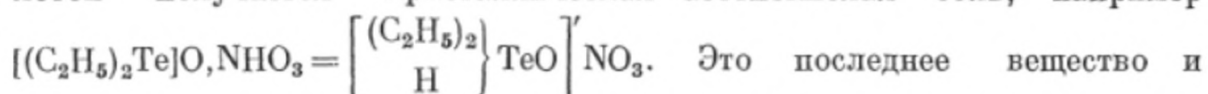
298. Селенистый и теллуристый эфир $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{Se}$

Окиси теллуристых,
селенистых
и сернистых эфиров.
Сульфиды

и $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{Te}$ и их аналоги получают всего лучше, как и сернистые соединения алкогольных радикалов, перегонкою смеси селенистого и теллури-

стого калия с эфилосерноокислой солью. Подобно сернистым своим аналогам, они представляют летучие жидкости, способные гореть и одаренные чрезвычайно сильным и неприятным запахом. — Производные, где вещества эти играют роль дву- или четырехатомного металлоподобного радикала, исследованы преимущественно для теллуристых соединений эфила (Wöhler, Dean, Heeren, Mallet). Содержание селенистых соединений, насколько оно известно, отвечает содержанию соединений теллуристых.

При нагревании теллуристого эфила или мэфила с азотной кислотой получается кристаллическая азотнокислая соль, например



его аналоги способны подвергаться двойному разложению с галоидоводородными кислотами; результатом такого превращения являются галоидные соединения, частью — жидкие, частью — кристаллические, например: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$. Под влиянием аммиака, а иногда и других щелочей, галоидные соединения переходят в производные окси-

галоидные, например $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Te}_2\text{OJ}_2 = \text{вероятно } \left. \begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeJ} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeJ} \end{matrix} \right\} \text{O}$. Действием

окиси серебра с водою получают из галоидных соединений растворы, заключающие окиси, способные кристаллизоваться, легкорастворимые и одаренные сильно щелочными едкими свойствами. Вещества эти, вероятно, представляют гидраты, и состав их отвечает, конечно, формуле



Действуя на щелочные окиси кислотами — даже слабыми, например углекислотой, или подвергая двойному разложению оксигалоидные соединения с солями различных кислот, получают различные соли, большею частью способные кристаллизоваться. По составу,

соли эти отвечают азотнокислой: группа $\left[\begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{TeO} \right]$ играет в них роль одноатомного металла.

Соответствующие производные возможны и для серы, но соли, здесь образующиеся, мало постоянны. Если сернистый мэфил подвергается осторожному окислению азотной кислотой, то получается (Зайцев 2-й) азотнокислая соль, по составу совершенно соответствующая формуле, приведенной выше для соединения теллуристого (ср. § 213). Обработка азотнокислого соединения щелочами, едкими или углекислыми, выделяет из нее окись $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$. Кроме окиси мэфила, приготовлены (Зайцев 2-й), действием азотной кислоты на соответствующие тиоэфиры, *тиоокиси*: *эфильная*, *амильная*, *бутильная*, *амило-эфильная*. Все эти вещества нелетучи и представляют или легкоплавкие кристаллы, или маслообразные жидкости, кристаллизующиеся при низкой температуре. — Также известно на *тиобензильная* окись $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{SO}$ — кристаллическое тело, получаемое

действием азотной кислоты на бензильный тиоэфир (Märker). При сильном действии азотной кислоты, из двух наиболее простых окисей — мэфильной и эфильной — получаются кетоноподобные частицы: *двумэфилсульфон* $\left. \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right\} \text{SO}_2$ (Зайцев 2-й) и *двуэфилсульфон* (v. Oefele) $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{SO}_2$, представляющие кристаллические, чрезвычайно прочные тела. Гомологичные тиоэфиры, более сложные, повидимому, не дают сульфонов, да и между мэфильным и эфильным тиоэфирами существует в этом отношении замечательное различие: из сернистого мэфила легко получить окись, сульфон же образуется из него только при усиленном действии дымящейся азотной кислоты в запаянных трубках, при высокой температуре; с сернистым эфилом, напротив, сульфон образуется так легко, что окись получается только при окислении весьма слабо. — Восстановлением как окиси, так и сульфоны могут превращаться обратно в тиоэфиры. В некоторых случаях сульфоны могут получаться также (вместе с сульфокислотой, см. ниже) действием серного ангидрида на углеводород. Такого образования *фенилсульфона* (*сульфобензида*) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2$ и *нафтилсульфона* (*сульфонафталида*) $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{SO}_2$ из бензола и нафталина. Для сульфобензида известно довольно много производных, получаемых замещением и дальнейшими превращениями. Таковы: *двуохлоренный сульфобензид*, происходящий потерей соляной кислоты из образующегося сначала, действием хлора, соединения сульфобензида с Cl_4 , *нитросульфобензид* и *двунитросульфобензид*, способные превращаться восстановлением в *амидосульфобензид* и *двуамидосульфобензид*.

Окиси и сульфоны с двуатомным радикалом в составе существуют также: для сернистого эфилена известны два кристаллические соединения $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{SO}$ и $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{SO}_2$, получаемые менее сильным или более сильным действием азотной кислоты (Crafts).

Галоидное соединение одноатомного тиоэфира получено только из сернистого мэфила с бромом $(\text{CH}_3)_2\text{SBr}_2$ (Cahours); зато известны галоидные соединения сернистого эфилена*.

299. Соединения, соответствующие станттриэфиру и плумбтриэфиру, исследованы более для одной только серы, но они могут быть получены также для селена и теллура (Cahours). В настоящее время здесь изучены преимущественно мэфильные и эфильные серосодержащие производные (v. Oefele, Dehn, Cahours).

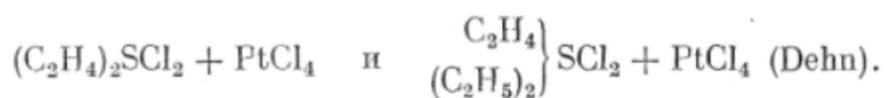
Сернистый эфил и сернистый мэфил легко вступают в соединение с галоидангидридами соответствующих спиртов. Для этой реакции достаточно нагревания в водяной бане, причем смесь веществ превращается в массу кристаллов *иодистого триэфилсульфина* $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SI}$ или *иодистого тримэфилсульфина* $(\text{CH}_3)_3\text{SI}$. Заставляя действовать галоидные соединения одного радикала на тиоэфир другого, можно также получить соеди-

* Особые производные, содержащие хлор и серу, получаются (Guthrie) действием эфилена и амилена на соединения серы с хлором S_2Cl_2 и SCl_2 . С первым из этих соединений происходят вещества с эмпирическими формулами $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}_2\text{Cl}_2$ и $(\text{C}_5\text{H}_{10})_2\text{S}_2\text{Cl}_2$. Соединен ли здесь хлор с серой или с углеродом — еще не решено. В последнем случае вещества эти представляли бы охлоренные дитиоэфиры, например $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})'_2(\text{S}_2)''$. Хлор, в них содержащийся, удобно может вымениваться; при действии щелочей он замещается, например, водяным остатком. Вещества, полученные с SCl_2 , имеют эмпирические формулы $\text{C}_2\text{H}_4\text{SCl}_2$ и $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SCl}_2$ и представляют, может быть, галоидные соединения сернистого эфилена и амилена, где сера является четырехатомною. — Все тела эти имеют вид пахучих жидкостей, не способных улетучиваться без разложения.

нения смешанные, например $\left. \begin{matrix} (C_2H_5)_2 \\ CH_3 \end{matrix} \right\} SJ$. Обработка иодистого соединения, в водном растворе, окисью серебра ведет к получению гидратов, например — *триэфилсульфингидрата* $\left. \begin{matrix} (C_2H_5)_3S \\ H \end{matrix} \right\} O$. — Гидраты эти представляют сильные щелочи, похожие на едкое кали; они легко растворяются, трудно кристаллизуются и обладают способностью вытеснять аммиак, поглощать уголекислоту из воздуха, осаждают окислы металлов из раствора солей и т. п. Двойными разложениями гидратов или галоидных соединений легко получить далее всевозможные соли, которые вообще легко растворимы и могут кристаллизоваться. Хлористые сульфинные соединения, подобно различным хлористым солям аммонийного типа, дают с хлористой платиной соединения, хорошо кристаллизующиеся и окрашенные в яркожелтый цвет. Такова будет, например, соль $2[(C_2H_5)_3S\cdot Cl] + PtCl_4$. Отношения, существующие между сернистым эфилем и соединениями триэфилсульфинными, очевидно параллельны тем, которые имеют место между различными аминами и соединениями соответствующих им аммониев. Результаты, ныне полученные, указывая на возможность существования частиц, заключающих радикалы неопредельные, и частиц, содержащих многоатомные радикалы, обещают здесь почти такое же разнообразие веществ, какое встречается у аминов. В самом деле, если верны наблюдения (Cahours), то иодистый эфил может соединяться с сернистым аллилом в особый аналог иодистого триэфилсульфина; далее, могут соединяться также (Cahours) бромистый эфилен с сернистым мэфилом, производя $\left. \begin{matrix} C_2H_4 \\ (CH_3)_4 \end{matrix} \right\} S_2Br_2$, бромистый винил и бромформ с сернистым мэфилом и т. п.

Казалось бы, что, употребляя меркаптаны вместо тиоэфиров или иодоводородную кислоту вместо иодангидридов, можно получить производные $\left. \begin{matrix} R_2 \\ H \end{matrix} \right\} SJ$ и $\left. \begin{matrix} R \\ H_2 \end{matrix} \right\} SJ$, относящиеся к триэфилсульфинным так же, как относятся к третичным аминам амины вторичные и первичные. На деле, однакоже, такие реакции не удаются. Например, меркаптан и иодоводород, при нагревании, не соединяются просто, а дают иодистый триэфилсульфин и сероводород.

Принимая во внимание шестиатомность серы, можно далее ожидать образования иодистых солей формулы R'_5SJ , но и таких веществ до сих пор с достоверностью неизвестно. Из продуктов действия бромистого эфилена на сернистый эфил приготовлены, впрочем, две двойные платиновые соли, которые отвечают, как кажется, шестиатомному типу и имеют состав

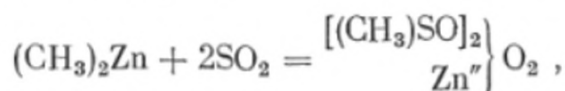


Сульфокислоты
и их производные
вообще

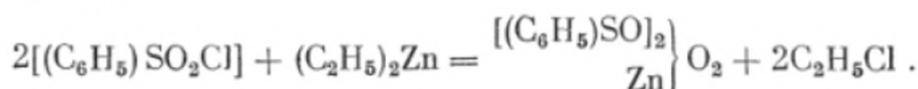
300. Кислых веществ, заключающих группу $(SO)''$ и отвечающих, следовательно, сернистой кислоте, известно до сих пор очень мало. Сюда принадле-

жат только *сернистомэфиловая* кислота $\left. \begin{matrix} CH_3 \\ SO \\ H \end{matrix} \right\} O$ и *сернистофениловая*

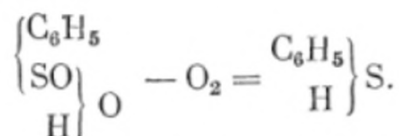
кислота $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{SO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$. Первая из них получена, в виде цинковой соли, действием сернистого ангидрида на цинкмэфил (Hobson):



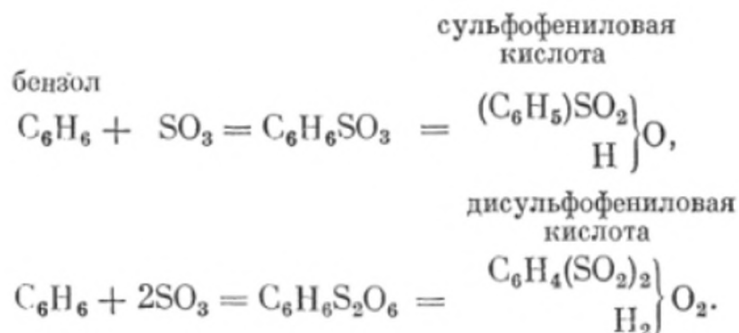
а вторая — действием цинкмэфила на хлорангидрид сульфифениловой кислоты (Kalle):



Сернистомэфиловая кислота известна только в водном растворе. Она весьма непостоянна и легко разлагается, выделяя серу; сернистофениловая кислота, имеющая вид легко растворимых белых кристаллов, нелетуча. На воздухе она сама собою — а еще легче окисляющими влияниями — переходит в сульфифениловую кислоту. Выделяющийся водород превращает ее в фенил-меркаптан:

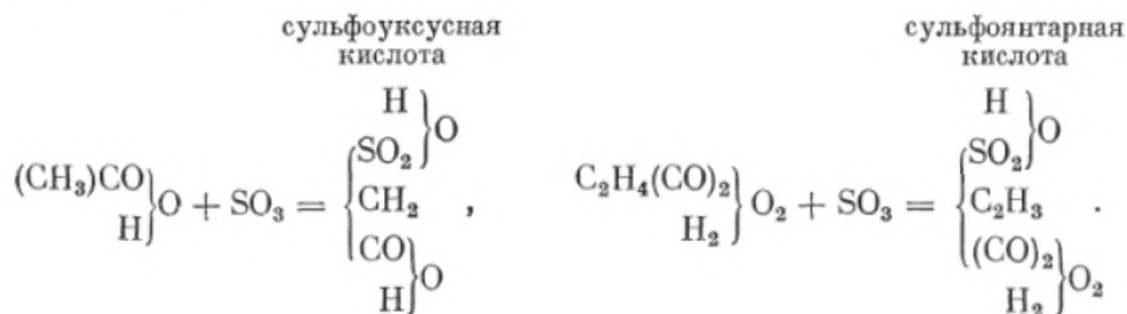


Кислоты, заключающие группу SO_2 , и их производные, весьма многочисленны и разнообразны. Одни из них отвечают формуле $\left\{ \begin{array}{c} (\text{R}'\text{SO}_2)' \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, другие — формуле $\left\{ \begin{array}{c} \text{R}''(\text{SO}_2)_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$, и, без сомнения, могут существовать также вещества формулы $\left\{ \begin{array}{c} \text{R}'''(\text{SO}_2)_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_3$ и т. п. Знаки R' и R'' обозначают в этих формулах не только углеводородные радикалы, но, вообще, углеродистые группы весьма разнообразного состава. — Почти из всех органических частиц, действием серного ангидрида или дымящейся серной кислоты, могут быть получаемы сульфокислоты, отвечающие первой формуле, а при более сильном действии происходят иногда и кислоты второй формулы. По наружному виду реакции эти представляются прямыми соединениями:



В сущности же на счет водорода, бывшего в непосредственной связи с углем, происходит здесь водяной остаток, и понятно, что таким образом из вещества, вовсе не содержащего водяных остатков, должна всегда

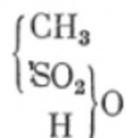
получиться сульфокислота *одноосновная*, а дисульфокислота — *двуосновная*, т. е. каждая присоединяющаяся частица серного ангидрида производит единицу основности. Понятно также, что если переходу в сульфокислоту подвергается органическая кислота, то из одноосновной кислоты получится сульфокислота *двуосновная*, а из *двуосновной* — сульфокислота *трехосновная*; например:



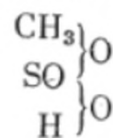
Сульфокислоты, происходящие таким образом и заключающие окисленный уголь, могут быть сравниваемы каждый раз с кислотой, которая содержит угля одним паем более, чем было в кислоте, давшей сульфосоединение, и у которой основность на единицу более (ср. § 297). С этой точки зрения, сульфокислоты, происшедшие из кислоты, являются как бы многоосновными органическими кислотами, в которых одна группа CO замещена группой SO₂ *.

Эмпирическая формула каждого вещества, содержащего группу SO₂, непосредственно соединенную с известным радикалом, очевидно должна быть одинакова с эмпирической формулой тела, заключающего группу SO, связанную, помощью кислородного пая, с тем же радикалом. Таким образом, следовательно, каждой сульфокислоте будет отвечать метамерное сернистоокисное соединение; например:

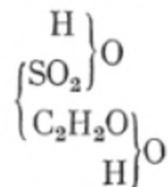
сульфомэфиловая
кислота



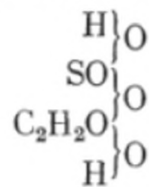
мэфиросернистая кислота
(кислый эфир)



сульфоуксусная
кислота



смешанный сернисто-гликоловый
ангидридо-гидрат



* Если чрез R обозначить группу, не содержащую окисленного угля, то формула $\left\{ \begin{array}{c} \text{R}'\text{SO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ представит сульфокислоты, которые Kolbe называет Monosulphonsäuren; формула $\text{R}''(\text{SO}_2)_2\text{O}_2$ изобразит дисульфокислоты (Disulphonsäuren — Kolbe), а формула $\text{R}''\left\{ \begin{array}{c} \text{SO}_2(\text{HO}) \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{array} \right\}$ будет принадлежать кислотам, несущим у Kolbe название Carbosulphonsäuren.

Эти сернистокислые производные, метамерные с сульфокислотами, большею частью еще не приготовлены. Несмотря на то, не трудно убедиться, что сульфокислоты не могут считаться веществами, заключающими группу SO , т. е. серу не вполне окисленную и соединенную с углем не прямо. Ручательством за это служит их прочность: в самом деле, например, сульфомэфиловая кислота не изменяется при нагревании с азотной кислотой и выдерживает, не разлагаясь, температуру 130° ; хлор на нее не действует. Между тем известно, что из числа кислых эфиров одни (как, например, эфилосерные кислоты и проч.) распадаются на алкоголь и кислоту уже при простом нагревании с водою, другие же (как, например, эфилугольная кислота) даже вовсе не способны существовать самостоятельно и известны только в виде солей.

Кроме случаев метамерии с сернистокислыми соединениями, сульфокислоты, разумеется, могут быть изомерны и между собою. Их изомерия может условливаться, во-первых, всеми теми причинами, которые вызывают изомерию органических кислот вообще, и, во-вторых, здесь мыслимы еще случаи изомерии, зависящие от различного положения группы SO_2 относительно паев угля, находящихся в органическом остатке. Так, например, вероятно возможны две сульфокислоты:



Первая из них, двуосновная, аналогичная по строению малоновой кислоте, и есть обыкновенная сульфокислота, а вторая должна бы быть двуатомна одноосновна и соответствовать еще не полученной



Сульфокислоты
углеводородов

301. Кроме общего способа образования сульфокислот действием серного ангидрида, сульфокислоты, происходящие от углеводородов, отвечающие

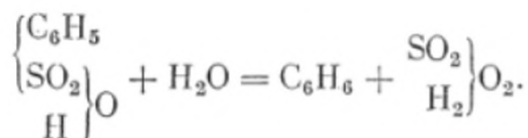
формуле $\begin{array}{c} \text{R}'\text{SO}_2 \\ \text{H} \} \text{O} \end{array}$, где R' обозначает углеводородный радикал, образуются еще при окислении меркаптанов, двутиоэфиров или сероцианистых соединений кислотою азотной (ср. §§ 157 и 158). Первый, общий способ получения прилагается преимущественно к углеводородам ароматическим, к нафталину и т. п.; остальными способами получают в особенности сульфокислоты, содержащие радикалы предельных алкоholes.

Описываемые сульфокислоты представляют вообще легко растворимые, сильно кислые, нелетучие тела, иногда способные кристаллизоваться иногда же имеющие сиропообразный вид. Соли их вообще хорошо кристаллизуются и довольно растворимы. Растворимость баритовых и свинцовых

состей дает легкий способ для отделения сульфокислот, при их приготовлении, от избытка кислоты серной. При действии пятихлористого фосфора, сульфокислоты легко переходят в свои хлорангидриды — летучие, сильно пахнущие жидкости. Хлорангидриды эти — что особенно характерно — разлагаются водою не быстро, а только мало-помалу, и требуют для того нагревания или даже присутствия щелочи. При действии выделяющегося водорода могут происходить из хлорангидридов сульфокислот (см. § 157) соответствующие меркаптаны. Под усиленным действием пятихлористого фосфора хлорангидриды сульфокислот могут распадаться на галоидное соединение содержащегося в них углеводородного радикала и хлорангидрид сернистой кислоты, например:



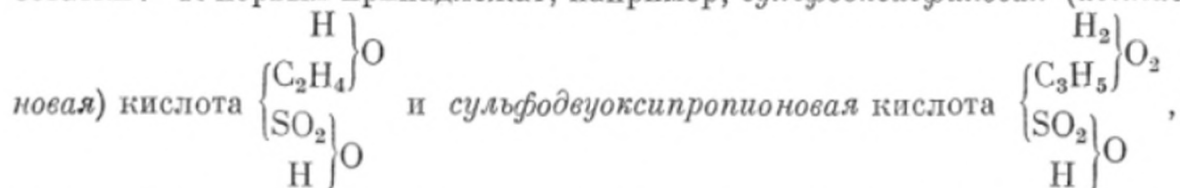
При перегонке сгущенных растворов, сульфокислоты — по крайней мере происходящие от ароматических углеводородов — разлагаются, производя, главным образом, углеводород, из которого они произошли. Сульфогениловая кислота дает, например:



На этом основывается способ получения некоторых ароматических углеводородов в чистом состоянии (Beilstein).

Галоидозамещенных сульфокислот известно довольно много; существуют также и некоторые нитрованные сульфокислоты, но большая часть этих веществ получается не из кислот, прямым замещением, а другими реакциями. Действием, например, серного ангидрида на более или менее охлоренный нафталин, на нитронафталин, на нитробензол происходят соответствующие охлоренные и нитрованные сульфокислоты. Сульфогенилово-нитрофениловая кислота приготовлена, впрочем, также и действием азотной кислоты на кислоту сульфогениловую; сульфотрихлоромэфиловая кислота получается при кипячении со щелочами ее хлорангидрида $(\text{CCl}_3)_2\text{SO}_2\text{Cl}$ (сернистокислого хлоруглерода), образующегося при продолжительном влиянии влажного хлора на углесеру и представляющего твердое, кристаллическое, летучее вещество. Замечательно, что хлорангидрид этот не удалось получить действием пятихлористого фосфора на сульфотрихлоромэфиловую кислоту. Эта последняя кислота, выменивая, под восстанавливающими влияниями, свой хлор на водород, может давать начало двуохлоренной и одноохлоренной сульфомэфиловым кислотам.

Далее, известны также производные сульфокислот, где вместо пая водорода в углеводородной группе находятся водяные или аммиакальные остатки. К первым принадлежат, например, сульфоксиэфиловая (изэтио-



соответствующая кислотам гликолевой и глицериновой. Обе они получают (Carius) окислением соответствующих сульфгидратов — моно-

тиогликола $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{H} \\ \text{S} \\ \text{H} \end{Bmatrix} \text{O}$ и монотиоглицерина $\text{C}_3\text{H}_5 \begin{Bmatrix} \text{H} \\ \text{S} \\ \text{H}_2 \end{Bmatrix} \text{O}_2$ (ср. § 158). Изэти-

новая кислота образуется также, вместе с своим малопостоянным метамером — эфилосерной кислотой, при действии воды на сернокислый эфил и при кипячении раствора этионовой кислоты (см. § 303). — При действии пятихлористого фосфора получается из кислоты изэтионовой, соответственно превращению кислоты гликоловой, хлорангидрид сульфохлороэфиловой кислоты $(\text{C}_2\text{H}_4\text{ClSO}_2)\text{Cl}$, который, водою, может быть превращен в эту последнюю кислоту (ср. § 163). Легко и хорошо кристаллизующаяся *сульфоамидоэфиловая* кислота (*таурин*), относящаяся к сульфозэфиловой и изэтионовой кислотам так же, как гликоколл относится к кислотам уксусной и гликоловой, может быть получена, подобно гликоколлу, действием аммиака на сульфохлороэфиловую кислоту. Вместе с таурином проис-

ходит, обыкновенно, в этом случае и его амид $\begin{Bmatrix} \text{H}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{SO}_2 \\ \text{H}_2 \end{Bmatrix} \text{N}$. — Таурин полу-

чается также легко распадением таурохолевой кислоты, при кипячении с соляной кислотой. Химическая роль таурина в таурохолевой кислоте, очевидно, та же, как его аналога — гликоколла — в кислоте гликохолевой (см. § 265). Таурин метамерен с двусернистокислым соединением альдегид-аммиака. *Сульфоамидофениловая* кислота относится так же к сульфозфениловой кислоте, как таурин — к кислоте сульфозэфиловой. Сульфоамидофениловая кислота получается восстановлением сульфонитрофениловой кислоты. Для нее существует изомер (но, по всей вероятности, не метамер) — так называемая *сульфанилиновая* кислота, получаемая действием серного ангидрида на анилин. Сульфанилиновая кислота может быть превращена, обыкновенным путем, в диазопроизводное *сульфодиазфениловую* кислоту и потом, далее, кипячением с алкоголем, в изомер сульфозфениловой кислоты — кислоту сульфоизофениловую (Schmitt). Для этой последней, в свой черед, известны разные производные, как, например, соответствующая оксикислота, двубромленная кислота и проч.

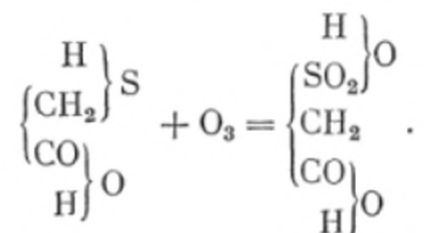
Сульфоамидонафтиловая (*нафтионовая*) кислота $\begin{Bmatrix} \text{H}_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{Bmatrix} \text{N}$ интересна по

особенному способу образования при действии кислого сернистокислого аммония на нитронафталин (Piria). Здесь происходят вместе и восстановление, и соединение образующейся окислением группы SO_2 с органическим остатком.

Азопроизводные сульфокислот тоже могут существовать; такова *сульфазобензоловая* кислота $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_3$, представляющая оранжевые кристаллы и образующаяся действием серного ангидрида на азобензол (Griess).

302. Сульфокислоты, заключающие, кроме группы SO_2 , группу $\text{CO}(\text{HO})$, происходят преимущественно действием серного ангидрида или дымящейся серной кислоты на органические кислоты. Кроме того, есть случаи образования их действием тех же веществ на амиды или нитрилы кислот и,

также, окисляющим действием азотной кислоты на соответствующие тиокислоты. Таково, по крайней мере, образование *сульфоуксусной, сульфо-пропионовой и сульфоянтарной* кислот из кислот *однотиогликоловой, однотимолочной и однотиояблочной* (Carius); например:

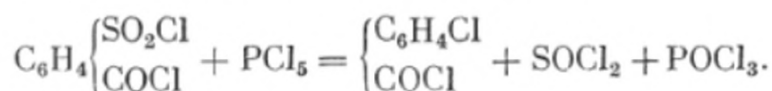


Многоатомная группа, соединяющая в частицу группы $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\}$ и $\begin{array}{c} \text{SO}_2 \\ \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\}$, не всегда бывает здесь углеводородным радикалом; известно немало сульфокислот, где, в составе этой группы, находится кислород, галоиды, NO₂ или аммиакальные остатки. Такие кислоты получаются или тогда, когда действию серного ангидрида подвергается, вместо кислоты, ее замещенное производное, или когда замещение происходит в самой готовой сульфокислоте. *Сульфомонохлоробензойная* кислота получается, например, из хлоробензойной кислоты, а нитрованием сульфобензойной кислоты происходит *сульфонитробензойная* кислота, способная давать, при восстановлении, *сульфоамидобензойную* кислоту; из анисовой и салициловой кислот, действием серного ангидрида, получают *сульфанисовую и сульфосалициловую* кислоты, отвечающие формулам:

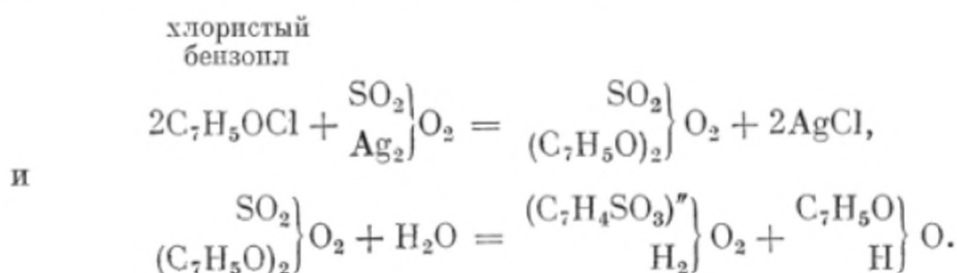


и проч. и проч.

Описываемые сульфокислоты — так же, как и сульфокислоты, происходящие от углеводов, не содержащих окисленного угля, — обыкновенно представляют сильно кислые, легкорастворимые, нелетучие вещества, способные кристаллизоваться. При действии на них пятихлористого фосфора происходит замещение обоих водяных остатков хлором, а при действии воды на происходящие хлорангидриды только один пай хлора этих хлорангидридов замещается водяным остатком тотчас, между тем как другой (без сомнения тот, который соединен с группой SO₂; ср. предыд. §) подвергается такому замещению гораздо медленнее и труднее. Таким образом, хлорангидрид сульфобензойный $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{c} \text{SO}_2\text{Cl} \\ \text{COCl} \end{array} \right\}$ дает с водою кристаллическое вещество $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{c} \text{SO}_2\text{Cl} \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{array} \right\}$, которое, дальнейшим влиянием воды и, особенно, щелочами, превращается в сульфобензойную кислоту. Усиленное действие пятихлористого фосфора на хлорангидриды описываемых сульфокислот ведет, по наблюдениям Carius'a и Kämmerer'a, к распадению их на хлорангидрид однохлоренной органической кислоты и хлорангидрид кислоты сернистой (хлористый тионил); например:

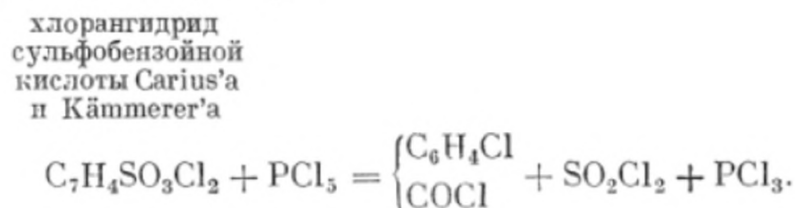


Особый род кислот, мало исследованных, изомерных или метамерных с только что описанными, получается, если верны наблюдения Carius'a и Kämmerer'a, двойным разложением кислотных хлорангидридов с сернокислым серебром и разложением получаемого смешанного серно-органического ангидрида водою, например:



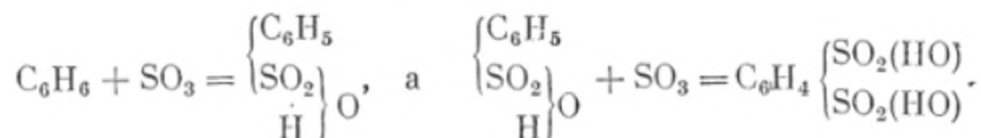
Кроме бензойного производного, таким же образом получены соответствующие кислоты, происходящие от кислот уксусной и янтарной.

Находится ли здесь пай серы в прямом соединении с углеродом — вопрос, еще не решенный. — От сульфокислот, описанных выше, эти последние кислоты отличаются в особенности реакцией с пятихлористым фосфором. Они сначала дают с ним тоже хлорангидрид, например $\text{C}_7\text{H}_4\text{SO}_3\text{Cl}_2$, но, распадаясь при усиленном действии пятихлористого фосфора, эти хлорангидриды производят, кроме хлорангидрида однохлоренной кислоты, не хлористый тионил, а хлористый сульфурил (хлорангидрид серной кислоты); например,



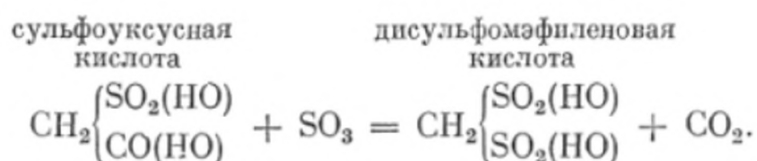
Соответствующий ряд производных может быть получен (Carius и Kämmerer) не только с сернокислым серебром, но также, повидимому, и с серебряными солями других многоосновных кислот, например фосфорной, щавелевой.

Дисульфокислоты 303. Дисульфокислоты, т. е. те, которые содержат дважды группу SO_2 , получаются, обыкновенно, вместе с сульфокислотами, не заключающими окисленного угля, при действии серного ангидрида или дымящейся серной кислоты на различные вещества. Образование, по преимуществу, сульфокислоты или дисульфокислоты зависит от обстоятельств реакции; в самом деле, процесс, дающий начало дисульфокислоте, есть не что иное, как повторение процесса, производящего сульфокислоту; например,



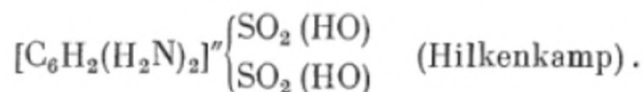
Согласно последнему уравнению, дисульфокислоты могут происходить, если влиянию серного ангидрида подвергаются сульфокислоты, не содержащие групп $\left\{ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$.

С другой стороны, однакоже, и те кислоты, в которых заключается эта группа, тоже могут быть превращены, серным ангидридом, в дисульфокислоты, не содержащие окисленного угля. Образование дисульфокислоты сопровождается, в этом последнем случае, выделением углекислоты; например:

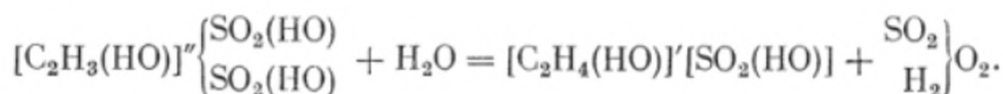


Эта последняя реакция объясняет получение дисульфокислот из амидов и нитрилов (Buckton и Hofmann) действием дымящейся серной кислоты (ср. § 302).

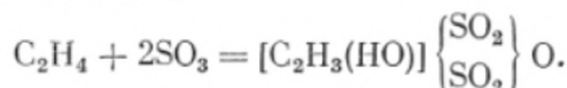
Так же как и у различных сульфокислот, остаток, связывающий в дисульфокислотах группы $2 \begin{Bmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{Bmatrix} \text{O}$, может быть не только углеводородный, но и другого состава: он содержит иногда хлор, кислород, водяные или аммиакальные остатки. В этом последнем случае вещество будет представлять амидированную дисульфокислоту, и такие именно кислоты могут происходить, аналогично нафтионовой кислоте, действием сернистокислого аммиака на нитрованные тела: из нитробензола можно получить, например, таким образом, *дисульфоамидофениленовую* (*дисульфаниловую*) кислоту $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{H}_2\text{N})]'' \begin{Bmatrix} \text{SO}_2\text{HO} \\ \text{SO}_2\text{HO} \end{Bmatrix}$ в виде аммиакальной соли (Carius), а из дунитробензола — кислоту *дисульфодвуамидофениленовую* (*дифенилобензоловую*) —



Что касается трехатомных дисульфокислот, то из них стоит заметить кислоту *дисульфо-оксиэфиленовую* (*этионовую*) $[\text{C}_2\text{H}_3(\text{HO})]''[\text{SO}_2(\text{HO})]_2$, образующуюся из своего ангидрида — так называемого *карбилсульфата* — действием воды и распадающуюся, при нагревании с водою, на изэтионовую и серную кислоты:



Самый карбилсульфат получается действием серного ангидрида на эфилен или на пары алкоголя:



Дисульфокислоты, по своим свойствам, сходны с сульфокислотами: они также нелетучи, сильно кислы и, обыкновенно, легкорастворимы.

С теоретической точки зрения представляется возможным существование дисульфокислот с окисленным углем в составе, например, $\text{R}''' \begin{Bmatrix} \text{CO}(\text{HO}) \\ \text{SO}_2(\text{HO}) \\ \text{SO}_2(\text{HO}) \end{Bmatrix}$, но на деле еще не получено таких соединений. Далее, возможными

кажутся также, например, кислоты состава $R'' \begin{Bmatrix} SO_2(HO) \\ SO(HO) \end{Bmatrix}$, т. е. заключающие один из паев серы, не вполне окисленный. К таким кислотам принадлежит, быть может, так называемая *дисульфодихлоросалициловая* кислота, которая получена (Hesse) действием сернистоокислого аммиака на сполна охлоренный хинон (*хлоранил*) $C_6Cl_4O_2$ и которую можно рассматривать (Kolbe) как $(C_6H_2Cl_2O_2)'' \begin{Bmatrix} SO_2(HO) \\ SO(HO) \end{Bmatrix}$.

Далее, особая дисульфокислота с неуясненным строением (быть может — оксипроизводное) получается (Griess) действием серной кислоты на серноокислый диазобензол. Судя по баритовой соли, кислота эта имеет состав $C_6H_8S_2O_8$ и является как бы соединением группы фенилена $(C_6H_4)''$ с двумя частицами серной кислоты $2SH_2O_4$, но серебряная ее соль отвечает формуле $C_6H_4Ag_2S_2O_7$.

Группа 5-я. Металлосодержащие производные углеводородов C_nH_{2n-2}

Металлосодержащие
производные ацетилен
и аллилена

304. Характеристическое свойство, замеченное у двух наиболее простых углеводородов C_nH_{2n-2} (ацетилен и аллилен) — образовывать осадки в растворах серебра и закисной меди — обуславливается их способностью выменивать свой водород на металл, иногда же, подвергаясь такому обмену, присоединять сверх того еще новые паи (ср. §§ 111 и 209). Простой обмен водорода на металл происходит (Berthelot), например, при нагревании натрия и калия в атмосфере ацетилена, причем, смотря по силе действия, образуются твердые соединения состава C_2HNa или C_2Na_2 , которые, двойным разложением с водою, могут опять возродить ацетилен. Аллилен, напротив, в тех же условиях, разлагается с выделением угля, и, вместо аллиленного производного, получается ацетиленное C_2Na_2 (Berthelot). Однако известно аллиленное производное серебра C_3H_3Ag , которое именно и составляет осадок, производимый аллиленом в аммиачном растворе окиси серебра (ср. § 111), между тем как осадки, получаемые с ацетиленом в том же растворе или в аммиачном растворе закисной меди ($Cu = 63,4$, $Cu'' =$ окисная медь, $Cu''_2 =$ закисная медь), имеют совершенно другой состав. Эти последние содержат кислород и отвечают формулам $[C_2H(Cu_2)]_2O$ и $[C_2HAg'_2]_2O$. Вещества эти могут быть рассматриваемы как окиси особых одноатомных радикалов — *купрозацетила* и *аргентацетила*, которые представляют винил (C_2H_3), где вместо части водорода находится металл, и которые встречаются в целых рядах производных (Berthelot). С такой точки зрения, соединения этих радикалов являются неопредельными телами, отвечающими типу C_nH_{2n} , а сродство, которым радикалы действуют, принадлежит углю. Впрочем, строение их далеко еще нельзя назвать известным. Различные другие соединения тех же радикалов могут вообще получаться действием ацетилена на растворы соответствующих металлических соединений; с раствором хлористой, бромистой или иодистой закисной меди в хлористом, бромистом или иодистом калии получаются сначала двойные соединения (иногда — кристаллические) этих калийных солей с галоидными соединениями купрозацетила, а при промывке осадков, растворами тех же калийных солей, остаются самые галоидные соединения купрозацетила. Сернистоокисное

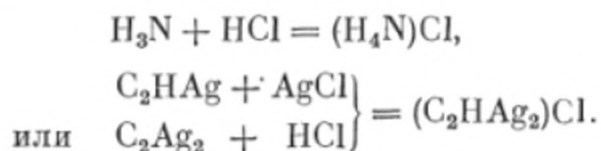
соединение этого радикала можно приготовить, действуя ацетиленом на аммиачальную сернистоокислую закисную медь, а сернистое соединение происходит двойным разложением окиси с сероводородом.

Соединения аргентацетила получаются подобным же образом: раствор хлористого серебра в небольшом количестве аммиака дает, с ацетиленом, хлористый аргентацетил; растворы серноокислого и фосфорноокислого серебра, так же с примесью аммиака, производят соответствующие соли аргентацетила.

Купрозацетильные производные обладают обыкновенно более или менее красным цветом, а аргентацетильные — белым или бело-желтым. Как те, так и другие довольно непостоянны; с кислотами они выделяют ацетилен, а при нагревании многие из них производят взрыв.

Для аллилена существуют, повидимому, также соответствующие производные, но они еще менее постоянны.

Отношения этих производных купрозацетила и аргентацетила к ацетилену, в котором часть водорода замещена металлом, соответствуют до некоторой степени отношению аммиака и аминов к соединениям типа аммонийных солей (Berthelot); например:



Кроме серебра и закисной меди, подобные производные возможны, повидимому, для ртути, золота и закисного хрома, а вероятно — и для других металлов. По крайней мере, ацетилен в смешанном с аммиаком растворе двойной серноватистокислой соли золота и натрия производит сильно взрывчатый осадок, а раствором серноокислого закисного хрома, смешанным с аммиаком и нашатырем, поглощается тоже. В этом последнем случае из жидкости скоро начинает выделяться эфилен. Иодистое соединение ртутного ацетиленного производного получается действием ацетилена на раствор иодистой ртути в иодистом калии с аммиаком.

Соединения особой категории, содержащие платину, но приближающиеся до некоторой степени сюда же, получают начало (Zeise) при нагревании алкоголя с хлористой платиной. Тело, тут образующееся, названное *эфилохлороплатиновой* кислотой, имеет состав $\text{C}_2\text{H}_4\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_2^*$ и может быть рассматриваемо как предельный углеводород C_2H_6 , где H_2 замещены группой $(\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_2)^-$. Эфилохлороплатиновая кислота способна, при действии аммиака, соединяться с ним, а также и с аминами (Griess и Martius); она способна, далее, давать кристаллические желтые соединения с нашатырем и замещенными нашатырями, с калием и с хлористым натрием.

* $\text{Pt}^{\text{IV}} = 197,4$.

Очерк химического значения элементарных паев в частицах углеродистых соединений (ср. §§ 48 И 69)

Влияние
натуры углерода

305. Четырехатомность углеродных паев, в соединении с характеристической способностью их — вступать в непосредственную химическую связь между собою — обуславливает по преимуществу существование бесконечно большого количества углеродистых (органических) веществ, мало отличающихся друг от друга натурой своих элементарных составных частей. Постепенное накопление паев угля в частице вызывает явления гомологии, а свойство их — соединяться между собою то в одном, то в другом порядке, тратя на это соединение одно и то же (наименьшее) количество сродства, — обуславливает настоящую изомерию. Наконец, способность углеродных паев вступать в непосредственную связь то большим, то меньшим числом единиц сродства (более или менее прочно) производит явления изологии, дает начало тому роду отношений, которые существуют, например, между телами предельными и телами ароматическими.

Химическая соединяемость углерода, для того чтобы обнаруживаться, требует вообще особых условий и, нередко, более или менее продолжительного времени. Только по отношению к кислороду углерод проявляет свое сродство быстро, если температура достаточно возвышена; только кислородные соединения углерода удастся образовать так же легко, как большинство соединений, состоящих из других элементов. — Наоборот, раз соединившись с тем или другим элементом, углерод, при температурах не очень высоких, обыкновенно не легко и не быстро отдает или обменивает соединенный с ним элемент: для этого нужны опять определенные условия, известный промежуток времени. — Все это кладет на углеродистые соединения особый отпечаток: получение соединений других элементов давалось легко, но нужно было не мало времени и усилий, чтоб убедиться в возможности синтеза углеродистых веществ и достичь в этом отношении методов, известных ныне; а сохраняющаяся в реакциях цельность групп, состоящих из угля и прямо к нему присоединенных паев, вместе с возможностью легко заменять, в углеродистых частицах, те паи, которые не соединены с углем непосредственно или соединены с ним не всем сродством своим, естественно привела к понятию о сложных радикалах.

Нелетучесть углерода, летучесть значительной части его соединений и разрушаемость их высокой температурой — свойства, не наблюдаемые в такой степени у других элементов, — резко характеризуют органические вещества. На них основываются явления сухой перегонки и явления обугливания. — Наконец, значение углерода в жизни организмов позволяет известным соединениям его служить почвой для развития низших существ. Отсюда — характеристическая, для некоторых углеродистых соединений, изменяемость брожением и гниением.

Влияние количества
углеродных паев
в частице. Способы
его изменения

306. Если натура углерода имеет огромное влияние на проявления той или другой характерной черты в его соединениях, то количеству углерода в частице принадлежит, наоборот, довольно ограниченное химическое значение. В самом деле,

число паев угля и их взаимная группировка изменяют сильно физические свойства, — на различной группировке угля основываются интересные случаи изомерии, — но главная химическая функция частицы остается одна и та же, лишь бы сохранялась химическая группировка остальных составных частей. Достаточно вспомнить для доказательства, что существуют алкополи и предельные, и ароматические и что количество угля в них изменяется от 1 до 60 паев, а может быть — в пределах еще более широких.

Тем не менее увеличение количества непосредственно соединенных углеродных паев в частице — восхождение к гомологам или изоогам более и более сложным — составляет немаловажную химическую задачу, разрешение которой далось и дается не вдруг, между тем как обратный аналитический ход, действием возвышенной температуры, а в особенности окислением (*échelle de combustion Gerhardt'a*), почти не представляет затруднений. Правда, возвышенная температура, разрушитель большинства углеродистых частиц, является иногда деятелем усложняющим — производящим, по преимуществу, прочные группировки углеродных паев (продукты сухой перегонки — бензол, нафталин и т. п.), но между этими синтезами и синтезами в силу обменных реакций и т. п. лежит целая бездна. В одном случае происходит масса веществ, и ход их образования, вместе с возможностью суждения о их строении, остается вполне недоступным; в другом — разумный выбор реакций ведет к происхождению частиц с сложностью наперед известною, с строением заранее определенным.

Последние, чистые синтезы основываются преимущественно или на обменном разложении частиц, при котором, как с той, так и с другой стороны, элиминируются, в виде неорганических соединений, паи, бывшие в непосредственном соединении с углем, и единицы сродства этого угля действуют взаимно (образование цианистых соединений и синтез из них кислот и аминов, двойные разложения с цинкэфилом, цинкмафилом, двойные разложения фосгена с углеводородами и проч.), или на отнятии у двух частиц, иногда же на перемещении в них известных паев или групп, влиянием определенного деятеля, причем происходят группы, одаренные свободным углеродным сродством и взаимодействующие в момент образования (синтез ароматических углеводородов, синтез кислот из фенолов и углекислоты и т. п.). Есть наконец случаи, едва ли не более еще замечательные, но, к сожалению, не разработанные, основывающиеся на специальном свойстве известной группы действовать своим углем на уголь других групп, вызывая для того перегруппировку в химическом строении. Таковы: образования коричной кислоты и ацетона помощью хлористого ацетена — тела, бесспорно заслуживающего большего внимания и более прилежного изучения, чем те, которых предметом оно было доньше.

Влияние химического
положения углерода
в частице

307. Порядок непосредственного химического взаимодействия углеродных паев в частице имеет, как замечено выше, мало влияния на ее главные химические признаки, но зато, как кажется,

этим порядком обуславливается в значительной степени вместе с изомерией натура более простых органических продуктов, бывающих результатом

действия на частицу разрушительных влияний (например, сильного окисления и т. п.) и, вместе, большая или меньшая склонность частицы к распадению. Здесь, к сожалению, еще так мало фактов, что рано было бы искать в них правильностей, но различие продуктов окисления изомерных третичных спиртов (см. приб. к § 131), изомерных гомологов бензола (см. приб. к § 115), прочность ароматических веществ сравнительно с предельными, еще большая прочность нафталина и т. п. достаточно обнаруживают значение группировки углеродных паев.

Что касается зависимости связи углеродного пая с другими такими же паями от природы тех элементов, которые соединены с первым, то здесь выдается в особенности влияние кислорода и азота. Кислород, если он связан с паем угля обеими единицами сродства, повидимому, вообще ослабляет связь этого пая с остальным углем и увеличивает его стремление к окончательному окислению: группа CO, находящаяся в составе под окисляющим влиянием (например, электролиза, перекисей и проч.), вообще легко дает начало углекислоте. Присутствие в частице пая азота, действующего на уголь более чем одной единицей сродства, или пая угля, находящегося в таком же отношении к азоту, обозначается, с своей стороны, образованием цианистых соединений, когда частица распадается вследствие возвышенной температуры. В самом деле, цианистые соединения появляются не только из тех частиц, где группа (CN)' уже была готова, но и во многих других случаях. Происхождение этих соединений — образование группы CN — облегчается, если ему благоприятствует стремление аммиакального водорода к соединению с кислородом окисленного угля (переход амидов в нитрилы).

Влияние природы,
количества и химического
положения
водорода в частице

308. По своей одноатомности водород, разумеется, не может оказывать влияния на усложнение углеродистых частиц, а между тем он присутствует в большинстве их; и вот — причина, почему часто, так естественно и удобно, вещества более сложные, при сравнении с своими простейшими аналогами, могут быть рассматриваемы как продукты замещения водорода последних различными группами. Аналогия замещенных продуктов (содержащих пай других элементов вместо водорода) со своими нормальными веществами естественно остается особенно явною, если замещающие пай одноатомны (например, галоиды), как сам водород, и где, следовательно, замещение не повело за собою никаких усложнений, никаких существенных перемен в строении частицы.

Значение способа химического помещения водорода в составе углеродистого вещества весьма важно; в подтверждение стоит указать здесь только различие водорода углеводородистых групп, водорода водного и аммиакального.

В непосредственное соединение с углем водород вводится не легко (см. синтез углеводородов); прибавка его к углю готовых органических частиц удастся лишь в состоянии выделения и, в особенности, при выделении водорода щелочными металлами (амальгамой натрия). Водород, соединившись с углем, отделяется от него трудно; отделение это совершается по преимуществу под влиянием хлора и брома (охлорение, обромление) да серного ангидрида (образование сульфосоединений), иногда же — и щелочными металлами (замещение H в ацетилене натрием). Этот, именно, непосредственно связанный с углем водород и назывался *металептическим* в отличие от *сочетательного* (водного, аммиакального) водорода. Замещение металептического водорода составляло *металептическое*

замещение.— Влияние количества водорода металлического на главную химическую функцию частицы — нерезко; в пояснение опять достаточно указать на явление гомологии и изологии; оно важнее, впрочем, чем может казаться с первого взгляда. В самом деле, количество водорода, прямо связанного с углем, обуславливает число возможных случаев его размещения по отношению к углю, а следовательно — и число настоящих изомеров. Влияние различия в этом размещении; с своей стороны, выражается в различии свойств изомерных тел, а это различие немаловажно как по отношению к физическим, так и по отношению к химическим свойствам веществ. Доказательством служит изомерия алкоголей и их деление на первичные, вторичные и проч. — Натура паев, присутствующих в частице, повидимому, иногда может иметь на водород, соединенный с углем, определенное влияние, делая его, например, более склонным к обмену (водород нитроформа и нитрованных ацетонитрилов).

Водород, прямо соединенный с кислородом (водный), резко влияет на свойства частицы по своей особенной склонности к обмену. Эта склонность, притом, находится в значительной зависимости от природы других паев, хотя и не соединенных прямо с кислородом, удерживающим водород, но присутствующих в частице. Доказательством будет различие водного водорода алкоголей и кислот вообще или — кислот нормальных и кислот хлоренных и т. п. Иногда и количество или способ химического размещения паев в радикале, удерживающем водный остаток, может влиять на характер водорода, находящегося в последнем (например, различие водного водорода алкоголей и фенолов). Все эти случаи зависимости свойств от химического помещения водяных остатков стоят в числе важных причин изомерии. Характеристическое замещение водного водорода при действии металлических окислов или легкое выделение его щелочным металлом, выделение его вместе с кислородом и замещение галоидом под влиянием галоидоводородных кислот (особенно иодоводородной), а в особенности, такое же выделение и замещение действием галоидных соединений фосфора — вообще достаточно характеризуют присутствие водного водорода. К этому присоединяется еще обыкновенно выделение водного водорода и кислорода в виде воды или просто нагреванием, или, по крайней мере, действием веществ, имеющих стремление к соединению с водою (фосфорным ангидридом и т. п.).— Количество водного водорода в частице, с своей стороны, значит много: им обуславливается то, сколько раз могут происходить с частицей определенные характеристические превращения (атомность, основность).

Присутствие в частице водорода, соединенного непосредственно с азотом (аммиакального), выдается менее резко, нежели присутствие водного водорода. То же самое можно сказать и о количестве аммиакального водорода. Обстоятельство это обуславливается тем, что наиболее характеристические функции аммиакальных производных определяются не водородом, как в гидратах, а присутствием азота; функции же, обуславливаемые аммиакальным водородом, рассматриваются как второстепенные.— Между тем, однакоже, зависимость этих последних от его присутствия и его количества довольно значительна (эфилирование аминов, металлозамещенные производные амидов).— Также существует и зависимость аммиакального водорода от природы других элементов (кроме углерода), присутствующих в частице,— зависимость, обуславливающая нередко изомерию. К явлениям этой зависимости относится, например, вымениваемость аммиакального водорода амидов и имидов на металл, не имеющая места в аминах. Для последних обмен аммиакального водорода на алкобольные радикалы

служит и лучшим признаком его присутствия, и мерилom его количества. Далее, для аммиакального водорода вообще характеристична выделяемость, вместе с азотом, действием азотистого ангидрида с водою, — реакция, ведущая обыкновенно к образованию гидратов. Также характеристична, для пары паев водорода (находящегося в остатке H_2N) аминного, замещаемость (вместе с паем водорода, бывшего в связи с углем) паем азота — образование диазосоединений.

В соединениях аммонийного типа последний из паев водорода (4-й пай, аммонийный), соединенный с азотом, обыкновенно отличается менее прочною связью и способностью выделяться особенно от остальных аммиакальных паев водорода (выделение аминов из солей замещенных аммониев).

Значение кислорода
в углеродистых телах

309. По своей двуатомной натуре и по распространению в массе углеродных соединений, кислород, по преимуществу, есть тот элемент, который связывает углеродистые остатки и производит нецельные (*сочетанные*) частицы. Отсюда понятно, почему замещение водного водорода радикалами, дающее начало нецельным частицам, представляет один из обыкновеннейших случаев сочетательного замещения, — замещения, при котором, в противоположность металептическому, сохраняется обособленность связываемых радикалов. Пай кислорода сам по себе, разумеется, способен связать только два радикала, но, благодаря многоатомности угля и зависящей от того многоатомности радикалов, в частицу может входить много паев кислорода, а так как каждый из них способен служить связывающим паем, то помощью кислорода достигается иногда неопределенно большое скопление радикалов в частице (полиэфирные спирты и т. п.). Независимо от атомности кислорода, его присутствием в значительной степени обуславливается характер частиц. Количество кислорода является, в этом отношении, имеющим более резкое, осязательное влияние, чем, например, количество присутствующего водорода. Способ помещения кислорода в частицу также играет важную роль. К тому же из числа органических (угля, водорода, кислорода и азота — обыкновенных элементарных составных частей углеродистых веществ) кислород — единственный элемент, во многих случаях легко и прямо вступающий в состав частицы этих веществ (окисление спиртов и альдегидов и проч.).

Кислород, соединенный с углем обеими единицами сродства, вообще стремится придать частице кислотный оттенок: если она, содержа водород вместо кислорода, была бы щелочна, то теперь щелочные свойства или выражены в ней очень слабо, или совсем отсутствуют; если же частица была кисла, то кислотность, вместе с количеством кислорода, прибывает. Вообще, вещество, обогащаясь кислородом, теряет склонность к взаимодействию с кислотными телами и приобретает способность реагировать с веществами щелочными.

Особенный характер принадлежит, повидимому, кислороду, помещенному в группе $(CHO)'$ и в некоторых других случаях (в окиси этилена и т. п.), — характер, обуславливающий особенную функцию частиц, где эта группа находится. Пай кислорода здесь обладает характеристичною подвижностью — свойством, оставаясь соединенным с своим углем половиною сродства, действовать другою половиною на новые пай или группы (окисление альдегидов, переход их в полимеры, образование гидратаминов, полиэфирных спиртов и проч.).

Введение кислорода в соединение с углем частицы и увеличение его количества в составе веществ достигается или прямым окислением (действие кислорода воздуха, особенно при помощи губчатой платины;

озона; металлических перекисей и кислот: перекиси марганца с серной кислотой, двуххромокислого калия с той же кислотой, азотной кислоты и т. п.), или двойным разложением (обменное разложение галоидных производных с окислами и т. п.). Уменьшение количества такого же кислорода — и, вместе, обыкновенно, замещение его водородом — имеет место под влияниями сильно восстанавливающими, особенно при действии насцированного (выделяющегося) водорода. Оно же иногда может быть достигаемо косвенно: сначала — обменом на хлор (действием PCl_5), потом — действием выделяющегося водорода или, вообще, двойными разложениями.

Значение кислорода водяных остатков уже было охарактеризовано (см. предыд. §), и остается прибавить только, что кислород водяных остатков замещенных, т. е. такие пай его, которые служат связью между радикалами, отличается способностью, при участии элементов воды, иногда же и при содействии некоторых других реагентов (щелочей, кислот), отделять один из связуемых радикалов и, вместо него, принимать пай водорода (распадение ангидридов и ангидридо-гидратов на гидраты). В редких случаях, связывавший кислород, вместо перехода в водяной остаток, присоединяется обеими единицами своего сродства к углю одного из отделяющихся радикалов; тогда вместо гидрата, распадение нецельной частицы, рождается ангидрид (разложение сложных эфиров альдегидных и кетонных). — Образование нецельных частиц, введением в частицы связующего кислорода, обыкновенно происходит последовательными двойными разложениями: сначала — образованием гидрата, потом — замещением его водорода. В некоторых случаях введение это удается и сразу, одним двойным разложением (например, образование простых эфиров помощью алкогольного галоидангидрида и безводного металлического окисла).

Кислород, соединенный с азотом, вообще влияет на химическую функцию частицы менее, чем кислород, помещенный в ней другим образом (нитропродукты). Он может, однакоже, усиливать вымениваемость водорода. Свойства этого кислорода весьма характеристичны; рыхлость его связи выражается при возвышенной температуре в сожигающем действии на другие элементы частицы. Замещаемость кислорода группы NO_2 водородом H_2 , при восстанавливающих влияниях (амидопродукты — из нитропродуктов), отделение его действием алкогольного раствора едкого кали или амальгамой натрия (образование азосоединений) составляют признаки довольно резкие и определенные.

Значение азота в углеродистых телах 310. Различные способы помещения азота в частице углеродистых веществ указаны выше: из числа их четыре охарактеризованы в общем очерке азотистых органических соединений (см. § 250); пятый представляют нитрованные тела. Как особый случай могут быть еще указаны нитрозосоединения (см. § 126), но сведения о представителях этого рода веществ ныне еще чрезвычайно ограничены. — Действуя тремя единицами сродства, азот, в двух из этих случаев, бывает причиной усложнения частицы: в аммиакальных производных (вторичных и третичных) он, связывая радикалы, является причиной образования нецельной частицы аммиакального типа; с другой стороны, удвоенность частицы азопроизводных в сравнении с нормальным веществом, без сомнения, зависит также от влияния азота. Когда пай азота действует тремя единицами сродства, то, из числа обыкновенных элементарных составных частей органических тел, он, повидимому, обнаруживает всего более сродства к водороду. Для того чтоб соединиться с этим элементом частью своего сродства, азотный пай нередко бывает

как кажется, способен оставлять некоторые из углеродных паев, с которыми он был соединен (ср. §§ 252, 261 и 275). Четвертая единица сродства азотного пая тоже может являться причиною, удерживающею особый радикал в частице (в сполна замещенных аммониях), но случаев, где бы и пятая единица азотного сродства насыщалась углем радикала, неизвестно. Когда 4 единицы азотного сродства насыщены, то пятая, повидимому, получает особенную склонность к соединению с паями и группами характера кислотного или, по крайней мере, такими, которые способны играть кислотную роль. Эти две последние аммонийные (4-я и 5-я) единицы сродства азота обыкновенно остаются способными действовать, каков бы ни был способ помещения в частице азотного пая, функционирующего тремя единицами сродства. Обстоятельство это придает большинству азотистых частиц характеристичную склонность к прямым соединениям, преимущественно — с кислотами. С этой точки зрения, становится понятно, что число частиц, присоединенных прямо частицей азотистого вещества, находится в непосредственной зависимости от количества содержащихся в ней паев азота. Но так как величина склонности азотистых паев к этому роду соединений зависит от влияния остальных составных частей вещества, а положение азотных паев, по отношению к этим составным частям, может быть не одинаково, то иногда число частиц кислоты, присоединенных частицей азотного тела, может и не отвечать числу паев азота, или, из этих последних, одни обнаруживают более, другие — менее склонности к присоединению кислотных частиц.

Способы введения азота в углеродистые вещества и помещения его в них тем или другим образом, а также — зависимость свойств от этого помещения и от количества вошедшего азота видны из сделанного выше описания различных разрядов азотистых органических соединений.

Значение галоидов в углеродистых телах 311. Входя в органические частицы, галоиды, по своей одноатомности, не изменяют их строения*. Отсюда — возможность ближайшего сопоставления каждого углеродистого вещества с его галоидными производными. Зато химические отношения углеродных веществ часто значительно изменяются с появлением в частице галоидов. Два из этих элементов — хлор и бром — принадлежат, вслед за кислородом, к числу элементов, наиболее легко вводимых в состав углеродистых тел, — в соединение с их углем. Наоборот, по энергии своего сродства к различным — преимущественно, металлическим — элементам, галоиды сравнительно легко могут быть заменяемы в углеродистых телах другими паями или группами. Правда, их присутствие в частице галоидных производных (где они соединены непосредственно с углем) часто не может быть обнаружено быстро, обыкновенными реагентами, но двойное разложение галоидосодержащей частицы вообще все-таки может совершиться при тех или других условиях.

Необходимо заметить, что более или менее легкая вымениваемость галоида, соединенного с углем, находится в значительной зависимости от других составных частей вещества. В самом деле, в кислотных хлорангидридах хлор группы $(\text{COCl})'$ отделяется от угля весьма легко, — легче, чем хлор металлических соединений. Содержание это служит доказательством влияния присутствующего кислорода на характер галоида. С другой стороны, самый способ химической группировки угля и водорода в

* Исключение составляет только одно из ныне известных органических соединений — *уксуснокислый иод* (см. § 228).

галоидосодержащих бескислородных частицах тоже влияет на отношения галоида: хлор хлорангидридов, принадлежащих нормальным спиртам (эфилю, амилу), при нагревании с водою выменивается на водяной остаток весьма медленно и трудно, а хлорангидрид тримэфилакарбинола (третичного бутильного спирта), при тех же условиях, превращается в этот спирт легко и быстро (Бутлеров).

Общие способы введения галоидов в органические тела уже известны читателю (см. §§ 119 и 202), но в особенности стоит заметить, что при всем химическом сходстве хлора и брома их замещающее действие не всегда одинаково. Хотя общие заключения здесь еще и невозможны, но можно утверждать, что результаты охлорения и обромления находятся в правильной зависимости от химического расположения водородных паев, т. е. от того, какое именно изомерное видоизменение подвергается реакции, а замещение тех или других паев водорода, если охлоряется или обромляется одно и то же вещество, обуславливается, с одной стороны, натурой галоида, с другой — самым ходом замещения. В доказательство значения двух последних моментов могут быть приведены интересные факты, относящиеся к веществам, которых происхождение уже видно из их названий. *Трибромгидрин глицерина, трехбромистый аллил, двубромленный бромистый изопропил и однобромленный двубромистый пропилен*, отвечающие формуле $C_3H_5Br_3$, все изомерны между собою, а соответствующие им хлористые продукты, приготовленные теми же самыми различными способами, — все представляют одно и то же тело (Linnemann). Далее, *однобромленный бромистый изопропил и двубромистый пропилен* тождественны, но при сильном, сразу произведенном обромлении бромистого изопропила можно получить *трехбромленный бромистый изопропил*, и продукт этот оказывается изомерным, а не тождественным с *двубромленным двубромистым пропиленом*.

Особенного внимания заслуживает то обстоятельство, что хотя иодозамещенные продукты и аналогичны с хлористыми и бромистыми, но способы их образования совершенно не похожи и, до некоторой степени, даже противоположны способам образования последних (ср. §§ 166 и 202). — Также и отношения иода, находящегося в соединении с углем органических веществ, отличаются нередко от отношений хлора и брома: иодистые соединения легче отдают галоид и более склонны к двойным разложениям: помощью их иногда удается достигнуть реакций, не имеющих места с охлоренными и обромленными аналогами. Например, чистые реакции цинк-органических соединений удаются в известных случаях с иодозамещенными телами, но не идут с хлористыми. Причина заключается здесь, кажется, преимущественно, в изменяющем действии хлористого цинка, в момент образования, на органическую частицу, — действию, не свойственном цинку иодистому.

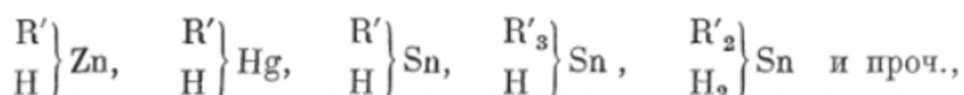
Количество галоида, вошедшего в органическую частицу, подобно количеству водяных остатков, разумеется обуславливает то, какое число раз может повториться определенное обменное разложение, или — как вообще выражаются — атомность вещества. Под этим выражением можно разуметь собственно атомность остатка, соединенного с галоидом, — атомность, очевидно находящуюся в прямой связи с количеством галоида, присутствующего в частице или способного присоединиться к ней. Кроме этого значения, присутствующий галоид влияет на химические отношения других элементарных составных частей тела. Влияние это походит на влияние кислорода: с увеличением количества галоида характер частицы принимает оттенок более и более кислотный.

В прямом соединении не с углем, а с другими элементами галоиды тоже встречаются в углеродистых веществах. В этих случаях, их паям принадлежит характер, аналогичный тому, которым они обладают в безуглеродных соединениях тех же элементов. В соединении с кислородом галоиды бывают редко и отличаются тогда легкой выделяемостью (ср. § 228). Соединенные с азотом (в замещенных аммониях, а может быть — и в галоидных соединениях циана), с металлами и т. п. (в хлористых соединениях металлоорганических групп), галоиды вообще являются способными вступать в обмен легко и быстро, а следовательно, и обнаруживаться обыкновенными реагентами. Исключение составляет хлор, соединенный с окисленной серой (в хлорангидридах сульфокислот), выменивающийся труднее, чем хлор простых кислотных хлорангидридов.

Значение
различных элементов,
входящих в состав
органических веществ

312. Кроме так называемых органоенов — угля, водорода, кислорода, азота — и кроме галоидов, о которых было сейчас говорено, все остальные элементы способны входить в состав углеродистых частиц, но не для всех их известны соединения, в которых бы они находились в прямой связи с углем. Будучи связаны с углеродистыми группами посредственно — помощью кислорода, азота и т. п. — элементы обыкновенно оказывают те же химические отношения, как и в безуглеродных своих соединениях (таковы, например, соли органических кислот с различными металлами, соли органических щелочей с минеральными кислотами и проч.). Наименее строго прилагается это правило к сложным эфирам минеральных кислот, из которых кислоты эти не выделяются так быстро, как это бывает с солями (см. §§ 128 и 232). В этом содержании сложных эфиров обнаруживается свойство гидрогенизированного угля трудно расставаться с теми паями, которые соединены с ним, — свойство, иногда не принадлежащее углю окисленному. — Настоящим помещением элементов в состав органической частицы признается обыкновенно случай непосредственного соединения их с углеродом, как это бывает, например, в металлоорганических веществах. Эти именно случаи характеризуются большею частью тем, что присутствие элемента перестает обнаруживаться непосредственно действием обыкновенных реагентов. — Способность такого соединения с углеродом принадлежит, повидимому, не всем элементам, по крайней мере для некоторых из них вовсе неизвестны производные этого рода. — Если элемент многоатомен, то, соединившись частью своего сродства с углеродом, он может связывать остальную часть различные другие пая, с которыми он способен соединяться. Эти последние, поступая таким образом в частицу, приобретают те или другие определенные признаки, смотря по натуре элемента, их связывающего. Так, например, для водорода в остатке $(HS)'$ характеристична способность с особенною легкостью вымениваться на металлы, — способность, присущая ему и в частице сероводорода. Самое присутствие остатка $(HS)'$ в углеродистых частицах, очевидно, основывается на способности серы соединяться с водородом, и понятно, что если бы сера не могла вовсе образовать водородистых соединений, то существование меркаптанов сделалось бы невозможным. Основываясь на подобных соображениях, не трудно видеть, что многие из частиц, которых существование покажется возможным, если принимать во внимание одну только атомность элемента, не существуют на деле потому, что натура этого элемента и влияние на него других составных частей вещества делают его неспособным к соединению с тем или другим из элементов. Сюда относятся вероятно: несуще-

ствование (или, по крайней мере, затруднительность образования, вследствие которой тела эти еще не получены) соединений



а также — первичных и вторичных арсинов и стибнинов и т. п. (ср. § 300). — Далее, руководясь теми же соображениями, нетрудно видеть, что аналогии, существующие, например, между некоторыми углеродистыми частицами, заключающими только одни органогены, и между определенными металлорганическими производными известных элементов, едва ли бы могли иметь место для некоторых других металлорганических производных тех же элементов. Так, например, роль кремния в его органических производных и роль угля в телах соответствующего строения бесспорно имеют много сходства; с другой стороны, как уголь, так и кремний — оба могут соединяться с водородом, но характер углеводородов и водородистого кремния (газа, самовозгорающегося на воздухе) далеко не одинаков; основываясь на этом, приходится ожидать, что значение пая кремния может походить на значение углеродного пая до тех пор только, пока все его сродство насыщается (как это бывает в кремне-органических веществах, известных ныне) углем; но если способны существовать и такие кремне-органические соединения, где пай кремния, играя известную роль, будет связан частью с углем, частью с водородом, то эти соединения едва ли будут походить на те органические тела, в которых, при соответствующем строении, та же известная роль принадлежит паю углерода.

Зависимость свойств от строения и состава вообще. Схематическое определение строения

313. *Химическая натура сложного вещества определяется натурой и количеством составных частей и химическим строением его частицы* (см. § 48); но химический характер сложного вещества складывается (см. § 69) из химических отношений его элементарных составных частей. Согласно этому, — и познакомившись с изложенными в предыдущих главах фактами в их взаимной зависимости, обратив также внимание на предложенные, в последних параграфах, попытки обобщений, — читатель, без сомнения, найдет правильным некоторое изменение приведенного правила. Правилу этому может быть дан теперь следующий вид: *химические отношения каждого элементарного пая, находящегося в сложном теле, определяются, с одной стороны, его натурой и способом химического помещения в частице, с другой — натурой, количеством и химическим расположением остальных паяв, заключенных в той же частице.* — Химическую натуру элементов еще приходится пока изучать просто, не пускаясь в объяснение ее сущности, но что касается влияния химического помещения элементарного пая в частице на его свойства и влияния на эти свойства других элементарных составных частей той же частицы, то здесь, как читатель видел, могут быть подмечены известные правильности и формулированы некоторые обобщения. Обобщения эти еще очень шатки и поверхностны, но, руководясь ими, уже нередко можно, с достаточной вероятностью, делать заключения о химическом строении вещества по его превращениям и, наоборот, предвидеть до некоторой степени свойства тела, имеющего определенное, известное химическое строение. — При большей разработке, такие обобщения, без сомнения, приобретут более твердые основания, более определенный вид и заслужат название законов.

С другой стороны, отыскание всевозможных случаев химического сочетания атомов в частицах,— случаев, удовлетворяющих требованию одной только атомности элементов,— составляет чисто схематическую задачу, разрешаемую, например (для менее сложных частиц, по крайней мере), довольно просто тем, что, приняв за исходную точку известный, действительно существующий углеводород со всеми его изомерными видоизменениями, можно для каждого из этих видоизменений брать всевозможные случаи замещения водорода: сначала — элементарными атомами, потом — различными безуглеродными остатками и наконец — радикалами более и более сложными. Само собою разумеется, что, употребляя такой искусственный прием, необходимо каждый раз вникать в химическое строение, изображаемое полученной формулой, для того чтобы избежать ошибок и не принять за выражение действительно различных случаев строения формул, происшедших различными замещениями, но в сущности представляющих частицы строения тождественного.— При помощи соответственных реакций остается далее искать действительного получения частиц, формулы строения которых найдены заранее и которые еще неизвестны. Без сомнения, окажется не мало веществ, кажущихся возможными с точки зрения атомности и строения, но неспособных существовать в действительности (ср. §§ 46 и 49), и это несуществование, при достаточном количестве собранных фактов, конечно, делается источником новых обобщений, правильностей и законов. Такова, кажется, одна из важных задач химии, представляющаяся ей в недалеком будущем.

Заключение

Предлагая это сочинение *учащимся* читателям, автор находит не лишним высказать, что он считает труд свой пособием, по преимуществу, для тех, кто намерен изучать химию вполне и для нее самой. Здесь слишком много подробностей и обобщений для нуждающегося в химических знаниях как в средстве для других целей, но для всякого — слишком мало фактических подробностей. Отсюда — название «*Введение к полному изучению*», которое автор счел приличным дать своему учебнику.

Учащийся *будущий химик* пусть позволит заключить это сочинение советом: окончив чтение, приняться за него еще раз сначала. То, что успел извлечь он, внимательно прочитав эту книгу до конца, будет достаточно для того, чтобы многое, при повторенном чтении, представилось ему с большею отчетливостью и ясностью, чтобы ко многому он мог отнестись теперь с более самостоятельной, критической точки зрения и, не принимая на веру прочитанного, оценил, с одной стороны, взаимные отношения различных фактов и соображений, с другой — достоинства и недостатки этих последних.

Новые издания по дисциплине «Органическая химия» и смежным дисциплинам

1. *Березин, Б. Д.* Органическая химия. В 2 ч. : учебник для академического бакалавриата / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
2. *Биоорганическая химия : учебное пособие для вузов / Н. Н. Мочульская, Н. Е. Максимова, В. В. Емельянов ; под науч. ред. В. Н. Чарушина.* — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.
3. *Вшивков, А. А.* Органическая химия. Задачи и упражнения : учебное пособие для вузов / А. А. Вшивков, А. В. Пестов. — М. : Издательство Юрайт, 2017.
4. *Гавронская, Ю. Ю.* Коллоидная химия : учебник и практикум для академического бакалавриата / Ю. Ю. Гавронская, В. Н. Пак. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
5. *Грандберг, И. И.* Органическая химия : учебник для бакалавров / И. И. Грандберг, Н. Л. Нам. — 8-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2017.
6. *Грандберг, И. И.* Практические работы и семинарские занятия по органической химии : учебное пособие для академического бакалавриата / И. И. Грандберг, Н. Л. Нам. — 6-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2015.
7. *Ершов, Ю. А.* Биохимия : учебник и практикум для академического бакалавриата / Ю. А. Ершов, Н. И. Зайцева ; под ред. С. И. Щукина. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
8. *Ершов, Ю. А.* Биохимия человека : учебник для академического бакалавриата / Ю. А. Ершов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:

в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:

список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:

в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию

e-mail: gred@urait.ru

Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»

Научно-популярное издание

Бутлеров Александр Михайлович

ВВЕДЕНИЕ К ПОЛНОМУ ИЗУЧЕНИЮ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Формат 70×100 1/16.

Гарнитура «Charter». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 34,14

ООО «Издательство Юрайт»

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru