

Б.А.Павлов и Б.А.Переналин

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДЛЯ ТЕХНИКУМОВ

**ГОСКИМТЕХИЗДАТ
1933**

Б. А. ПАВЛОВ и Б. А. ПЕРЕКАЛИН

Депозитарий

52
- 12 -
17-12

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДЛЯ ТЕХНИКУМОВ

ИЗДАНИЕ ЧЕТВЕРТОЕ ПЕРЕРАБОТАННОЕ

ПРИ УЧАСТИИ Б. А. ДЕЙХМАНА



СССР

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

МОСКВА • 1933 • ЛЕНИНГРАД

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

71409337

Настоящее четвертое издание учебника органической химии Павлова и Перекалина для промышленных техникумов отличается от предыдущего переработанной главой об углеводах и добавлением новых опытов.

ОПЕЧАТКИ И КНИГЕ ПАВЛОВА И ПЕРЕКАЛИНА „ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ДЛЯ ТЕХНИКУМОВ“

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
37	3 слева	давлением	давления
104	7 сверху	$C_4H_9 \cdot CH_2OH$	$C_4H_9 \cdot CH_2OH$
122	7 "	$CH_3 - CH_2 = \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ C \\ \backslash \\ OH \end{array}$	$CH_3 - CH_2 - \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ C \\ \backslash \\ OH \end{array}$
137	24 "	$\begin{array}{c} O & & O \\ \parallel & & \parallel \\ & C - C & \\ / & & \backslash \\ HO & & OH \end{array}$	$\begin{array}{c} O & & O \\ \parallel & & \parallel \\ & C - C & \\ / & & \backslash \\ HO & & OH \end{array}$

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

В нашей учебной литературе нет руководств по органической химии, рассчитанных на учащегося техникума химической специальности. Между тем органическая химия занимает определенное место в учебных планах индустриальных техникумов: кожевенного, силикатного, пищевого, пожарного, кино-техникума и др., а также техникумов промышленно-экономических. Использование в качестве пособия в этих учебных заведениях учебников, составленных для высшей школы, не разрешает вопроса, так как язык, педагогический подход и объем материала этих книг не соответствуют уровню развития и степени подготовки учащегося техникума. Настоящее руководство является попыткой восполнить указанный пробел. В основу книги положен курс индустриальных химических техникумов, и материал ее вполне соответствует требованиям учебных планов и программ этих техникумов, утвержденных Государственным ученым советом. С выпусками и сокращениями книга наша может быть использована в качестве руководства в техникумах промышленно-экономических, пожарном техникуме, кино-техникуме и других техникумах, в которых химия имеет подсобное значение, а равно и на некоторых спецкурсах.

Имея в виду огромное, военное значение органической химии, так как почти все боевые отравляющие вещества являются соединениями органическими, и учитывая потребность кружков Осоавиахима в подобном руководстве, авторы сочли необходимым остановиться как на отдельных веществах, так и на целых классах соединений, имеющих боевое применение, и указать характер их применения.

Точно так же обращено внимание на химию и технологию веществ, имеющих промышленное значение. Для этой цели описаны: переработка нефти, сухая перегонка каменного угля и дерева, винокурение, производство уксусной кислоты, технология жиров, свеклосахарное производство, обработка клетчатки, красители и дубильные вещества.

В качестве рабочей книги данное руководство вполне заменяет как учебник, так и руководство к практическим занятиям. Лабораторные занятия состоят в массе из мелких работ пробного характера, между которыми вкраплено несколько больших синтезов с получением вещества в чистом виде и определением его констант, так же как и процента выхода. Синтезы эти подобраны в последовательности, дающей возможность постепенно

ознакомиться с основными методами органической химии: с определением точек кипения и плавления, дробной перегонкой, перегонкой с водяным паром, перегонкой с дефлегматором, перегонкой под уменьшенным давлением, употреблением водяной, масляной и песчаной бань и т. д. Каждый последующий синтез знакомит с новым методическим приемом.

Вышеизложенные соображения заставили авторов отступить от традиции и перенести количественный анализ органических соединений в конец книги, так как практическое его выполнение недоступно начинающему; вместе с количественным анализом передвинулась и опирающаяся на него глава о выводе формул органических соединений.

Теоретические положения, как то: теория строения, теория стереоизомерии и др., даются постепенно, по мере накопления фактического материала.

Авторы

ПРЕДИСЛОВИЕ К ЧЕТВЕРТОМУ ИЗДАНИЮ

Четвертое издание нашей книги является значительно измененным по отношению к предыдущим. В нем приняты во внимание достижения органической химии и химической технологии за последние годы, а изложение увязано с планом развития химической промышленности в СССР.

Почти заново написана глава об углеводах, которая отодвинута несколько назад и следует за главой о карбоновых кислотах. Изменены в смысле уточнения описания многих практических работ; добавлено несколько новых рисунков. Что же касается стиля и характера книги, то они оставлены без изменения.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

Органическое вещество и органическая химия. Свое название органическая химия получила от слова „организм“, так как первоначально она изучала вещества, образуемые живыми организмами; такие вещества назывались органическими. Изучение их ограничивалось анализом; синтез, т. е. получение этих веществ из элементов или более простых веществ, считался невозможным; органические вещества согласно взглядам ученых конца XVIII и начала XIX века могли возникать только внутри живого организма под влиянием особой „жизненной“ силы, которая не подчиняется законам физики и наличием которой пытались объяснить особенности живой материи. Делались попытки получить органическое вещество вне организма, и, наконец, немецкому химику Вёлеру удалось в 1828 г. получить искусственным путем первое органическое вещество—мочевину $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,—твердое кристаллическое тело, входящее в состав мочи человека. Вёлер брал циановокислый аммоний—вещество, состоящее из углерода, водорода, кислорода и азота, которое получали в лаборатории посредством синтеза из элементов и потому относили к веществам неорганическим, и подвергал его нагреванию в запаянной трубке, т. е. под высоким давлением,—циановокислый аммоний превращался в мочевину.

После Вёлера были получены искусственно и другие органические вещества; в 1845 г. другой немецкий химик Кольбе синтезировал уксусную кислоту, которую до тех пор получали из спирта при помощи брожения, т. е. при участии микроорганизмов; в 1854 г. французский ученый Бертелло получил искусственный жир; круг органических веществ, получаемых в лаборатории, расширялся с каждым годом, и в настоящее время мы умеем получать синтетически почти все категории веществ, вырабатываемых живыми организмами. Во многих случаях химия может частично варьировать состав органического вещества и вместо одного вещества, даваемого природой, создавать целый ряд веществ, близких друг другу по составу и свойствам. Таким образом исчезает граница между органическим и неорганическим веществами, между органической и неорганической химией. В настоящее время органическими веществами называются соединения углерода, и органическая химия стала химией углерода. К ней относятся все соединения углерода, кроме углекислого газа, окиси углерода, сероуглерода, угольной кислоты и ее солей. Так как

различных соединений углерода известно несколько сот тысяч, т. е. гораздо больше, чем остальных веществ, так называемых неорганических, и ежегодно органический синтез пополняет их число, то органическая химия является более обширным отделом химии, чем химия неорганическая.

Итак, углерод входит в состав всякого органического соединения; кроме него в состав этих веществ могут входить и другие элементы: чаще всего H, O, N, S и галогены.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

УГЛЕВОДОРОДЫ

Водород входит в состав почти всех органических соединений. Органические соединения, состоящие только из углерода и водорода, называются углеводородами.

УГЛЕВОДОРОДЫ ЖИРНОГО РЯДА

1. Открытие углерода и водорода в органическом соединении. Существуют реакции, при помощи которых можно открыть присутствие углерода и водорода в данном соединении.

Опыт 1. *Открытие углерода и водорода в крахмале.* Смешайте крахмал с пятикратным по объему количеством порошкообразной окиси меди; оба вещества возьмите в таком количестве, чтобы смесь занимала не больше $\frac{1}{4}$ пробирки. Смесь положите в сухую пробирку, которую закройте пробкой. Через пробку пропустите газоотводную трубочку, конец которой опустите в пробирку, наполненную прозрачной известковой водой (рис. 1).

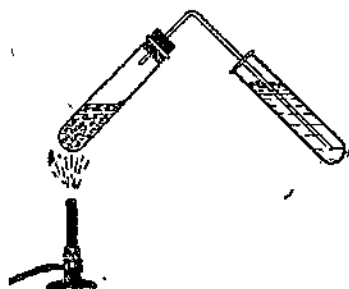
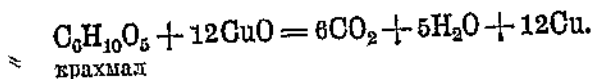


Рис. 1. Открытие углерода и водорода в крахмале.

Осторожно подогревайте пробирку со смесью. Появление капель воды в верхней части пробирки со смесью укажет на содержание водорода в крахмале, а помутнение известковой воды обнаружит в крахмале углерод. Разберем реакцию крахмала с окисью меди. В пробирке со смесью после реакции появилась металлическая медь; следовательно, окись меди восстановилась, окислив водород крахмала в воду и углерод крахмала в углекислый газ:

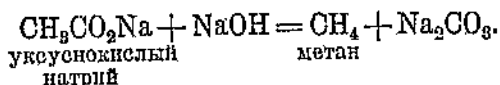


2. Метан, или болотный (рудничный) газ. Самым простым из углеводородов является метан CH_4 .

Опыт 2. *Получение метана.* Возьмите $\frac{1}{4}$ пробирки сплавленного уксуснокислого натрия и разотрите его с равным объемом натральной извести¹. Составьте прибор, как показано на рис. 2. В про-

¹ Натральной известью называется смесь едкого натра с негашеной известью.

бирку *a* (сухую) положите вашу смесь, а стакан и пробирку *b* наполните водой. Если желаете получить метан в большом количестве, то стакан замените чашкой, а пробирку — небольшим цилиндром. Смесь осторожно подогревайте, — начинается выделение пузырьков газа: сначала идет воздух, затем метан; поэтому первые пузыри выпускайте наружу и затем соберите газ в пробирки. Выделение газа сначала идет очень медленно, затем почти прекращается, после чего следует бурное его выделение. Закрывая пробирку с метаном пальцем, выньте ее из стакана, не переворачивая отверстием вверх и поднесите к последнему зажженную лучину. Каким пламенем горит метан? Разберем реакцию. Уксуснокислый натрий реагирует с едким натром, входящим в состав натронной извести, — происходит перегруппировка атомов в молекулах, и получаются метан и углекислый натрий, или сода¹:



3. Свойства метана. Метан — бесцветный газ без запаха, очень мало растворимый в воде; на воздухе горит бесцветным пламенем; в смеси с воздухом взрывает; вещество стойкое, инертное. Он не вступает в реакции соединения и с трудом окисляется даже сильными окислителями. Формула метана CH_4 показывает, что углерод четырехвалентен по водороду. Структурная формула метана:

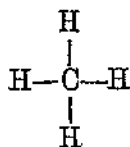
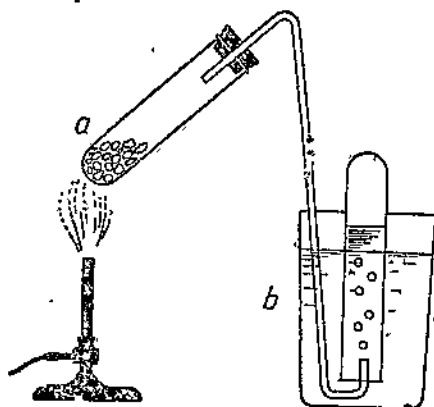


Рис. 2. Получение метана.

Метан образуется на дне болот и прудов при происходящем там гниении органических остатков, почему называется „болотным“

газом. Если пошевелить палкой лежащий на дне пруда ил, то выделяется газ, который можно набрать в бутылку, опрокинутую

¹ Эмпирическая формула уксусной кислоты $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_2$. В молекуле органической кислоты заключается группа CO_2H или структурно: $-\text{C}-\text{O}-\text{H}$, назы-



ваемая „карбоксилем“; только водород, входящий в состав карбоксила, является кислотным водородом, т. е. этот водород способен замещаться металлом. Так, уксусная кислота одноосновна, хотя содержит четыре водородных атома в молекуле, потому что в состав ее молекулы входит лишь один карбоксил, и, следовательно, она содержит только один кислотный водород. Поэтому удобнее формулу всякой органической кислоты писать в виде двух частей, соединенных точкой, отдельной группой выписывая карбоксилы. Формулу уксусной кислоты пишут: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$; формула уксуснокислого натрия пишется: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Na}$.

в воду и наполненную водой. Это — метан. Он образуется также в каменноугольных косях или рудниках; поэтому он также называется „рудничным“ газом и вследствие своей взрывчатости в смеси с воздухом бывает причиной больших катастроф в рудниках. Взрыв происходит всегда от огня, который вносят в атмосферу, содержащую рудничный газ. Для предотвращения взрыва в рудниках служит лампа Дэви (рис. 3).

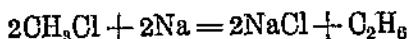
Она представляет собой масляную лампу, которая крюком прикрепляется к поясу рудокопа; пламя ее окружено снаружи сплошным колпаком из металлической сетки. Если произойдет взрыв от огня, то он произойдет лишь внутри сетки и не передается наружу, потому что благодаря достаточной теплоемкости и хорошей теплопроводности металла сетка поглотит тепло от взрыва и этим прекратит его распространение.

Опыт 3. Возьмите частую проволочную сетку и, держа ее над отверстием горелки Бунзена на некотором расстоянии от нее и при открытом кране, поднесите спичку к отверстию горелки, — пламя будет только под сеткой и не передастся через сетку наверх. Если же, наоборот, поджечь сверху газ, уже прошедший через сетку, то пламя будет только выше сетки и не передастся вниз.

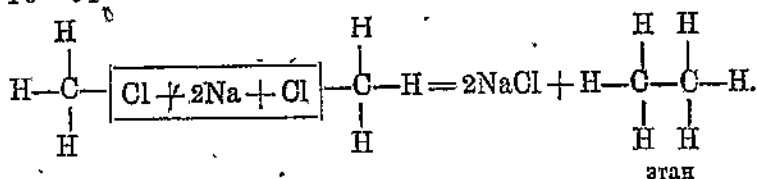
4. Предельные углеводороды. Если смесь метана с хлором выставить на солнечный свет, то происходит своеобразная реакция: хлор отнимает от метана атом водорода, соединяясь с ним, и вместе с тем замещает ушедший атом водорода:



эта реакция носит название „металлации“. CH_3Cl — газообразное вещество, называемое хлористым метилом; оно состоит из хлора и группы CH_3 , или, как говорят в органической химии, радикала „метила“ CH_3 . При действии на хлористый метил металлического натрия последний отнимает от хлористого метила хлор, соединяясь с ним, а освободившиеся радикалы, как имеющие одну свободную единицу валентности, соединяются между собой попарно, образуя молекулу газообразного углеводорода — этана C_2H_6 :



или структурно:



Свойства этана весьма близки к свойствам метана. Если смесь этана с хлором выставить на солнечный свет, то наступает мета-

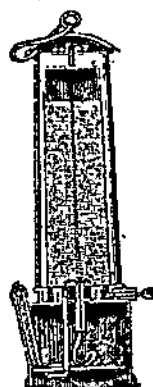
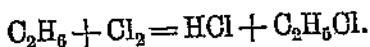


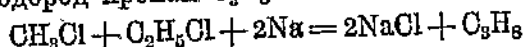
Рис. 3.
Лампа Дэви.

депсия:

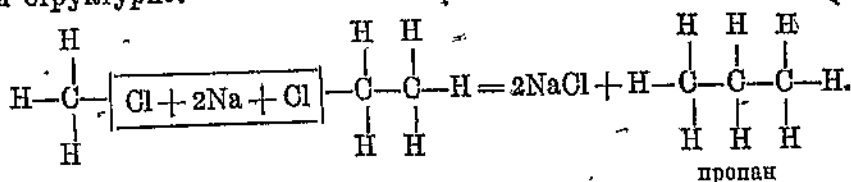


Полученное вещество C_2H_5Cl называется хлористым этилом; его можно рассматривать как соединение радикала „этила“ с хлором.

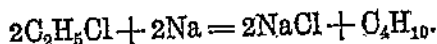
При действии металлического натрия на смесь хлористого метила с хлористым этилом радикалы метил и этил соединяются, образуя углеводород пропан C_3H_8 :



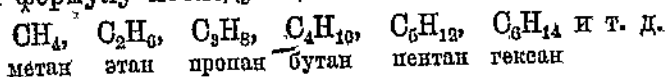
или структурно:



При действии металлического натрия на хлористый этил получается углеводород бутан C_4H_{10} :



Эту реакцию можно продолжить и дальше; действуя на углеводороды хлором или другим галогеном, а затем металлическим натрием, мы будем получать новые, все более и более сложные углеводороды. Если выписать формулы этих углеводородов в ряд в порядке постепенного увеличения числа углеродных атомов в молекуле, то видно, что каждый последующий отличается от предыдущего на группу CH_2 ; прибавляя CH_2 к формуле предыдущего, мы получаем формулу последующего:



Если сравнивать структурные формулы этих углеводородов, то видно, что формула последующего получается из формулы предыдущего посредством замены одного водородного атома на радикал метил CH_3 .

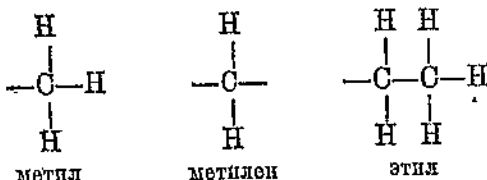
Рассматривая структурные формулы написанных углеводородов, мы приходим к заключению, что все они являются углеводородами предельными, неспособными к реакциям присоединения. Предельные углеводороды иначе называются „парафинами“.

Вышеописанный способ получения предельных углеводородов друг из друга носит название „реакции Вюрца“.

Б. Гомологический ряд. Ряд органических соединений, в котором каждый последующий член получается из предыдущего посредством замещения одного водородного атома радикалом CH_3 , называется гомологическим рядом. Рассмотренные нами углеводороды принадлежат к гомологическому ряду предельных углеводородов, или парафинов. Всякому гомологическому ряду может быть дана общая формула с буквенными показателями. Если обозначить число углеродных атомов в молекуле предельного углеводорода через „n“,

то всякий предельный углеводород получает формулу C_nH_{2n+2} . Это будет общей формулой всего гомологического ряда предельных углеводородов. Если в формуле C_nH_{2n+2} приравнять $n=1$, то формула $C_1H_{2 \cdot 1 + 2}$ обращается в формулу метана; если $n=2$, то в формулу этана и т. д. Последний известный член этого гомологического ряда содержит 60 углеродных атомов в молекуле, следовательно, он имеет формулу $C_{60}H_{122}$.

6. Радикал. Радикалом называется группа атомов, не имеющая самостоятельного существования вследствие наличия свободных единиц валентности, но входящая как нечто цельное в состав молекулы, например:



Название радикала получается из названия предельного углеводорода по следующему правилу: название всякого предельного углеводорода оканчивается на „ан“; если радикал получается из молекулы углеводорода посредством отнятия от нее одного водородного атома, то окончание „ан“ меняется на „ил“, если же — двух, то — на „илен“:

Углеводороды	Радикалы с одной свободной валентностью	Радикалы с двумя свободными валентностями
CH_4 — метан	CH_3 — радикал метил	CH_2 — радикал метилен
C_2H_6 — этан	C_2H_5 — „ этил	C_2H_4 — „ этилен
C_3H_8 — пропан	C_3H_7 — „ пропи	C_3H_6 — „ пропилен
C_4H_{10} — бутан	C_4H_9 — „ бути	C_4H_8 — „ бутилен
C_6H_{14} — гексан	C_6H_{13} — „ гекс	C_6H_{12} — „ гексилен
и т. д.		

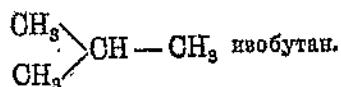
В виде исключения:

C_5H_{12} — пентан, C_5H_{11} — амил, C_5H_{10} — ампилен.

7. Изомерия предельных углеводородов. Этан получается из метана, если в последнем заменить водородный атом на радикал CH_3 ; точно так же пропан получается из этана; в метане и этане все водородные атомы одинаковы по своему положению; в молекуле пропана находится 2 рода водородных атомов: стоящие по 3 при концевых углеродах и по 2 при среднем углероде. В зависимости от того, какого рода водородный атом заместится метилом, получаются два бутана:

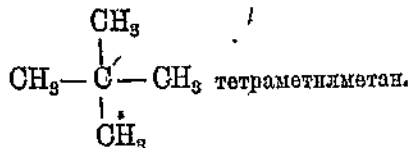
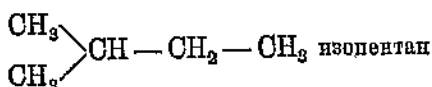
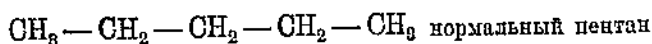
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ нормальный бутан

и



Оба бутана — газы, но нормальный бутан легче обращается в жидкость, чем изобутан: точка кипения нормального бутана равна $+1^\circ$; точка кипения изобутана равна -17° . Удельные веса и прочие свойства их не равны, но близки друг к другу. Эмпирические формулы нормального бутана и изобутана одинаковы — C_4H_{10} , но структуры их молекул разные, и в связи с этим различны их свойства.

Это явление, состоящее в том, что вещества при одинаковых эмпирических формулах могут иметь разные свойства (что обуславливается различием их структуры), называется „изомерией“, а самые вещества — „изомерными веществами“. Так, бутан и изобутан изомерны между собой. Изомерия показывает, что свойства вещества зависят не только от того, какие атомы и в каком количестве входят в состав его молекулы, но и от расположения атомов в молекуле. В молекуле обоих бутанов содержится по два рода водородных атомов, отличающихся друг от друга своим положением; поэтому при замене в бутанах водородного атома на метил из каждого бутана получается по два изомерных пентана; но один изомер пентана, полученный из нормального бутана, совпадает с одним из изомеров, полученных из изобутана; поэтому пентан имеет только 3 изомера:



Последний изомер можно представить как метан, все 4 водорода которого замещены метиловыми группами; из такого представления вытекает название этого углеводорода: тетра — греческое слово, означающее четыре; тетраметилметан означает: четырехзамещенный метилами метан.

По мере увеличения числа углеродных атомов в молекуле возрастает весьма значительно число изомеров: у углеводорода C_6H_{14} — 5 изомеров, у C_9H_{20} — 35 изомеров, у $C_{13}H_{28}$ — 802 изомера, у $C_{20}H_{42}$ — 21 595 изомеров и т. д.

Тот из изомеров, который имеет неветвящуюся углеродную цепь, называется нормальным.

Изомеры с одной и той же эмпирической формулой отличаются друг от друга всеми своими свойствами, между прочим и точками кипения и плавления; как общее правило можно сказать, что чем более ветвится углеродная цепь, тем ниже будут эти точки. Например, изопентан кипит (при $+31^\circ$) ниже нормального пентана ($+36^\circ$), а тетраметилметан еще ниже (при $+9,5^\circ$).

8. Свойства предельных углеводородов. Первые 4 предельных углеводорода при обычных условиях — газы; начиная с пентана и кончая $C_{15}H_{32}$ — жидкости; начиная с $C_{16}H_{34}$ и до конца — твердые тела. С увеличением числа углеродных атомов в молекуле повышаются температуры кипения и плавления и возрастает удельный вес. Из изомеров кипит выше тот, у которого углеродная цепь меньше ветвится; так, из пентанов выше всех кипит нормальный пентан, ниже всех — тетраметилметан; температура кипения изопентана — средняя между ними.

Предельные углеводороды бесцветны, нерастворимы в воде, растворяются в спирте и эфире; по мере увеличения числа углеродных атомов в молекуле уменьшается их растворимость в спирте, хорошо растворимы они друг в друге и в других жидких углеводородах; они, следовательно, хорошо растворимы в керосине и бензине, которые



Рис. 4. Получение бромистого этилена.

представляют смеси жидких углеводородов. В химическом отношении предельные углеводороды характеризуются инертностью: они неспособны к реакциям соединения и вообще весьма трудно и редко вступают в какие-либо реакции, — они вещества очень постоянные. Отсюда происходит название „парафины“, которое означает: мало сродства (по-латыни — *parum affinitatis*).

9. Этилен C_2H_4 . Опыт 4. Получение бромистого этилена (рис. 4). В большую колбу наливают смесь 30 cm^3 винного спирта и 80 cm^3 крепкой серной кислоты; к полученной смеси прибавляют 30 г чистого и крупного песка для того, чтобы смесь не пенилась, и начинают нагревание. Как только начнется выделение этилена, приливают через капельную воронку понемногу смесь 180 cm^3 спирта и 160 cm^3 серной кислоты. Образующийся этилен проходит сначала для очищения от примеси паров эфира и спирта через промывалку с крепкой серной кислотой, затем для очищения от примеси сернистого и углекислого газов — через промывалку

с раствором едкого натра и поступает, наконец, в промывалки, в которые налито по 25 см³ брома; для предотвращения испарения брома его покрывают слоем воды. Не вошедший в реакцию бром поглощается раствором едкого натра. Получающийся этилен соединяется с бромом, и через 1—1½ часа пропускания

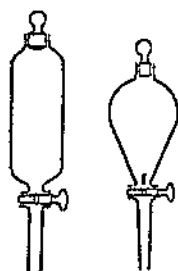


Рис. 5. Делительные воронки.

этилена бром совершенно обесцвечивается и превращается в тяжелую бесцветную масляобразную жидкость — бромистый этилен, который отделяют от воды посредством делительной воронки (рис. 5) и высушивают хлористым кальцием до полной прозрачности.

Так как при соединении брома с этиленом происходит выделение тепла, то промывалки опущены в сосуд с холодной водой. Несмотря на то, что бром в промывалках прикрыт водой, часть его все-таки выходит из прибора; для поглощения его в конце прибора помещают коническую склянку с раствором едкого натра. Отводная трубка не должна касаться раствора едкого натра; в пробке, закрывающей горло склянки, сделано боковое отверстие.

После того как бром совершенно обесцвечивается, выключают из прибора промывалки с бромистым этиленом и, продолжая получение этилена, ставят на их место промывалку с раствором марганцевокислого калия, к которому прибавлено несколько капель

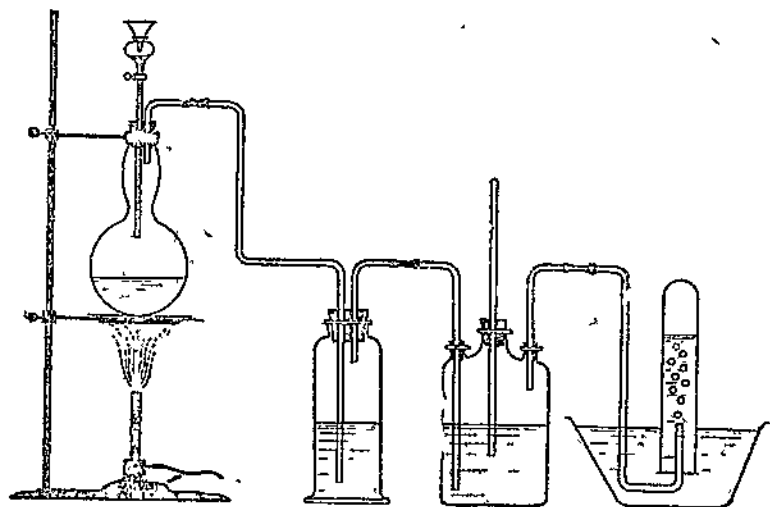


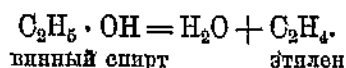
Рис. 6. Собиранье этилена.

соды. Через непродолжительное время раствор марганцевокислого калия бурет и выпадают бурные хлопья гидрата перекиси марганца $MnO_2 \cdot H_2O$. Продолжая опыт, выключают склянку с раствором марганцевокислого калия и собирают этилен в цилиндре, наполненном водой (рис. 6). Закрыв под водой цилиндр стеклянной пластинкой, переворачивают цилиндр и зажигают этилен лучиной,

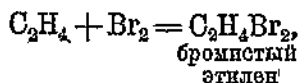
одновременно приливая в цилиндр воду. Этилен горит пламенем более ярким, чем пламя метана.

Этилен можно получить действием серной кислоты на этиловый спирт.

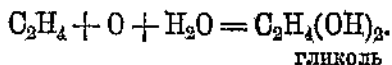
Разберем реакцию: крепкая серная кислота играет роль водоотнимающего средства; под ее влиянием молекула винного спирта разлагается на молекулу воды, которая поглощается серной кислотой, и молекулу этилена:



В отличие от предельных углеводородов этилен обесцвечивает бромную воду и раствор KMnO_4 ; с бромом он соединяется, образуя бромистый этилен:



а KMnO_4 окисляет этилен, причем это окисление сопровождается присоединением молекулы воды и переходом этилена в гликоль:

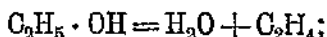


Более сильное окисление ведет к распаду молекулы.

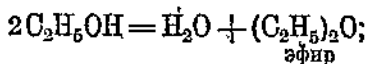
10. Особенности органических реакций. Почему при получении этилена образовались примеси эфира, SO_2 и CO_2 ? Органическое вещество, вступая в реакцию с другим органическим или неорганическим веществом, может в силу сложности своего состава образовывать с ним несколько новых веществ, т. е. может вступить с ним в несколько различных реакций; соответствующим подбором физических и химических условий (температура, давление, относительные количества веществ, катализатор и др.) можно заставить одну из реакций доминировать над остальными; остальные реакции будут, таким образом, сведены к минимуму, но все же они будут сопровождать „основную“ реакцию в качестве „побочных“ реакций.

Так, между кислотой и спиртом возможно несколько реакций

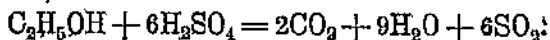
- 1) отнятие воды с образованием этилена:



- 2) отнятие воды с образованием эфира:



- 3) окисление спирта серной кислотой



Первая реакция является основной, а остальные побочными, так как взятые относительные количества спирта и серной кислоты и высокая температура способствуют направлению реакции в данное русло.

11. Свойства, строение и применение этилена. Этилен — бесцветный газ со слабым приятным запахом; он обладает средней растворимостью в воде и горит слабо светящим пламенем. По своей эмпирической формуле он не подходит к гомологическому ряду предельных углеводородов; от последних он отличается также способностью к реакциям присоединения. Этилен — углеводород непредельный. Его свойства объясняются его структурной формулой:

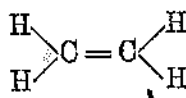
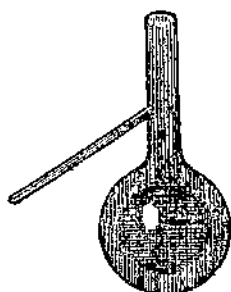


Рис. 7. Колба Вюрца.

Углерод в этилене четырехвалентен, но оба его атома соединены между собой не простой, а двойной связью; вторая связь очень легко разрывается, и к образующимся двум свободным единицам валентности очень легко присоединяются какие-нибудь посторонние атомы и группы атомов, например: атомы брома, водные остатки или атомы водорода. С воздухом этилен образует сильно взрывчатую смесь.

Этилен является составной частью светильного газа; в чистом виде он идет на приготовление боевого отравляющего вещества — иприта.

Опыт 5. Получение этилена по Ипатьеву. Необходимый для приготовления иприта этилен получают по методу Ипатьева.

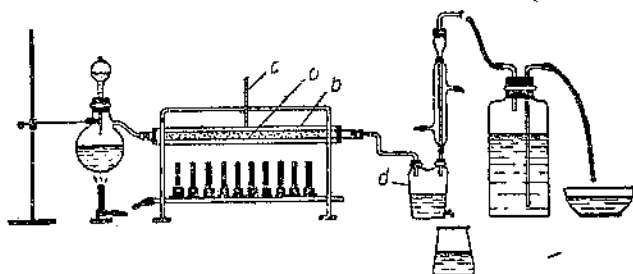


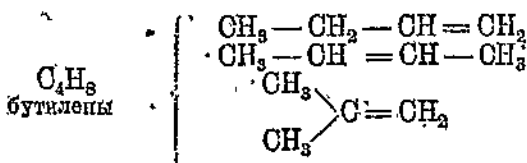
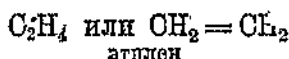
Рис. 8. Получение этилена по Ипатьеву.

Метод основан на разложении спирта при высокой температуре в присутствии окиси алюминия в качестве катализатора. В колбу Вюрца (рис. 7) через капельную воронку вливается спирт (рис. 8).

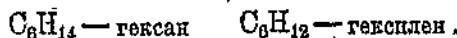
Колба нагревается, спирт в ней кипит, и пары его проходят в тугоплавкую стеклянную трубку *a*, которая наполнена кусками сухой окиси алюминия и вставлена в широкую железную трубку *b*, как и футляр; в трубку вставлен термометр *c*; она нагревается газовыми горелками и служит воздушным термостатом, т. е. внутри ее поддерживается одна и та же температура: 380—385°. Пары спирта, проходя через стеклянную трубку, под влиянием окиси

алюминия и высокой температуры разлагаются на этилен и воду; пары воды вместе с парами непрореагировавшего спирта конденсируются в холодильнике и собираются в склянке *d*, а этилен проходит через холодильник и собирается в газометре, которым может служить обыкновенный баллон из-под дистиллированной воды.

12. Олефины. Последовательной заменой атомов водорода в молекуле этилена на радикалы можно получать углеводороды, принадлежащие к гомологическому ряду этилена и носящие название „олефинов“. Все они имеют в своей молекуле одну двойную связь между атомами углерода.



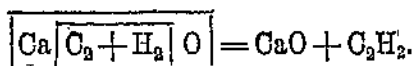
Каждый углеводород данного гомологического ряда (олефин) имеет на 2 водородных атома меньше, чем предельный углеводород с тем же числом атомов углерода. Название олефина получается из названия соответствующего предельного углеводорода, посредством перемены окончания „ан“ на „илен“:



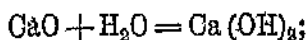
Исключение составляет C_5H_{10} (амилен). Олефина, соответствующего метану, не существует. Общая формула олефинов C_nH_{2n} . Низшие представители этого гомологического ряда — газы, которые немного растворимы в воде; по мере увеличения молекулярного веса они становятся веществами жидкими и, наконец, твердыми и теряют растворимость в воде, сохраняя растворимость в спирте, эфире и жидких углеводородах. Все они способны к реакциям присоединения и окисления. Энергичное окисление ведет к распаду их молекулы в том месте ее, где находится двойная связь.

13. Ацетилен C_2H_2 . Опыт 6. Получение ацетилена. Для получения отверстия в доннышке пробирки накалите доннышко на спиль-

ном огне и, плотно приложив другой конец пробирки ко рту, с силой вдуйте в нее воздух. В дне пробирки образуется небольшое отверстие. В пробирку положите кусочек карбида кальция CaC_2 такой величины, чтобы он не провалился в отверстие, закройте ее пробкой с проходящей через нее короткой трубкой, верхний конец которой оттянут. Пробирку соедините посредством пробки с горлышком колбы. (рис. 9). В колбу налейте столько воды, чтобы карбид кальция лишь касался ее, — начинается реакция; отнесите прибор в вытяжной шкаф. Из отверстия трубочки выделяется ацетилен, который легко узнать по его резкому запаху. Этот запах всегда исходит от карбида кальция, так как последний образует с влагой воздуха ацетилен. Между карбидом кальция и водой происходит реакция замещения — кальций замещается водородом:



Полученная окись кальция, или негашеная известь, соединяется с водой, образуя гидрат окиси кальция, или гашеную известь:



складывая оба уравнения, получаем:

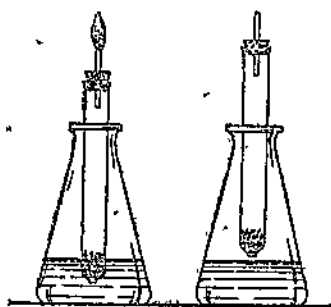
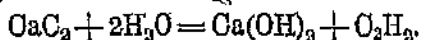


Рис. 9. Получение ацетилена.

Зажгите выделяющийся из конца трубочки ацетилен. Каким пламенем горит ацетилен? Сравните пламя ацетилена с пламенем метана и этилена. Яркость пламени зависит от присутствия в нем несгоревших мелких частичек угля; последние, не сгорая, накаляются и светят, как светит раскаленный уголь в самоваре. Углерод не сгорает полностью тогда, когда процентное содержание его в веществе велико и на весь углерод не хватает кислорода воздуха.

Определите процентное содержание углерода в этих трех углеводородах.

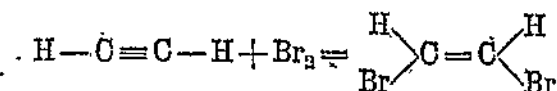
Процентное содержание углерода в ацетилене больше, чем в этилене или метане; поэтому он дает яркое, сильно конящееся пламя; копоть, или сажа, и состоит из несгоревших мелких частичек угля. Процентное содержание углерода в этилене больше, чем в метане. Поэтому пламя этилена светлее пламени метана.

Опыт 7. Окисления ацетилена. По окончании предыдущего опыта поднимите пробирку в приборе настолько, чтобы карбид больше не касался воды; тогда реакция остановится. Выньте трубочку из пробирки и замените ее другой, более длинной и колечато согнутой трубкой. Концы последней опустите в пробирку с раствором марганцевоокислого калия и, вновь опустивши пробирку прибора концом в воду, пропускайте ацетилен через раствор. Что происходит с марганцевоокислым калием?

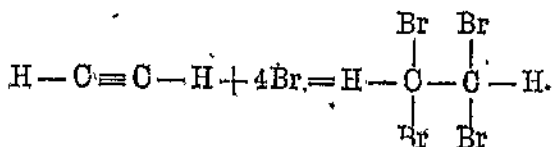
В молекуле ацетилену оба углеродных атома связаны между собой тройной связью; его структурная формула:



Третья связь, подобно второй, рвется легко; поэтому ацетилен довольно легко присоединяет бром. Он может присоединить два атома брома, сохранив двойную связь между углеродными атомами, с образованием дибромистого ацетилена:



или может присоединить 4 атома брома, разрывая и вторую связь и переходя в предельное соединение — четырехбромистый ацетилен:



Точно так же он может присоединить 4 атома водорода. Как и все непредельные соединения ацетилен легко окисляется.

Опыт 8. *Получение ацетиленистого серебра.* Пропустите ацетилен из прибора через аммиачный раствор азотнокислого серебра, — получается белый осадок ацетиленистого серебра $\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag}$.

Ацетиленистое серебро взрывает от удара и от нагревания.

С медью ацетилен дает ацетиленистую медь Cu_2C_2 , тоже обладающую сильно взрывчатыми свойствами.

14. Свойства и применение ацетилена. Ацетилен — бесцветный ядовитый газ с резким, неприятным запахом, растворимый в равном объеме воды. Будучи

еще более непредельным, чем этилен, он в высшей степени способен к реакциям присоединения, легко окисляется, горит ярким, сильно коптящим пламенем и находит себе применение в качестве осветительного материала в ацетиленовых фонарях, где вода по капле падает на карбид кальция, давая равномерную струю ацетилена. На прилагаемом рисунке (рис. 10) изображена ацетиленовая лампа.

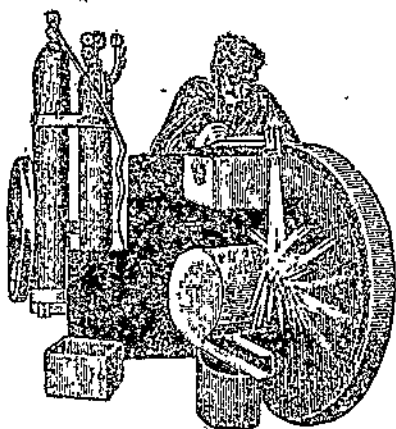


Рис. 11. Резанье металлов.

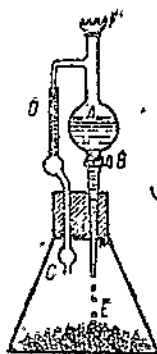
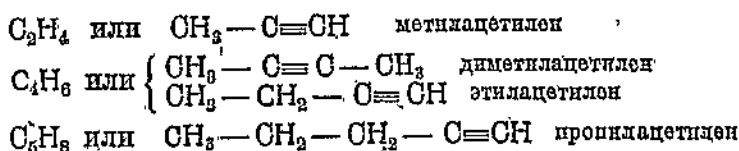


Рис. 10. Ацетиленовая лампа.

еще более непредельным, чем этилен, он в высшей степени способен к реакциям присоединения, легко окисляется, горит ярким, сильно коптящим пламенем и находит себе применение в качестве осветительного материала в ацетиленовых фонарях, где вода по капле падает на карбид кальция, давая равномерную струю ацетилена. На прилагаемом рисунке (рис. 10) изображена ацетиленовая лампа.

Из капельной воронки *A* падает по каплям вода на карбид *B*. Получающийся ацетилен по трубке *CD* выходит в наконечник *F*, где он сгорает. В смеси с воздухом ацетилен образует сильно взрывчатую смесь. Температура взрыва смеси ацетилена с кислородом выше температуры взрыва гремучего газа. Ацетилено-кислородное пламя применяется для автогенной сварки и резки металлов (рис. 11). Высокая температура ацетилено-кислородного пламени объясняется тем, что ацетилен — вещество сильно эндотермическое.

15. Гомологический ряд ацетилена. При замещении водородных атомов ацетилена радикалами получают углеводороды, принадлежащие к гомологическому ряду ацетилена; все они имеют в своей молекуле одну тройную связь; например:

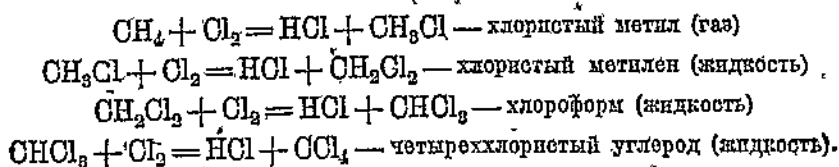


Они способны присоединять 4 атома водорода или галогенов и окисляться; при энергичном окислении молекула их разрывается в месте тройной связи.

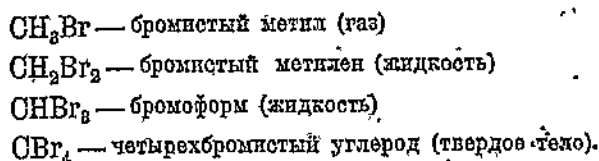
Общая формула этого гомологического ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

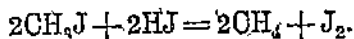
16. Металенсия. При выставлении на свет смеси предельного углеводорода с хлором реакция не ограничивается заменой одного водородного атома хлором: при продолжительном действии хлора на солнечном свете второй водородный атом заменится хлором, а затем третий, четвертый и т. д.



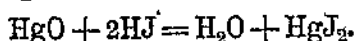
Металенсия с бромом идет только при нагревании; из метана получается также 4 продукта постепенного замещения бромом:



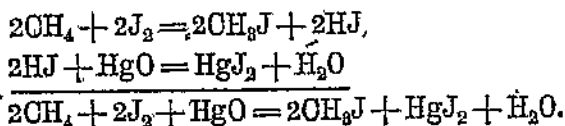
С иодом металенсия идет более трудно потому, что образующийся в результате металенсии иодистый водород вступает в реакцию с иодистым метилом, в результате чего обратно получаются метан и иод:



Поэтому металлепсия с иодом возможна только тогда, когда образующийся иодистый водород будет удаляться из сферы реакции. Это можно достигнуть прибавлением окиси ртути, реагирующей с иодистым водородом по уравнению:



Общее уравнение реакции получим, сложив уравнение реакции металлепсии с уравнением реакции нейтрализации иодистого водорода окисью ртути:



Продукты замещения метана иодом:

CHI_3 — иодистый метил (жидкость)
 CHI_2I — иодистый метилен (жидкость)
 CHI_4 — иодоформ (твердое тело)

Название галоидозамещенного углеводорода составляется из названий, входящих в состав его радикала и галоида.

Примерные названия галоидозамещенных углеводородов:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ — иодистый этил	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}_2$ — бромистый бутилен
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ — бромистый этилен	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{I}$ — иодистый амил
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ — хлористый пропил	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$ — бромистый ампилен

17. Свойства галоидозамещенных предельных углеводородов. Галоидозамещенные предельные углеводороды представляют собой газы, жидкости и твердые вещества, нерастворимые в воде, растворимые в спирте, эфире и углеводородах; точки кипения и плавления их повышаются: 1) по мере усложнения радикала; 2) по мере увеличения числа атомов галоида в молекуле; 3) по мере возрастания атомного веса галоида. Так,

CH_3Br — газ	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ — жидкость
CH_2I_2 — жидкость	CHI_3 — твердое тело
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ — газ	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ — жидкость
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ кипит выше (+72,5°), чем CH_3I (+48°)	
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ " " (+131°), чем $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (+38,5°)	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ " " (+72,3°), чем $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (+38,5°)	

Только три соединения газообразны:



Остальные — жидкости и твердые вещества.

Некоторые из них имеют практическое применение.

Хлористый этил $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ — газ с температурой кипения, равной +13°, т. е. обращающийся в жидкость при температуре, немного ниже комнатной, и, следовательно, сжижаемый уже под небольшим

давлением; поэтому он применяется в медицине для местного замораживания при небольших операциях: небольшой стеклянный баллончик (рис. 12) наполняется под давлением жидким хлористым этилом, и узкое отверстие его закрывается винтовым затвором; при открывании последнего благодаря давлению жидкости выбрасывается из отверстия; попадая под атмосферное давление, она быстро испаряется и тем производит сильное охлаждение.

Хлороформ CHCl_3 — жидкость, кипящая при $+61^\circ$, применяется в медицине в качестве усыпляющего средства.

Иодоформ CHI_3 — желтое кристаллическое вещество, применяется в медицине в качестве дезинфекции при присыпке ран.

Четыреххлористый углерод CCl_4 — жидкость, кипящая при $+77^\circ\text{C}$, хорошо растворяет масло и применяется в технике для извлечения масла из семян.



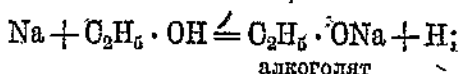
Рис. 12. Трубочка с хлористым этилом.

18. Открытие галоида в органическом соединении. Для открытия галоида в органическом соединении надо перевести его в галоид-ион и открыть последний обычным реактивом, т. е. AgNO_3 . Переведение галоида из органического соединения в галоид-ион

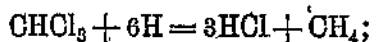
производится действием на органическое вещество атомного водорода.

Опыт 9. Открытие хлора в хлороформе. Наполните $\frac{1}{4}$ пробирки винным спиртом, прибавьте 4—5 капель хлороформа и 2 кусочка (величиной с горошину) металлического натрия или калия; выделяются пузырьки водорода, который можно зажечь у отверстия пробирки, однако, выждав некоторое время, пока из пробирки не вытеснится воздух. Когда весь натрий вступил в реакцию, прибавьте к жидкости равный объем дистиллированной воды, подкислите до кислой реакции 10%-ной азотной кислотой и прилейте раствора ляписа, — выпадает белый осадок AgCl , который переведите в раствор нашатырным спиртом.

Разберем ход реакции. Натрий (или калий) замещает в спирте водород гидроксила, выделяя его и превращая спирт в алкоголь



атомный водород действует на хлороформ, отнимая от него хлор и вместе с тем замещая его (реакция, обратная металенин):



хлористый водород с AgNO_3 дает осадок хлористого серебра, не растворимый в азотной кислоте и растворимый в нашатырном спирте:



Опыт 10. Открытие иода в иодоформе. При отсутствии необходимых для опыта 9 реактивов можно открыть галоид другим, менее надежным способом. Прокалите медную проволоку, чтобы

она покрылась черной окисью меди; прокаливанием в пламени горелки убедитесь, что ни медь, ни окись меди не окрашивают пламени. Опустите теперь ее в порошок иодоформа и снова внесите в пламя; появляется зеленое окрашивание вследствие образования летучей подистой меди CuI : окись меди окисляет иодоформ, переводя его в CO_2 и воду, причем иод соединяется с медью. Медные соединения могут окрашивать пламя только в том случае, если они летучи; такими у меди являются галогидные соединения.

19. Получение галогензамещенных предельных углеводородов. Металлессия является единственной реакцией получения галогензамещенных углеводородов; в отдельных случаях оказывается удобнее получить их другими способами; часто их получают из спиртов.

Опыт 11. Получение CH_3I из метилового спирта $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ действием PI_3 . Уравновесьте на весах Роберваля чистую и сухую колбу емкостью около 200 см³. Отвесьте в ней 100 г иода и влейте 50 г метилового спирта, предварительно отвешенного в сухой посуде.

Примечание. Удобнее спирт отмерить мензуркой, высчитав его объем по удельному весу 0,81.

Колбу закройте пробкой, через которую проходит рогатый форштосс (рис. 13); боковое колено его соедините при помощи пробки с обратным поставленным холодильником; колбу погрузите в холодную воду, налитую в баню, под которую поставьте незажженную горелку. Форштосс и холодильник должны быть сухи. Холодильник высушивается следующим образом: к концу длинной стеклянной трубочки привязывается веревка, к другому концу которой привязывается клочок фильтровальной бумаги; трубочка продевается через холодильник, и за веревочку через него протаскивается фильтровальная бумага, которая вытирает холодильник изнутри; это протирание повторите 2—3 раза. Отвесьте в сухом кристаллизаторе 10 г красного фосфора, предварительно высушенного в эксикаторе над серной кислотой.

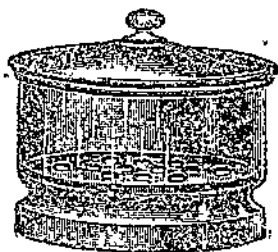


Рис. 14. Эксикатор.

Эксикатор (рис. 14) представляет собой толстостенный сосуд с крышкой, которая при помощи сала плотно притирается к краям сосуда.

На дно эксикатора наливается крепкая серная кислота, а в узком месте его на фарфоровую пластинку ставится кристаллизатор с фосфором.

Сухой фосфор высыпайте в колбу постепенно, малыми порциями, открывая пробку форштосса. После каждой порции закрывайте

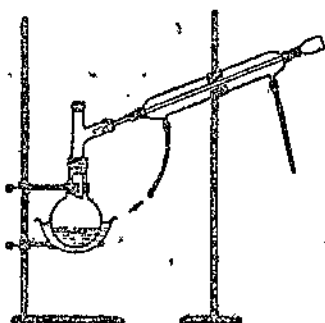
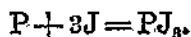
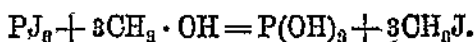


Рис. 13. Получение подистого метила.

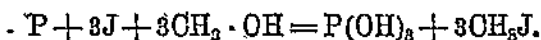
форштосе пробкой и энергично встряхивайте колбу, не вынимая ее из холодной воды. Тотчас же начинается реакция, что заметно по разогреванию колбы и потому, что иод начинает быстро переходить в раствор. Реакция протекает следующим образом: иод вступает в соединение с фосфором, образуя трехиодистый фосфор:



Трехиодистый фосфор вступает со спиртом в реакцию замещения: иод и гидроксил меняются местами, образуя фосфористую кислоту и иодистый метил:



Соединяя обе фазы, можно дать общее уравнение реакции:



На основании этого уравнения высчитайте, какое из трех исходных веществ (фосфор, иод, спирт) взято в избытке и потому должно остаться после реакции.

Когда весь фосфор всыпан в колбу, зажгите горелку под баней и нагреванием доведите реакцию до конца. Как только в колбе

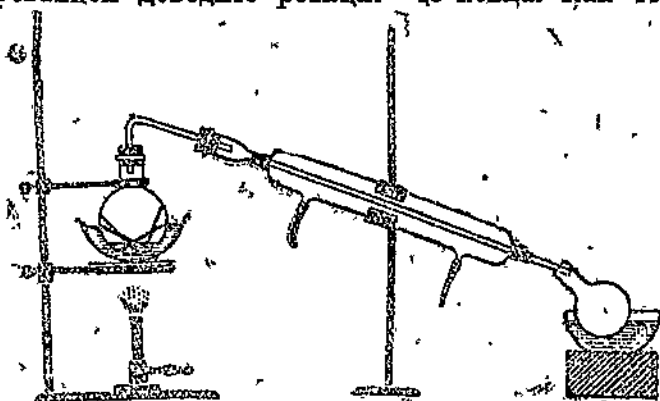
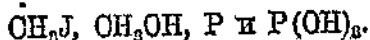


Рис. 15. Отгонка иодистого метила.

начнется кипение, уменьшите пламя горелки и поддерживайте жидкость в колбе в течение часа в состоянии слабого кипения, — кипят иодистый метил и спирт, обратно поставленный холодильник возвращает их пары обратно в колбу. Через час погасите горелку, замените горячую воду в бане холодной и дайте колбе вполне охладиться. Затем снимите форштосе, бросьте в колбу несколько запаянных с одного конца капилляров, запаянным концом вверх, и соедините колбу при помощи изогнутой трубки с холодильником (рис. 15), на конец холодильника надвиньте приемник, который погрузите в холодную воду и закройте ватой. Капилляры кладутся для того, чтобы, выпуская постепенно находящийся в них воздух, способствовать жидкости равномерное кипение. Без них жидкость будет

вскипать валпами и перебрасываться в холодильник. Способ приготовления капилляров: предварительно нагрев трубочку на горелке, вытяните ее возможно больше; полученный длинный капилляр изломайте на куски приблизительно в 5 см и заплавьте их с одного конца, поддерживая их этим концом в огне.

В колбе находятся:



Водяную баню постепенно нагревайте и под конец доведите до кипения. При этом P и $\text{P}(\text{OH})_3$ остаются в колбе, CH_3J и $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ отгоняются в приемник. Отгонку продолжайте до конца, т. е. пока капли не перестанут падать. Кроме CH_3J и $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ в приемник перейдет немного воды, которая была примешана к метиловому спирту, и немного пода, который отчасти не вступил в реакцию, а отчасти получился вследствие разложения CH_3J на свету. Под сообщает перегону окраску. Для отделения иодистого метила от спирта прибавляйте к перегону воды до прекращения образования муты. Метиловый спирт смешивается с водою во всех отношениях. Иодистый метил, нерастворимый в воде и удельно более тяжелый, чем вода, падает на дно в виде маслообразной жидкости. Жидкость эта окрашена в розовый цвет иодом, который хорошо растворяется в иодистом метиле. Для удаления иода прибавляйте в колбу по каплям при сильном взбалтывании 10%-ного раствора KOH до обесцвечивания иодистого метила; уже от 2—3 капель он обесцвечивается: иод перейдет в KJ и KJO, которые растворятся в верхнем слое¹. Для отделения нижнего слоя от верхнего перелейте содержимое колбы в делительную воронку (рис. 5), воронку укупорите в штативе, дайте жидкости отстояться, подставьте под воронку чистую и сухую колбу, выньте из воронки верхнюю пробку и, открыв кран до половины, осторожно слейте нижний слой в подставленную колбу. В колбу перешел CH_3J , но мутный от присутствия в нем небольшого количества воды. Для высушивания бросьте в него 1—2 кусочка сплавленного хлористого кальция, — жидкость становится совершенно прозрачной. По ходу реакции можно считать, что в колбочке содержится чистый CH_3J , но всякая органическая реакция сопровождается более или менее сильно выраженными побочными реакциями. Кроме того, всякое жидкое органическое вещество характеризуется своей точкой кипения, а всякое твердое органическое вещество — своей точкой плавления. Поэтому только тогда можно считать полученное вещество иодистым метилом, когда окажется, что оно кипит при температуре кипения иодистого метила.

Необходимо, следовательно, перегнать полученную жидкость и собрать в приемник только ту порцию, которая перейдет при

¹ Иодноватнокислый калий сам собой переходит в иодистый калий и иодноватокислый KJO₂:



При этом две молекулы иодноватнокислого калия восстанавливаются, а одна молекула его окисляется.

температуре кипения иодистого метила ($+43^{\circ}$). Для перегонки перенесите вашу жидкость вместе с хлористым кальцием в чистую и сухую колбу Вюрца (рис. 16) объемом в 75 см³ и бросьте в нее несколько капилляров; колбу Вюрца закройте пробкой, через которую пропустите термометр так, чтобы шарик его находился немного ниже отверстия боковой трубки. Если поместить шарик термометра выше, то жидкость будет перегоняться, а термометр будет показывать температуру ниже ее точки кипения, так как в горлышке колбы температура убывает кверху. Если же шарик находится ниже бокового отверстия, то термометр будет показывать точку кипения, а жидкость перегоняться не будет, так как у бокового отверстия температура будет ниже точки кипения вследствие убывания температуры кверху.

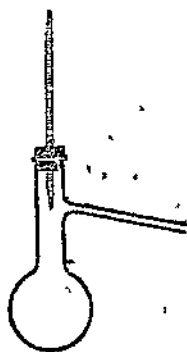


Рис. 16. Колба Вюрца с термометром.

Боковую трубочку колбы Вюрца соедините с чистым и сухим холодильником, конец которого опустите в приемник. Колбу Вюрца нагревайте на водяной бане (рис. 17) и наблюдайте за термометром: как только он покажет 40° , отнимите предварительный приемник и подставьте вместо него чистую и сухую колбочку объемом в 75 см³, предварительно взвешенную вместе с пробкой. Колбочку-приемник заткните ватой и погрузите в холодную воду. Перегонку прекратите тогда, когда термометр начнет подниматься выше 44° . Приемник закройте пробкой и взвесьте. Определите вес полученного CH_3J .

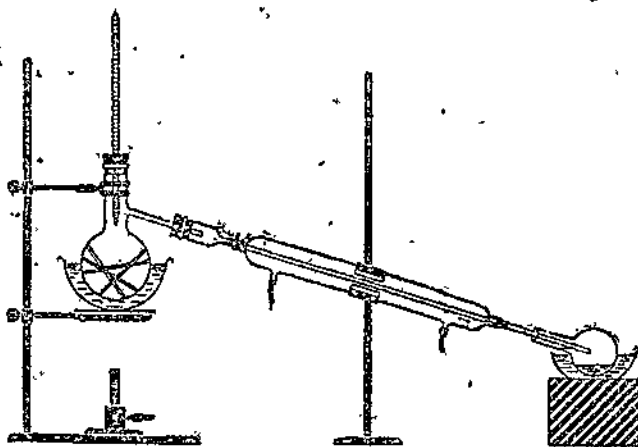


Рис. 17. Перегонка иодистого метила.

Определите в процентах выход, т. е. высчитайте, какой процент теоретического количества составляет полученное вами количество иодистого метила. Предварительно определим, какое количество иодистого метила можно получить из 100 г иода теоретически. По уравнению один грамматом иода дает одну молекулу CH_3J , т. е. 127 г иода дают 142 г CH_3J . Обозначим искомое

количество CH_3J через x ; из пропорции $100:x=127:142$ находим $x=111,8$. Обозначим вес полученного вами CH_3J через a ; процент выхода — через y . Определите y из пропорции: $111,8:a=100:y$.

$$y = \frac{a \cdot 100}{111,8}.$$

85% считаются очень хорошим выходом; редко удается получить больше. Причинами отклонения от теоретического количества являются: 1) побочные реакции, 2) потеря продукта вследствие неполного отделения, смачивания стенок сосудов и испарения.

Опыт 12. Получение $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ из винного спирта действием HBr . В $\frac{1}{2}$ -литровую колбу влейте 55 см³ 95%-ного винного спирта и прилейте к нему осторожно небольшими порциями и при непрерывном взбалтывании 55 см³ концентрированной серной кислоты.

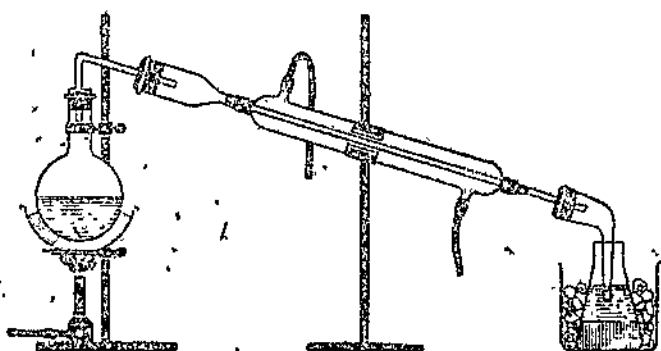
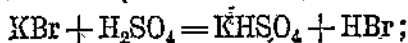


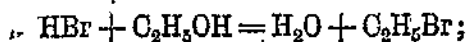
Рис. 18. Получение бромистого этила.

Когда смесь охладится, прибавьте 40 см³ воды, всыпьте 50 г мелко истертого бромистого калия и энергично встряхните. Соедините колбу с прямо поставленным холодильником и отгоняйте на песчаной бане без термометра летучую часть смеси до тех пор, пока не прекратится стекание из холодильника капель масла (не забудьте о капиллярах). Вследствие большой летучести бромистого этила необходимо взять длинный холодильник и собирать $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ под водой, налив в приемник воды и опустив в нее конец аллонжа, насаженного на конец холодильника (рис. 18).

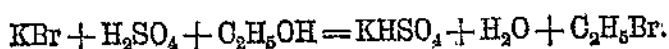
При нагревании на песчаной бане в колбе происходят следующие реакции: бромистый калий реагирует с серной кислотой, образуя бромистый водород:



полученный бромистый водород вступает в реакцию со спиртом, замещая в нем гидроксил бромом:



складывая второе уравнение с первым, получаем уравнение выражающее процесс, идущий в колбе, в целом:



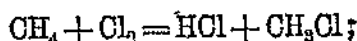
Собирающийся в приемнике под водой бромистый этил содержит спирт, который перегналсЯ вместе с ним. Боду из приемника слейте, а нижний слой вместе с остатком воды перенесите в делительную воронку, куда для отмывания от спирта прибавьте ледяной воды и взболтайте; нижний слой отделите в колбу Вюрца, куда положите сплавленного $CaCl_2$ для поглощения механически примешанной воды; дождитесь полного просветления; затем, вставив термометр, перегоните на водяной бане над $CaCl_2$ в предварительно навешенную с пробкой сухую колбочку через сухой холодильник, собирая в приемник лишь часть жидкости, кипящую до 39° (см. рис. 17). Температура кипения C_2H_5Br $38,5^\circ$. Взвесив полученный продукт, вычислите процент выхода. Теоретическое количество находится путем замены объемов исходных материалов весами их на основании удельных весов и выяснения из уравнения того исходного вещества, которое взято не в избытке и по которому следует вычислить теоретический процент выхода. Лучший выход и здесь равен 85% теоретического.

Примечание. Удельный вес конц. $H_2SO_4 = 1,84$,

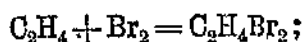
" " " 95% $C_2H_5OH = 0,81$.

20. Способы получения галоидзамещенных предельных углеводородов. Галоидзамещенные предельные углеводороды получают:

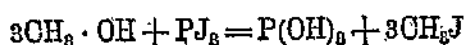
1) из предельных углеводородов действием галоидов при освещении:



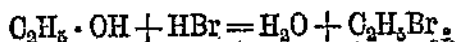
2) из непредельных углеводородов путем непосредственного ссединения их с галоидами:



3) из спиртов при действии на них а) галоидного фосфора:



и б) галоидоводорода:



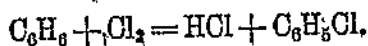
АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

21. Бензол C_6H_6 . Большое значение в химической технологии и лабораторной практике имеет углеводород бензол. Он представляет собой бесцветную жидкость с приятным запахом, кипя-

шую при $+80,4^{\circ}$, нерастворимую в воде, растворимую в спирте, эфире и других углеводородах.

Опыт 13. Горение бензола. Налейте в фарфоровую чашку немного бензола и подожгите его. Каким пламенем горит бензол и какой можно оделать вывод относительно состава бензола? Опыт производится под тягой.

Анализ дает для бензола эмпирическую формулу C_6H_6 ; следовательно, это углеводород непредельный; предельный углеводород с тем же числом углеродных атомов имеет формулу C_6H_{14} ; но в отличие от непредельных углеводородов этиленового и ацетиленового рядов при действии на него галоидов бензол не присоединяет их, а замещает ими водород подобно предельным углеводородам:



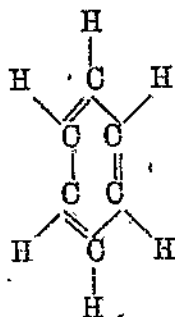
C_6H_5Cl называется хлорбензолом или хлористым фенолом.

Однако при наличии определенных условий к бензолу можно присоединить водород и галоиды, но не в количестве 8 атомов, как это можно предполагать по его формуле, а лишь в количестве 6, т. е. его нельзя перевести в предельный углеводород. Так, при действии водорода в присутствии катализаторов на бензол последний присоединяет 6 атомов водорода и переходит в гексаметилен C_6H_{12} ; хлор на солнечном свете присоединяется к бензолу в количестве 6 атомов, образуя гексахлористый бензол $C_6H_6Cl_6$.

Недавно было обнаружено, что в отсутствии кислорода бензол присоединяет бром так же легко, как и обычные соединения с двойными связями. Кислород является в данном случае отрицательным катализатором.

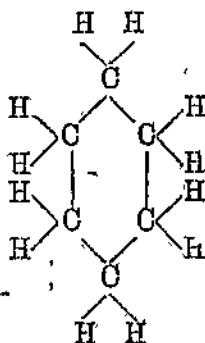
Бензол весьма устойчив по отношению к окислителям, что также отличает его от непредельных углеводородов этиленового и ацетиленового рядов.

Объяснение этих особенностей бензола нужно искать в структуре его молекулы; его структурная формула имеет кольчатое строение: углеродная цепь здесь не открыта, но образует замкнутое кольцо, причем простые и двойные связи между углеродами чередуются; у каждого атома C, как всегда, 4 связи;



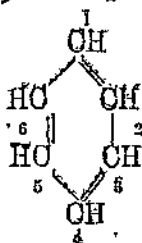
Эта формула показывает, что вследствие замкнутости углеродной цепи присоединить к бензолу 8 водородных атомов невоз-

можно, т. е. нельзя превратить бензол в предельный углеводород гексан C_6H_{14} ; к нему можно присоединить лишь 6 водородных атомов, т. е. превратить его в углеводород гексаметилен C_6H_{12} :



Вместе с тем необходимо принять, что бензольное кольцо обладает значительной прочностью; прочность эта выражается в том, что двойные связи в нем рвутся весьма трудно, поэтому значительно затруднены реакции присоединения. Бензол представляет бесцветную жидкость с приятным запахом, почти нерастворимую в воде, хорошо растворимую в спирте, эфире, сероуглероде и в бензине.

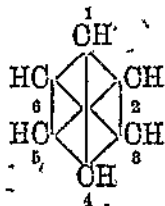
Вышеприведенная структурная формула бензола дана в 1864 г. немецким ученым Кекуле. Она прекрасно объясняет целый ряд особенностей бензола: 1) невозможность присоединения больше 6 атомов; 2) тождество всех водородных атомов, т. е. то обстоятельство, что при замене любого из них каким-нибудь радикалом получается одно и то же вещество. Она не объясняет, однако, некоторых других особенностей бензола: 1) почему для бензола затруднены реакции присоединения при наличии двойных связей; 2) почему при введении в молекулу бензола двух радикалов, вместо двух водородных атомов, получается одно и то же вещество как при введении их в положение 1, 2, так и в положение 1, 6: ведь в первом случае радикалы оказываются при углеродах, соединенных двойной связью, а во втором — простой:



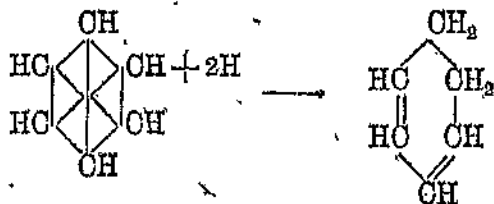
Поэтому Клаус видоизменил формулу Кекуле, заменив двойные связи диагональными.

Формула Клауса лишена недостатков формулы Кекуле, но имеет свой недостаток: присоединение двух атомов галогена идет несомненно за счет средств соседних углеродов, тогда как по

формуле Клауса оно идет за счет углеродов 1 и 4, или 2 и 5, или 3 и 6:

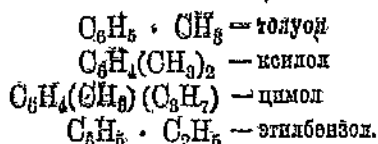


Формула Армстронга и Байера устраняет все указанные недостатки: по их формуле атомы углерода связаны между собой простыми связями, свободные же единицы связи направлены в центр фигуры, но между собой не соединены; если же две из них насытить водородом или галогеном, то остальные четыре образуют две двойные связи:



Хотя формула Армстронга и Байера хорошо объясняет особенности строения бензола, тем не менее обычно пользуются формулой Кекуле.

22. Гомологический ряд бензола. Жирные и ароматические углеводороды. Изомерия положения. Замещая в молекуле бензола водородные атомы радикалами, мы можем получить углеводороды, принадлежащие к гомологическому ряду бензола с общей формулой C_6H_{2n-6} :



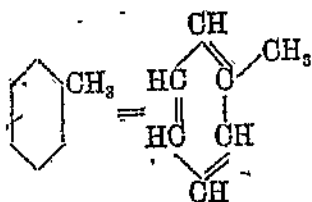
Углеводороды с замкнутой углеродной цепью, происходящие из бензола, называются „ароматическими углеводородами“.

Углеводороды с открытой углеродной цепью называются „жирными углеводородами“.

Следовательно гомологический ряд бензола относится к ароматическим, а ряды предельных углеводородов, этилена и ацетилена — к жирным углеводородам. Так как „бензольное кольцо“ встречается во всех формулах чрезвычайно многочисленных ароматических соединений, то его часто пишут сокращенно в виде шестиугольника:



Какое-либо производное бензола напишется тогда так, что радикал, замещающий Н, станет у соответствующей вершины шестигульника; так, например, формула толуола будет:

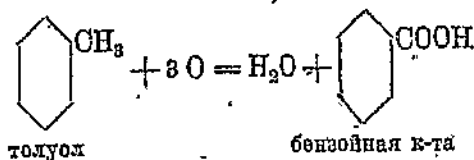


Таким образом в молекулах ароматических соединений следует различать две составные части: с одной стороны, бензольное кольцо, а с другой — то, что прикреплено к бензольному кольцу и называется боковой цепью. Так, в толуоле боковая цепь состоит из метила, в этилбензоле — из этила, а в молекулах ксилола и цимолоа имеются по две боковых цепи.

Свойства кольца и боковой цепи резко отличаются друг от друга, и во всех ароматических соединениях бензольное кольцо сохраняет свои особенности.

Опыт 14. *Окисление толуола марганцевокислым калием.* В стаканчик налейте раствор марганцевокислого калия, подкислите его 10%-ной серной кислотой и прилейте толуола столько, чтобы он плавал в стаканчике тонким слоем. Нагревайте стаканчик со смесью на сетке, все время встряхивая, и отнюдь не доводя жидкость до кипения. Что происходит с марганцевокислым калием? Чем это объясняется?

KMnO_4 окисляет толуол, переводя его в бензойную кислоту:

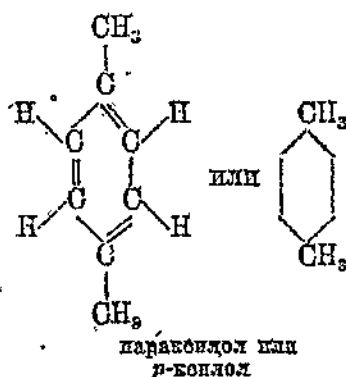
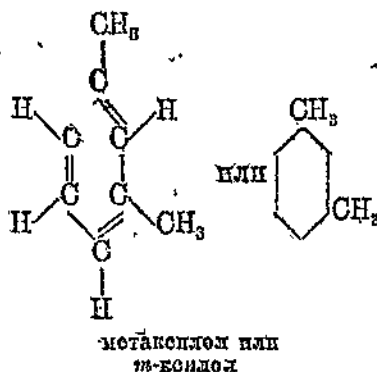
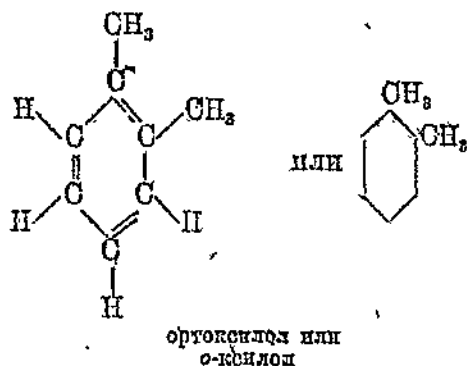


при этом бензольное кольцо остается без изменения, а окислению подвергается радикал CH_3 , т. е. боковая цепь. Толуол кипит при 111° .

Большинство углеводородов гомологического ряда бензола — бесцветные жидкости с приятным запахом, нерастворимые в воде, хорошо растворимые в спирте, эфире, бензине и жидких углеводородах. Бензольные углеводороды с трудом вступают в реакции присоединения, причем присоединяют не больше 6 атомов водорода или галоида; окислители легко окисляют боковую цепь, бензольное кольцо окисляется весьма трудно.

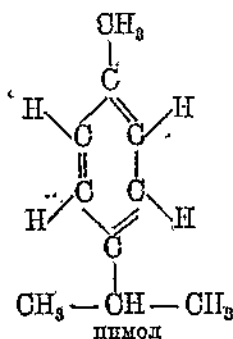
Если написать структурную формулу ксилола $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, то видно, что две метильные группы можно расположить в молекуле тремя способами: при соседних углеродных атомах, через один или через два; таким образом ксилол имеет 3 изомера. Ксилол

с молекулой первого рода называется „ортоксилолом“, второго — „метаксилолом“ и третьего — „параксилолом“.



Все три изомера ксилола представляют жидкости со свойствами разными, но близкими друг к другу: *o*-ксилол кипит при $+142^\circ$, *m*- — при $+140^\circ$ и *p*- — при $+138^\circ$. Эта так называемая „изомерия положения“ встречается не только у ксилолов; во всех случаях, когда в молекуле бензола 2 водорода заменены радикалами, эти два радикала могут находиться в 3 положениях: орто-, мета- и паразо-положении.

Цимол есть один из метилпропилбензолов, именно параметил-изопропил бензол:



Он представляет жидкость с приятным запахом, кипящую при $+175^\circ$.

23. Получение ароматических углеводородов. Синтез Фиттига. Синтез Фриделя и Крафта. В лаборатории ароматические углеводороды получают двумя способами: 1) действием металлического натрия на смесь бромбензола и галогензамещенного предельного углеводорода (синтез Фиттига):

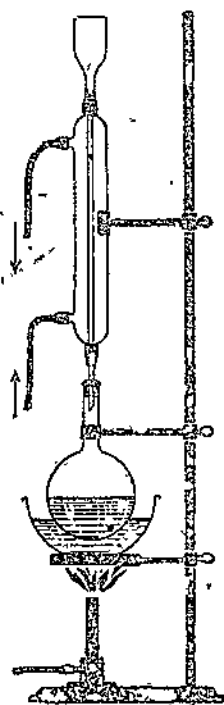
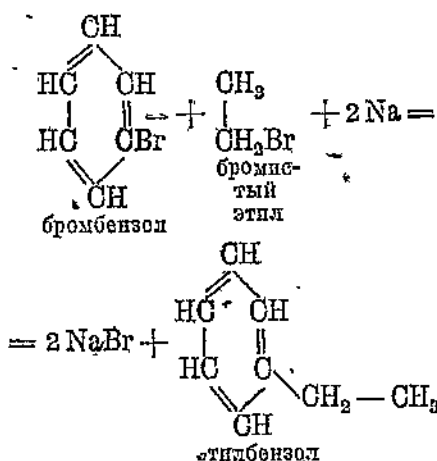


Рис. 19. Синтез Фиттига.



и 2) синтезом Фриделя и Крафта.

Опыт 15. Получение этилбензола. В колбу с обратным холодильником (рис. 19) помещают 27 г натрия, нарезанного тонкими полосками, и наливают 100 см³ охлажденным образом промытого и просушенного эфира¹. Через несколько часов (после того как натрий окончательно высохнет эфир)

¹ Эфир три раза промывают водой для освобождения его от спирта, потом раствором CaCl_2 , с которым спирт соединяется, настаивают на большом количестве CaCl_2 для удаления воды и отгоняют на водяной бане.

через трубку „холодильника“ приливают 60 г бромистого этила и 60 г бромбензола и оставляют смесь стоять до другого дня. Если в начале реакции смесь закипит, то колбу охлаждают водой. На другой день отгоняют сначала эфир на водяной бане, а затем и полученный этилбензол. Точка кипения равна $+134^{\circ}$.

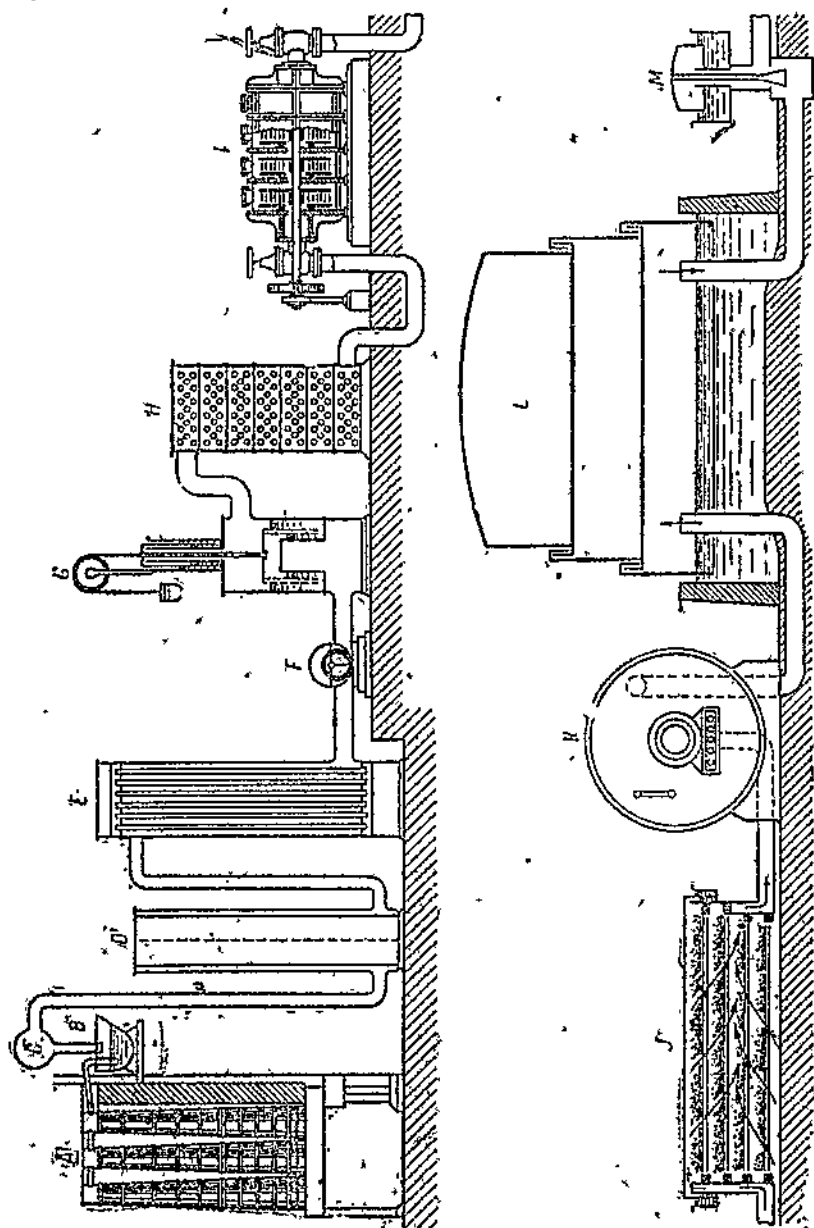
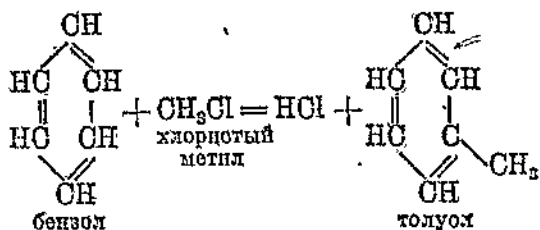


Рис. 20. Схема Московского газового завода.

Синтез Фиттига вполне сходен с реакцией Вюрца—получения предельных углеводородов.

Синтез Фриделя и Крафта. Если к смеси бензола и галогенозамещенного предельного углеводорода прибавить очень малое количество хлористого алюминия $AlCl_3$ и слегка нагреть смесь, то произойдет выделение хлористого водорода, и углеводородный радикал заменит водород в бензоле:



Хлористый алюминий здесь является катализатором.

24. Сухая перегонка каменного угля. Главным источником для получения ароматических соединений служат: коксовальный газ, который получается на коксобензольных заводах, и каменноугольная смола, добываемая на газовых заводах. Рис. 20 изображает

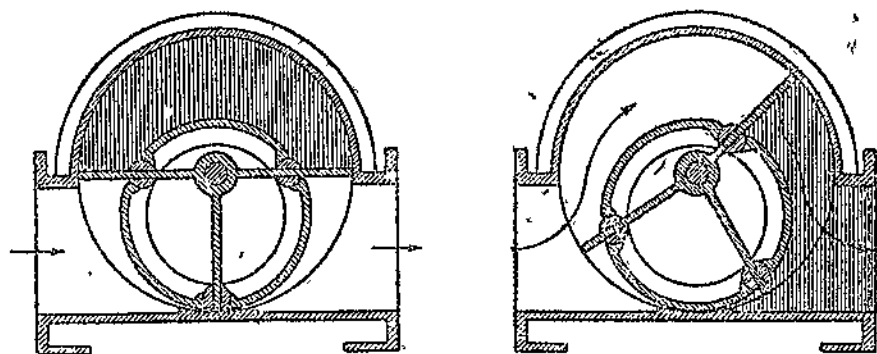


Рис. 21. Экстаустор.

схему Московского газового завода. Каменный уголь помещается в вертикальных ретортах из огнеупорной глины, нагреваемых до 1300° горящим генераторным газом¹. Каждая печь состоит из 18 реторт, расположенных по три в ряд.

Продукты сухой перегонки поступают в гидравлику В—толстую трубу, наполненную водой. Здесь огушается часть смолы, водяных паров и аммиака. Затем газы проходят воздушные D и водяные E холодильники и экстаустером F засасываются в смолоотделитель G. Воздушный холодильник состоит из двух цилиндров, помещенных один в другой. Газ проходит по кольцевому пространству и охлаждается воздухом, проходящим снаружи и по внутренней трубе холодильника. Водяные холодильники представляют длинную систему железных трубок, внутри которых течет холодная вода, в то время как охлаждаемый газ обтекает их снаружи.

¹ Генераторный газ—это смесь окиси углерода и азота.

Экстаузер (рис. 21) состоит из большого цилиндра, трех перегородок, сидящих на одной оси с ним, и малого цилиндра, ось которого лежит ниже оси большого цилиндра. При вращении малый цилиндр увлекает за собой перегородки, газ заполняет промежутки между ними и выдавливается с правой стороны.

Главная часть смолоотделителя — колокол с двойными металлическими стенками. Газ поднимается под колокол и проходит через продырявленные стенки, отверстия одной из которых приходятся против сплошных мест другой. Ударяясь о последние, частицы смолы сталкиваются, собираются в крупные капли и стекают вниз.

Из смолоотделителя газ проталкивается через холодильник *H*, промыватели и сухой очиститель *J* (рис. 20). В промывателях газ очищается от цианистых соединений и аммиака. Первые поглощаются раствором железного купороса, а последний — водой. На рис. 22 изображен самый простой промыватель — скруббер.

Это — башня, заполненная коксом или продырявленными полками. Газ проходит снизу вверх, а промывная жидкость разбрызгивается и стекает навстречу газу. Промыватель (рис. 20) представляет собой цилиндр, разделенный внутри вертикально стоящими перегородками на несколько отделений. Сквозь цилиндр проходит ось. На оси в каждом отделении вращаются два диска, между которыми расположено громадное количество тонких дощечек, которые вместе с дисками образуют подобие круглой, зажатой с двух сторон вращающейся щетки. В нижней своей части эта щетка купается в жидкости. Газ, идя по пути, указанному стрелками, проходит между пластинками щеток, а так как щетки вращаются и смачиваются поэтому все время жидкостью, то газ все время соприкасается с тонкой пленкой жидкости, покрывающей дощечки (щетки). Таким образом достигается тесное соприкосновение газа с жидкостью. На полках сухого поглотителя лежит гидрат окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который очищает газ от сероводорода H_2S .

Очищенный газ через счетчик *K* поступает в газгольдер *L* — громадный колокол, плавающий на воде, из которого через регулятор давлением *M* газ переходит в городскую сеть. В ретортах остается кокс.

Таким образом на газовых заводах получают: светильный газ (50% H_2 , 30% CH_4 , 7% CO , 5% других углеводородов, 8% азота и углекислого газа), каменноугольную смолу или деготь, раствор аммиака в воде (аммиачная вода) и кокс.

Каменноугольную смолу подвергают перегонке и выделяют обыкновенно следующие части: 1) легкое масло, кипящее до 170° ,

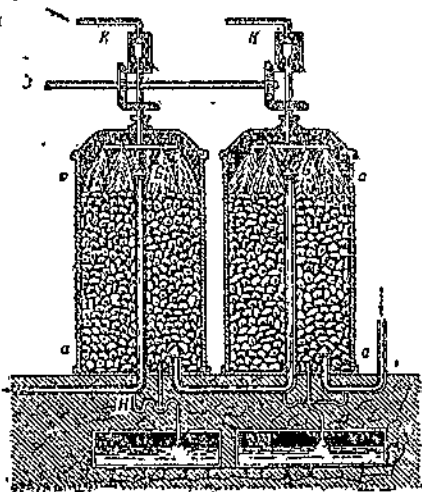


Рис. 22. Скруббер.

из него получают бензол и толуол; 2) среднее или карболовое масло от 170 до 230°, из него добывают фенол и нафталин; 3) тяжелое или креозотовое масло от 230 до 270°, им пропитывают дерево для предохранения его от гниения; 4) антраценовое масло, кипящее выше 270°. Остаток после перегонки—нек—служит для изготовления кровельного толя и лаков для железных изделий.

Главная масса ароматических соединений получается не на газовых, а на коксобензольных заводах. На последних каменный уголь подвергается точно такому же изменению, как и на заводах газового производства. Различие между ними сводится к качественному и количественному характеру получаемых продуктов.

На газовых заводах основной задачей является получение в возможно короткий срок большого количества светильного газа; здесь перерабатываются „жирные“, длиннопламенные угли, дающие до 30—40% летучих веществ. Основная цель коксовального завода—получение прочного кокса, способного выдерживать большое давление в доменной печи. Для этой цели берут короткопламенные угли, дающие 18—22% летучих веществ. При сухой перегонке эти угли должны превращаться в вязкую сплавленную массу, не спадающую при остывании.

На коксобензольных заводах сухая перегонка производится в особых печах, сложенных из огнеупорного материала. Получающийся при этом коксовальный газ проходит через ряд холодильных установок, в которых сгущаются наиболее труднокипящие его части, дающие смолу. Освобожденный от смолы газ обрабатывается серной кислотой, переводящей аммиак в сульфат аммония, и проходит через промыватели с некоторыми сортами каменноугольной смолы, растворяющей легкокипящие ароматические соединения коксовального газа. Из полученного масла добывают бензол, толуол, ксилол, нафталин и другие вещества, а выходящий из промывателей газ, мало отличающийся по своему составу от светильного газа, сжигается и своим пламенем накаливает коксовальные печи.

25. Коксобензольная промышленность. Уже в 1932 г. выжиг кокса почти вдвое превышал выжиг 1913 г. (8,6 млн. т против 4,4 млн. т); улавливание жидких и газообразных продуктов перегонки производилось до войны лишь из 60% коксуемого угля, в начале первой пятилетки этот процент поднялся до 80, а в конце ее до 90—95%; таким образом уже в начале второй пятилетки почти все коксование будет вестись с улавливанием, перейдя к полному улавливанию во второй пятилетке. В 1931 г. было уловлено важнейших продуктов: смолы 178,8 тыс. т, 100%-ного аммиака—17,1 тыс. т, 50%-ного бензола—62,7 тыс. т.

Переход на коксование с улавливанием вызывает огромное строительство; по английским данным в СССР строится сейчас более половины коксохимической стройки всего мира.

Угли, способные к коксованию, встречаются не во всех каменноугольных районах; в СССР их много в Донбассе и в Кузнецко—Алтайском районе; в небольшом количестве они имеются и в Кизеловских залежах каменного угля на Урале. Недоразвитость восточных районов приводила к тому, что в довоенное время коксование

ведерь исключительно в Донбассе; в начале первой пятилетки на Донбасс приходилось 96% выжига кокса по СССР. К концу пятилетки доля Донбасса понижается до 70% при увеличении в нем размера выжига, остальные 80% приходятся частью на Урал (Кизел), но, главным образом, на Кузнецкий бассейн, который и во второй пятилетке будет огромными темпами развивать коксохимическое производство, с доведением выжига кокса только в Кузбассе до 4 млн. т в год в конце второй пятилетки, т. е. до размеров, достигающих выжига кокса во всей царской России.

26. Галоидозамещенные ароматические углеводороды. При замещении водорода на галоид в ароматическом углеводороде могут представиться два случая: галоид может войти или в ядро, или в боковую цепь. Свойства тех и других галоидозамещенных отличаются друг от друга.

Опыт 16. *Получения бромбензола* C_6H_5Br . Составьте прибор, как показано на рис. 23, в пробирку *a* налейте 3 см³ бензола и 1 см³ брома; в пробирку *b* налейте на $\frac{1}{4}$ воды и держите ее так, чтобы газоотводная трубка не доходила до воды на $\frac{1}{2}$ см. В смесь, помещенную в пробирку *a*, бросьте несколько кусочков тонкой железной проволоки и слегка нагрейте пробирку; происходит реакция, и по газоотводной трубке начинает выделяться бромистый водород, который поглощается водой пробирки *b*. Время от времени вынимайте трубку из пробирки *b* и наблюдайте, идет ли из конца трубки дымок, указывающий на выделение бромистого водорода. Когда выделение дыма прекратится, вылейте содержимое пробирки *a* в небольшой конический стаканчик, наполненный до половины водой. На дне соберется тяжелое масло, окрашенное в темный цвет; это — бромбензол, окрашенный бромом; для освобождения его от брома прибавляйте при встряхивании разбавленный раствор NaOH до обесцвечивания:

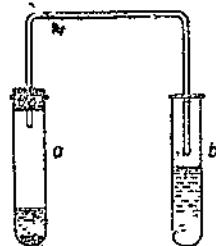


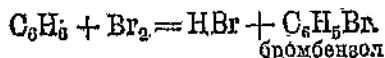
Рис. 23. Получение бромбензола.



бром перейдет в соли бромистоводородной и бромноватистой кислот.

Снимите пипеткой водный слой с бромбензола, а последний просветлите, бросивши в него кусочек прокаленного $CaCl_2$, и профильтруйте в сухую пробирку. Опишите свойства бромбензола: его агрегатное состояние¹, цвет, запах, растворимость в воде, удельный вес. Жидкость пробирки *b* испытайте синей лакмусовой бумажкой, — она краснеет; в ней, следовательно, содержится кислота. Это — раствор бромистого водорода. Разберем реакцию получения бромбензола.

Под влиянием железа как катализатора бром вступает с бензолом в реакцию металлеции:



¹ Т. е. является ли он веществом твердым, жидким или газом.

Опыт 17. Получение бромистого бензила. Работа производится в вытяжном шкафу, желательнее при хорошем освещении. Соберите прибор, как показано на рис. 24.

Сухую колбу *a* емкостью в 800 см³ (рис. 24) укрепите на сетке и соедините с капельной воронкой и обратным холодильником.

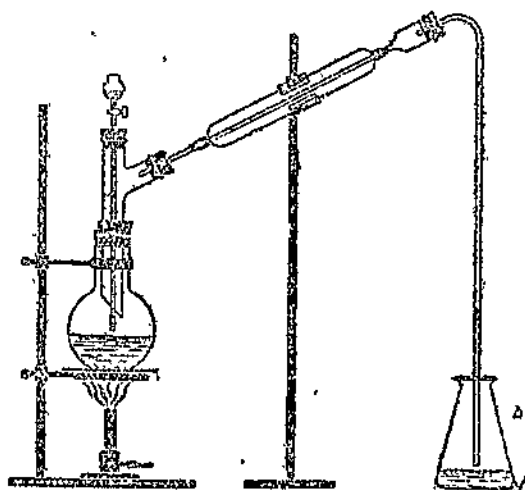
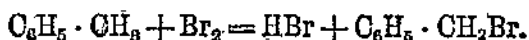


Рис. 24. Получение бромистого бензила.

Верхний конец холодильника закройте пробкой, через которую пропустите стеклянную трубку, которую направьте в коническую колбочку *b* с водой, причем конец трубки не должен доходить до воды на $\frac{1}{2}$ см.

Отмерьте сухой мензуркой 60 см³ толуола и 25 см³ брома. Толуол вылейте в колбу *a* и нагревайте прибор, бросивши в толуол капилляры; в кипящий толуол медленно приливайте бром из капельной воронки¹. Каждая новая порция брома окрашивает жидкость в красно-бурый цвет, который быстро пропадает вслед-

ствие происходящей в колбе реакции; в колбе *a* бром вступает с толуолом в реакцию металлепсии, замещая водород в боковой цепи:



Бромистый водород через холодильник и далее по стеклянной трубке проходит в колбочку *b*, где он поглощается водой. Когда весь бром прибавлен и вошел в реакцию, прекратите нагревание, перелейте содержимое колбы *a* в сухую колбу Вюрца в 75 см³ и, вставивши термометр, перегоняйте жидкость на голом огне, но не через холодильник, а лишь через одну его внутреннюю трубку, снявши обойму (рис. 25). Ввиду высокой температуры кипения бромистого бензила

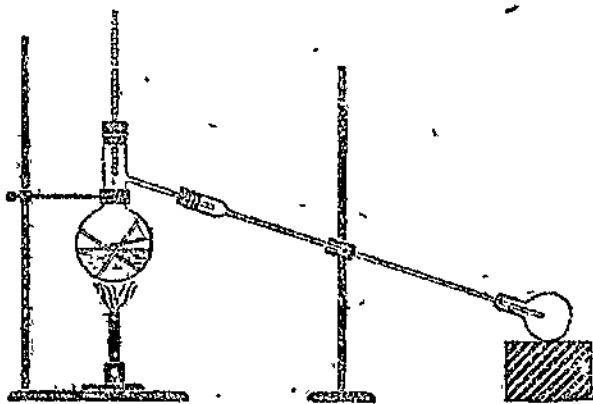


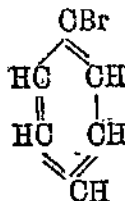
Рис. 25. Перегонка бромистого бензила.

¹ Конец капельной воронки должен находиться от поверхности толуола не дальше 2 см, иначе часть брома будет улетать, не вступая в реакцию.

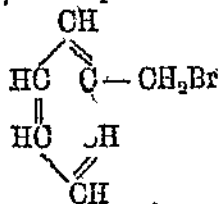
(+129°) нет необходимости и нельзя употреблять холодильник, так как вследствие большой разности температур внутри и снаружи внутренней трубки холодильника последняя может лопнуть. При перегонке необходимо бросить в жидкость несколько капилляров, несколько уменьшить пламя горелки и подставить под колбу Вюрца чистую большую фарфоровую чашку на случай, если колба Вюрца лопнет. В сухой и предварительно взвешенный с пробкой приемник соберите ту часть перегона, которая перейдет при температуре 190—205°. Принявши во внимание удельные веса толуола (0,88) и брома (3,18), вычислите процент вашего выхода. Теоретический выход вычисляйте, исходя из количества взятого брома, так как толуол взят в небольшом избытке. Выход—до 90% теории. Осторожно понюхайте полученный продукт.

Бромистый бензил представляет желтоватую жидкость, которая раздражает глаза и вызывает слезотечение. Вследствие этой своей способности он применялся на войне в качестве боевого отравляющего вещества с лакримогенными, т. е. слезоточивыми свойствами. Обильное слезотечение, вызываемое им, не смертельно, но тем не менее заставляет противника выбыть из строя.

27. Влияние положения галоида в молекуле на свойства галоидозамещенных ароматических углеводородов. При действии галоида на ароматические углеводороды получаются галоидозамещенные углеводороды двух родов: одни содержат галоид в кольце, как бромбензол



другие—в боковой цепи, как бромистый бензил



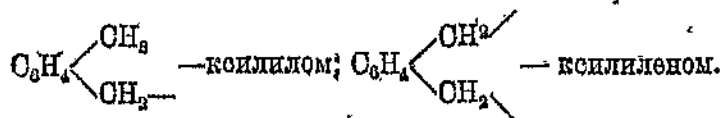
Примеры тех и других:

Галоид в ядре
Хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
Бромбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$
Хлортолуол $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CH}_3$

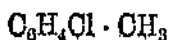
Бромтолуол $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{CH}_3$
Дихлорбензол $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$
Дибромбензол $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$
Дихлортолуол $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3$
Дибромтолуол $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_3$

Галоид в боковой цепи
Хлористый бензил $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$
Бромистый бензил $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$
Иодистый бензил $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{I}$
Бромистый ксилл $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$
Иодистый ксилл $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{I} \end{array}$
Бромистый ксиллил $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$

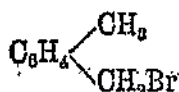
Радикал C_6H_5 называется фенилом; $C_6H_5 : CH_2$ — бензил¹ом;



В том случае, когда два или три водорода кольца замещены галогидом или радикалом, данное галогидопроизводное является в виде нескольких изомеров; так,



или

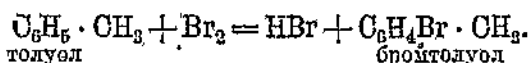


известен в виде орто-, пара- и метанизомеров, а

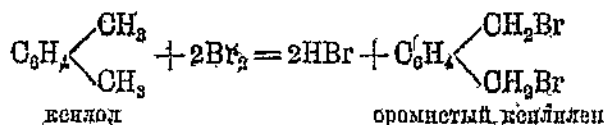
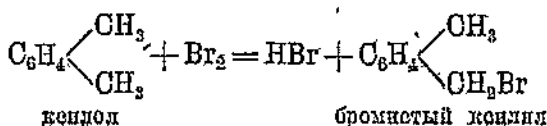
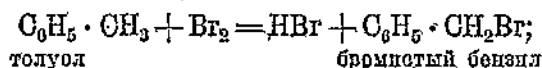


образуют еще большее число изомеров.

Замещение галогидом водорода в кольцо происходит при действии галогидов на рассеянном свете или в темноте и при обыкновенной температуре; здесь необходимо действие катализатора, в присутствии которого даже и при нагревании галогид вступает в кольцо; катализаторами могут быть: иод, железо или бромистый алюминий $AlBr_3$:



Напротив, при действии галогидов на прямом солнечном свете (или при свете ртутной лампы) или при нагревании замещение происходит в боковой цепи:



В то время как ароматические галогидозамещенные с галогидом в кольце не обладают токсическим¹ действием, все галогидозаме-

¹ Отраваляющим организм.

ценные с галоидом в боковой цепи являются лакриматорами. Галоид, введенный в кольцо, отличается большой прочностью, — он с большим трудом вступает в реакции замещения; напротив, галоид в боковой цепи отличается подвижностью и легко замещается различными радикалами. Однако в последние годы Ульман показал, что в присутствии мелкоаэрированной металлической меди и галоид в кольце легко вступает в реакции замещения (реакция Ульмана). Галоидозамещенные с одним галоидом в кольце — по большей части жидкости, с двумя — твердые кристаллические вещества. Из соединений с галоидом в боковой цепи все иодистые соединения и бромистый ксиллилен тверды, остальные — жидкости.

28. Понятие о боевых отравляющих веществах. В апреле 1915 г. германцы применяли выпуск хлора из баллонов, как средство поражения противника, и тем ввели в действие химическое оружие и положили начало химической войне. Вслед за хлором на фронте появляется фосген, а за ним целый ряд органических веществ, обладающих токсическими свойствами и по силе своего поражающего действия превосходящих хлор. Появляется интерес к изучению свойств и способов применения этих веществ, получивших название „боевых отравляющих веществ“, и в настоящее время химия знает много веществ, которые, различными способами воздействуя на противника, способны выводить его из строя, чаще всего временно на более или менее продолжительный срок.

Боевые отравляющие вещества можно классифицировать по характеру их действия на организм человека; так, отличают: 1) вещества лакримогенные, или лакриматоры, которые действуют на глаза, вызывая обильное слезотечение, например, галоидозамещенные ароматические углеводороды с галоидом в боковой цепи; 2) вещества удушающие, как хлор; 3) вещества нарывные, которые действуют на кожу, покрывая ее волдырями и нарывами и разрушая ее; таков „иприт“; 4) вещества чихательные, которые раздражают слизистую оболочку носа, вызывая усиленное чихание и слезотделение; в меньшей степени они действуют на слизистые оболочки глаз, и 5) вещества ядовитые, которые действуют непосредственно на нервную систему и сердце, как, например, синильная кислота. Многие боевые отравляющие вещества обладают несколькими из указанных функций.

Для того чтобы данное вещество могло применяться в качестве боевого отравляющего вещества, оно должно удовлетворять целому ряду условий. Условия эти следующие: 1) оно должно обладать токсичностью; 2) оно должно быть летуче, т. е. обращаться в пар при обыкновенной температуре; 3) пары его должны быть тяжелее воздуха и, следовательно, стелиться по земле, а не подниматься вверх; 4) оно должно быть стойким, т. е. не вступать легко в какие бы то ни было реакции; в особенности оно не должно хорошо растворяться в воде или реагировать с ней, а также окисляться кислородом воздуха; 5) защита от него должна быть трудна; 6) хранение и транспорт его должны быть удобны; 7) производство его должно быть дешево и доступно, т. е. добытие сырья должно производиться в самой стране; необходима надлежащая увязка его с мирной промышленностью т. е. оно должно производиться

в мирное время для технических целей, или, по крайней мере, должно быть связано с каким-нибудь мирным производством общностью сырья и аппаратуры.

Появление на фронте отравляющих веществ заставило искать средств защиты от них; вслед за „газами“ появились „противогазы“.



Рис. 26. Человек в противогазе.

Современный противогаз состоит из резиновой маски с очками (рис. 26), плотно прилегающей к голове и соединенной посредством трубки с респиратором, который представляет собой металлическую коробку с отверстием наружу, наполненную активированным углем. Активированный уголь представляет собою обыкновенный березовый уголь, поры которого увеличены и умножены, что достигается посредством выжигания содержащейся в них смолы (рис. 27 и 28). Уголь обладает способностью удерживать на своей поверхности газы и пары. Эта способность носит название „адсорбции“. Активированный уголь обладает большей способностью „адсорбировать“ газы, чем обыкновенный, так как вследствие большей пористости он имеет большую поверхность.

Воздух через нижний клапан поступает в поглощительную коробку А (рис. 29) и проходит через слой активированного угля З,

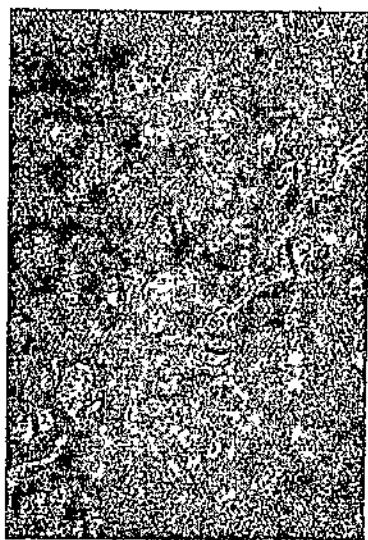


Рис. 27. Срез обыкновенного березового угля

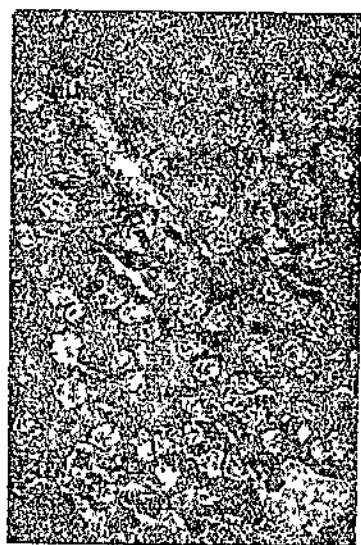


Рис. 28. Срез активированного угля.

зерна химического поглотителя 5 и фильтрующий материал 2 и 4 для очищения от ядовитой пыли. Весь поглощающий материал покоится на куполообразной сетке 6 и сжимается пружиной 1.

Воздух поступает в легкие через трубку, которая держится во рту при помощи резинового загубника Н. Выдыхаемый воздух проходит через клапан Е, открывающийся только наружу. Нос зажат зажимом З.

Благодаря такому устройству под маской не собирается испорченный при дыхании воздух и не происходит запотевания очков К.

23. Свойства и применение галоидозамещенных ароматических углеводородов в качестве лакриматоров. Как сказано в § 27, при замене галоидом водорода в боковой цепи ароматический углеводород приобретает токсичность, — он становится лакриматором. Токсичность этих веществ довольно значительная: присутствие в одном литре воздуха сотых долей миллиграмма вещества в виде пара уже производит заметное действие на глаза.

Токсичность этих веществ повышается; 1) при увеличении атомного веса галоида и 2) при введении какого-либо второго радикала в кольцо. Введение второго галоида не влияет на токсичность.

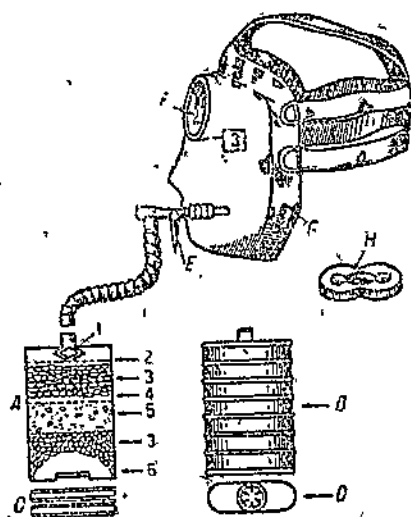
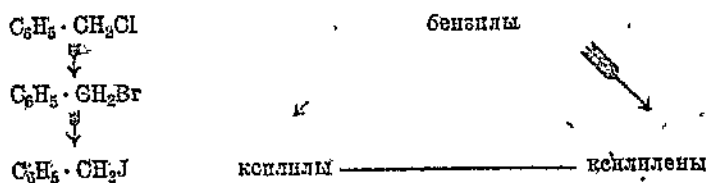


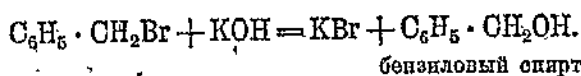
Рис. 23. Схема устройства противогаза.

Таблица постепенного увеличения токсичности

(токсичность растет по направлению стрелки →)

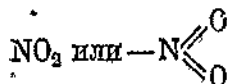


Боевое применение имели: бромистые бензилы, ксилилы и ксилилены; они применялись в артиллерийских химических снарядах и минах. Хлористые соединения вследствие слабой токсичности применялись лишь очень короткое время. Так же мало применялись иодистые соединения вследствие высокой цены иода. Вещества эти принадлежат к стойким ОВ; они не разлагаются водой и очень слабо разлагаются щелочами:



Они обладают слабой летучестью; поэтому при разрыве снарядов образуется слезоточивый туман. Вещества эти разъедают металлы, в том числе железо; поэтому в баллонах и снарядах их помещают в предохранительные футляры из стекла, фарфора или эмали. Противогаз и даже одни очки защищают от этих лагриматоров. Химических средств дегазации, т. е. химических средств очищения от них зараженной местности или зараженных предметов, нет.

30. Нитросоединения. При замене в молекуле углеводорода одного или нескольких атомов водорода на группу:



называемую „нитрогруппой“, углеводород превращается в нитросоединение; так,

метан CH_4 превращается в $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$ нитрометан
этан C_2H_6 „ в $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ нитроэтан
бензол C_6H_6 „ в $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ нитробензол

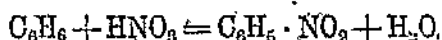
Опыт 18. Получение нитробензола. К колбе емкостью 500—1000 см³ подберите пробку с длинной и широкой холодильной трубкой (рис. 30). В колбу налейте 50 г крепкой, но не дымящей азотной кислоты и влейте в нее 75 г крепкой серной кислоты. Отвесьте в отдельной чистой и сухой колбе 25 г бензола.

Примечание. Количество всех этих жидкостей удобно отмерить мензуркой, зная их удельные веса:

HNO_3	крепк.	— 1,41
H_2SO_4	„	— 1,84
бензол		— 0,88

Рис. 30.
Нитрование
бензола.

Открывши колбу со смесью кислот, влейте в нее около 2—2 1/2 см³ бензола, закройте колбу, энергичным встряхиванием превратите ее содержимое в эмульсию (бензол эмульгируется в кислоте) и охладите колбу в бане с холодной водой. Затем повторите встряхивание и, если разогревание не повторится, влейте следующую порцию бензола, вновь встряхивайте и вновь охлаждайте. Так продолжайте до тех пор, пока весь бензол не будет влит. Между бензолом и азотной кислотой происходит реакция нитрования, т. е. замена водородного атома бензола на нитрогруппу, — получаются нитробензол и вода:



Серная кислота, действуя как водоотнимающее средство, ускоряет реакцию. Реакция идет с выделением тепла; охлаждение необходимо, так как высокая температура способствует замещению второго водородного атома на нитрогруппу, т. е. образованию динитробензола $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$.

Вследствие нерастворимости бензола в кислотах реакция идет только при встряхивании. Так как бензол кипит уже при 80° , то холодильная трубка нужна для предотвращения сильного улетучивания паров бензола. Когда весь бензол влит в колбу, погружите ее в баню с кипящей водой и держите ее там около часа при постоянном встряхивании. Нагревание доведет реакцию до конца. Для встряхивания вынимайте колбу из бани и затем опять погружайте ее туда.

Через час весь бензол будет переведен в нитробензол. Нитробензол нерастворим ни в воде, ни в кислотах; он плавает над кислотами в виде верхнего слоя. Охладите колбу под краном и вылейте ее содержимое в делительную воронку; слейте через кран нижний слой, содержащий кислоты, а оставшийся в воронке нитробензол промойте равным объемом холодной воды, а затем два раза 10%-ным раствором соды, чтобы отмыть его от остатков кислот. При промывании нужно взбалтывать нитробензол с водой, но не слишком энергично, так как в последнем случае может образоваться трудно разделяющаяся эмульсия.

Эмульсией называется неоднородная смесь двух жидкостей, причем одна из них распределена в виде мелких капелек в другой, нерастворимой в ней жидкости. Удельный вес нитробензола (1,2) меньше удельного веса кислот, но больше удельного веса воды; поэтому с водой он образует нижний слой. Сливать воду при промывании следует через верхнее отверстие воронки. Через нижнее отверстие нитробензол после промывания сливается в чистую и сухую колбочку емкостью в 50 см³. От присутствия воды нитробензол мутнеет. Для высушивания бросьте в него несколько кусочков прокаленного хлористого кальция, закройте колбу пробкой с длинной и узкой трубочкой и нагревайте на водяной бане до полного просветления, после чего профильтруйте через складчатый фильтр (для отделения от CaCl_2) в колбу Вюрца емкостью в 75 см³.

Нитробензол нельзя перегонять не отфильтровав его от хлористого кальция, так как температура кипения нитробензола высока ($+211^{\circ}$). При этой температуре хлористый кальций теряет воду, которая, таким образом, будет перегоняться вместе с нитробензолом. В том же случае, когда вещество кипит при невысокой температуре, например, бромистый этил или иодистый метил, его можно перегонять прямо над хлористым кальцием.

Чтобы убедиться в том, что полученный продукт есть нитробензол и чтобы получить его в чистом виде, перегоните его.

Вместо холодильника возьмите одну его внутреннюю трубку, сняв наружную обойму (рис. 25).

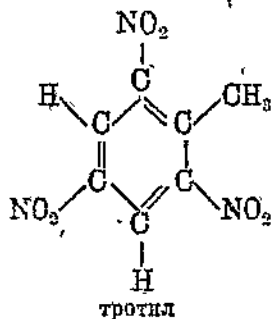
Нагревайте колбочку непосредственно горелкой, уменьшив ее пламя, держа ее в руке и обводя ею вокруг дна колбы; чтобы не потерять вещества в случае, если колба лопнет, подставьте под нее большую выпарительную чашку. Пока температура поднимается, соберите перегон в какой-нибудь сосуд; когда же температура станет постоянной (около $208-210^{\circ}$), подставьте в качестве приемника чистую, сухую и заранее взвешенную с пробкой колбу. Температура во время перегонки может медленно подниматься; соберите перегон в пределах 2 градусов. При дальнейшем повы-

шении температуры прекратите перегонку. Если термометр имеет большую длину и большая часть ртутного столбика находится вне колбы, то вследствие охлаждения верхней части ртутного столбика термометр показывает температуру ниже точки кипения нитробензола; кроме того, точка кипения зависит от давления воздуха. Таким образом к найденной вами температуре нужно сделать две поправки, — тогда получится температура кипения нитробензола, равная 211° . Приготовленный вами и перегнанный нитробензол сохраните в бутылке с надписью, — он понадобится вам для приготовления анилина.

Нитробензол представляет светложелтую жидкость, обладающую запахом, напоминающим миндальный; в воде почти нерастворим, хорошо растворяется в спирте и эфире, ядовит. Применяется на мыловаренных заводах для придания мылу миндального запаха (запах казанского мыла), а также для получения анилина.

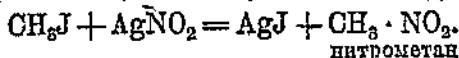
31. Ароматические нитросоединения. Все ароматические углеводороды нитруются, т. е. переходят в нитросоединения при действии на них крепкой азотной кислоты, к которой обычно прибавляется крепкая серная кислота, служащая для поглощения образуемой при реакции воды. В зависимости от количества азотной кислоты, а также от ее крепости и температуры, образуются моно-, ди- и тринитросоединения. Большинство нитросоединений представляет желтоватые кристаллические твердые вещества; они нерастворимы в воде, растворяются в спирте и эфире.

32. Ароматические нитросоединения как взрывчатые вещества. Тротил. При введении в молекулу ароматического углеводорода нескольких нитрогрупп полученный продукт обладает взрывчатыми свойствами. Таков тринитротолуол, или „тротил“, который идет для снаряжения гранат и бомб. Тротил представляет твердое кристаллическое тело желтого цвета; по структуре молекулы он является симметрическим тринитротолуолом, т. е. три его нитрогруппы расположены в бензольном кольце симметрично друг относительно друга, через один углеродный атом:

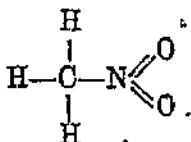


Причина взрывчатости тротила заключается в том, что в его молекуле кислород соединен с азотом, с которыми у него мало родства, и что в той же молекуле содержатся водород и углерод, с которыми у кислорода большее родство. Отсюда — стремление атомов к перегруппировке, осуществляющейся при сгорании, например от взрыва капсюля с гремячей ртутью.

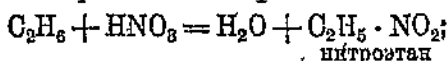
33. Нитросоединения предельных углеводов. Предельные углеводороды также способны заменять свой водород на нитрогруппу. Для получения предельного нитросоединения на галоидозамещенный углеводород действуют азотистокислым серебром:



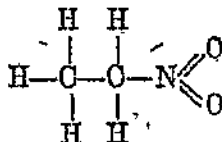
Структурная формула нитрометана:



Другой способ получения нитросоединений предельных углеводородов состоит в нагревании их с разбавленной азотной кислотой:



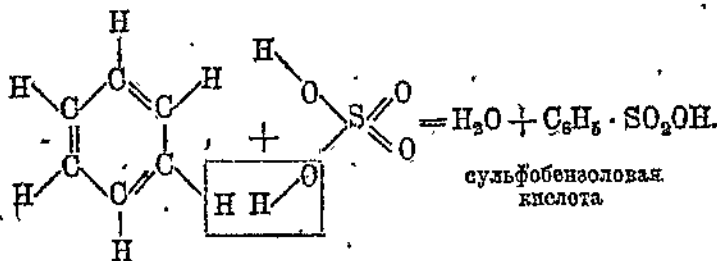
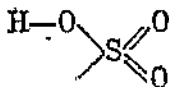
структурная формула нитроэтана:



Нитросоединения предельных углеводов представляют бесцветные жидкости с эфирным запахом, почти нерастворимые в воде.

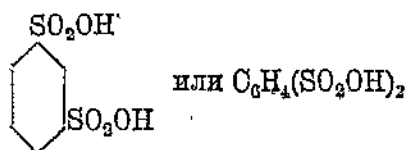
34. Различие в способах нитрования ароматических и жирных углеводов. Существенное отличие ароматического углевода от жирного состоит в способе нитрования того и другого; ароматический углевод нитруется крепкой азотной кислотой на холоду; жирный углевод нитруется разбавленной азотной кислотой при нагревании.

35. Сульфокислоты. При действии на ароматические углеводороды дымящей серной кислоты¹ они „сульфируются“, т. е. водородный атом кольца замещается на „сульфогруппу“:

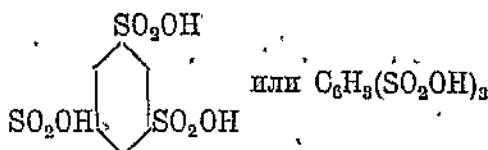


¹ Дымящей серной кислотой называется безводная серная кислота, содержащая серный ангидрид, т. е. раствор серного ангидрида в серной кислоте.

$C_6H_5 \cdot SO_2OH$ носит название бензолсульфокислоты или сульфобензойной кислоты. В бензол можно ввести не только одну, но также 2 или 3 сульфогруппы, образуя дисульфо- и трисульфобензойные кислоты (иначе — бензодисульфокислота и бензолтрисульфокислота), причем вторая сульфогруппа становится в метаположение к первой, а при введении третьей все три сульфогруппы занимают симметрическое расположение:



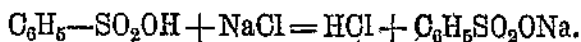
метадисульфобензойная к-та



трисульфобензойная к-та

Сульфобензойные кислоты представляют собой твердые кристаллические вещества, легко растворимые в воде. Сульфокислоты жирных углеводородов существуют, но они довольно трудно образуются непосредственным действием серной кислоты на углеводороды.

Опыт 19. Получения бензолсульфоновой кислоты натрия. Налейте в коническую склянку 10 cm^3 дымящей серной кислоты и прилейте к ней осторожно малыми порциями 5 cm^3 бензола; после прибавления каждой порции взбалтывайте жидкость. Если первая порция бензола не растворяется, несмотря на встряхивание, то склянку надо слегка нагреть. Это имеет место, если в серной кислоте находится 3—4% ангидрида. Если же в серной кислоте находится 7—8% ангидрида, то реакция идет настолько энергично, что требует охлаждения склянки с реакционной смесью водой. Когда весь бензол прибавлен и растворился, вылейте жидкость по каплям в двойной объем насыщенного раствора поваренной соли, все время охлаждая обе жидкости (лучше льдом), — выпадает осадок натриевой соли бензолсульфоновой кислоты:

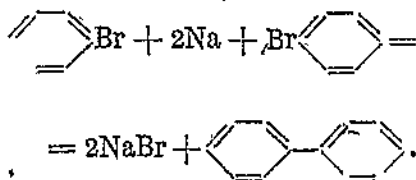
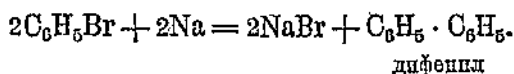


МНОГОЯДЕРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

36. Определение и классификация. Кроме простейших ароматических углеводородов, содержащих одно бензольное кольцо, существуют вещества, содержащие в своей молекуле два или несколько бензольных колец. Бензольные кольца в них могут быть соединены друг с другом непосредственно, или при помощи атомов углерода, или спаяны так, что некоторые углеродные атомы являются общими.

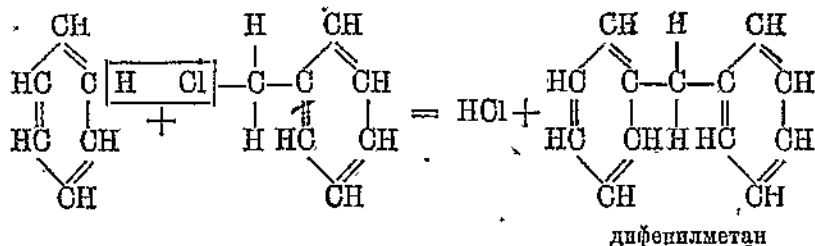
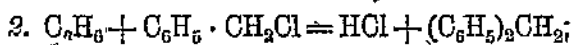
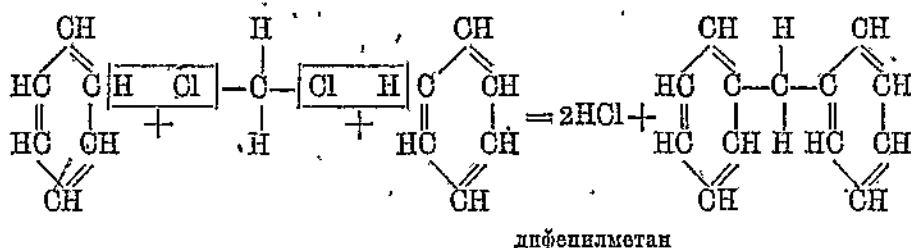
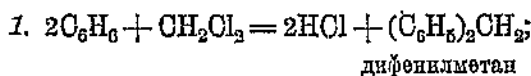
К веществам первого типа относится дифенил, второго типа — дифенилметан и трифенилметан, а из веществ третьего типа наиболее важны нафталин и антрацен.

37. Дифенил (C_6H_5)₂. Дифенил получается при действии натрия или меди на бромбензол:



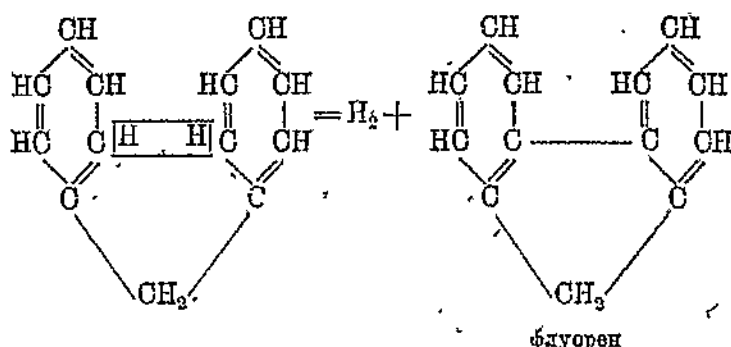
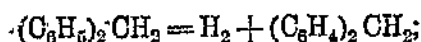
Дифенил — бесцветные кристаллы, плавящиеся при $+70^\circ$; многие его производные являются важными красителями.

38. Дифенилметан (C_6H_5)₂CH₂ и **трифенилметан** (C_6H_5)₃CH. При действии на бензол в присутствии $AlCl_3$ (катализатор) хлористого метилена CH_2Cl_2 или хлористого бензила $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ получается дифенилметан, т. е. метан, у которого два атома водорода заменены радикалом фенилом C_6H_5 :

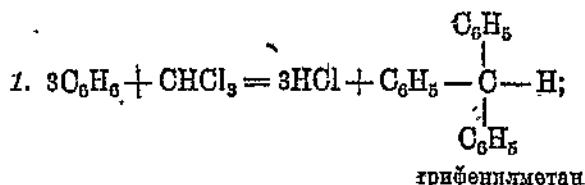


Дифенилметан представляет бесцветные кристаллы с апельсиновым запахом, с т. пл. 26° . При пропускании паров его через раска-

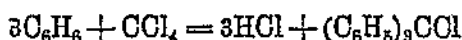
женную трубку он отщепляет два атома водорода и превращается в флуорен—кристаллы с фиолетовой флуоресценцией:



Трифенилметан получается аналогично: действием на бензол в присутствии AlCl_3 хлороформа CHCl_3 или хлористого бензилидена $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$:

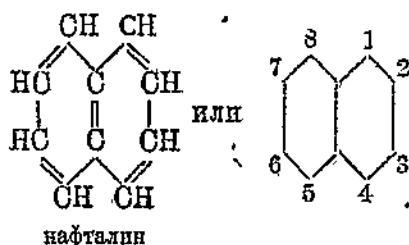


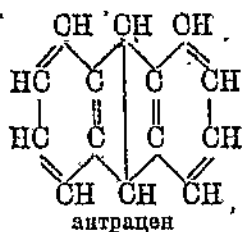
Трифенилметан—бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 92° . При действии на бензол в присутствии AlCl_3 четыреххлористого углерода CCl_4 получается трифенилхлорметан $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$:



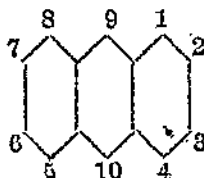
(бесцветные кристаллы с т. пл. 111°).

39. Нафталин и антрацен. Подобно молекуле бензола, молекулы нафталина и антрацена имеют кольчатое строение; молекула нафталина представляет двойное бензольное кольцо, а молекула антрацена — тройное бензольное кольцо:





или



Атомы углерода в них нумеруются, как это показано в приводимых формулах.

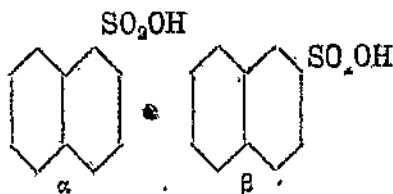
Опыт 20. *Возгонка нафталина.* На песчаную баню поместите фарфоровую чашечку, в которую насыпьте около $\frac{1}{2}$ г нафталина. Прикрыв чашечку воронкой так, как это показано на рис. 31, нагревайте песчаную баню, одновременно охлаждая воронку листами фильтровальной бумаги, смоченной холодной водой.

Как только на внутренних стенках воронки появятся первые кристаллы нафталина, прекратите нагревание бани, не прекращая охлаждения воронки. Через некоторое время вся внутренняя поверхность воронки будет занята кристаллами нафталина.

Это — способ получения химически чистого нафталина, применяемый в технике.

Нафталин добывается из каменноугольного дегтя и представляет бесцветные кристаллы с т. пл. 80° и т. кип. 218° ; по своим химическим свойствам он очень напоминает бензол: также реагирует с галоидами, крепкой HNO_3 и дымящей H_2SO_4 . При замещении атома водорода в молекуле нафталина могут представиться два случая. Во-первых, может заместиться атом водорода при углероде, который связан непосредственно с одним из двух общих углеродных атомов: т. е. у 1, 4, 5 или 8 углеродного атома. Эти производные нафталина обозначаются буквой α . Во-вторых, замещение может произойти у 2, 3, 6 и 7 углеродного атома. Такие производные обозначаются буквой β .

При действии галоидов и азотной кислоты получаются исключительно α -производные, в то время как при сульфировании можно получить как тот, так и другой изомер. При 80° получается почти исключительно нафталин- α -сульфокислота, а при 160° — главным образом β -изомер:



нафталинсульфокислоты

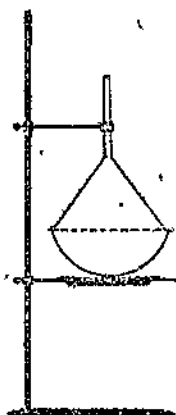


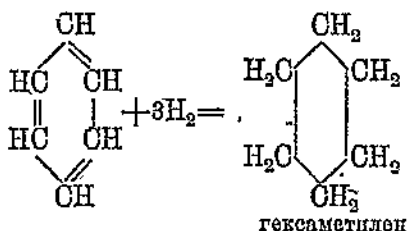
Рис. 31. Возгонка нафталина.

Антрацен, подобно нафталину, добывается из каменноугольного дегтя и также представляет собою твердое кристаллическое вещество с т. пл. 217° и т. кип. 351° .

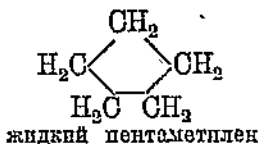
АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

40. Определение. Под именем алициклических углеводородов разумеют углеводороды кольчатого строения, сходные по своим свойствам с углеводородами жирного ряда. С одной стороны, они имеют алифатический, т. е. жирный, характер, а с другой стороны, их молекулы имеют кольчатое, т. е. циклическое, строение. К углеводородам этой группы относятся полиметиленовые углеводороды и терпены.

41. Полиметиленовые углеводороды. При действии водорода на бензол в присутствии губчатой платины при обыкновенной температуре или при пропускании смеси водорода с парами бензола над мелкоиздробленным никелем, нагретым до 200° , водород присоединяется к бензолу в количестве 6 атомов, образуя гексаметилен:



Гексаметилен представляет собой бесцветную жидкость, пахнущую бензином, с т. кип. 81° ; он является представителем группы насыщенных углеводородов с кольчатым строением, носящих название „полиметиленовых“ углеводородов, так как их кольчатая молекула построена из метиленов. К этой группе принадлежат:



и другие.¹

Гомологи пента- и гексаметиленов носят название нафтенов и являются главной составной частью кавказской нефти.

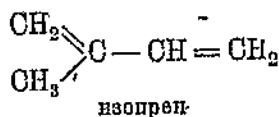
42. Каучук и гуттаперча. Каучуком называется эластичное вещество, получаемое из млечного сока некоторых тропических растений, главным образом *Hevea brasiliensis*. В этом соке каучук находится

в виде мельчайших шариков. При высушивании, или путем окуривания дымом, или, что чаще всего практикуется, путем прибавления небольших количеств уксусной кислоты происходит свертывание каучука и он в виде сплошной массы отделяется от жидкости.

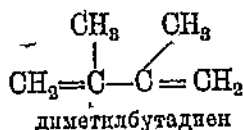
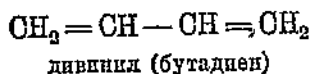
Для очистки от древесной коры и других примесей его промывают с водой и влажную пластическую массу пропускают между вальцами, превращая ее в ленту. Каучук нерастворим в воде и разбавленных кислотах и щелочах, растворяется в сероуглероде, бензоле, бензине и хлороформе. Для придания каучуку большей устойчивости по отношению к химическим воздействиям и для улучшения его механических свойств его вулканизируют, т. е. нагревают с серой, которая им поглощается. Каучук с большим содержанием серы (23 — 40%) становится твердым и носит название эбонита.

По своей химической природе каучук является непредельным углеводородом состава $(C_5H_8)_x$, где величина x неизвестна.

При сухой перегонке каучука из него получается большое количество жидкого (тем. кип. 34°) непредельного углеводорода, с двумя двойными связями в молекуле изопрена C_5H_8 .



Изопрен обладает способностью обратно переходить в каучук, поэтому каучук можно рассматривать как полимер изопрена. Другие непредельные углеводороды с двумя двойными связями в молекуле: газообразный дивинил, называемый нередко бутадиеном, и жидкий диметилбутадиен



При полимеризации, которая происходит при продолжительном нагревании или при действии металлического натрия они переходят в вещества, весьма сходные с каучуком. В Германии большое количество такого каучука готовилось во время войны полимеризацией диметилбутадиена. Большая работа по синтезу каучука ведется у нас под руководством С. В. Лебедева.

Сырьем для получения дивинила является винный спирт, а диметилбутадиен получается из ацетона.

Независимо от работ по получению синтетического каучука у нас в Союзе развернута большая работа по подысканию дикорастущих каучуконосных растений с целью их культивирования. Такими растениями являются тау-сагыз, кендырь и др. Возможно разведение и американской гвайюлы. Растения эти могут произрастать в Закавказье, Туркестане и Монголии.

„У нас имеется все, кроме, разве, каучука. Но через год-два и каучук мы будем иметь в своем распоряжении“ (Сталин).

Гуттаперча добывается из млечного сока остиндского растения *Isopandra gutta* и по свойствам и составу сходна с каучуком, но менее эластична.

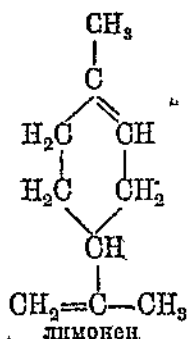
43. Резиновая промышленность. В современной технике применение резины имеет исключительно важное значение: из резины изготовляются автомобильные и велосипедные шины и камеры; резиновая лента является основой работы всяких конвейеров (т. е. сооружений для непрерывной передачи материалов и изготавливаемых товаров); резиновые трубки и рукава необходимы для работы лабораторий, транспорта, коммунальных предприятий (проводка газа, тормоза, пожарные и водяные шланги и т. п.); резиновые прокладки, кольца необходимы для работы целого ряда поршней, насосов и других машин. Резина же является необходимым изолятором электрического тока. Кроме того резина нужна для выработки непромокаемой обуви и одежды и предметов санитарии (пузыри для льда, грелки и т. д.). Понятно поэтому, что среди капиталистов всего мира, в особенности между Англией и САСШ идет такая же ожесточенная борьба за каучук — сырье для резины, как и за нефть; САСШ — важнейший потребитель каучука, 85% которого идет там на производство шин, Англия же владеет большинством каучуковых плантаций всего мира.

Каучук был одним из важнейших импортных товаров царской России. Однако из него вырабатывались преимущественно галоши, меньше — предметы санитарии и еще меньше — технические изделия. Первая ф-ка была открыта в 1832 г. в Петербурге, а всего перед войной работали 4 фабрики (3 из них в Москве); часть вырабатываемых галош вывозилась в Зап. Европу и Азию.

Промышленность СССР работает пока на старых заводах, которые не могут удовлетворить гигантского роста потребности в резиновых изделиях, вызываемой индустриализацией страны. Намечена постройка ряда новых заводов, из которых резино-асбестовый комбинат в Ярославле, входящий в работу в 1933 г. у, будет одним из величайших в мире. Он объединит ряд заводов и будет давать продукции на 1 млрд. руб. в год. До настоящего времени основным сырьем для резиновой промышленности являлся привозной каучук; работа по освождению СССР, от зависимости от иностранного капитала и по созданию своего сырья для резинопромышленности идет по трем линиям: во-первых, мы широко используем изношенные резиновые изделия (галоши, шины, трубы), превращая их вновь в сырье; во-вторых, развиваем свои посевы каучуконосов; в-третьих, налаживаем производство синтетического каучука. Заводы синтетического каучука частью начинают работать в 1933 г., и уже в этом году продукция их составит около 25% всего сырья резиновой промышленности. Они построены в районах, производящих спирт из картофеля, патоки, ржи; эти заводы в Воронеже, Ефремове (Моск. Обл.) и Ярославле. Резиновая промышленность до начала 1931 г. была главным образом „галошной“.

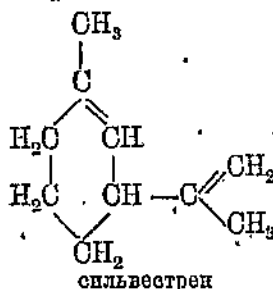
Индустриализацией страны вызывается перестройка работы резиновой промышленности преимущественно на выработку шин,

родных атома, и в зависимости от этого образовались две двойные связи:

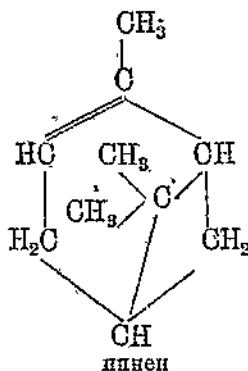


Лимонен входит в состав лимонного, померанцевого и укропного масел.

Исключение в смысле строения молекулы представляет силвестрен: у него радикал $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH}_2$ находится не в пароположении, а в метоположении по отношению к CH_2 : силвестрен является составной частью скипидара:

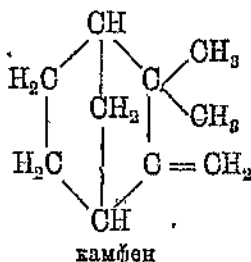


К бициклическим терпенам принадлежат пинен и камфен; они имеют одну двойную связь, и молекула их представляет собой сочетание шестичленного кольца с пятичленным (камфен) или четырехчленным (пинен). Пинен имеет строение:



он составляет главную часть скипидара.

Камфен в виде исключения представляет собой твердое вещество с т. пл. 50° , обладающее камфарным запахом; он входит в состав многих эфирных масел, например камфарного; строение камфена:



Имея двойные связи, терпены легко вступают в реакции присоединения; так, они присоединяют галогиды, галогидоводороды и очень легко окисляются (даже кислородом воздуха); при окислении они превращаются в смолы.

УГЛЕВОДОРОДЫ В ТЕХНИКЕ

45. Нефть. Углеводороды встречаются в природе в громадном количестве; из них по преимуществу состоит нефть.

Нефть — жидкость со специфическим запахом; обычно она коричневого или черного цвета, реже — желтая, иногда — даже бесцветная; удельный вес ее колеблется от 0,73 до 0,97. По химическому составу нефть представляет собою смесь углеводородов, главным образом предельных и нафтенов. Первые являются главной составной частью пенсильванской, огайской и галицийской нефти; нефть Апшеронского полуострова состоит преимущественно из нафтенов. Кроме того в состав нефти входят кислородные, азотистые и сернистые соединения, иногда в значительном количестве.

При стоянии на воздухе, вследствие испарения летучих частей, нефть превращается в густую массу и при наличии в ней высокомолекулярных парафинов переходит в твердое вещество — горный воск, или озокерит. При окислении нефти кислородом воздуха она переходит в асфальт. Наиболее крупное месторождение последнего — это всемирно известное Асфальтовое озеро на о. Тринидаде (близ устья реки Ориноко). Площадь озера около 250 га, глубина его в середине превосходит 60 м. Если выломать твердый асфальт, то залежь снова заполняется жидким асфальтом, постепенно затвердевающим. Иногда, асфальт пропитывает рыхлые горные породы. Так, близ Сыктарин, в Татарской республике, в Терской области встречается асфальтовый известняк. Асфальт применяется как изолятор, а также для приготовления лаков и кровельного толя; асфальтовый известняк применяется для мощения улиц и тротуаров.

В нефти растворены не только твердые, но и газообразные углеводороды. Нередко последние вырываются из земли, образуя природный или нефтяной газ. Он состоит из первых членов гомологического ряда парафинов; особенно много в нем метана. Природный газ — неслучайный спутник нефти.

Нефть залегает в земле на различных глубинах, пропитывая пористые, песчанистые или известковые породы. Такие пласты называются нефтеносными; они заключены между плотными водонепроницаемыми горными породами. На рис. 32 черной краской изображен нефтеносный слой, а буквой *b* обозначен нефтяной газ, давлением которого нефть может быть поднята по трещине *a*.

Для добывания нефти закладывают буровые скважины, по которым нефть поднимается вверх, как вода в артезианском колоде; иногда она бьет фонтаном, но фонтанная добыча по своей невыгодности теперь не применяется; начавший бить фонтан закрывают, пропуская нефть по трубам в баки. В основе переработки нефти лежит перегонка ее с водяным паром; при этом в первую очередь из нефти будут выделяться пары легких углеводородов с малым молекулярным весом.

То, что гонится из нефти до 150° , называется газOLIновым дестиллятом, дальнейшей разгонкой его получают различные сорта бензинов. Следующий погон, кипящий от 150 до 300° , служит для

получения различных сортов керосина. Остаток после отгонки керосина называется мазутом и служит превосходным котельным топливом. Мазут подвергают дальнейшей перегонке, вводя водяной пар в большем количестве, чем при отгонке газOLIна и керосина.

При перегонке из мазута получают солировое масло, служащее для изготовления вазелинового и гарных масел, и смазочные масла. На наших заводах вырабатывают веретенные, машинные и цилиндровые смазочные масла.

Остаток после отгонки смазочных масел называется гудроном. Он вместе с асфальтовым известняком идет для мощения. При нагревании его с перегретым паром он превращается в искусственный асфальт.

Из других многочисленных продуктов, получаемых из нефти, отметим смесь твердых и жидких углеводородов — вазелин и смесь твердых насыщенных углеводородов — парафин.

Вопрос о происхождении нефти достоверно не выяснен. Согласно предположению Менделеева нефть образовалась действием воды на карбиды тяжелых металлов, которые находятся внутри земли, т. е. точно так же, как ацетилен получается из карбида кальция и воды. Согласно другим предположениям, нефть образовалась разложением органических веществ животного или растительного происхождения при высокой температуре и сильном давлении. Гипотеза органического происхождения нефти имеет наибольшее распространение.

Наибольшее количество нефти добывается в Соединенных штатах Северной Америки, затем идут СССР и Мексика. В пределах СССР по добыче нефти замечательны: Баку и Грозный на Кавказе, о. Челекен на Каспийском море, Майкоп на Кубани, район реки Эмбы, Фергана, Сахалин.

46. Газовый бензин и крекинг-процесс. В условиях современности наибольшее значение из нефтяных продуктов имеет бензин, потребление которого для двигателей внутреннего сгорания, авиации и автотранспорта увеличивается с каждым днем. Между тем выходы бензина из нефти весьма ограничены: американская нефть дает около 14% бензина, а бакинская и того меньше: 8—10%.

В Америке большое количество бензина добывается из нефтяного газа, содержащего 0,1 кг паров бензина на 1 м³ газа. Такой газ сжимают до небольшого объема и пропускают в змеевик холодильника, охлаждаемого холодильной машиной или проточной водой. Здесь выделяется значительная часть бензина. Для извлечения остатков бензина газ проходит через скрубберы, орошаемые соляровым маслом. Масло поглощает весь бензин, который затем отделяется перегонкой. Газовый бензин отличается малым удельным весом и низкой температурой кипения.

Добыча бензина и газа, увеличивая количество добываемого бензина, не повышает процента выхода его из нефти. Этой последней цели достигает крекинг-процесс. Сущность крекинга заключается в расщеплении тяжелых молекул высококипящих углеводородов на легкие молекулы низкокипящих углеводородов, образующих бензин. Так, например, углеводород додекан $C_{12}H_{26}$ может разложиться на гексан C_6H_{14} и гексилен C_6H_{12} .

Кроме того при крекинге часть нефти разлагается с выделением газообразных веществ и образованием нефтяного кокса.

Отсюда и происходит название этого процесса, так как слово „крекинг“ в переводе на русский язык означает расщепление. Как видно из приведенного примера, крекинг-бензин должен содержать значительное количество непредельных углеводородов.

В настоящее время у нас работают крекинг-аппараты, построенные на советских заводах из советского материала.

Техника крекинг-процесса заключается в нагревании солярового масла, керосина и даже мазута до 400—500° под давлением 5—50 ат. Первый завод для крекингования нефти был построен в 1913 г., а в 1926 г. этим способом вырабатывалось 40% всего бензина в Америке.

Н. Д. Зелинский показал, что еще лучше идет крекинг при нагревании солярового масла с безводным хлористым алюминием. В 1913 г. на Кусковском нефтеперегонном заводе было поставлено производство „химбензина“ по этому способу.

При нагревании нефти до более высокой температуры, 650—750°, с одной стороны, получаются легкие углеводороды — метан CH_4 , этилен C_2H_4 , а с другой стороны, образуются ароматические соединения. Происходит, как говорят, „ароматизация нефти“. Для этой цели нагревают нефть в чугунных или глиняных ретортах или особых генераторах. Последние представляют собою железные цилиндры, обложенные изнутри огнеупорным кирпичом. Таким же кирпичом, поставленным в клетку, наполнена вся внутренность генератора.

Ароматизация нефти впервые была произведена в минувшую войну в России и сыграла большую роль в деле получения ароматических соединений, особенно толуола.

47. Нефтяная промышленность. В современном производстве нефть имеет огромное значение: продукты ее переработки — бензин, лигроин — употребляются в качестве топлива в двигателях внутреннего сгорания, работающих без применения водяного пара, а потому гораздо более легких, чем паровые двигатели. Только нефтяные двигатели сделали возможным широкое применение автомобильного и воздушного транспорта и тракторов. Нефтяные продукты явились также главным средством освещения (керосин) и ценным видом топлива (мазут) благодаря своей высокой калорийности (11 тыс. калорий на 1 кг).

Роль нефти в современном производстве, транспорте и военном деле (авиация, автомобили) вызывает в капиталистических странах ожесточенную борьбу за захват нефтяных залежей. До мировой войны главными странами по добыче были САСШ и Россия, причем Россия, начав добычу позже, перегнала САСШ к концу XIX века, но затем стала отставать и даже уменьшать добычу; в настоящее время кризис капитализма и быстрое развитие нашего производства поставили СССР в 1931 г. на второе место в мире по добыче нефти.

Нефтяные запасы СССР являются первыми в мире и составляют около 40% мировых запасов. Главными районами запасов и добычи являются Баку и Грозный; очень важны также Майкопский район (около Краснодара) и Эмбинский на сев.-вост. берегу Каспийского моря; кроме того нефть добывается в Средней Азии, на острове Сахалине и некоторых других местах, менее значительных. Широко развитая за последние годы геолого-разведочная работа на нефть по склонам Уральских гор разрушила старое мнение, что около них нет нефтяных залежей. Начавшись с открытия нефти близ Перми (Чусовские городки), добыча перекидывается теперь в Башкортостан (Остерлитамак); найдена нефть и близ Орска, а в районе р. Печоры (р. Ухта) нефть была известна давно. Все эти места составляют вместе полосу вдоль западных склонов Уральского хребта. Продолжение более глубокого бурения может выдвинуть уральские залежи на одно из первых мест в Союзе и во всем мире.

Добыча нефти в России составляла в 1913 г. — 9,2 млн. т. Основной пятилетний план развития народного хозяйства СССР предусматривал добычу в 1932/33 г. в размере 21,7 млн. т. Фактическая добыча в первой пятилетке ежегодно превышала плановые предположения и уже в 1931 г. (на третьем году пятилетки) было добыто 25,1 млн. т, т. е. больше плана последнего года первой пятилетки. К концу второй пятилетки намечена добыча в 80,5 млн. т. При этом исключительная до сих пор роль основных старых районов — Баку и Грозного, дающих теперь 90% всей добычи нефти, понижается до 70%, несмотря на увеличение их добычи больше, чем вдвое; усиливается роль второстепенных старых районов (Майкоп, Эмба, Сахалин, Ср. Азия): с 9,6 до 27,2%; начинается добыча в ряде новых мест Союза: в Грузии, на Волге, на Урале, в Сибири.

Нефть является одним из важнейших предметов нашего экспорта; в виду этого из мест добычи она по трубам перекачивается

непосредственно в основные вывозные порты — Батум из Баку и Туапсе из Грозного; в этих же портах строятся и новые заводы по переработке нефти в дополнение к старым заводам в Баку и Грозном. Нефтяная промышленность СССР, освобожденная от капиталистических противоречий, широко рационализирует производство, применяя новейшие способы бурения и перерабатывая нефтяные продукты на максимальные выходы бензина.

В развитии переработки нефти в капиталистическом хозяйстве до войны наблюдался переход от использования ее сырьем к все большему выделению из нее более легких продуктов, особенно бензина. Так, в САСШ выработка бензина составляла по отношению ко всей добыче нефти в 1914 г. — 11,7%, а в 1929 г. — 38%. Довоенная Россия была очень отсталой и в этом отношении: в 1914 г. бензина вырабатывалось лишь 2% веса всей нефти, и преобладающее значение имел мазут.

Большая ценность бензина и лигроина с появлением двигателей внутреннего сгорания заставляла капиталистов в погоне за большей прибылью усовершенствовать технологический процесс переработки нефти.

В СССР легкие продукты перегонки нефти имеют огромное значение, быстро увеличивающееся с переходом к социалистическому сельскохозяйственному производству, строящемуся на машинной технике; обработка наших гигантских площадей и уборка продукции с них тракторами, комбайнами и автомобилями, а также огромный рост гражданской авиации для связи с удаленными районами увеличивают во второй пятилетке годовую потребность в бензине с 3 до 16 млн. т. Поэтому переработка нефти перестраивается на усиление выработки бензина, а также асфальта, смазочных масел и т. п., т. е. на более глубокое разложение сырой нефти и на уменьшение мазута или котельного топлива. Мазут составляет сейчас до 50% всей нефти, а к концу второй пятилетки будет составлять лишь 15%; бензина же, составлявшего в 1930 г. лишь около 11%, а сейчас 16 — 17%, в конце второй пятилетки будет получаться до 25% всей нефти. Для достижения этого широко развывается крекинг, который уже в 1932 г. дает до 20% всего бензина. К концу второй пятилетки число крекинг-установок будет доведено с 11 до 230 и они будут давать около $\frac{1}{3}$ всего бензина. При этом выработка легких продуктов будет происходить не только в старых, но и в новых районах, в местах потребления их, как, например, Туапсе, Батуме, Армавире, Орске, Донбассе, Москве, Ярославле, Самаре, Сталинграде, Н.-Новгороде, Хабаровске.

Рост выработки важнейших продуктов таков (в тыс. т):

Продукты	1931 г.	1932 г.	1937 г.
Бензин	2 200	3 000	16 147
Лигроин	500	600	3 893

43. Ожижение угля. Высокие достоинства жидкого топлива и нефтяных смазочных масел, с одной стороны, и ограниченность запасов нефти и отсутствие их в некоторых странах — с другой,

поставили перед химией вопрос о получении этих веществ из ископаемых углей — вопрос об „ожижении угля“.

Уже давно было известно, что при сухой перегонке бурых углей при температуре около 500° получается смола, состоящая преимущественно из жидких и твердых углеводородов C_nH_{2n+2} и C_nH_{2n} . В ней отсутствуют ароматические углеводороды, но находится значительное количество их кислородных производных (фенолов). Разгонкой этой смолы получают бензин, различные горючие масла и твердый парафин. После перегонки остается рыхлый полукокс, содержащий 10—15% летучих веществ, в том числе весь азот, находившийся в исходном материале. Рыхлый полукокс негоден для доменного процесса. Такая перегонка бурых углей в широких размерах производится в Германии.

Опыты последнего времени показали, что при сухой перегонке каменного угля при низких температурах (около 500°) получается смола, резко отличная от смолы газовых и коксобензольных заводов. В этой смоле совершенно отсутствуют ароматические углеводороды; она состоит преимущественно из углеводородов с открытой цепью и кислородных производных ароматических углеводородов. Такая смола получила название „первичной“. Из нее могут быть получены горючие моторные и смазочные масла. Остатком перегонки является рыхлый полукокс.

Большое значение такая перегонка каменного угля должна иметь у нас в Сибири, удаленной от главных источников советской нефти, но богатой залежами сапропелитовых углей, весьма пригодных для такой перегонки.

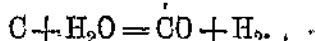
Сапропелитовые угли образовывались следующим образом: в пресноводных или слабосоленоводных бассейнах очень часто развивается планктон¹, состоящий из микроскопических водорослей, богатых жирами. При условии теплого климата и продолжительного лета такие планктоны, состоящие, главным образом, из одноклеточных водорослей, достигают сильного развития, что вызывает отмирание нижней части планктона и опускание ее на дно бассейна, где она подвергается разрушению. Примерами таких бассейнов может служить наше озеро Балхаш.

В начале из остатков этих микроорганизмов образуется балхашит — резиноподобная масса, которую можно рассматривать как сапропелитовый торф. Подвергаясь дальнейшему разрушению после покрытия сверху какой-либо породой, он превращается в плотный богхед, который можно рассматривать как сапропелитовый бурый уголь. Залежки таких богхедов имеются у нас в Сибири в Иркутском и Кузнецком бассейнах.

Другой путь ожижения угля представляет собой гидрогенизация как самого каменного угля, так и продуктов его сухой перегонки. Техническое значение имеет гидрогенизация нафталина, который в большом количестве содержится в каменноугольной смоле и легко может быть получен в чистом виде.

¹ Планктоном называется совокупность животных и растительных организмов данного водного бассейна, свободно плавающих и ни в какой мере не связанных с дном бассейна.

Значение этих работ особенно важно потому, что в качестве исходных продуктов можно брать не только чистые окиси углерода и водорода, но и технический водяной газ, тщательно очищенный от веществ, понижающих активность катализаторов. Водяной же газ может быть получен обработкой водяным паром каменного угля и полукокса:



Таким образом попутно разрешается задача использования рыхлого полукокса.

Эти опыты позволили Фр. Фишеру высказать утверждение, что восстановление окиси углерода в технике будет иметь такое же значение, какое имеет в органической природе ассимиляция углекислого газа растениями.

Вопросы для повторения.

1. Какие вещества называются углеводородами? 2. Как производится открытие углерода и водорода в органических соединениях? 3. Напишите структурную формулу метана и уравнение реакции его получения на углекислого натрия. 4. Каковы его свойства? 5. На каком принципе устроена лампа Девил? 6. Что называется металленисом? 7. Напишите уравнения реакций получения хлористого метила и хлористого этила. 8. В чем состоит реакция Вюрца? Приведите примеры и напишите уравнения. 9. Способы ли предельных углеводороды к реакциям соединения? 10. Что такое гомологический ряд? 11. Напишите общую формулу предельных углеводородов. Напишите структурные формулы этана, пропана, обоих бутанов и всех изомеров пентана. 12. Какой из изомеров кипит выше? 13. Что называется радикалом? Напишите названия и формулы первых шести радикалов с одной и двумя свободными связями.

14. Напишите структурную формулу этилена. 15. Как получается этилен? Напишите уравнение. 16. Сколько атомов водорода или галогена может присоединить молекула этилена? 17. Что происходит с этиленом при окислении? 18. Напишите общую формулу олефинов, приведите примеры их и укажите свойства. 19. Как получается ацетилен? Напишите уравнение. 20. Сколько атомов водорода или галогена может присоединить молекула ацетилена? 21. Что получается при действии ацетилена на аммиачный раствор хлористой меди или азотнокислого серебра? 22. Для какой цели применяется ацетилен? 23. Напишите общую формулу углеводородов ряда ацетилена, приведите их примеры и укажите свойства.

24. Напишите уравнения реакций получения хлористого метила, хлористого метилена, хлороформа и 4-хлористого углерода. 25. Почему с водом металленис идет только в присутствии окиси ртути? 26. От чего зависят физические свойства галогидозамещенных? 27. Как получают галогидозамещенные из спиртов? Напишите уравнения. 28. Чем отличается бензол от непредельных углеводородов жирного ряда? 29. Сколько атомов водорода или галогена может присоединить молекула бензола? 30. При каких условиях происходят эти реакции и какие вещества при этом получаются? 31. Напишите формулы бензола по Кекуле, Клаузу и Армстронгу и Байеру. 32. Какие углеводороды называются ароматическими? Сколько изомеров получается при введении в молекулу бензола двух замещающих групп? Как они называются? 33. Напишите формулы толуола, всех ксилолов и цимолов? 34. Что происходит с боковой цепью при действии окислителей? Приведите примеры. 35. Какими способами получают ароматические углеводороды в лаборатории? Приведите примеры. Напишите уравнения. 36. На каких заводах производится сухая перегонка каменного угля? 37. Как очищается светильный газ? 38. Назовите, на какие части разделяют каменноугольную смолу. 39. Чем отличаются газопыльные заводы от коксобензолных? 40. При каких условиях галогид вступает в кольцо и при каких — в боковую цепь? 41. Приведите примеры замещенных в кольцо и замещенных в боковой цепи. Напишите уравнения реакций получения тех и других. 42. Чем отличаются галогидозамещенные в ядре от галогидозамещенных в цепи? 43. Как можно классифицировать боковые

отравляющие вещества? 44. Каким условиям должны они удовлетворять? 45. Как устроен противогаз? 46. Что такое активированный уголь? 47. От каких причин зависит токсичность галогензамещенных ароматических углеводородов? 48. Какие вещества называются нитросоединением? 49. Что называется нитрогруппой и нитрованием? 50. Как получают нитросоединения ароматических и жирных углеводородов? Напишите уравнения? 51. Напишите формулу тротила. 52. Какие вещества называются сульфокислотами? 53. Что называется сульфированием и сульфогруппой? Напишите уравнение реакции получения дифенила. 55. Напишите формулу дифенилметана и трифенилметана и уравнения реакций их получения. 56. Напишите структурные формулы нафталина и антрацена. 57. Как нумеруются атомы углерода в молекулах этих веществ? 58. Напишите формулы α - и β -нафталинсульфокислот.

59. Какие углеводороды называются алифатическими? 60. Напишите структурные формулы триметилена, пентаметилена и гексаметилена. 61. Какие вещества называются нафтенами? 62. Напишите формулу диметилциклооктана. 63. Что такое каучук и гуттаперча? 64. Какие вещества называются терпенами? 65. Где они встречаются в природе? 66. На какие две группы они делятся? 67. Напишите формулу метана. Как его можно рассматривать? 68. Сколько двойных связей находится в молекулах моноциклических терпенов? 69. Напишите формулы лимонена и силвестрена. 70. Сколько двойных связей находится в молекулах бициклических терпенов? 71. Напишите формулы камфена и пинена. 72. Каков состав нефти? 73. Какая разница между составами американской и нашей нефти? 74. Как добывают нефть? 75. Какие продукты получают при перегоне нефти? 76. Каково происхождение нефти? 77. Где нефть добывается в СССР? 78. Каким способом можно повысить количество бензина, добываемого из нефти? 79. В чем состоит крекинг-процесс? 80. Каким образом производится ароматизация нефти? 81. Какие вещества получают при сухой перегонке бурого и каменного угля при низкой температуре? 82. Какие вещества получают при гидрировании нафталина? Напишите уравнения. 83. В чем состоит ожигание угля по Бергиусу и Фр. Фишеру?

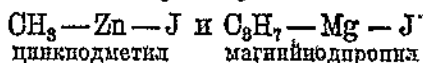
ГЛАВА ВТОРАЯ

МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

49. Значение металлоорганических соединений. Металлоорганическими соединениями называются такие вещества, в которых атом металла соединен с углеводородными радикалами, например натрийметил NaCH_3 , цинкдипропил $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, ртутидидиэтил $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, алюминийтриметил $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, свинецтетраметил $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и т. д. Они сыграли большую роль в истории химии и по настоящее время находят широкое применение в лабораторной практике.

В приведенных примерах бросается в глаза, что атомы различных элементов соединяются с различным количеством радикалов. На это обратил внимание открывший в 1849 г. первые металлоорганические соединения Франкланд, который на основании этого пришел к установлению основного понятия химии — валентности.

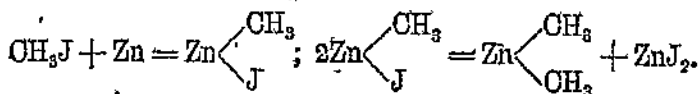
Начиная с двувалентного металла, возможны металлоорганические соединения двух видов — чистые и смешанные. В первых веществах атом металла связан исключительно только с углеводородными радикалами, а во вторых — и с неорганическими радикалами. Примеры чистых металлоорганических соединений приведены выше, а примерами смешанных могут служить:



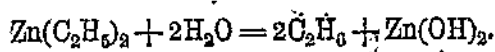
Чистые металлоорганические соединения в большинстве случаев представляют собой жидкости, которые перегоняются без разложения. Натрий и магний — органические соединения при этом претерпевают разложение. Благодаря своей летучести металлоорганические соединения были применены для определения атомного веса и валентности различных металлов (алюминий, олово и свинец). Весьма любопытно, что металлы в этих соединениях проявляют свою наивысшую валентность. Металлоорганические соединения весьма легко вступают в самые различные реакции, и при помощи их в лабораториях получают самые разнообразные вещества. Особенно важны в этом отношении соединения цинка и магния.

50. Цинкорганические соединения. Эти вещества получают нагреванием гидропроизводных углеводородов с металлическим цинком в запаянных стеклянных или герметически закрытых металлических сосудах.

Реакция протекает в две фазы:



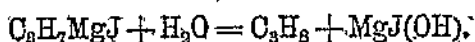
Цинкорганические соединения самовоспламеняются на воздухе и горят синим пламенем; водою они разлагаются на углеводороды и гидрат окиси цинка:



Беледствие таких свойств всю работу с этими веществами ведут в атмосфере сухого углекислого газа или водорода.

51. Магнийорганические соединения. Гораздо более удобны соединения металла магния, изученные Гриньяром. Они получают прибавлением галогидопроизводного к стружкам металлического магния, находящегося под слоем абсолютного эфира. Реакция происходит настолько энергично, что эфир начинает кипеть, металл переходит в раствор и получается смешанное металлорганическое соединение состава: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{MgX}$ (X — галоген). Например: $\text{C}_3\text{H}_7\text{J} + \text{Mg} = \text{C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$. Эти соединения нельзя отделить от эфира — они с ним химически связаны. Впрочем для целей химического синтеза в этом и нет необходимости, так как они вступают в те же реакции, что и индивидуальные, т. е. лишённые эфира магнийорганические соединения. Последние были получены проф. Челинцевым, который показал, что они образуются, если к раствору галогидопроизводного в бензоле прибавить стружек магния и несколько капель того же эфира, который здесь является только катализатором.

Магнийорганические соединения не воспламеняются на воздухе, но разлагаются водою, например,



Вопросы для повторения

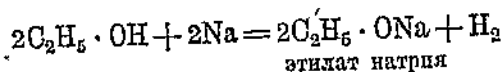
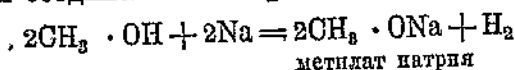
1. Какие вещества называются металлорганическими соединениями? 2. Приведите примеры чистых и смешанных металлорганических соединений. 3. Какое основное понятие химии было установлено на основании изучения их состава? 4. Почему эти вещества служили для определения атомных весов металлов? 5. Как получают цинкорганические соединения? Напишите уравнения. 6. Каковы их свойства? 7. Каким образом получают магнийорганические соединения по Гриньяру? 8. Каким образом получают индивидуальные магнийорганические соединения? 9. Что происходит при действии на цинкорганические и магнийорганические соединения воды? Напишите уравнения.

Таким образом эта реакция с полной ясностью устанавливает строение спиртов — во всех спиртах находится водный остаток, связанный с углеродом. Следовательно, спирты можно определить как углеводороды, в которых атом водорода замещен гидроксилью, или рассматривать их как воду, в которой один атом водорода замещен углеводородным радикалом. Такое представление о строении спиртов вполне подтверждается их свойствами.

Опыт 22. *Получение алкоголята.* Испытайте метиловый и этиловый спирты на лакмус и фенолфталеин. Происходит ли изменение окраски индикаторов?

В пробирку налейте немного винного, т. е. этилового спирта, и бросьте в него небольшой кусочек очищенного от корки натрия. Происходит энергичная реакция, и выделяется водород. Продолжайте прибавлять очень маленькими кусочками натрия до тех пор, пока он не перестанет больше растворяться. Если после этого в пробирке останется нерастворившийся натрий, то переведите его в раствор добавлением нескольких капель спирта. Загустевшую массу вылейте в фарфоровую чашечку и выпарьте на водяной бане.

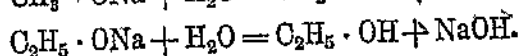
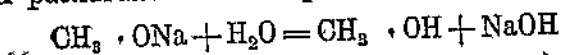
Анализ получаемых при этой реакции веществ показывает, что они образуются из спиртов замещением в последних натрия только одного атома водорода. Следовательно, один атом водорода в молекуле спирта резко отличен от других — он обладает способностью замещаться металлом. Очевидно это тот самый атом водорода, который соединен с кислородом, т. е. водород гидроксила



Вещества, получающиеся из спиртов заменой водорода гидроксила металлом, называются алкоголятами. Алкоголят метилового спирта называют метилятом, а алкогольят этилового спирта — этилятом.

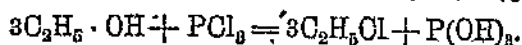
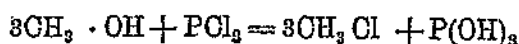
Опыт 23. *Свойства алкоголятов.* К полученному порошку алкоголята прилейте воды и испытайте раствор красным лакмусом и фенолфталеином. Как изменяется окраска индикаторов?

Щелочная реакция раствора показывает, что алкогольаты действием воды разлагаются на спирт и едкую щелочь:

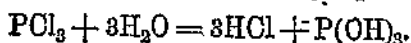
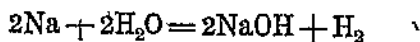


Это объясняется тем, что спирты не обладают кислотными свойствами; поэтому алкогольаты не могут быть получены действием на спирты едких щелочей. С другой стороны, спирты, хотя они и содержат характерную для щелочей группу OH, не являются и щелочами: они нейтральны по отношению к фенолфталеину и лакмусу. Этим объясняется их второе название — алкогольи, от слов alkali и holim что значит — лишенные щелочных свойств.

Другое характерное свойство спиртов — это способность их замещать гидроксил на галогид и переходить в галогидпроизводные углеводородов. Эта замена происходит при действии на спирты галогидных соединений фосфора (§ 19).

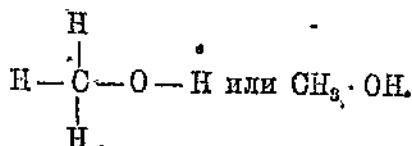


Весьма важно обратить внимание на это сходство свойств спиртов и воды: действием натрия на воду получают едкий натр и водород, а из воды и треххлористого фосфора образуются хлористый водород и фосфористая кислота.



Таким образом спирты, являясь производными воды, заключая в своей молекуле ее осколок — водный остаток, повторяют ее свойства.

53. Метиловый спирт. Строение метилового спирта, называемого нередко карбинолом или метанолом, выражается формулой:



Метиловый спирт — легкая (удельный вес 0,81) жидкость, кипящая при 64,5°. Он горит синим пламенем и весьма ядовит. Применяется для изготовления лаков и политуры, из него готовят формальдегид, раствор которого известен под именем формалина, служит для денатурирования винного спирта. Наконец, при помощи метилового спирта вводят в различные вещества метильную группу. Поэтому он имеет важное значение для изготовления красителей и химико-фармацевтических препаратов.

Метиловый спирт добывается сухой перегонкой дерева или обработкой древесины горячим генераторным газом. По этой причине метиловый спирт называется древесным.

54. Техническое получение метилового спирта. Сухую перегонку дерева производят в технике в особых ретортах, нагреваемых до 350—400°. Во время перегонки из реторты выделяются летучие вещества, которые сгущаются в холодильнике, и газы (CO_2 , CO , CH_4 и H_2), которые проходят через холодильник, не сгущаясь. В приемнике внизу собирается деготь, а сверху — подсмольная вода, в которой растворены уксусная кислота, метиловый спирт и ацетон. Подсмольную воду отделяют от дегтя и перегоняют из медного куба, нагреваемого глухим паром, проходящим по змеевику (рис. 33). Пары кислоты, спирта и ацетона переходят во второй куб с чистым известковым молоком, нейтрализующим уксусную

кислоту. Пары спирта и ацетона переходят в третий куб, содержащий также известковое молоко, удерживающее последние остатки уксусной кислоты. Очищенные пары спирта и ацетона переходят в холодильник, где и сгущаются в жидкость, а раствор уксусно-

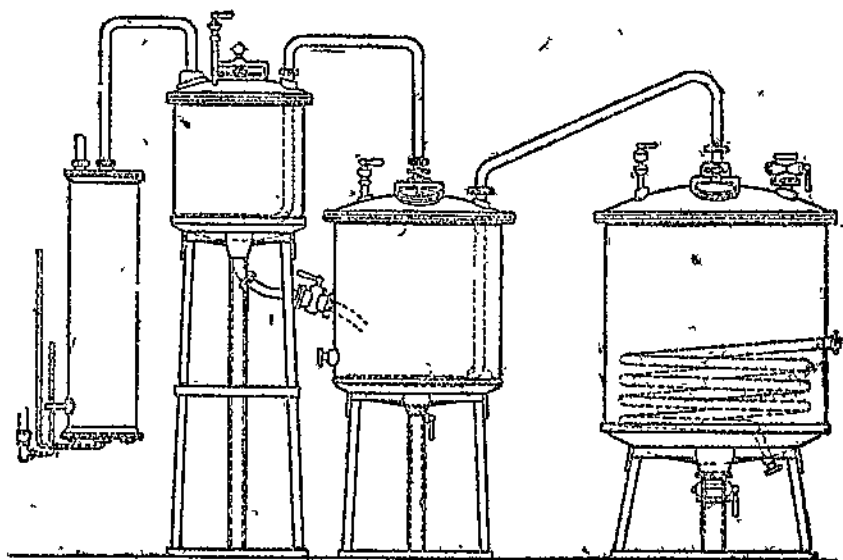


Рис. 33. Трехкубовый аппарат для перегонки подземной воды.

кислого кальция спускают из второго и третьего куба. Древесный спирт от ацетона может быть отделен перегонкой.

Несколько лет тому назад Патар, Фр. Фишер и Троппи и другие нашли, что при пропускании над окисью цинка сжатых до

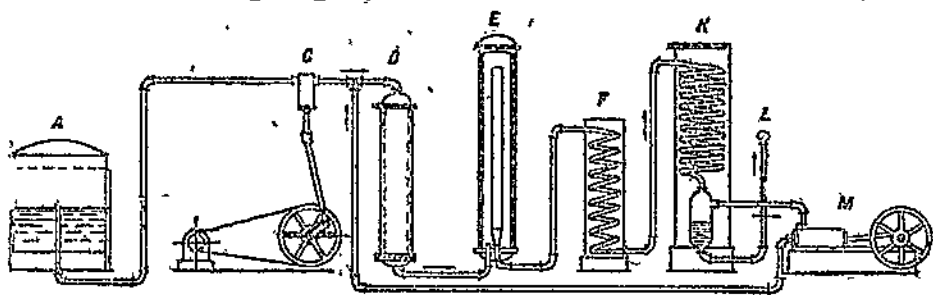


Рис. 34. Синтез метанола по Патарту.

150 — 250 ат и нагретых до 400° окиси углерода и водорода получается почти чистый метиловый спирт:



На рис. 34 изображена упрощенная схема для получения синтетического метилового спирта, который за последнее время полу-

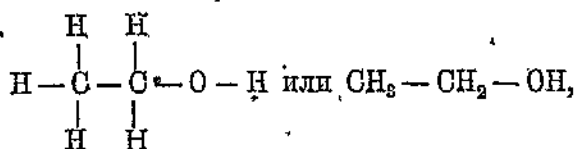
чается в громадных количествах и конкурирует с метиловым спиртом, получаемым сухой перегонкой дерева.

Смесь окиси углерода и водорода, которая находится в газгольдере *A*, при помощи компрессора *C*, т. е. насоса, засасывающего и сжимающего газ, сжимается до 150—250 ат и поступает в угольный фильтр *D*, в котором очищается от брызг машинного масла, попадающего в газ при прохождении его через компрессор. Затем газовая смесь входит в контактный аппарат *E*, в котором находится катализатор.

Аппарат представляет собой толстостенный вертикальный цилиндр, сделанный из цупечной стали. Катализатор помещается в трубе, вставленной внутрь контактного аппарата таким образом, чтобы между стенками этой трубы и наружными стенками аппарата оставался кольцевой проход. Перед началом работы контактный аппарат подогревается электрическим током; в дальнейшем нагревание прекращают, так как выделяющегося при реакции тепла достаточно для поддержания желаемой температуры.

Газ входит в контактный аппарат, поднимается вверх по кольцевому пространству, подогревается здесь теплом реакции, происходящей внутри аппарата, а затем входит во внутреннюю трубу, где и происходит реакция образования метилового спирта. После выхода газа из аппарата газ поступает в холодильники *F* и *K*. Пары метилового спирта сгущаются в резервуаре второго холодильника, из которого спирт через трубу *L* поступает в приемный резервуар, а непрореагировавшие окись углерода и водород засасываются насосом *M* и посылаются через угольный фильтр обратно в контактный аппарат.

55. Этиловый спирт. Этиловый, или винный спирт, строение которого выражается формулой



можно рассматривать как метиловый спирт, в котором один атом водорода замещен метилом; он является метилкарбинолом.

Этиловый спирт — бесцветная легкоподвижная жидкость, удельный вес которой при 0° — 0,808. Кипит при 78,4° и замерзает при —112°, поэтому применяется для наполнения термометров, предназначенных служить для измерения низких температур. Горит слабосветящимся пламенем и смешивается с водой во всех отношениях, причем наблюдается сокращение объема.

Определение процентного содержания спирта в водной смеси весьма быстро производится при помощи ареометра. Ареометр, служащий для этой цели, называется спиртомером. На деления спиртомера нанесены не удельные веса, а процентное содержание спирта. У нас принят спиртомер Траллеса, показывающий содержание спирта в объемных процентах (градусах). За границей применяются спиртомеры, показывающие содержание спирта в весовых

процентах. Приводим табличку, показывающую удельные веса спирта, соответствующие различным градусам Траллеса.

Объемы безводного спирта	Удельный вес при 15,5° (к воде при 4°)
100	0,7939
90	0,8332
80	0,8631
70	0,8892
60	0,9126
50	0,9335
40	0,9510
30	0,9648
20	0,9751
10	0,9857

Производство и применение спирта играют большую роль в мировой экономике. Хотя наибольшее количество его пока все еще идет для изготовления спиртных напитков, но значительная часть расходуется и для технических целей. Если в дореволюционной России 85% всего выкуриваемого спирта расходовалось на приготовление водки, то в Германии 45% шло на технические цели. Спирт находит применение в фармацевтической промышленности для изготовления лекарств, в парфюмерии для выделки духов и одеколона, в москательном деле для производства лаков и политуры, в технологии — бездымного пороха и т. п. Наконец, являясь горючим материалом, спирт служит как источник тепла, силы и света. За последние годы все более и более возрастает значение спирта как горючего материала для двигателей внутреннего сгорания.

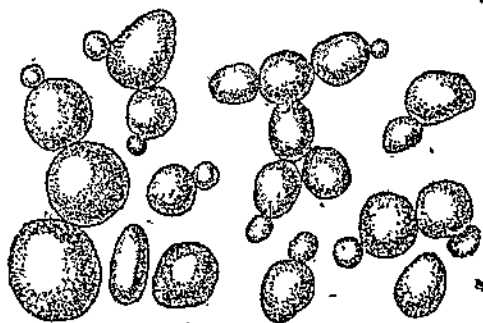


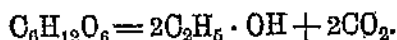
Рис. 35. Дрожжевые клетки под микроскопом.

56. Брожение. Этиловый спирт получается в громадном количестве путем брожения сахаристых веществ при помощи дрожжей.

Брожением называются такие превращения, которые происходят под влиянием микроорганизмов и сопровождаются выделением тепла и газов.

Спиртовое брожение сахаристых веществ вызывается дрожжевыми грибами, принадлежащими к семейству сахаромидетов (рис. 35). Для брожения наиболее благоприятна температура 25 — 30°.

Сущность спиртового брожения заключается в том, что виноградный сахар $C_6H_{12}O_6$ распадается на спирт и углекислый газ:



Опыт 24. Спиртовое брожение. Для того чтобы показать образование при брожении спирта и углекислого газа, в литровую колбу наливают раствор 50 г виноградного сахара в 500 см³ воды и прибавляют 5 г размешанных с водой дрожжей и 0,5 г NH_4NO_3 . Колбу

закрывают пробкой с газоотводной трубкой, которую соединяют с промывалкой, содержащей известковую или баритовую воду (рис. 36). Колбу помещают на водяную баню, в которой поддерживается температура в 30—40°. Через некоторое время начинается выделение пузырьков газа, которые, проходя через известковую воду, вызывают ее помутнение; это — углекислый газ. Что же касается спирта, то его можно выделить из жидкости путем перегонки.

57. Энзимы. В настоящее время выяснено, что брожение вызывают не самые дрожжевые грибки, а особое вещество, в них образующееся. Можно разрушить дрожжевые клетки, растирая их песком, но сок, полученный из них, вызывает такое же брожение, как и сами дрожжи.

Вещество, которое выделяется дрожжами и вызывает брожение, называется *зимазой*. Зимаза относится к группе веществ, назы-

ваемых *энзимами*. Под именем энзимов разумеют такие сложные органические вещества, которые, не изменяясь сами, в состоянии изменить большие количества другого вещества. Так, ничтожное количество зимазы вызывает брожение громадного количества сахара. Другими словами, энзимы являются катализаторами.

Большое значение энзимов вытекает из того, что ими совершается весь процесс пищеварения и направляется, вообще говоря, вся жизнь как растительного, так и животного организма. Некоторые энзимы имеют громадное значение в технике.

Следует заметить, что формула, приведенная на стр. 75, выражает только общий итог спиртового брожения. На самом деле брожение — это целый ряд

химических процессов, во время которых из виноградного сахара получаются промежуточные вещества. По всей вероятности, каждый из этих процессов вызывается особым энзимом.

58. Техническое получение этилового спирта. Для технического получения спирта пользуются не природным виноградным сахаром, а крахмалом картофеля и хлебных злаков, который предварительно осахаривают действием особого энзима — *диастаза*, находящегося в солоде. Солод — это проросшие зерна ячменя или ржи.

Для этой цели мытый картофель распаривается паром под давлением 3—3½ ат. Служащий для этой цели парник Генца (рис. 37) представляет собой конический железный котел, снабженный лазом для загрузки припаса, предохранительным клапаном *h*, манометром *e*, пароприводными трубками *c* и *d* и выдувной трубкой *b*.

Выдувная трубка парника открывается в высокую и широкую трубу заторного аппарата (рис. 38), в котором происходит осахаривание крахмала. Заторный аппарат состоит из чана *A*, холодиль-

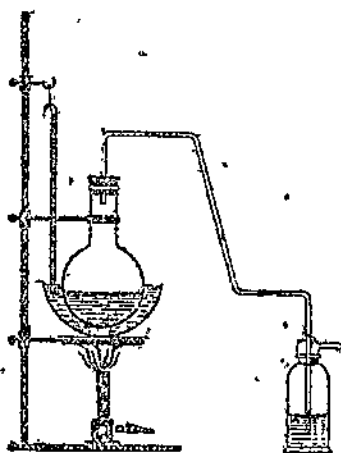


Рис. 36. Спиртовое брожение.

ного змеевика *С* и мешалки *В*. Крылья последней загнуты так, что во время вращения жидкость всасывается с поверхности вниз и оттуда отбрасывается на змеевик.

В заторный чан вводят смешанный с водой дробленый солод и осторожно начинают выдувание картофеля, для чего открывают вентиль выдувной трубы. Картофель, выходя наружу, вследствие мгновенного понижения давления, измельчается и превращается в кашу. Так как высокая температура уничтожает диастаз, то выдувание картофеля и действие холодильника регулируют таким образом, чтобы к концу выдувания температура затора не превышала 65° . Охлаждению выдуваемого картофеля способствует железная труба — эксгаустер, вызывающая во время выдувания сильную тягу холодного воздуха в направлении, обратном движению выдуваемой массы.

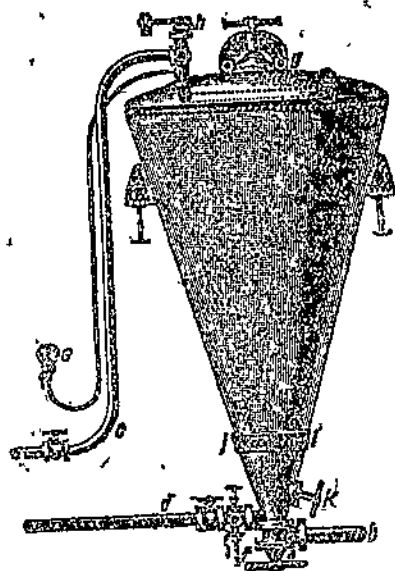


Рис. 37. Парник Генца.

Под влиянием диастаза осахаривание происходит весьма быстро, и густая жидкость становится подвижной и сладкой. Ее охлаждают до $18-20^{\circ}$, переводят в бродильные чаны и прибавляют дрожжей, которые в течение двух-трех суток превращают сахаристые вещества в спирт и углекислый газ.

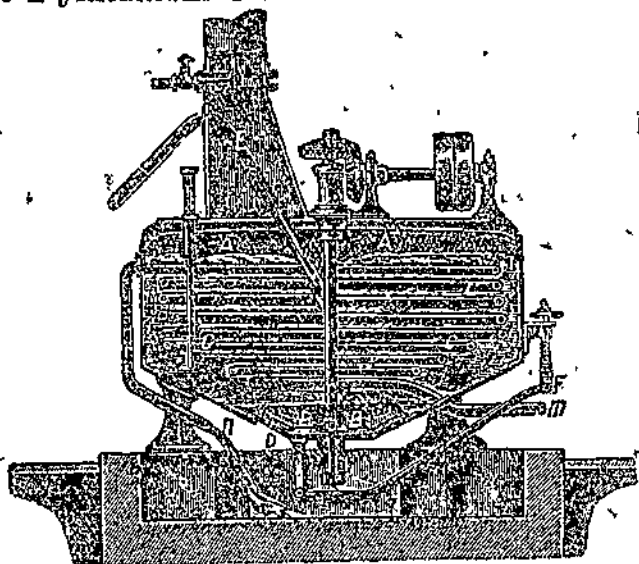


Рис. 38. Заторный чан.

Спиртовая жидкость, получаемая при брожении, называется бражкой; она содержит не более 12% спирта. Кроме воды, здесь находятся глицерин, янтарная кислота, сивушное масло и другие вещества. Одни из этих веществ являются промежуточными продуктами брожения виноградного сахара, а другие появляются в результате побочных реакций, идущих наряду со спиртовым брожением.

Сивушное масло есть смесь ядовитых спиртов: пропилового, бутилового и амиловых. Для получения чистого спирта необходимо, следовательно, отогнать спирт от воды и других веществ.

Простой перегонкой в один прием невозможно получить крепкий спирт, потому что его пары увлекают за собой и пары воды.

Предположим, что в нашем распоряжении есть 100 л бражки, содержащей 10% по объему спирта. Тогда весь спирт отгонится с первыми 400 л, и полученный продукт будет иметь крепость в 25%. Эти 400 л 25%-ного спирта дадут:

при 2-й перегонке	200 л	в 50%
" 3-й	140 "	" 71,4%
" 4-й	125 "	" 80%

При дальнейшей перегонке возможно получение спирта в 97%, а для получения абсолютного спирта его перегоняют над СаО или безводным CuSO₄, которые жадно присоединяют к себе воду.

Для экономии времени и топлива многократную перегонку заменяют сложной перегонкой в колонных аппаратах. Колонный аппарат — это высокий цилиндр, который поперечными перегородками разделен на многие десятки камер. Последние соединяются друг с другом расположенными у боковых стенок открытыми с обеих сторон сливными трубочками а, нижние концы которых опущены в жидкость (рис. 39). По этим трубкам и опускается сгустившаяся бражка, покрывая дно камер на некоторую высоту. Снизу колонны впускают пар бражки, приводящий в кипение бражку нижней камеры. Пары воды и спирта из нижней камеры через короткую трубу б, находящуюся в центре перегородки и неплотно прикрытую колпачком с, края которого погружены в жидкость, поднимаются через бражку, нагревая ее до кипения. Понятно, что пары будут при этом обогащаться спиртом, а жидкость — водой. Другими словами, в аппарате происходит столько последовательных перегонки, сколько в нем находится камер.

Лишенная спирта жидкость — барда — стекает вниз и удаляется из колонны, а пары спирта, имеющего крепость около 94%, подвергаются дефлегмации. Сущность последней заключается в охлажде-

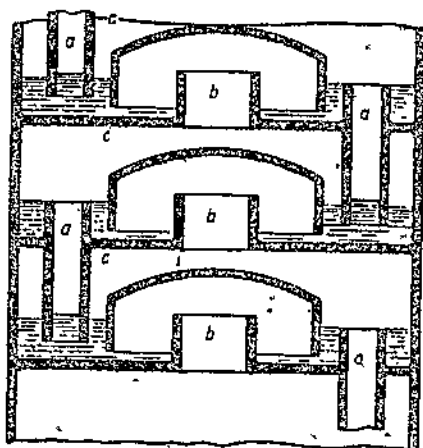


Рис. 39. Схема колонного аппарата.

заменяют сложной перегонкой в колонных аппаратах. Колонный аппарат — это высокий цилиндр, который поперечными перегородками разделен на многие десятки камер. Последние соединяются друг с другом расположенными у боковых стенок открытыми с обеих сторон сливными трубочками а, нижние концы которых опущены в жидкость (рис. 39). По этим трубкам и опускается сгустившаяся бражка, покрывая дно камер на некоторую высоту. Снизу колонны впускают пар бражки, приводящий в кипение бражку нижней камеры. Пары воды и спирта из нижней камеры через короткую трубу б, находящуюся в центре перегородки и неплотно прикрытую колпачком с, края которого погружены в жидкость, поднимаются через бражку, нагревая ее до кипения. Понятно, что пары будут при этом обогащаться спиртом, а жидкость — водой. Другими словами, в аппарате происходит столько последовательных перегонки, сколько в нем находится камер.

Лишенная спирта жидкость — барда — стекает вниз и удаляется из колонны, а пары спирта, имеющего крепость около 94%, подвергаются дефлегмации. Сущность последней заключается в охлажде-

нии смеси паров не до полного их сгущения, вследствие чего сгущаются главным образом пары воды и сивушного масла.

Полученный после перегонки спирт называется сырым. Он подвергается дальнейшему очищению путем фильтрования через древесный уголь и перегонки в ректификационных аппаратах, сходных с брагоперегонными. При фильтровании через уголь удаляется сивушное масло отчасти путем поглощения углем, отчасти заключенным в порах угля кислородом. Поэтому фильтрование через уголь может быть заменено действием щелочного раствора $KMnO_4$.

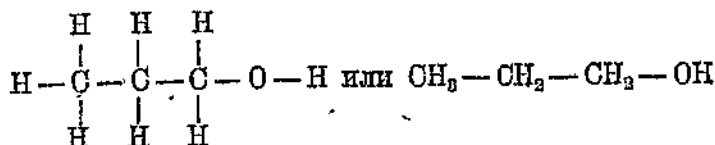
Остаток от перегонки бражки — барда — служит прекрасным кормовым средством, так как содержит белки, жиры и минеральные соли, не измененные брожением; в них находятся весь азот, фосфор и калий, взятые растением из почвы.

Ректифицированный спирт идет главным образом на изготовление водки; он облагается высоким акцизом. Спирт, выпускаемый для технических целей, денатурируется прибавлением веществ, делающих его негодным для питья. Для этой цели служит формалин, древесный спирт, пиридиновые основания. Денатурированный спирт освобождается от акцизного сбора.

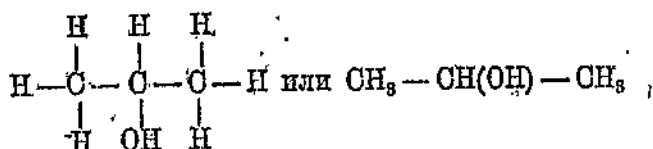
59. Винокуренная промышленность. Выкурка спирта в СССР производится преимущественно из патоки, картофеля и ржи. Спирт имеет важное техническое значение как сырье в различных производствах (синтетический каучук, лак и др.) и как горючее, не дающее при горении копоти; для этой последней цели он особенно важен при научно-лабораторной работе. В более развитых капиталистических странах техническое потребление спирта развито очень сильно, однако, капитализм не в силах вытеснить окончательно употребления спирта для питья; пьянство как дурман, затемняющий в угнетенных классах понимание классовых противоречий, являлось неизбежным спутником феодального строя; оно осталось им, понятно, и при капитализме, оказавшись сверх того удобным средством извлечения прибыли. Многовековая привычка видеть в опьянении удовольствие и развлечение является самой отвратительной отрыжкой капитализма в советском строе; при единоличном производстве хлеба, как показал опыт войны, прекращение продажи вина государством ведет к еще худшему злу — кустарной выкурке „самогона“. Только полное обобществление сельского хозяйства снимет всякую возможность выкурки „самогона“ и позволит перейти к решительному уничтожению пьянства, как бытового явления. До этого решительного наступления на пьянство советское плановое хозяйство постепенно перестраивает производство, сдерживая расход спирта на питье и всемерно расширяя техническое его потребление. Это последнее будет особенно быстро расти после пуска в ход заводов синтетического каучука. Задачи борьбы с пьянством в условиях еще слабой индустриализации приводили к медленному разворачиванию винокуренного производства и даже в 1932 г. оно не достигает еще довоенного уровня: в 1913 г. было выработано 61 млн. *дкл* 100° спирта, в 1931 г. только 37,7 млн. *дкл*, а в 1932 г. около 56,6 млн. *дкл*. Однако переход на техническое потребление спирта, расширение промышленности и научной работы требует расширения производства и реконструкции его путем замены массы мелких

заводов крупными; в 1932 г. окончены постройкой 11 новых больших винзаводов и на 1/I 1933 г. производственная мощность всех заводов составит 73,8 млн. *дкл.*

60. Пропиловые спирты $C_3H_7 \cdot OH$. Спирт с тремя атомами углерода в молекуле может образовать два изомера. Эти спирты называются пропиловыми. Один из них называется нормальным пропиловым спиртом, а другой — изопропиловым. Первый из них кипит при 97° , а температура кипения второго 81° .



нормальный пропиловый спирт



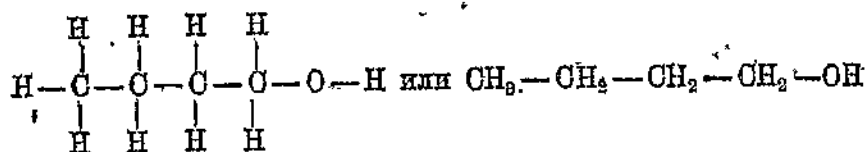
изопропиловый спирт

В первом из них гидроксил находится у углерода, который связан с двумя атомами водорода; такого рода спирты называются первичными. Что касается до изопропилового спирта, то он может служить примером вторичных спиртов, т. е. спиртов, в которых гидроксил находится у углерода, сцепленного только с одним водородным атомом.

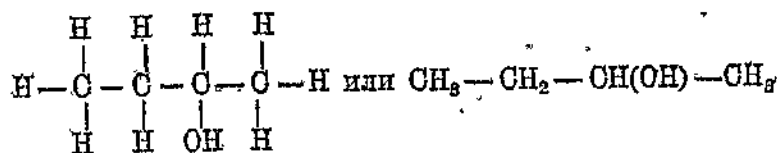
Нормальный пропиловый спирт входит в состав свиного масла.

61. Бутиловые спирты $C_4H_9 \cdot OH$. Существуют четыре изомера бутилового спирта: нормальный первичный кипит при 117° , нормальный вторичный кипит при 100° , первичный изобутиловый кипит при 107° и третичный бутиловый — твердое тело, плавящееся при $25,5^\circ$.

Первые два спирта получаются при замещении гидроксилом атома водорода в молекуле бутана:

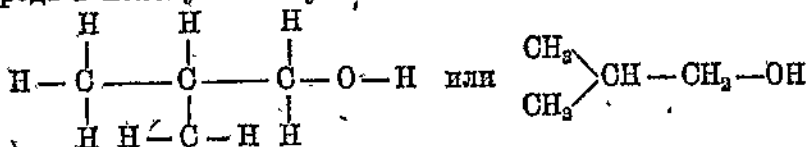


нормальный бутиловый спирт

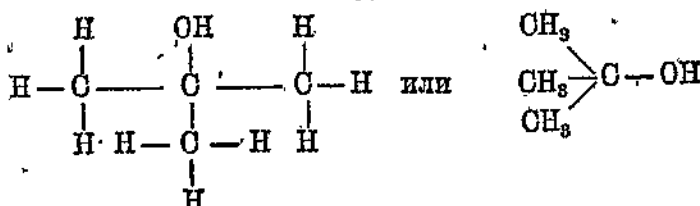


вторичный бутиловый спирт

Два другие спирта получаются замещением гидроксилью атома водорода в молекуле изобутана



изобутиловый спирт

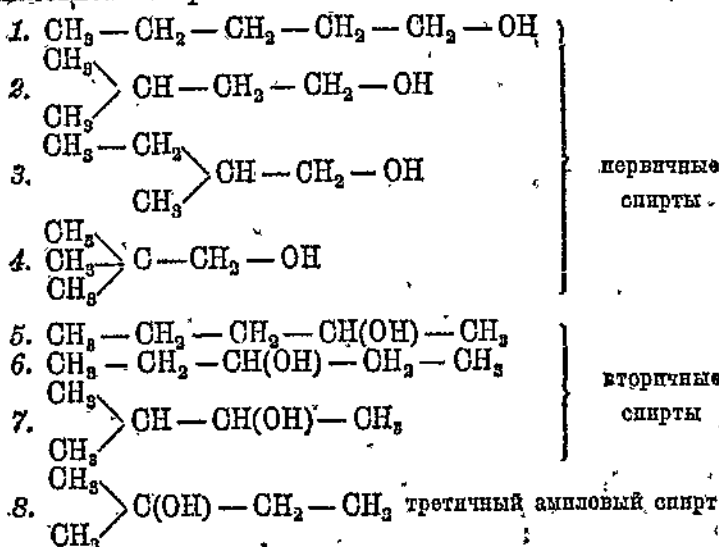


третичный бутиловый спирт

Последний спирт является простейшим представителем третичных спиртов, т. е. спиртов, у которых водный остаток находится у атома углерода, с водородом не связанного. Третичный бутиловый спирт нередко называют триметилкарбинолом, так как его можно рассматривать как метиловый спирт, в котором три атома водорода замещены метилами.

Первичный бутиловый спирт широко применяется как растворитель для изготовления лаков и для изготовления фруктовых эссенций (§ 118). Способ получения его указан в § 97. Изобутиловый спирт получается разгонкой свиного жира; применяется наряду с предыдущим спиртом.

62. Амиловы спирты $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{OH}$. Для спирта с пятью атомами углерода известны все восемь возможных изомеров; они называются амиловыми спиртами.



Спирты 1, 5 и 6 являются производными нормального пентана; 2, 3, 7 и 8 — производными изопентана, а спирт 4 производится от тетраметилметана.

Спирты этого списка, 3 и особенно 2, называемый *изоамиловым*, составляют главную часть сивушного масла. *Изоамиловый спирт* весьма ядовит.

63. Вращение плоскости поляризации света. Исключительно интересен *амиловый спирт* строения



Дело в том, что для этого спирта известны два различных изомера, молекулы которых имеют одно и то же строение, выражаемое только что приведенной формулой. Эти два спирта совершенно тождественны в химическом отношении, их физические свойства также одинаковы. Главное различие между ними заключается

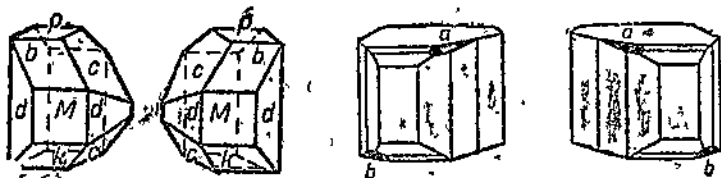


Рис. 40. Две пары энантиоморфных кристаллов

в их отношении к поляризованному свету. Один из этих спиртов вращает плоскость поляризации светового луча вправо, а другой — на равный угол влево.

Некоторые твердые тела, как например кварц и двойная сернокислая соль лития и калия, обладают способностью вращать плоскость поляризации света, только находясь в кристаллическом состоянии. Эти вещества образуют кристаллы, которые являются зеркальными изображениями друг друга, но которые никаким образом не могут быть совмещены (рис. 40). Другими словами, они относятся друг к другу так, как не имеющий плоскости симметрии предмет относится к своему изображению в зеркале. Точно такое же различие существует между формами правой и левой руки или между одинаковыми спиралями, закрученными в различные стороны. Такого рода кристаллы называются *энантиоморфными*. Один из двух энантиоморфных кристаллов вращает плоскость поляризации вправо, а другой — влево.

Если разрушить путем растворения или плавления кристаллическое строение таких тел, то они теряют вращательную способность. Таким образом их вращательная способность зависит от молекул или других более крупных частиц в кристалле, а не от строения самих молекул.

Совершенно иначе обстоит дело с вращательной способностью амиловых спиртов: они оптически деятельны и в растворе и

в парообразном состоянии. Следовательно, причина оптической деятельности их находится в самих молекулах.

С какими четырьмя атомами или группами атомов связан в молекуле амилового спирта атом углерода, отмеченный звездочкой?

Есть ли между ними одинаковые?

Один из величайших, химиков нашего времени, голландский ученый Вант-Гофф, нашел, что в оптически деятельных соединениях находится по меньшей мере один атом углерода, связанный с четырьмя различными атомами или группами атомов. Такой атом углерода называется асимметрическим.

64. Стереохимическая теория. Теория строения не может объяснить указанной изомерии амиловых спиртов. Это происходит потому, что теория строения изображает сцепление атомов так, как будто бы они находились в одной плоскости. Но молекула, несмотря на свои ничтожно малые размеры, имеет протяжение не только в длину и ширину, но и в высоту. Молекулу надо изображать не схемой на плоскости, а пространственной моделью. Впервые к этой мысли пришел великий Пастер при изучении изомерии винных кислот, но окончательно ее утвердили в науке Вант-Гофф и Лебель, положившие начало стереохимии, т. е. учению о расположении атомов в пространстве. Согласно теории Вант-Гоффа единицы связи углеродного атома направлены к вершинам правильного тетраэдра, в центре которого расположен данный углеродный атом¹.

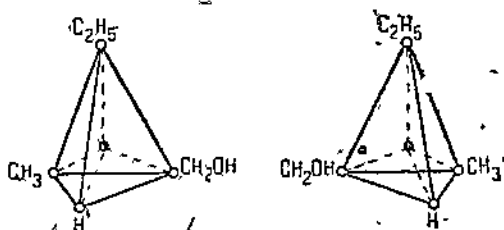


Рис. 41. Схемы пространственного расположения атомов в молекулах правого и левого амиловых спиртов.

В том случае, если все четыре единицы связи углеродного атома заняты четырьмя различными атомными группами, эти последние, как показано на рисунке, можно расположить двумя различными способами.

Как легко видеть, первое расположение является зеркальным изображением второго и не может быть никаким образом с ним совмещено.

Различие между ними особенно отчетливо бросается в глаза, если мысленно совершить переход от группы CH_2OH через H к метилу CH_3 . В одном случае этот переход происходит по часовой стрелке, а в другом — по противоположному направлению (рис. 41).

Таким образом различие между правовращающим и левовращающим амиловыми спиртами объясняется тем, что молекулы их энантиоморфны друг относительно друга. Возможность такого энантиоморфизма объясняется асимметричностью: заключая в себе асим-

¹ Центр тетраэдра лежит на перпендикуляре, опущенном из вершины на основание, на одной четверти от основания.

метрический атом углерода, эти молекулы не имеют плоскости симметрии.

При смешении равных количеств правовращающего и левовращающего амиловых спиртов получается недействительный амиловый спирт, не оказывающий влияния на поляризованный свет. Этот спирт — смесь равных количеств молекул правого и левого стереоизомеров.

Теория Вант-Гоффа о тетраэдрическом расположении атомов углерода в молекулах соединений жирного ряда получила за последнее время блестящее, экспериментальное подтверждение в работе Брэгга над прохождением рентгеновских лучей через кристаллы алмаза. Эти исследования показали, что кристаллическая решетка алмаза построена так, что каждый углеродный атом расположен в центре правильного тетраэдра, в вершинах которого находятся другие углеродные атомы (рис. 42).

С другой стороны, Дебай, исследуя рентгеновскими лучами графит, показал, что кристаллическая решетка последнего отличается от кристаллической решетки алмаза. В графите атомы углерода располагаются в параллельных плоскостях, группируясь в шестиугольники, в которых единицы связи образуют угол в 120° (рис. 43). Таким образом мы можем рассматривать соединения жирного ряда как производные углеродного атома алмаза, а ароматические соединения — как производные углеродного атома графита.

Рис. 42. Кристаллическая решетка алмаза.

Вещества, которые имеют один и тот же состав и одно и то же строение, но различны по свойствам, называются „стереоизомерами“. Те из изомеров, которые отличаются исключительно только оптической деятельностью, носят название „оптических изомеров“. Следует заметить, что если в молекуле вещества имеются два или несколько асимметрических атомов углерода, то явление усложняется и число стереоизомеров значительно увеличивается; сверх того, в этом случае кроме оптических изомеров возможно появление стереоизомеров и другого характера.

Вещества, которые имеют один и тот же состав и одно и то же строение, но различны по свойствам, называются „стереоизомерами“. Те из изомеров, которые отличаются исключительно только оптической деятельностью, носят название „оптических изомеров“. Следует заметить, что если в молекуле вещества имеются два или несколько асимметрических атомов углерода, то явление усложняется и число стереоизомеров значительно увеличивается; сверх того, в этом случае кроме оптических изомеров возможно появление стереоизомеров и другого характера.

65. Спирты цетиловый $C_{16}H_{33} \cdot OH$ и мирициловый $C_{20}H_{41} \cdot OH$. Первый из упомянутых спиртов состава $C_{16}H_{33} \cdot OH$ может быть выделен из спермацета — жира, находящегося в головной полости кашалота.

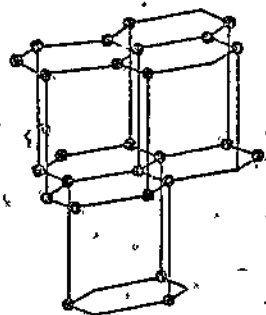


Рис. 43. Кристаллическая решетка графита.

Мирициловый спирт $C_{30}H_{61} \cdot OH$ может быть получен из пчелиного воска.

66. Предельные одноатомные спирты. Рассмотренные в предыдущих параграфах спирты относятся к гомологическому ряду предельных одноатомных спиртов с общей формулой $C_nH_{2n+1} \cdot OH$. Такое название объясняется тем, что они могут быть произведены от предельных углеводородов заменой на гидроксил одного атома водорода.

Нормальные первичные спирты этого ряда, содержащие не более одиннадцати атомов углерода в молекуле, — жидкости, следующие — твердые тела; удельный вес их всех меньше единицы. Для третичных спиртов характерны высокие температуры плавления; так, триметилкарбинол — твердое тело.

Все спирты бесцветны, по крайней мере в тонких слоях. В толстых слоях (в м.) они окрашены в цвета от зеленого до желтого и тем сильнее в желтый цвет, чем больше они содержат углеродных атомов.

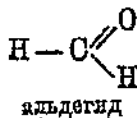
Спирты метиловый, этиловый и пропиловый смешиваются с водой во всех отношениях; растворимость высших спиртов быстро уменьшается с накоплением углеродных атомов в молекуле. Температура кипения спиртов повышается с увеличением молекулярного веса и, кроме того, зависит от строения: первичные спирты кипят при более высокой температуре, чем изомерные с ними вторичные, а последние — при более высокой температуре, чем третичные.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

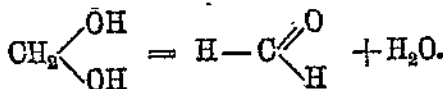
При замещении в молекуле углеводорода одного атома водорода гидроксилом получаются одноатомные спирты; замещением гидроксильными двух или нескольких атомов водорода получаются двухатомные и многоатомные спирты.

67. Гликоли. Под этим именем известны двухатомные спирты, названные так за свой сладкий вкус: „гликис“ по-гречески — сладкий.

Двухатомный спирт с одним углеродным атомом в молекуле неизвестен, и всегда, когда по ходу реакции можно ждать его образования, выделяется молекула воды и получается вещество строения:



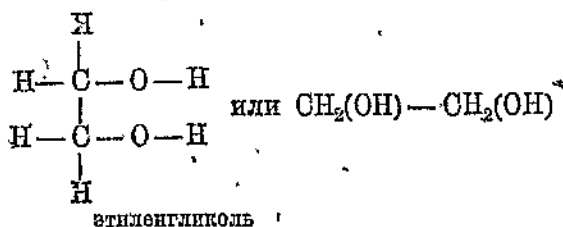
Реакция протекает так:



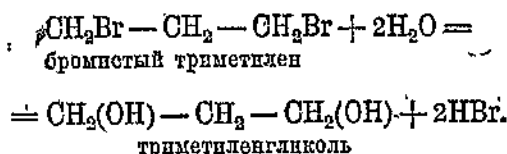
Это относится не только к гликолям, но и вообще ко всем органическим веществам: атом углерода может удерживать только один гидроксил, и органические вещества с двумя гидроксильными

у одного углеродного атома неспособны к самостоятельному существованию.

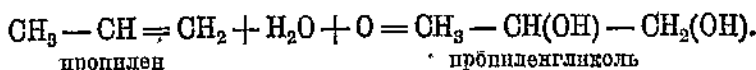
Таким образом простейшим из гликолей является:



Такое представление о строении гликолей доказывается получением их из двубромпроизводных, в которых атомы брома находятся у различных атомов углерода. Это достигается кипячением их с водой в присутствии поташа:



Другой способ получения состоит в осторожном окислении этиленовых углеводородов перманганатом:

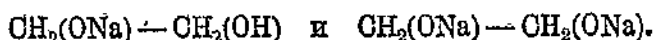


Гликоли большей частью — густые жидкости, высшие представители — твердые тела. Большинство гликолей обладает сладким вкусом, а некоторые горьковаты. Они кипят при более высокой температуре и имеют удельный вес больший, чем соответствующие им одноатомные спирты. Так, этиловый спирт кипит при 78° и имеет удельный вес 0,806, в то время как этиленгликоль кипит при $197,5^\circ$ и имеет удельный вес 1,25.

Этиленгликоль получается в настоящее время в больших количествах фабрично-заводским путем из этилена коксового газа и газов крекинга нефти. Для этой цели этилен соединением с хлором переводят в хлористый этилен, а нагреванием последнего под давлением с раствором соды получают этиленгликоль. Этиленгликоль служит для изготовления взрывчатого нитрогликоля (§ 132), для изготовления незамерзающих растворов для автомобильных радиаторов, вместо глицерина в косметике и т. д.

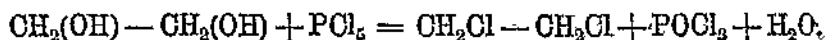
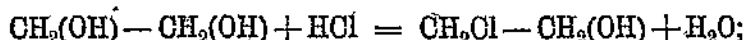
Реакции гликолей повторяют все реакции одноатомных спиртов с тем лишь различием, что в реакцию может быть введена или одна спиртовая группа, или же обе. Поэтому для гликолей известны два ряда производных — полные и неполные.

Так, при действии натрия получают гликолаты:



присутствие двух гидроксильных групп сказывается в том, что эта реакция происходит у гликолей более гладко, чем у одноатомных спиртов.

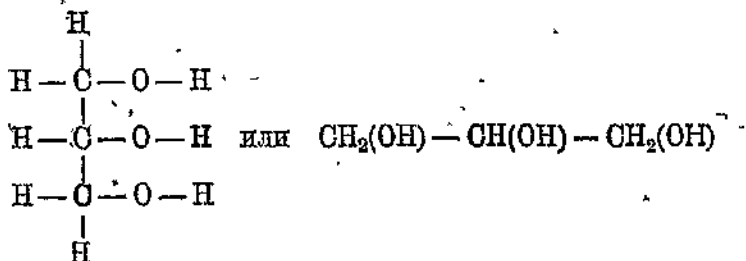
При действии галоидоводородных кислот на гликоли обыкновенно происходит замещение галоидом только одного гидроксима. Полное замещение гидроксима галоидом происходит при действии пятигалогидного фосфора;



68. Глицерины. Трехатомные спирты называются глицеринами. Из них совершенно исключительное значение имеет первый представитель этого класса, называемый просто глицерином.

Глицерин $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ — густая сиропообразная жидкость, сладкого вкуса, удельный вес 1,26 при 15° . Он кипит при 195° , смешивается с водой во всех отношениях и весьма гигроскопичен. Для получения кристаллического глицерина его надо охладить до 0° и внести в него готовый кристаллик глицерина. Его кристаллы плавятся при $+17^\circ$.

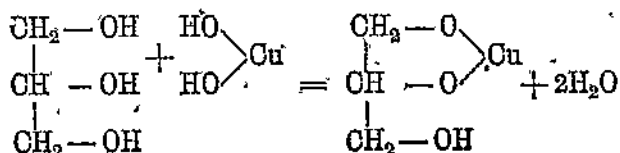
Строение глицерина доказывается тем, что он образует три ряда металлических производных. Следовательно, в его молекуле находятся три гидроксима; но так как каждый атом углерода может удерживать только один гидроксил, то строение глицерина должно выражаться формулой:



Опыт 25. Получение глицерата меди. Налейте в пробирку 1 см³ раствора сернокислой меди и прибавьте немного раствора NaOH. Осадок какого вещества выпадает при этом? Напишите уравнение реакции.

В пробирку добавьте достаточное количество глицерина. Что происходит?

Растворение гидрата окиси меди объясняется образованием растворимого глицерата:



Алкоголяты образуются при действии на одноатомные спирты щелочных металлов, а глицераты получаются действием на глицерин даже окисей и гидратов окисей тяжелых металлов: накопление гидроксильных групп усиливает кислотность молекулы.

Будучи гигроскопичным, глицерин предохраняет смазанные им предметы от высыхания. Поэтому он применяется в косметике, при дублении кожи, в текстильной промышленности при отделке тканей для придания им мягкости и эластичности. Из глицерина и клеев готовится масса для печатных валов. Им подслащивают ликеры и лимонады.

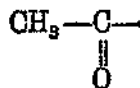
Главная масса глицерина идет для изготовления взрывчатых веществ — нитроглицерина, динамита и бездымного пороха.

Глицерин добывают из жиров на стеариновых, а иногда и мыловаренных заводах. Совершенно новый способ получения глицерина был применен в Германии во время войны. Как известно (стр. 76), процесс брожения — это целый ряд химических реакций, во время которых из виноградного сахара получается ряд промежуточных веществ. Одним из этих веществ является глицерин. Прибавляя сернистокислый натрий, удается задержать брожение на стадии образования глицерина, т. е. получить глицерин не из жира, а из крахмала картофеля. Таким путем в Германии во время войны было приготовлено много тысяч тонн глицерина.

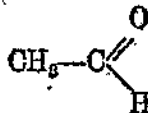
69. Спирты высшей атомности. Существуют спирты с еще большим количеством гидроксильных групп в молекуле. Таков четырехатомный спирт эритрит $C_4H_8(OH)_4$ и различные пентиты $C_5H_{10}(OH)_5$ и гекситы $C_6H_{12}(OH)_6$, образующие большое количество стереоизомеров. Напишите структурные формулы спиртов и отметьте звездочками асимметрические атомы углерода.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ СПИРТЫ

70. Аллиловый спирт. Из непредельных спиртов простейшим был бы виниловый спирт¹ $CH_2=CH(OH)$, но оказывается, что спирты с гидроксильной группой, связанным с другим углеродным атомом двойной связью, могут существовать только в исключительных условиях. Такого рода спирты претерпевают изомерное превращение в момент своего образования, и в тех случаях, когда по ходу реакции можно было бы ожидать группировки атомов $CH_2=C(OH)$, получается группировка:



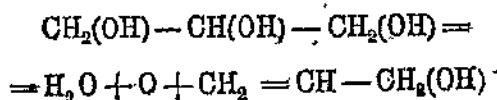
Так, вместо винилового спирта $CH_2=CH(OH)$ образуется уксусный альдегид



¹ Группа атомов $CH_2=CH-$ называется винилом.

Поэтому простейшим представителем ненасыщенных спиртов является аллиловый спирт: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{OH})$.

Аллиловый спирт — жидкость, кипящая при 97° ; обладает резким запахом и хорошо растворима в воде. Он получается из глицерина при нагревании его со щавелевой кислотой; при этом молекула глицерина теряет молекулу воды и атом кислорода:



Химические реакции этого спирта обуславливаются как присутствием гидроксильной группы, так и наличием двойной связи в его молекуле.

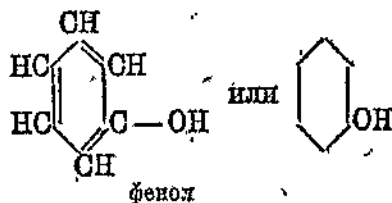
Укажите реакции, к которым способен аллиловый спирт.

Напишите уравнение реакции соединения аллилового спирта с бромом.

АРОМАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

В ароматических соединениях гидроксил может находиться как в ядре, так и в боковой цепи. Первые вещества называются фенолами, а вторые — ароматическими спиртами.

71. **Фенол, или карболовая кислота.** Простейший из фенолов — гидроксильное производное бензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ — называется просто фенолом, или карболовой кислотой:



Опыт 26. Растворимость фенола. В пробирку насыпьте до $\frac{1}{8}$ ее объема кристаллов фенола и прилейте равный объем воды. Встряхивайте до тех пор, пока фенол не станет жидким и дайте содержимому пробирки отстояться. Что наблюдается?

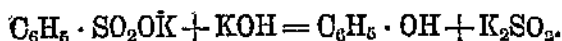
Нижний слой — это раствор воды в феноле, а верхний — раствор фенола в воде.

Осторожно нагревайте пробирку до исчезновения границы между слоями, что происходит при 60° . При этой температуре фенол во всех отношениях смешивается с водой. Охлаждением разделите жидкость опять на два слоя.

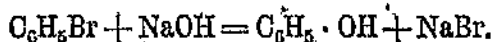
Фенол — бесцветная кристаллическая масса, состоящая из длинных игл; плавится при $42,5^\circ$, кипит при 183° . Фенол при обыкновенной температуре плохо растворим в воде, весьма ядовит и обладает сильными антисептическими свойствами. Впрочем, в настоящее время он мало применяется как антисептик и для дезинфекции, а в громадном количестве идет для изготовления пикриновой кислоты, салициловых препаратов и искусственных смол, называемых карболитами и бакелитами.

Главная масса фенола добывается из каменноугольного дегтя. Кроме того он получается в технике и синтетическим путем из бензола способами, общими для всех фенолов:

1. Оплавлением солей сульфокислот со щелочами:

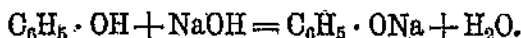


2. Действием галогидпроизводных углеводородов на едкие щелочи в присутствии тонкого порошка меди (реакция Ульмана):



Эту замену галоида гидроксилом можно произвести и другим путем: нагреванием хлорбензола под сильным давлением с известью или с содой.

Опыт 27. *Получение и свойства фенолята натрия.* Взболтав содержимое пробирки предыдущего опыта, прилейте к полученной эмульсии раствор едкого натра, — жидкость становится прозрачной вследствие образования хорошо растворимого фенолята натрия:



В этой реакции проявляется существенное отличие фенолов от спиртов. В то время как спирты дают алкоголяты только при действии на них свободного металла, фенолы замещают водород своего гидроксила и при действии едких щелочей. Таким образом фенолы по своим свойствам приближаются к кислотам. Следовательно свойства гидроксила изменяются в зависимости от того радикала, с которым он связан: бензольный остаток — фенил C_6H_5 — придает ему кислотный характер.

Каким образом фенол можно выделить из его смеси с углеводородами?

В прозрачный раствор фенолята натрия прилейте соляной кислоты. Чем объясняется появление фенола?

Происходящая реакция выражается уравнением:



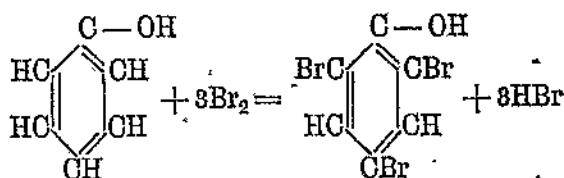
Из опыта видно, что кислотные свойства у фенола выражены крайне слабо: его соли разлагаются даже такой слабой кислотой, как угольная.

Опыт 28. *Реакция фенола с хлорным железом.* Приготовьте раствор фенола и прибавьте каплю раствора хлорного железа FeCl_3 . Какое появляется окрашивание?

Способность давать с хлорным железом яркое красное, зеленое или фиолетовое окрашивание — чрезвычайно характерная реакция на фенолы. Спирты этой способностью не обладают.

Опыт 29. *Получение трибромфенола.* В пробирку налейте крепкую бромную воду и прибавляйте по каплям раствор фенола. Что

происходит с бромной водой? Какого цвета выпадающий осадок трибромфенола?

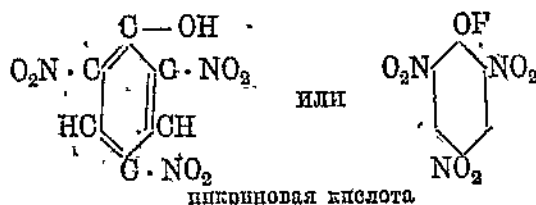


Сравните реакцию образования трибромфенола с реакцией получения бромбензола. Какая из них идет более легко?

Из проделанных опытов видно, что если под влиянием фенола водный остаток приобретает кислотные свойства, то, с другой стороны, под влиянием водного остатка атомы водорода в бензольном ядре приобретают большую подвижность, большую способность к реакциям замещения.

Бензольное ядро в молекуле фенола сохраняет свои характерные особенности: фенол нитруется и сульфуруется. Но благодаря большей подвижности атомов водорода в молекуле фенола он нитруется и сульфуруется легче, чем бензол.

72. Пикриновая кислота. При нитровании фенола, в зависимости от условий реакции, получаются различные моно-, ди- и тринитрофенолы. Из них наибольшее значение имеет симметричный тринитрофенол, или пикриновая кислота:



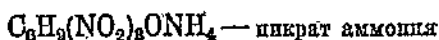
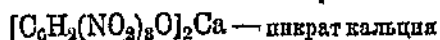
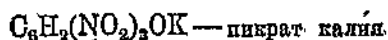
Опыт 30. Получение пикриновой кислоты. В стаканчик налейте 10 см³ крепкой азотной кислоты и прибавьте под тягой по каплям 1 см³ фенола, расплывшегося от влаги в жидкость (осторожно! брызги—выделение ядовитых окислов азота), все время взбалтывая содержимое стаканчика. Прилив весь фенол к азотной кислоте, нагрейте смесь до кипения и, прекратив нагревание, дайте пройти бурной реакции, затем нагреванием сильно сгустите жидкость. После того как выделившееся масло застынет при охлаждении в твердую массу кристалликов пикриновой кислоты, слейте с них жидкость и промойте их небольшим количеством холодной воды.

Опыт 31. Пикриновая кислота—краситель. Полученные кристаллики растворите при нагревании в 25 см³ воды. Нагрев раствор почти до кипения, потушите горелку и опустите в него на несколько минут шерстяную пряжу. Вынув пинцетом пряжу, промойте ее водой и просушите. В какой цвет окрасилась шерсть? Сильно охладите раствор.

Пикриновая кислота—желтое кристаллическое тело с температурой плавления 122°. Она плохо растворима в воде и имеет

горький вкус. Этим и объясняется ее название — от греческого слова „пикрос“, что значит горький. В прежнее время она служила красителем для шерсти и шелка.

Пикриновая кислота весьма легко образует с металлами соли, причем „кислотным“ водородом является водород гидроксила. Эти соли называются пикратами:



Сплавленная пикриновая кислота образует мелинит — взрывчатое вещество страшной силы. Мелинит внешним видом напоминает мед. Этим и объясняется его название — от французского слова мьель, что значит мед. Впервые это взрывчатое вещество под именем лиддита было применено в англо-бурскую войну 1899—1901 гг. В Японии его называют шимозой.

Взрывчатые свойства пикриновой кислоты объясняются тем, что в ее молекулу входят атомы кислорода, сцепленные с азотом. Но силы, влекущие атомы кислорода к соединению с атомами углерода и водорода, а атомы азота к сцеплению друг с другом, более значительны, чем силы, удерживающие атомы кислорода около атомов азота. Поэтому вся молекула пикриновой кислоты находится в напряжении, в состоянии малоустойчивого равновесия. Достаточно варьва запала, чтобы произошла быстрая перегруппировка ее атомов, другими словами, ее „внутреннее сгорание“.

Это сгорание почти мгновенно охватывает всю массу мелинита и, сопровождаясь выделением огромного количества тепла и газов, разражается взрывом колоссальной силы. Нагретые огнем взрыва газы производят разрушающее действие.

Действие мелинита бризантно, т. е. дробяще. Поэтому во время войны он расходовался в грандиозных количествах для снаряжения артиллерийских фугасных снарядов¹. Так, в одной только Франции во время войны было выпущено 230 тыс. т мелинита.

Чрезвычайным неудобством пикриновой кислоты как взрывчатого вещества является то, что ее соли, особенно пикрат свинца, — вещества, которые весьма легко взрываются от совершенно незначительных причин. Даже следы пикратов могут вызвать детонацию громадных масс мелинита. Поэтому на мелинитовых заводах не должно находиться ни одной свинцовой вещи, а внутренность снарядов лудят оловом или покрывают слоем лака. Указанные неудобства привели к тому, что теперь мелинит заменяется тротилом, который начал распространяться повсюду перед войной 1914 г.

73. Хлорпикрин. Пикриновая кислота служит для получения хлорпикрина или нитрохлороформа $\text{CCl}_3 \cdot \text{NO}_2$ — боевого отравляющего вещества — удушающего, слезоточивого и общеядовитого

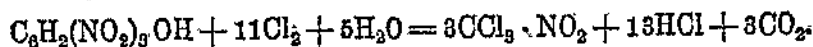
¹ Фугасными снарядами называются снаряды, предназначенные для разрушения фортификационных сооружений.

действия. Это — бесцветная маслянистая жидкость с острым пронизывающим запахом, удельный вес 1,7.

Хлорпикрин растворяется очень плохо в воде, хорошо — в органических растворителях: эфире, хлороформе, бензоле и др. Он не разлагается ни водой, ни щелочами, ни кислотами.

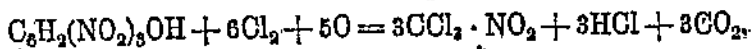
Как видно из формулы, хлорпикрин можно рассматривать как метан, в котором три атома водорода замещены тремя атомами хлора, а один атом водорода — нитрогруппой или как хлороформ, в котором один атом водорода замещен нитрогруппой.

Хлорпикрин получается действием хлора на щелочной раствор пикриновой кислоты. Реакция выражается уравнением:

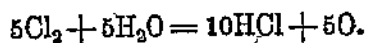


В молекуле пикриновой кислоты, как это видно из ее формулы, три атома углерода связаны с тремя нитрогруппами, два атома углерода — с двумя атомами водорода и один атом углерода с гидроксильной группой. При реакции получения хлорпикрина бензольное кольцо разрушается, причем атомы углерода, связанные с нитрогруппами, присоединяют по три атома хлора каждый, в результате чего получаются три молекулы хлорпикрина $\text{CCl}_3 \cdot \text{NO}_2$. Следовательно, для этой цели требуется девять атомов хлора. Кроме того, три атома хлора с тремя атомами водорода пикриновой кислоты дают три молекулы хлористого водорода. Что же касается трех других углеродных атомов пикриновой кислоты, то они, присоединяя кислород, дают три молекулы углекислого газа CO_2 , для чего нужны шесть атомов кислорода.

Так как один атом кислорода (от гидроксильной группы) уже имеется в молекуле пикриновой кислоты, то потребуется лишь пять атомов кислорода. Следовательно, всего для разрушения пикриновой кислоты и получения из нее хлорпикрина требуется двенадцать атомов хлора и пять атомов кислорода.



Но кислород получается при действии хлора на воду:



Складывая эти два уравнения, получаем общее уравнение получения хлорпикрина, приведенное выше.

Как видно из уравнений, хлор в данном случае одновременно и хлорирует, и окисляет.

Несмотря на то, что хлорпикрин был известен уже давно, он впервые был применен как отравляющее вещество только в конце 1918 г. на итальянском фронте. Хлорпикрин применялся в большом количестве в артиллерийских химических снарядах до конца войны. Производство его в Германии доходило до 250 т в месяц.

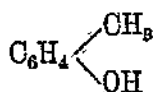
По окончании войны во многих государствах оказались большие запасы хлорпикрина и начались поиски возможности его использования в народном хозяйстве. В скором времени выясни-

лось, что хлорпикрин может иметь большое применение на складах для уничтожения опасных вредителей муки и зерна.

Таковыми вредителями являются амбарный долгоносик, уничтожающий зерна пшеницы, гречихи, ржи, риса, и мучной клещ. Эти вредители не встречаются в поле и обитают исключительно на складах и амбарах. Поэтому перед наполнением складочного помещения его окуривают хлорпикрином. Окуривание производится путем обрызгивания, причем на 1 м³ помещения берут 20 см³ хлорпикрина. Точно таким же образом производится обеззараживание зерна в элеваторах. Перед насыпанием зерна в колодезь элеватора его верхние стенки опрыскивают хлорпикрином. После заполнения он запечатывается на 48 час.

Зерно после окуривания не приобретает ядовитых свойств, и мука из такого зерна ничем не отличается от обычной, но всхожесть зерна понижается на 50%. Таким образом хлорпикрином можно окуривать только зерно, предназначенное на помол, но не на посев.

74. Крезолы. Фенолы толуола называются крезолами; состав их выражается формулой:

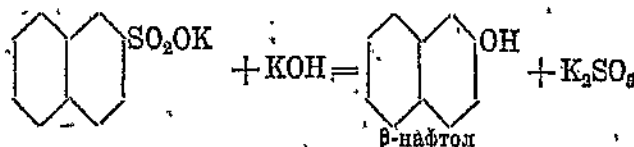
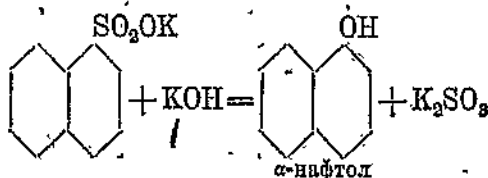


Они находятся в каменноугольном дегте и имеют большое применение для изготовления дезинфекционных средств (лизол, лизоформ), искусственных смол и для синтеза красителей.

Крезол служит исходным материалом для получения бризантных взрывчатых веществ: крезелита во Франции и экразита в Австрии.

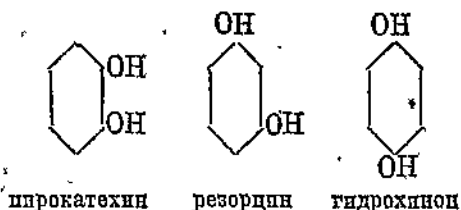
Крезелит $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ является тринитрокрезолом и получается при нитровании крезола. Экразит $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{ONH}_4$ — аммонийная соль тринитрокрезола. И крезелит, и экразит применяются для снаряжения артиллерийских фугасных снарядов.

75. Нафтолы. Под этим именем известны гидроксильные производные нафталина; они обладают всеми свойствами фенолов и готовятся технически по общему способу получения фенолов — сплавлением солей сульфокислот со щелочами:

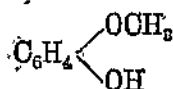


Нафтолы имеют большое значение в технике синтеза красителей.

76. Двухатомные фенолы. Простейшие из двухатомных фенолов — это изомерные диоксибензолы: ортодиоксибензол — пирокатехин, метадоксибензол — резорцин и парадоксибензол — гидрохинон. Все три — твердые кристаллические тела, растворимые в воде:

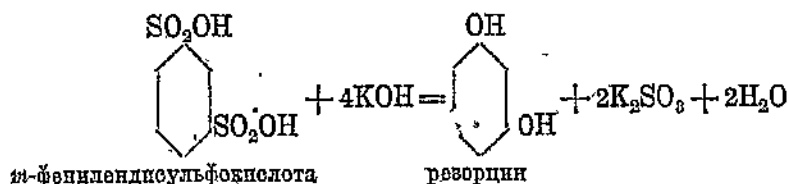


Пирокатехин в виде гваякола:



содержится в буковом дегте.

Резорцин получается искусственно сплавлением метафенилендисульфокислоты с едким кали. Он важен для синтеза многих красителей:



Гидрохинон применяется в качестве проявителя в фотографии. Исходным материалом для его получения служит анилин.

Опыт 32. Реакция двухатомных фенолов с хлорным железом. В одну из трех пробирок налейте раствор пирокатехина, в другую — раствор резорцина и в третью — раствор гидрохинона. Прибавьте в каждую пробирку каплю раствора FeCl_3 , — получаются характерные окрашивания. Пирокатехин дает зеленое окрашивание, резорцин — фиолетовое, а гидрохинон — грязнозеленое, переходящее при дальнейшем прибавлении реактива в желтое.

Опыт 33. Окисление фенолов. В пробирки с раствором каждого из трех диоксибензолов прилейте 10%-ный раствор едкого натра. Что происходит?

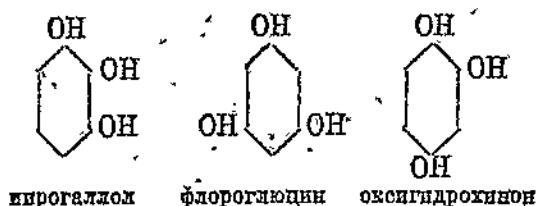
Потемнение раствора объясняется окислением фенолов кислородом воздуха.

В пробирки к растворам пирокатехина, резорцина и гидрохинона прилейте раствор AgNO_3 , — сейчас же происходит выпадение осадка металлического серебра в пробирках с пирокатехином и гидрохиноном, а спустя некоторое время и с резорцином.

Двухатомные фенолы, давая характерные реакции с хлорным железом, весьма легко окисляются даже кислородом воздуха, особенно в щелочном растворе и азотнокислым серебром. Особенно

легко окисляются те из двухатомных фенолов, в которых гидроксильные группы находятся в орто- или паразположении по отношению друг друга. Несколько более устойчивы метапроизводные.

77. Трехатомные фенолы. Для бензола известны все три возможные по теории строения триоксибензола $C_6H_3(OH)_3$: рядовой или смежный — пирогаллол, симметричный — флороглюцин и несимметричный — оксигидрохинон. Все три — твердые кристаллические тела. Наибольшее значение из них имеет пирогаллол:



Опыт 34. Поглощение кислорода воздуха пирогаллолом. Приготовьте колбочку на 50 см³, резиновую пробку с широкой стеклянной трубкой и стаканчик с подкрашенной водой. Составив прибор по рис. 44,

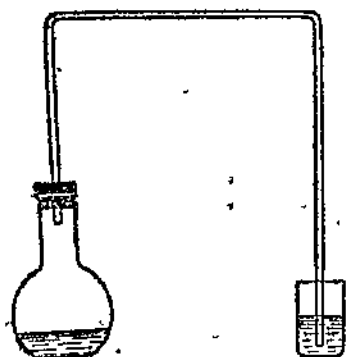


Рис. 44. Прибор для поглощения кислорода пирогаллолом.

отвесьте 0,5 г пирогаллола и всыпьте его в колбочку. Прилив в колбу 5 см³ 10%-ного раствора NaOH, быстро закройте пробкой, соединенной с трубкой, другой конец которой опущен в стаканчик с водой, и взболтайте. Что происходит с пирогаллолом? Почему поднимается вода в трубке?

Пирогаллол, жадно соединяясь в щелочном растворе с кислородом, находит применение для анализа газовых смесей; его раствор при поглощении кислорода становится бурным.

Являясь сильным восстановителем, пирогаллол применяется как проявитель в фотографии.

78. Ароматические спирты. Простейший представитель этого класса — бензиловый спирт $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ — жидкость слабого ароматического запаха, кипящая при 205°.

Подобно тому, как галоидозамещенные в боковой цепи весьма сходны с соответственными соединениями жирного ряда, так бензиловый спирт обладает почти всеми свойствами предельных одноатомных спиртов, не обладая в то же время свойствами фенолов. Так, он нерастворим в едких щелочах и не дает с хлорным железом характерного для фенолов окрашивания.

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

79. Этиловый эфир. Опыт 35. *Получение этилового эфира.* Составьте прибор по рис. 45. Круглодонная колба на поллитра закрыта пробкой с тремя отверстиями: в среднее вставлен термо-

метр так, чтобы нижний конец его на два пальца не доходил до дна колбы; в другое — капельная воронка, а в третье — изогнутая трубка, соединяющая колбу с холодильником. Другой конец холодильника соединен с аллонжем, погруженным почти до дна приемника. Приемник охлаждается смесью снега и соли; на его тубус надет каучук, отводящий дальше от огня несгустившиеся пары эфира. Это необходимо вследствие крайней огнеопасности эфира.

В колбу налейте 110 см³ 90%-ного спирта и прилейте к последнему тонкой струей, все время взбалтывая, 100 см³ серной кислоты.

Собрав прибор, нагревайте смесь на сетке и, как только термометр будет показывать 140°, начните, приливать из капельной

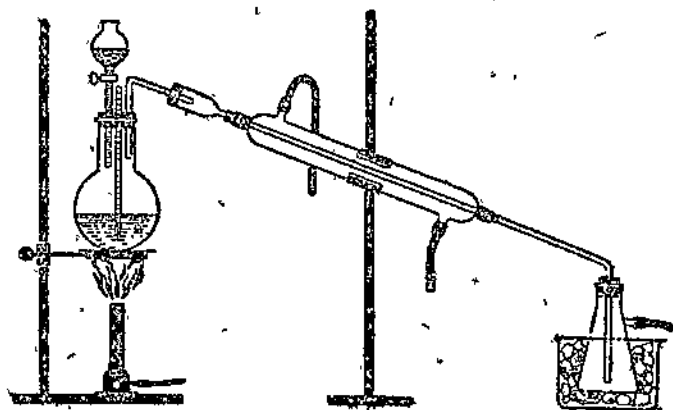


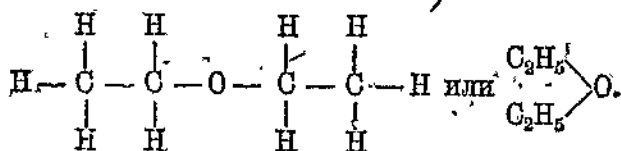
Рис. 45. Получение этилового эфира.

воронки спирт с такой скоростью, чтобы температура смеси держалась между 140 и 145°. Прилив 450 см³ спирта, прекратите перегонку.

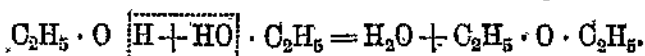
Содержимое приемника взболтайте в делительной воронке с равным объемом воды для удаления перегнавшегося спирта, к воде прибавьте немного раствора NaOH для освобождения от CO₂ и SO₂. Отделив верхний слой, спустите его в толстостенную склянку, набросайте в последнюю кусочков хлористого кальция и, закрыв отверстие склянки пробкой, оставьте на некоторое время подальше от огня.

Высушенный хлористым кальцием эфир перегоните из колбы с термометром на предварительно нагретой водяной бане (огонь под ней должен быть погашен).

80. Строение, свойства и применение этилового эфира. Строение этилового эфира выражается формулой:

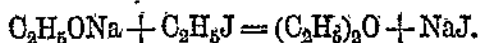


Как видно из формулы, этиловый спирт можно получить отнятием молекулы воды от двух молекул спирта:



Эта реакция происходила в нашем опыте под влиянием серной кислоты как водоотнимающего средства.

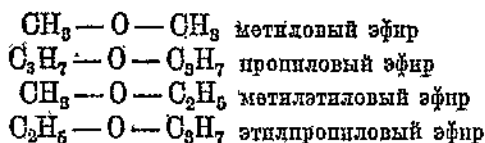
Указанное строение подтверждается получением этилового эфира из этилата натрия и иодистого этила:



Этиловый эфир, называемый иногда обыкновенным или серным эфиром, — подвижная бесцветная жидкость, кипящая при $35,6^\circ$ и замерзающая при $-117,6^\circ$; удельный вес — 0,73; он плохо растворим в воде. Эфир чрезвычайно летуч и очень легко воспламеняется. Его пары образуют с воздухом взрывчатые смеси, поэтому он — вещество крайне огнеопасное. Эфир хранят в толстостенных, хорошо закупоренных сосудах, так как даже незначительное повышение температуры сильно увеличивает упругость его паров. Во сколько раз пары эфира тяжелее воздуха?

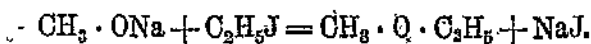
Смесь спирта и эфира составляют Гофманские капли. Эфир служит для наркоза и применяется как анестезирующее средство. Он находит применение в технологии пироксилина и искусственного шелка. Являясь превосходным растворителем многих веществ, он служит для целей извлечения и кристаллизации.

§1. Строение и способы получения простых эфиров. Этиловый эфир — простейший представитель класса простых эфиров. В качестве других примеров этого класса можно указать:



Как видно из приведенных формул, в простых эфирах два углеводородных радикала сцеплены при помощи атома кислорода. Другими словами, их можно рассматривать как воду, в которой углеводородными радикалами замещены оба атома водорода, или как спирт, у которого водород гидроксильной группы замещен углеводородным радикалом. Названия простых эфиров составляются по имени замещающих групп. В том случае, если последние различны (последние два примера), простые эфиры называются смешанными эфирами.

Такое представление о строении простых эфиров доказывается получением их из алкоголятов и галогенпроизводных углеводородов (синтез Вильямсона):



Эта реакция, имеющая большой теоретический интерес, технического значения не имеет.

Напишите уравнение реакций получения указанных выше эфиров из соответствующих спиртов и галогидпроизводных.

Кроме указанной реакции, простые эфиры получают отнятием воды от спиртов при помощи серной кислоты. Серная кислота служит при этом водоотнимающим средством. Казалось бы, что при помощи небольшого количества серной кислоты можно получить неопределенно большие количества эфира. На самом деле этого не происходит, во-первых, потому, что образующаяся вода разжижает серную кислоту, а во-вторых, потому, что одновременно с образованием простого эфира идет и побочная реакция — окисление спирта серной кислотой, вследствие чего последняя восстанавливается в сернистый газ.

82. Общие свойства простых эфиров. Несмотря на то, что эфиры имеют молекулярный вес больший, чем соответствующие им спирты, они кипят много ниже последних.

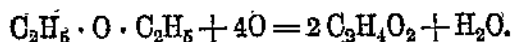
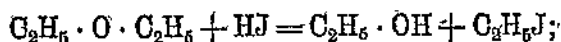
Спирты	Эфиры
$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ т. кип. = $64,5^\circ$	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$ т. кип. = $-23,6^\circ$
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ " " = $78,4^\circ$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ " " = $+35,6^\circ$
$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$ " " = $97,4^\circ$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$ " " = $+90,7^\circ$

Удельные веса эфиров точно так же много ниже удельных весов соответствующих спиртов, например:

$$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} \text{ уд. вес} = 0,806; (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \text{ уд. вес} = 0,731.$$

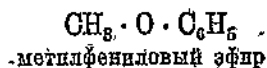
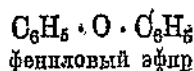
Метилловый и этилметилловый эфиры — газы, следующие — легколетучие жидкости и только начиная с $(\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2\text{O}$ — твердые тела. Так сильно влияет строение молекулы на физические свойства вещества.

С химической стороны эфиры — малодейственные вещества: они не реагируют с кислотами, щелочами, металлами и галогидными соединениями фосфора. Их молекула распадается только при очень энергичном действии сильных восстановителей (HJ) и сильных окислителей (HNO_3 , CrO_3). При этом происходит распад в том месте молекулы, где находится атом кислорода:

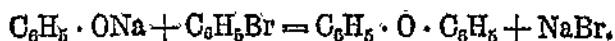


уве-
сущая
кислота

83. Ароматические эфиры. Они могут быть или чисто ароматическими, как например, фениловый эфир, или же в них один радикал может принадлежать к жирному ряду, а другой — к ароматическому:



Они могут быть получены при действии на феноляты галондо-производных:



Чисто ароматические эфиры возможно получить по этому способу только в условиях реакции Ульмана. Другой путь их получения — это нагревание фенолов с водоотнимающими средствами:



Вопросы для повторения

1. Какие вещества называются спиртами? 2. Напишите уравнения реакций получения первых пяти спиртов действием влажной окиси серебра на галондо-производные. 3. Обладают ли спирты щелочными свойствами? 4. Какими свойствами спиртов подтверждается их строение? 5. Что такое алкоголаты, как они получают и что происходит с ними при действии воды? 6. Напишите уравнения реакций получения метилата и этилата натрия и разложения их водой. 7. Напишите уравнения действия на метиловый и этиловый спирты треххлористого фосфора.

8. Напишите структурную формулу метилового спирта. 9. Для чего применяется и как получается метиловый спирт? 10. В чем состоит синтез метанола по Фр. Фишеру и Троппу? 11. Напишите структурную формулу этилового спирта и укажите его применение. 12. Напишите уравнение спиртового брожения. 13. Что такое энзимы? 14. Что такое цмсаза? 15. Укажите главнейшие процессы винокуренного производства. 16. Как производится ректификация сырого спирта? 17. Что такое свиное масло? 18. Чем денатурируется этиловый спирт? 19. Напишите структурные формулы пропиловых, всех бутиловых и ампиловых спиртов и укажите, какие из них первичные, вторичные и третичные.

20. Какие кристаллы называются энантиоморфными? 21. Чем отличается оптическая деятельность ампилового спирта от оптической деятельности кварца? 22. Какие из органических веществ оптически деятельны? 23. Какой атом углерода называется асимметрическим? 24. В чем состоит сущность стереохимической теории Вант-Гоффа? 25. Изобразите пространственные формулы правого и левого ампиловых спиртов. 26. Какие вещества называются оптическими изомерами? 27. Как расположены атомы углерода в кристаллических решетках алмаза и графита?

28. Напишите формулы метилового и мирцилового спиртов. 29. Где встречаются они в природе? 30. Каковы физические свойства предельных одноатомных спиртов и как они применяются с увеличением молекулярного веса?

31. Что такое гликоли? 32. Может ли углеродный атом удерживать два гидроксила? 33. Каким образом получают гликоли? Приведите примеры. 34. Сколько рядов производных образуют гликоли? 35. Напишите уравнения взаимодействия этиленгликоля с натрием, хлористым водородом и пятихлористым фосфором. 36. Каковы физические свойства гликолей? 37. Напишите структурную формулу глицерина. 38. Как влияет накопление гидроксильных групп на кислотные свойства молекулы? 39. Напишите уравнение получения глицерата меди. 40. Для чего применяется и из чего получается глицерин? 41. Укажите спирты высшей атомности.

42. Почему не может существовать ампиловый спирт? 43. Напишите формулу ампилового спирта и уравнение его получения из глицерина.

44. Какие вещества называются фенолами? Напишите структурную формулу фенола, опишите его физические свойства. 45. Для чего применяется фенол? 46. Какими способами получают фенолы синтетически? Напишите уравнения. 47. Чем отличаются феноляты от алкоголятов? 48. Напишите уравнение получения фенолята натрия и уравнение разложения его угольной кислотой. 49. Напишите уравнение получения трибромфенола.

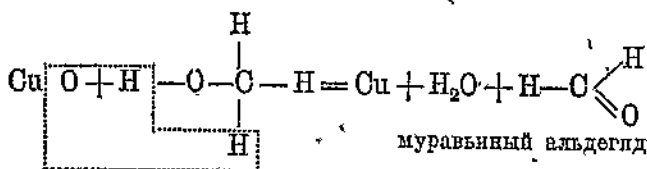
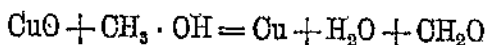
51. Как влияет фенол на свойства гидроксиза, а гидроксида — на свойства бензольного кольца? 52. Напишите структурную формулу пикриновой кислоты. 53. Как она получается и для чего применяется? 54. Что такое пикраты и каковы их свойства? 55. В чем причина взрывчатости мелнитра? 56. Напишите формулу хлорпикрина и уравнение его получения. 57. Каковы свойства хлорпикрина и для чего он применяется? 58. Напишите формулы крезола, крезолита и экразита. 59. Напишите уравнения реакции получения α - и β -нафтолов. 60. Напишите структурные формулы двухатомных фенолов бензола. 61. С какими веществами они дают характерные окрашивания? 62. Что происходит при действии на них AgNO_3 ? 63. Как изменяются они в щелочном растворе при действии воздуха? 64. Напишите структурные формулы трехатомных фенолов бензола. 65. Для чего применяется пирогаллол? 66. Какие вещества называются ароматическими спиртами? 67. Напишите формулу бензильного спирта. 68. Какие вещества называются простыми эфирами? 69. Напишите структурную формулу этилового эфира. 70. Какими способами получают простые эфиры? Напишите уравнения. 71. Каковы физические и химические свойства простых эфиров? 72. Приведите примеры ароматических и смешанных эфиров. 73. Каким образом они получают? Напишите уравнения.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

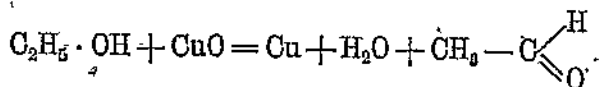
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

АЛЬДЕГИДЫ

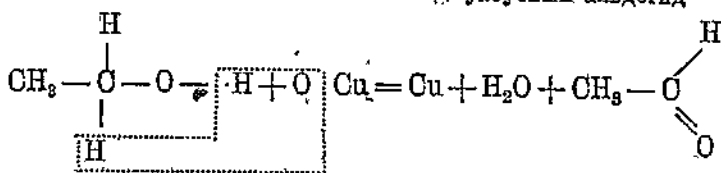
84. Получение и строение альдегидов. Опыт 36. *Получение муравьиного альдегида действием окиси меди на метиловый спирт.* Возьмите сетку из красной меди, сверните ее колбаской и, держа щипцами, прокалите в пламени горелки, причем медь окислится с поверхности в окись меди и потемнеет; затем горячую колбаску опустите в пробирку, на дно которой налито очень немного метилового спирта, — жидкость приобретает резкий запах формалина. Что происходит с медью? Окись меди окислила спирт, отняв от его молекулы два атома водорода, а сама восстановилась до чистой меди; из спирта при окислении получился муравьиный альдегид, или формальдегид CH_2O — газ с резким запахом:



Опыт 37. Получение уксусного альдегида действием окиси меди на этиловый спирт. Повторите опыт, заменив метиловый спирт этиловым. Вместо резкого запаха формалина ощущается приятный запах свежей зеленой листвы, — это получился уксусный альдегид:

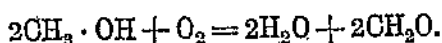


* уксусный альдегид



Опыт 38. Окисление метилового спирта воздухом в присутствии накалиной платины. Налейте в спиртовую лампочку древесного спирта, покройте фитиль сверху колпачком из платиновой сетки

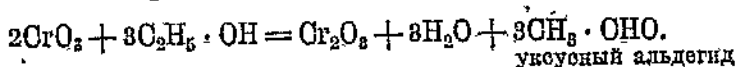
и зажгите лампочку; когда пламя разгорится, потушите его, — сетка продолжает оставаться раскаленной: раскаленная пламенем сетка вызвала окисление спирта кислородом воздуха в альдегид; начавшаяся реакция, выделяя тепло, поддерживает сетку в раскаленном состоянии и тем поддерживает продолжение реакции:



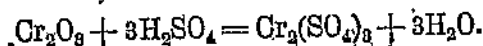
Опыт 39. Получение уксусного альдегида окислением этилового спирта хромовой смесью. К имеющейся в лаборатории заранее приготовленной хромовой смеси, которая получается сливанием 10%-ного раствора двуххромовокислого калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с равным объемом крепкой H_2SO_4 , прибавьте несколько капель этилового спирта. Если не появляется запах уксусного альдегида, то осторожно нагрейте пробирку. Как изменяется окраска смеси? При реакции $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с серной кислотой образуется хромовый ангидрид:



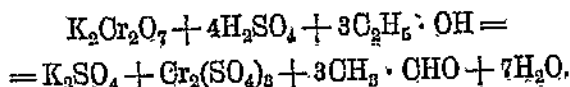
Хромовый ангидрид окисляет спирт в альдегид, сам восстанавливаясь в окись хрома:



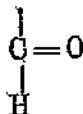
Окись хрома, реагируя с оставшейся серной кислотой, дает зеленый сернокислый хром:



Складывая эти три уравнения, получаем общее уравнение для реакции в целом:



Альдегиды являются продуктом непосредственного окисления спиртов. Молекула всякого альдегида содержит „карбонильную группу“ $\text{C}=\text{O}$, причем эта группа стоит на конце молекулы и соединена одной свободной связью с водородом, а другой — с радикалом; следовательно, для альдегидов характерно присутствие группы:



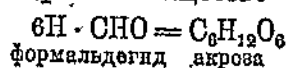
которая соединяется с каким-нибудь радикалом; в зависимости от состава радикала изменяется и состав альдегида. Если вместо радикала поставить водород, то получается простейший альдегид: муравьиный, $\text{H} \cdot \text{CHO}$.

Заменой водорода на различные радикалы получают остальные альдегиды.

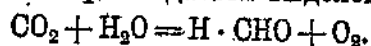
Радикал, заменяющий водород	Название и формула альдегида	Окислением какого спирта получается
Метил CH_3	Уксусный альдегид $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$	Этилового $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
Этил C_2H_5	Пропионовый „ $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$	Пронилового $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
Пропил C_3H_7	Масляный „ $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CHO}$	Бутилового $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
Бутил C_4H_9	Валерьяновый „ $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CHO}$	Амиллового $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$

85. Муравьиный альдегид. Муравьиный альдегид, или формальдегид (по-латыни муравей — *formica*) — газ с температурой кипения, равной -21° . Он применяется в качестве дезинфицирующего средства и для консервирования анатомических препаратов под названием формалина, который представляет 30—40%-ный водный раствор формальдегида. При выпаривании водного раствора муравьиный альдегид полимеризуется, т. е. его молекулы соединяются по несколько вместе, образуя твердое кристаллическое вещество — оксиметилен. При нагревании оксиметилен разлагается вновь, давая газообразный муравьиный альдегид. Для дезинфекции часто применяются так называемые формалиновые лепешки, которые представляют собой оксиметилен, испаряющийся в дезинфицируемом помещении при нагревании на спиртовой лампе особого устройства.

При действии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Mg}(\text{OH})_2$ муравьиный альдегид полимеризуется, образуя сахаристое вещество — акрозу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$:



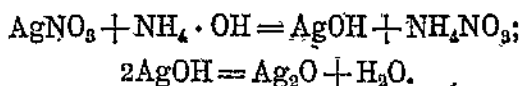
Муравьиный альдегид является первым продуктом ассимиляции углерода зеленым растением. Он образуется из углекислого газа и воды в зеленом листе на солнечном свете под влиянием хлорофилла; процесс этот сопровождается выделением кислорода:



Путем полимеризации муравьиный альдегид далее превращается в сахар и крахмал.

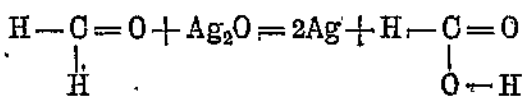
Формальдегид служит исходным материалом для получения многих важных веществ. С аммиаком он образует уротропий, применяющийся как мочегонное средство, а с фенолами дает искусственные смолы, называемые бакелитами и карболитами, заменяющими рог, фарфор и гуттаперчу. Формальдегид служит исходным материалом для изготовления красителей; им пользуются для изготовления подошвенной кожи и непромокаемой ткани, так как с белками он дает неразбухающие в воде соединения. Наконец, он применяется в сельском хозяйстве для борьбы с головней. Технически он получается пропусканием паров метилового спирта вместе с воздухом через раскаленный катализатор, в качестве которого берут платину, золото, серебро, медь или их сплавы.

87. Свойства альдегидов. Опыт 40. Восстановление аммиачного раствора окиси серебра формалином. Возьмите чистую пробирку и освободите ее стенки от находящихся на них следов жира, прокипятив пробирку с раствором едкой щелочи. Сполосните ее водой и налейте раствора ляписа; прибавьте затем к нему нашатырного спирта,—произойдет реакция с образованием серого осадка окиси серебра:

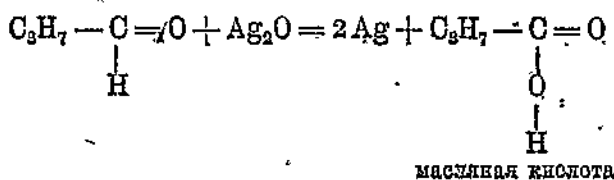
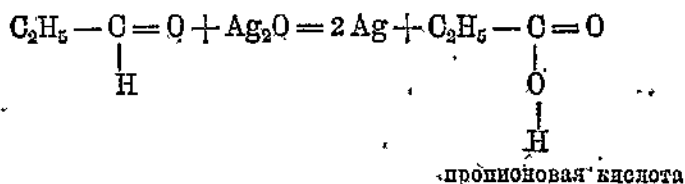
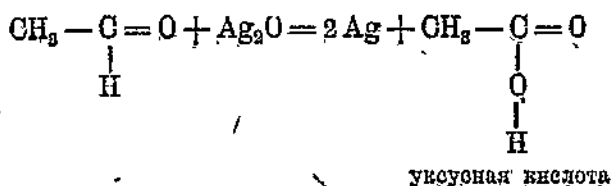


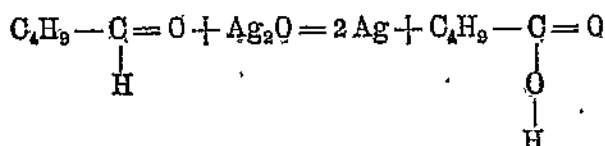
Прибавляйте затем еще нашатырного спирта до тех пор, пока полученная окись серебра не растворится в нем, образовав прозрачный и бесцветный раствор. К раствору окиси серебра в нашатырном спирте прибавьте 2—3 капли формалина и нагрейте пробирку,—на ее стенках появляется серебряное зеркало. На этой реакции основан способ серебрения зеркал, стеклянных шаров, сосудов Дьюара для жидкого воздуха и т. д.

Следовательно, муравьиный альдегид обладает способностью восстанавливать окись серебра; сам он при этом окисляется в соответствующую ему органическую кислоту—муравьиную $\text{H} \cdot \text{COOH}$;



Восстановление окиси серебра.—характерная реакция для альдегидов. При этом каждый альдегид переходит в соответствующую ему кислоту:





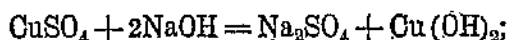
валерьяновая кислота

Таблица, указывающая продукты постепенного окисления углеводов

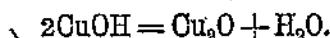
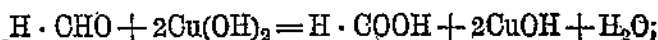
Углеводород		Спирт	
Метан	CH_4	Метиловый	$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$
Этан	C_2H_6	Этиловый	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$
Прован	C_3H_8	Пропиловый	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$
Бутан	C_4H_{10}	Бутиловый	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$
Пентан	C_5H_{12}	Амиловый	$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{OH}$

Альдегид		Кислота	
Муравьиный	$\text{H} \cdot \text{CHO}$	Муравьиная	$\text{H} \cdot \text{COOH}$
Уксусный	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$	Уксусная	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$
Пропионовый	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$	Пропионовая	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$
Масляный	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CHO}$	Масляная	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{COOH}$
Валерьяновый	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CHO}$	Валерьяновая	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{COOH}$

Опыт 41. Восстановление окиси меди формалином. Налейте в пробирку немного формалина, прибавьте $\frac{1}{3}$ объема NaOH и по каплям раствора, пока не появится осадок:



в осадке — гидрат окиси меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Нагрейте пробирку, — выпадет желтый осадок гидрата закиси меди CuOH , переходящий в буро-красную закись меди Cu_2O ¹:



Муравьиный альдегид, окисляясь в муравьиную кислоту, восстанавливает окись меди в закись.

Опыт 42. Окрашивание фуксинсернистой кислоты формалином. Небольшой кристалл фуксина облейте в пробирке водою; через полученный раствор пропускайте SO_2 до полного обесцвечивания. К бесцветному раствору фуксинсернистой кислоты прибавьте 2—3 капли формалина, — появляется фиолетовое окрашивание. Тот же эффект получается с уксусным и другими альдегидами.

¹ Существование гидрата закиси меди в настоящее время оспаривают, а желтый осадок, получающийся в результате восстановления гидрата окиси меди, считают коллоидной формой закиси меди.

Опыт 43. Получение альдегидаммиака. Приготовьте абсолютный эфир, отмыв от обыкновенного эфира спирт водой и затем высушив его; для этого три раза промойте эфир водой в делительной воронке, спуская воду через нижнее отверстие, затем — раствором CaCl_2 ; после этого оставьте эфир стоять в колбе до другого дня с большим количеством прокаленного CaCl_2 , после чего отгоните эфир на водяной бане с холодильником в сухую колбочку (при погашенных горелках!) и снова оставьте стоять с мелко нарезанными кусочками металлического натрия; снова отгоните эфир в колбу

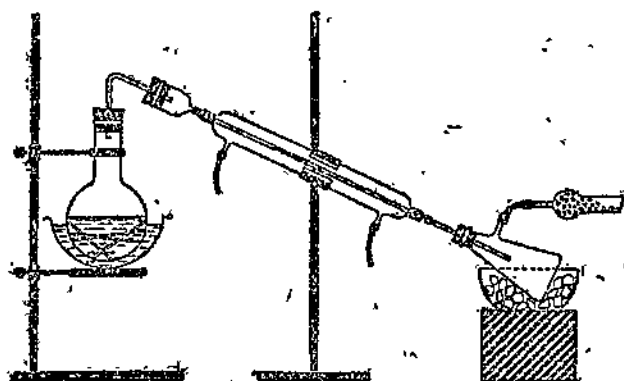


Рис. 46. Отгонка абсолютного эфира.

раствором CaCl_2 ; после этого оставьте эфир стоять в колбе до другого дня с большим количеством прокаленного CaCl_2 , после чего отгоните эфир на водяной бане с холодильником в сухую колбочку (при погашенных горелках!) и снова оставьте стоять с мелко нарезанными кусочками металлического натрия; снова отгоните эфир в колбу

для отсасывания, надетую при помощи пробки на трубку холодильника и закрытую хлоркальцевой трубкой (рис. 46).

В абсолютном эфире растворите немного уксусного альдегида; поместите раствор в колбочку и охлаждайте его льдом. В от-

дельной колбе получите аммиак, выпуская из капельной воронки по каплям крепкий нашатырный спирт на кусочки твердого KOH . Вследствие слабой растворимости газообразного аммиака в крепком растворе KOH аммиак выделяется. Пропустив его для высушивания через трубочку, наполненную негашеной известью¹ (рис. 47), выпускайте аммиак по широкой трубке в раствор альдегида в абсолютном эфире; продолжая охлаждать, последний. Пропускайте аммиак до тех пор, пока раствор не начнет им сильно пахнуть; затем оставьте раствор стоять около часа и отфильтруйте образовавшиеся кристаллы альдегидаммиака. Промойте их на фильтре небольшим количеством сухого эфира и высушите на листе фильтровальной бумаги.

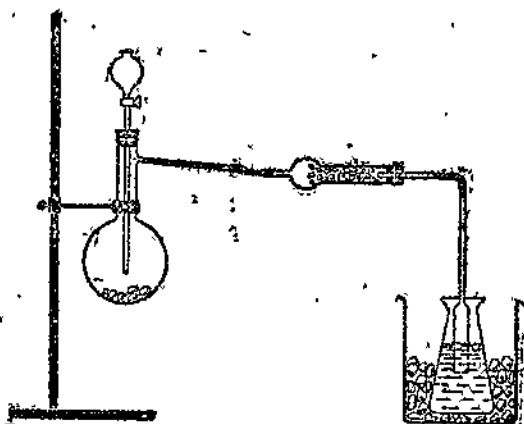
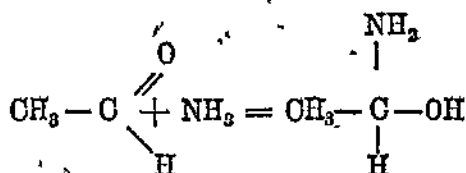


Рис. 47. Получение альдегидаммиака.

аммиак до тех пор, пока раствор не начнет им сильно пахнуть; затем оставьте раствор стоять около часа и отфильтруйте образовавшиеся кристаллы альдегидаммиака. Промойте их на фильтре небольшим количеством сухого эфира и высушите на листе фильтровальной бумаги.

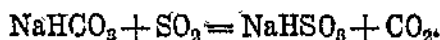
¹ Аммиак нельзя сушить хлористым кальцием, так как он с ним соединяется.

Альдегиды соединяются с аммиаком, образуя альдегидаммины¹.

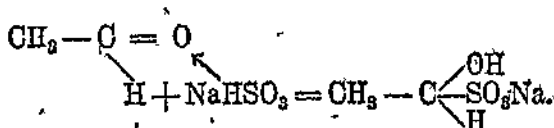


альдегидаммин

Опыт 44. *Соединение альдегида с NaHSO₃*. Взвесьте 5 г двууглекислой соды и растворите ее в равном весе воды. Через полученный крепкий раствор соды пропускайте SO₂, пока раствор ее не начнет сильно им пахнуть; произойдет реакция с образованием NaHSO₃:



Полученный раствор NaHSO₃ охладите льдом, смешайте с 1/5 объема уксусного альдегида и взболтайте, — появляются кристаллы соединения альдегида с NaHSO₃:



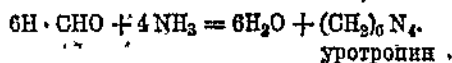
Если кристаллы не выпадают, трите стеклянной палочкой о стенки пробирки, пока они не появятся (иногда не скоро).

Опыт 45. *Осмоление альдегида под влиянием щелочи*. К слабому раствору NaOH или KOH прибавьте несколько капель уксусного альдегида и слегка нагревайте: раствор желтеет, буреет, наконец, чернеет, и альдегид постепенно превращается в смолу.

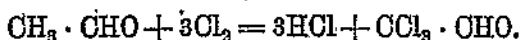
Все предельные альдегиды кроме муравьиного, — жидкости с характерным запахом; низшие члены этого гомологического ряда растворимы в воде; по мере усложнения радикала растворимость в воде уменьшается; все растворимы в спирте и эфире. Альдегиды легко окисляются; поэтому они восстанавливают окись серебра и окис медь. Альдегиды окрашивают в фиолетовый цвет фуксинсернистую кислоту; с аммиаком и NaHSO₃ они образуют кристаллические соединения; очень легко полимеризуются; при нагревании со щелочами осмоляются. Как общее правило, альдегиды кипят ниже соответствующих спиртов.

При действии на водные растворы альдегидов амальгамы натрия они восстанавливаются в первичные спирты.

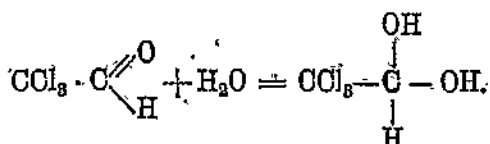
¹ Исключением является муравьиный альдегид, который с NH₃ выделяет воду и образует уротропин:



88. Хлораль и хлоральгидрат. При действии на уксусный альдегид хлора в присутствии влаги происходит замена водорода в радикале на хлор.

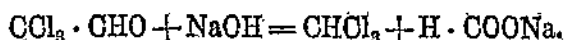


$\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$ называется хлоралем; он представляет собой жидкость маслянистого вида и острого запаха, энергично соединяется с водой, образуя кристаллический хлоральгидрат $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$.

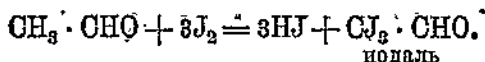


Хлоральгидрат употребляется в медицине в качестве анестезирующего средства.

Хлораль едким натром разлагается на хлороформ и муравьино-кислый натрий:



89. Иодная реакция этилового спирта. Иод действует на альдегид подобно хлору: получается иодаль, аналогичный хлоралю:



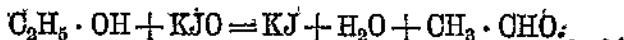
Опыт 46. Получение иодоформа. В пробирку положите два кристаллика иода средней величины, налейте 1 см³ спирта и 1 см³ 25%-ного раствора едкого кали. Нагревайте почти до кипения. При этом весь иод должен обесцветиться. Если обесцвечивания не произошло, то добавьте еще немного раствора едкого кали. После охлаждения выпадают желтоватые кристаллы иодоформа и чувствуется его характерный запах. Если не происходит выпадения кристаллов, то добавьте еще немного иода и поступите, как только что было указано.

Образование иодоаля объясняет реакцию открытия этилового спирта при помощи иода: в испытуемой жидкости растворяют кристаллик иода, прибавляют КОН до обесцвечивания и нагревают, — при наличии этилового спирта ощущается ясный запах иодоформа. Ход реакции следующий:

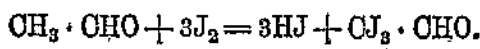
1. При действии КОН на иод получается иодноватистокислый калий КJO наряду с КJ:

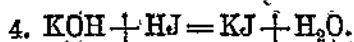


2. КJO, легко отщепляя кислород, окисляет спирт в альдегид:



3. Иод переводит альдегид в иодаль:

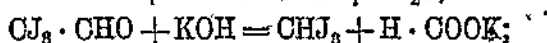
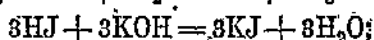
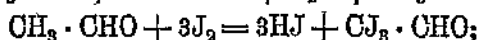
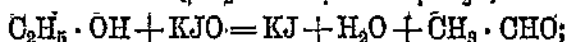




5. KOH, действуя на иодаль, образует иодоформ и муравьино-кислый калий:

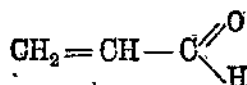


Складывая уравнения отдельных фаз, получаем уравнение реакции спирта с иодом и едким кали в целом:

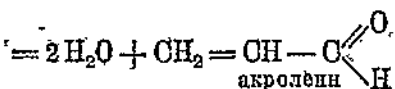
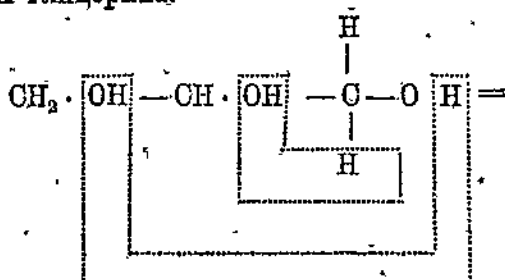


Следует, однако, указать, что и другие вещества, содержащие группу атомов $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$, как например, ацетон, дают в указанных условиях иодоформ.

90. Непредельные жирные альдегиды. Простейший непредельный альдегид:



носит название акролеина; он представляет бесцветную жидкость с неприятным резким запахом; получается при отщеплении воды от молекулы глицерина:

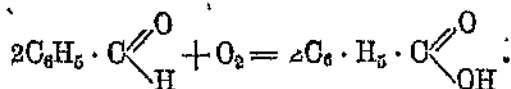


Отщепление воды происходит при нагревании или при действии водоотнимающих веществ. Поэтому акролеином пахнут пригоревшее сало и мясо во время поджаривания, так как при разложении жира образуется глицерин.

Акролеин является продуктом окисления непредельного аллилового спирта $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ и сам, окисляясь, переходит в непредельную акриловую кислоту $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$.

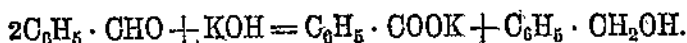
отвечает бензойный альдегид $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$; он представляет собой бесцветную жидкость, кипящую при $+170^\circ$, труднорастворимую в воде и обладающую горькоминдальным запахом. При окислении он переходит в бензойную кислоту $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$.

Опыт 48. *Окисление бензойного альдегида в бензойную кислоту.* Вылейте несколько капель бензойного альдегида на часовое стекло, — через час или два жидкость закристалливается, переходя в твердую бензойную кислоту, альдегид окислился кислородом воздуха:



Опыт 49. *Получение фенилгидразона бензойного альдегида.* В пробирку налейте 3 см³ воды, 4 капли фенилгидразина и несколько капель крепкой уксусной кислоты до растворения фенилгидразина. К полученному раствору прибавьте 3 капли бензойного альдегида и встряхивайте. Выпадает белый осадок фенилгидразона бензойного альдегида. Напишите уравнение реакции.

94. Свойства ароматических альдегидов. Ароматические альдегиды повторяют свойства жирных, но с NH_3 они реагируют с выделением воды, а при действии едких щелочей претерпевают интересное превращение: одна часть их окисляется за счет другой — половина переходит в соль кислоты, а другая половина восстанавливается в соответствующий спирт; так, бензойный альдегид под влиянием КОН переходит в бензойнокислый натрий и бензильовый спирт:



Опыт 50. *Действие едкой щелочи на бензойный альдегид.* Растворите 27 г КОН в 25 см³ воды; к раствору в колбе прибавьте 30 г свеженегерманного бензойного альдегида, сильно взболтайте, закройте колбу корковой пробкой и оставьте на ночь. За ночь выпадут кристаллы $C_6H_5 \cdot COOK$, а в растворе образуется бензильовый спирт. К полученной смеси прилейте столько воды, чтобы бензойнокислый калий перешел в раствор, а затем жидкость перелейте в делительную воронку. Прибавив равный объем эфира, энергично встряхивайте, держа делительную воронку пробкой вниз и открывая после каждого встряхивания кран. Поставив воронку в нормальное положение, слейте нижний слой в стакан, а верхний слой, содержащий раствор бензильового спирта в эфире, — в колбу. Водный слой опять перелейте в делительную воронку и повторите извлечение эфиром, сливая нижний слой в стакан, а верхний слой присоединяя к предыдущей эфирной вытяжке. Это извлечение повторите еще 2 раза. Взяв маленькую колбочку Бюрца (40 см³), закройте ее пробкой, в которой закрепите капельную воронку. Поставив колбочку на горячую водяную баню, огонь под которой

должен быть потушен, и соединив трубку колбы с холодильником, налейте эфирную вытяжку в воронку и в колбу до половины ее объема и, пустив в холодильник сильную струю воды, отгоните эфир. Не забудьте о капиллярах. Приемником служит колба, отверстие которой закрыто ватой. В колбечке остается бензиловый спирт, который перешел в эфирный раствор. Перегоните его (т. кип. равна $+205^{\circ}$) с термометром и холодильной трубкой вместо холодильника на голом огне и определите процент выхода. В стакан, в кото-

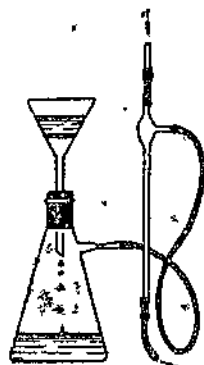
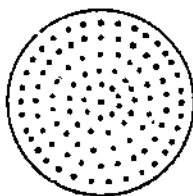


Рис. 48. Прибор для отсасывания.



ром у вас находится раствор бензойнокислого калия, прилейте раствор соляной кислоты,—выпадут кристаллы бензойной кислоты.

Приготовьте прибор для отсасывания (рис. 48), состоящий из толстостенной колбы с боковой трубкой, которая соеди-

няется с водоструйным насосом, дающим разрежение. В горлышко колбы при помощи резиновой пробки или толстостенной резиновой трубки вставлена фарфоровая воронка, имеющая ситовидную перегородку; на перегородку положите кружок фильтровальной бумаги такого диаметра, чтобы дырочки сита были ею прикрыты. Для того чтобы фильтр пристал к сити, смочите его слегка водой. На приготовленный таким образом фильтр вытряхните из стакана кристаллы бензойной кислоты и откройте кран водоструйного насоса. Благодаря создающемуся в колбе уменьшенному давлению кристаллы быстро освобождаются от пропитывающего их раствора. Для освобождения от остатков хлористого калия промойте их на фильтре небольшим количеством воды, для чего остановите насос, полейте кристаллы водой и снова пустите насос. Промытые кристаллы растворите в стаканчике в возможно малом количестве горячей воды и дайте спокойно охладиться. Выпадают кристаллы чистой бензойной кислоты, в то время как все примеси остаются в маточном растворе.

Кристаллы бензойной кислоты отсосите в приборе по-предыдущему, промойте на фильтре небольшим количеством холодной воды, поместите на сутки для высушивания в эксикатор и определите ее точку плавления ($+121^{\circ}$). Определение точки плавления укажет вам, что полученное вещество есть именно бензойная кислота, а также—насколько она чиста ¹.



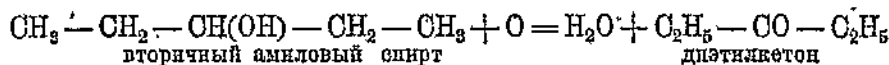
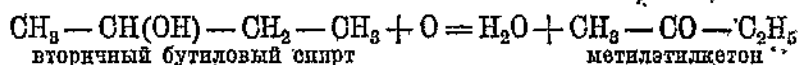
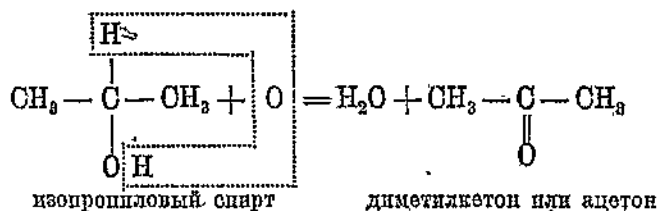
Рис. 49. Прибор для определения температуры плавления.

¹ При загрязнении точка плавления вещества покажет отклонение от точки плавления бензойной кислоты.

Для определения точки плавления служит прибор (рис. 49), состоящий из круглодонной колбы, наполненной вазелиновым маслом или крепкой H_2SO_4 ; в колбу погружена пустая пробирка; в обеих пробках сделаны боковые вырезы; в пробирку погружен термометр, к шартику которого прикреплен при помощи резинового колечка запаянный с одного конца капилляр, наполненный испытуемым веществом, — бензойной кислотой. Вещество должно плотно без промежутков набивать капилляр. Уплотнять его можно постукиванием о стол, а также при помощи другого более тонкого капилляра или чистой неокисленной металлической проволоки (лучше платиновой). Когда прибор собран, укрепите его в штативе, уменьшите пламя горелки до небольшого язычка и осторожно водите им по поверхности колбы, внимательно наблюдая за веществом в капилляре. Как только оно начнет плавиться, переведите глаза вверх на термометр и заметьте его показание, — это будет температура плавления данного вещества.

КЕТОНЫ

§5. Получение, строение и свойства кетонов. Альдегиды получают при окислении лишь первичных спиртов. При окислении вторичных спиртов получают кетоны. В молекуле кетонов также заключается карбонильная группа $C=O$, но в отличие от альдегидов она стоит не на конце, а в середине молекулы, так что обе единицы валентности карбонильного атома удерживают радикалы:

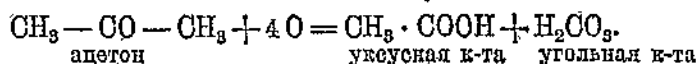


Название кетона образуется из названия обоих радикалов с прибавлением слова „кетон“.

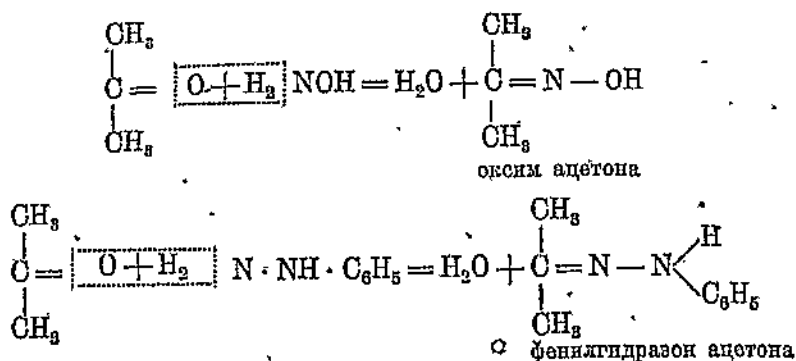
В отличие от альдегидов кетоны не восстанавливают окись серебра; при действии же более сильных окислителей они дают кислоты с меньшим числом углеродных атомов, чем было в кетоне, т. е. при окислении молекула кетона разлагается.

Распад молекулы происходит в месте нахождения карбонильной группы.

Например:



При действии гидроксиламина и фенилгидразина кетоны подобно альдегидам дают оксимы и фенилгидразоны:



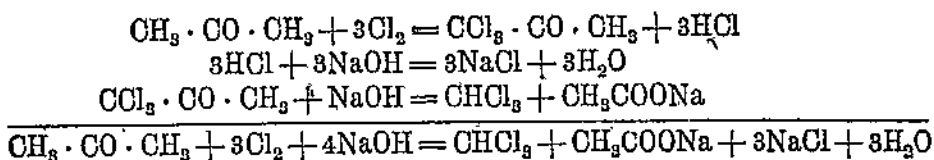
Кетоны не окрашивают фуксинсернистую кислоту, но соединяются с NaHSO_3 и при восстановлении переходят во вторичные спирты.

По характеру радикалов отличают кетоны: жирные, смешанные и ароматические.

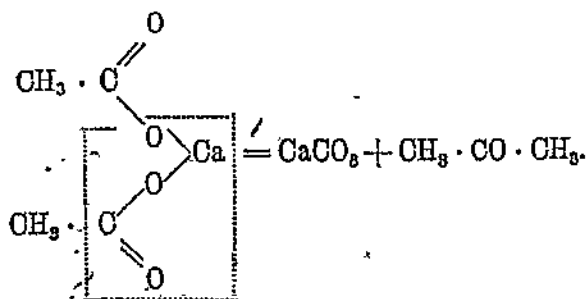
96. Жирные предельные кетоны. Предельные кетоны представляют жидкости, из которых лишь первые члены ряда растворимы в воде. Из них практическое применение имеет ацетон.

97. Ацетон. Ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ получается вместе с древесным спиртом при сухой перегонке дерева; он представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом, легко растворимую в воде. Ацетон находит себе применение при приготовлении хлороформа и иодоформа, в технологии бездымного пороха и ацетатного шелка, а также как растворитель.

Получение хлороформа из ацетона можно выразить уравнениями:



Технически ацетон получается в громадном количестве разложением уксуснокислого кальция $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ при прокаливании:



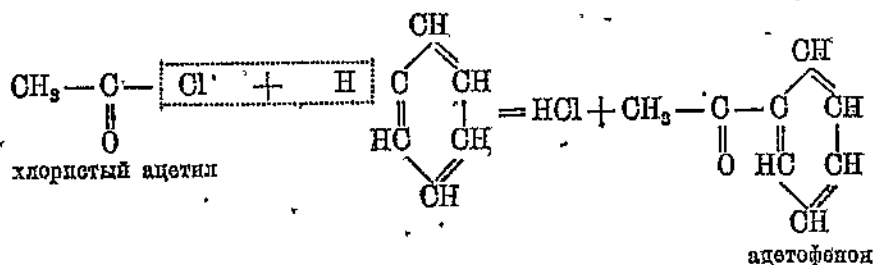
Другой путь его получения—это ацетонобутиловое брожение сахаристых веществ, происходящее под влиянием некоторых бактерий. При этом брожении наряду с ацетоном образуются первичный бутиловый и этиловые спирты и происходит выделение углекислого газа и водорода:



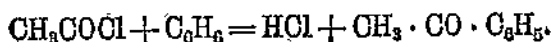
Исходным сырьем служит обычно крахмал кукурузы. Дать точное уравнение реакции невозможно.

§3. Смешанные и ароматические кетоны. Смешанные и ароматические кетоны представляют твердые кристаллические вещества. Простейшим смешанным кетоном является: $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$ —метилфенилкетон или ацетофенон; простейшим ароматическим кетоном: $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ —дифенилкетон или бензофенон. Смешанные и ароматические кетоны получают по реакции Фриделя и Крафта действием хлорангирида соответствующей кислоты на ароматический углеводород в присутствии $AlCl_3$.

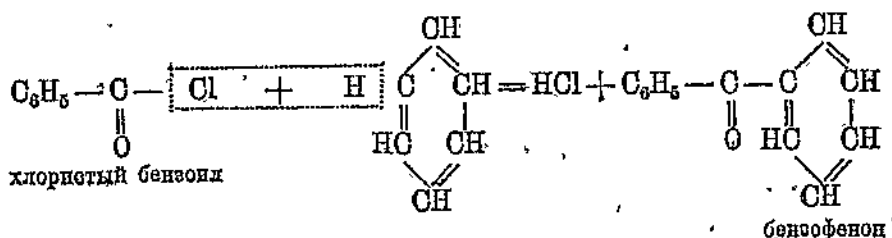
Получение ацетофенона:



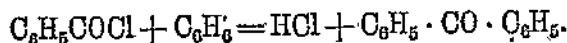
или



Получение бензофенона:

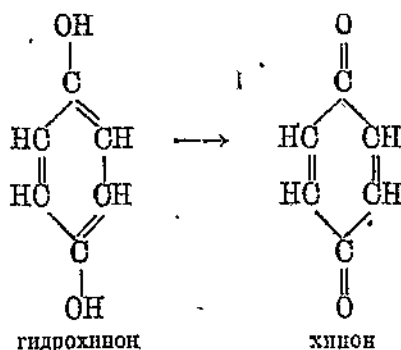


или

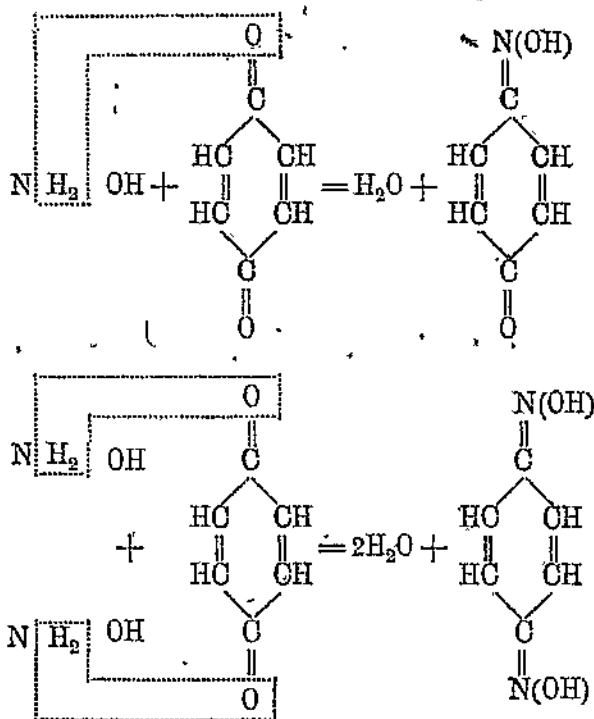


Ацетофенон употребляется в медицине для усыпления и носит название гипнона.

99. **Хинон.** Хинон производится от гидрохинона отнятием двух атомов водорода от гидроксильных групп:



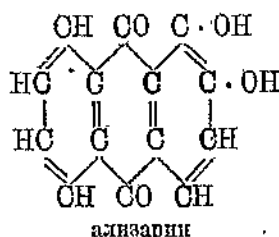
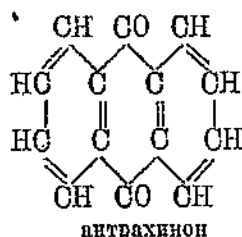
Хинон представляет собой золотисто-желтые кристаллы с темп. плавления, равной $+116^\circ$, обладающие острым запахом. Он обнаруживает реакции дикетона; например, с гидроксиламином дает монооксим $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}(\text{OH})$ и диоксим $(\text{OH})\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}(\text{OH})$:



Хинон обычно получается окислением анилина хромовой смесью. Хинон легко возгоняется.

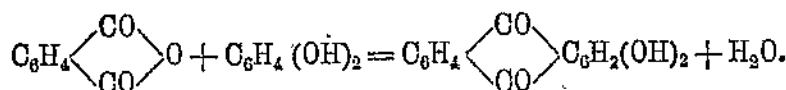
Опыт 50. *Возгонка хинона.* Пользуясь приемом, описанным в опыте 20, произведите возгонку хинона.

100. Антрахинон. При окислении антрацена хромовой смесью получается его дикетон, называемый антрахиноном $C_{14}H_8O_2$:

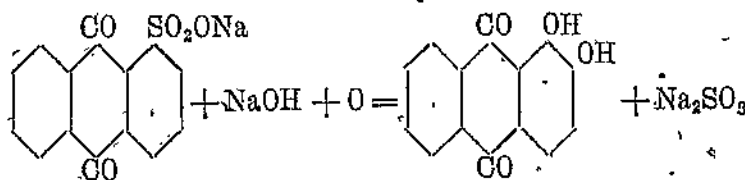


Антрахинон кристаллизуется в желтых кристаллах с температурой плавления 277° ; точка кипения 882° . Главнейшее производное его — 1,2-диоксиантрахинон или аливарин — один из важнейших красителей, издавна употреблявшийся для кумачевого крашения. До 1869 г. он добывался из корней растения, называемого крапом, или мареной (*Rubia tinctorum*), разводившегося в Южной Франции и на Кавказе. Аливарин — красные иглы с температурой плавления 289° , в воде почти нерастворим.

В 1869 г. Гребс и Либерман перегонкой с цинковой пылью восстановили ализарин в антрацен, а затем получили его синтетически из фталевого ангидрида и пирокатехина:



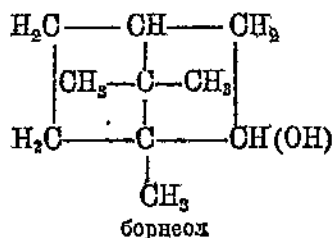
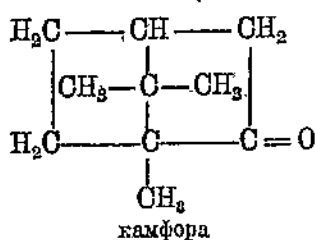
В настоящее время весь аливарин, применяемый в технике, готовится искусственно сплавлением натриевой соли антрахинон-сульфокислоты со щелочами в присутствии бертолетовой соли, действующей как окислитель:



В 1865 г. марены производилось на сумму в 35 млн. руб., а теперь ее можно видеть только в коллекциях или музеях.

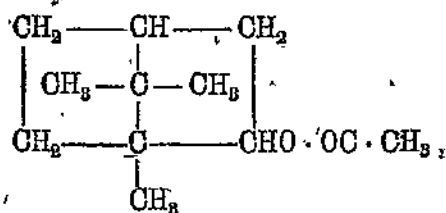
101. Камфора. Из алициклических кетонов наибольшее значение имеет обыкновенная, или японская камфора, добываемая перегонкой с водяным паром древесины и листьев камфарного дерева (*Laurus camphora*), растущего в Японии и в Китае. Камфора — бесцветная, прозрачная кристаллическая масса с характерным камфарным запахом, плавится при 175° , кипит при 209° и несколько летуча даже при обыкновенной температуре. Она имеет весьма обширное применение в производстве целлюлоида и по-

роха, а также в медицине. В результате громадного количества исследований для камфоры установлено следующее строение:



При восстановлении она, как кетон, переходит во вторичный спирт, называемый борнеолом.

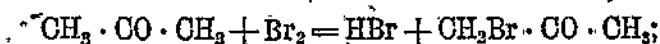
Уксуснокислый эфир борнеола:



находится в хвое сибирской пихты, растущей в большом количестве в Сибири и на востоке европейской части СССР. Омылением этого эфира щелочью получается борнеол, который затем окисляется в камфору. Таким образом камфора и добывается в СССР. Кроме того, камфора в большом количестве получается синтетическим путем из скипидара. Вследствие сложности этого процесса разбор его здесь не приводится.

102. Галоидозамещенные кетоны. При действии галоидов на кетоны последние замещают один или несколько водородных атомов галоидами. При этом могут получиться вещества, обладающие слезоточивым действием и принадлежащие к числу боевых отравляющих веществ. Из галоидозамещенных кетонов лакримогенностью обладают лишь жирные и смешанные; последние — лишь при условии введения галоида в жирный, а не в ароматический радикал.

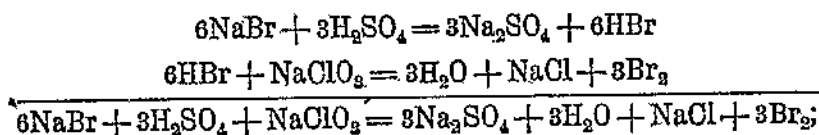
103. Бромацетон $\text{CH}_3\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Бромацетон получается при действии брома на ацетон:



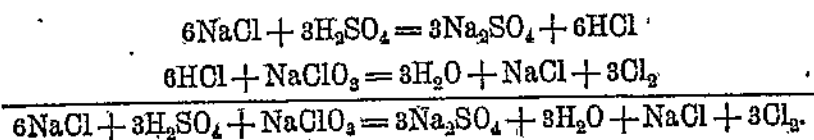
он представляет собой бесцветную жидкость, плохо растворимую в воде, хорошо — в спирте, эфире и других органических растворителях; медленно гидролизуется холодной водой, быстрее — горячей и щелочами; при хранении разлагается с выделением бромистого водорода и темнеет вследствие полимеризации; для нейтрализации бромистого водорода при хранении бромацетона к нему прибавляют магнезию MgO . Температура кипения равна $+138^\circ$.

Бромацетон является лагриматором, в несколько раз более сильным, чем галоидозамещенные ароматические углеводороды, и отчасти удушающим боевым веществом. Первоначально он применялся германцами и французами в артиллерийских химических снарядах, но легкость защиты (даже плотно прилегающими очками) свела его к роли испытателя противогазов. Средствами дегазации служат щелочи; средством индивидуальной защиты — противогаз с активированным углем. Бромацетон слегка разъедает железо; поэтому первоначально его перевозили в железных цистернах, освинцованных изнутри; впоследствии освинцовывание прекратили. Введение второго атома брома в молекулу бромацетона не влияет на его токсичность; дальнейшее введение брома понижает токсичность.

Вследствие большей дешевизны бромистых солей сравнительно с чистым бромом французы стали применять для получения бромацетона бромистые соли, вытесняя из них бром действием хлорноватокислого натрия в кислой среде:



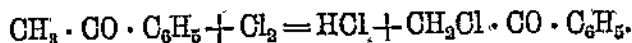
при этом бром получается не чистый, а с примесью хлора, так как получаемый при реакции NaCl в свою очередь окисляется хлорноватокислым натрием:



Поэтому при непосредственной обработке ацетона кислой смесью бромистых солей с хлорноватокислым натрием получается не чистый бромацетон, а смесь, состоящая из 80% бромацетона и 20% хлорацетона; эту смесь французы применяли под названием мартонита.

104. Хлорацетон $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Температура кипения равна $+119^\circ$. Хлорацетон получается при действии хлора на ацетон. По свойствам он похож на предыдущий, но токсичность его меньше; применялся, как предыдущий, но реже.

105. Хлорацетофенон $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Хлорацетофенон получается при действии хлора на ацетофенон:



Он представляет собой твердое кристаллическое вещество с приятным запахом фиалки; температура плавления равна $+58^\circ$; в воде не растворяется и водой не гидролизует; растворяется в спирте, эфире и сероуглероде, щелочи гидролизуют его; очень стойк при взрывах, очень слабо летуч, трудно распыляется

и является одним из самых сильных лакриматоров. Таким образом хлорацетофенон есть стойкое боевое отравляющее вещество; стойкость позволяет употреблять его для снаряжения дымовых свечей и ручных гранат; быстрое оседание исключает применение хлорацетофенона в артиллерийских снарядах. Средством индивидуальной защиты служит противогаз с активированным углем, снабженный противодымным фильтром. Раздраженные глаза не требуют лечения.

* *

Вопросы для повторения

1. Какие вещества называются альдегидами? Напишите структурные формулы первых пяти альдегидов. 2. Как могут быть получены альдегиды? Напишите уравнения окисления метилового спирта окисью серебра и этилового спирта хромовой смесью.

3. Что называется формалином? 4. Что такое оксиметилен? 5. Что происходит с формальдегидом при действии на него извести? 6. Какое значение формальдегид имеет в природе? 7. Для чего он применяется и как получается в технике? 8. При каких условиях происходит полимеризация уксусного альдегида в паральдегид и метальдегид? Напишите структурную формулу паральдегида. 9. Напишите уравнение альдольного уплотнения. При каких условиях оно происходит?

10. Что происходит при действии на альдегиды аммиачного раствора экспан серебра? Напишите уравнения окисления первых пяти альдегидов. 11. Что происходит при действии альдегидов на фуконсернистую кислоту? 12. Какие вещества получаются при действии на альдегиды аммиака? Напишите уравнения. 13. Что образуют альдегиды с NaHSO_3 ? Напишите уравнение. 14. Что получается при действии на альдегиды щелочей? 15. В какие вещества восстанавливаются альдегиды амальгамой натрия? Напишите уравнения. 16. Как получается хлораль? Напишите уравнение. 17. Напишите формулу хлоральгидрата. 18. Напишите уравнение подвой реакции на-этиловый спирт.

19. Напишите формулу акролеина и уравнения реакции получения его из глицерина. 20. Напишите формулу пропилового альдегида.

21. Как получаются фенилгидразоны? Напишите уравнения. 22. Как получаются оксимы? Напишите уравнения.

23. Напишите формулу бензойного альдегида и уравнение его окисления в бензойную кислоту. 24. Чем отличаются ароматические альдегиды от жирных? 25. Что происходит с ароматическими альдегидами при действии на них одной щелочи? Напишите уравнение. 26. Какие вещества называются кетонами? Приведите примеры. 27. Как могут быть получены кетоны? Напишите уравнения. 28. Окрашивают ли кетоны фуконсернистую кислоту и окисляются ли окисью серебра? 29. Что получается при действии на кетоны гидроксизамин и фенилгидразина? Напишите уравнения. 30. В какие вещества восстанавливаются кетоны?

31. Напишите формулу ацетона. 32. Напишите формулы ацетофенона и бензофенона и уравнения реакций их получения.

33. Напишите формулу хинона и уравнения реакций получения его оксимов. 34. Напишите формулу антрахинона. 35. Напишите формулу ализарина и уравнения реакций его получения. 36. Для чего применяется ализарин?

37. Напишите формулы камфоры и борнеола. 38. Из чего получается и для чего применяется камфора?

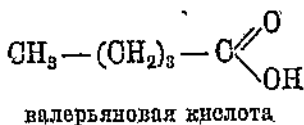
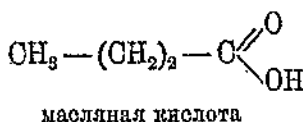
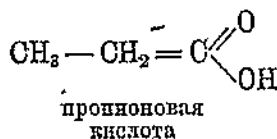
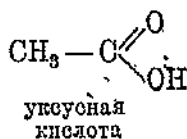
39. Какими свойствами обладают многие из галоидозамещенных кетонов? 40. Напишите формулы хлорацетона и бромацетона. 41. Что такое маргонит? 42. Напишите формулу хлорацетофенона. 43. Каковы его свойства?

ГЛАВА ПЯТАЯ

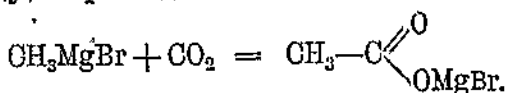
КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

ОДНОСНОВНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

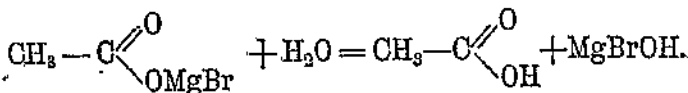
106. Введение. В гл. IV было установлено, что органические кислоты могут быть получены при окислении альдегидов и были выведены формулы строения некоторых из них:



Другой способ получения этих веществ, дающий представление об их строении, заключается в действии на магнийорганические соединения углекислого газа. Реакция идет в две фазы. Сначала образуется продукт присоединения:



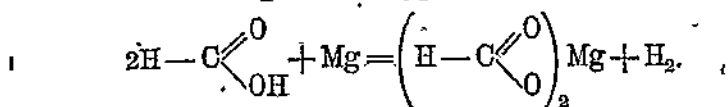
Последний в дальнейшем разлагается водой:



Как видно из приведенных формул, во всех кислотах находится одновалентная группа атомов $-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$. Эта группа получила название карбоксила, а вещества, ее заключающие, — карбоновых кислот.

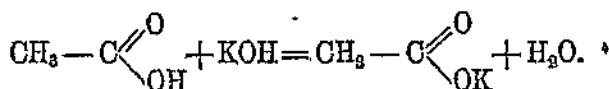
Опыт 51. Кислотные свойства карбоновых кислот. 1. В две пробирки налейте 10%-ные растворы муравьиной и уксусной кислот и испытайте их лакмусом. Как изменяется окраска последнего?

2. В пробирку к растворам муравьиной и уксусной кислот добавьте несколько стружек или обрезков ленты магния. Что происходит? Для того чтобы выяснить природу выделяющегося газа, испытайте его горящей лучиной. Реакция между муравьиной кислотой и магнием выражается уравнением:



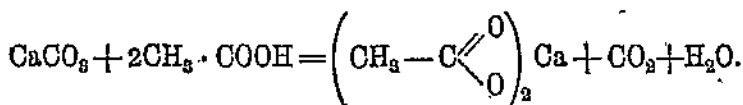
3. В стаканчик налейте 10 см³ 10%-ной уксусной кислоты и нейтрализуйте ее 10%-ным раствором едкого кали. Момент нейтрализации определите, перенося каплю жидкости на лакмусовую бумажку. Полученный нейтральный раствор выпарьте в фарфоровой чашке до начала энергичной кристаллизации. Что за вещество закристаллизовалось в чашечке?

Нейтрализация уксусной кислоты едким кали происходит по уравнению:



4. В пробирку положите несколько кусочков мела и прилейте немного 10%-ного раствора уксусной кислоты. Закрыв отверстие пробирки пробкой с отводной трубкой, другой конец последней погрузите слегка в баритовую воду, налитую в другую пробирку. Что происходит с баритовой водой? Чем объясняется ее помутнение? Что за газ выделяется при взаимодействии уксусной кислоты с мелом?

Эта реакция выражается равенством:

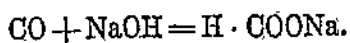


Эти опыты показывают, что карбоновые кислоты, подобно кислотам неорганическим, показывают кислую реакцию с индикаторами и легко образуют соли с металлами и основаниями. Во всех этих случаях кислотным водородом является водород гидроксила. Гидроксильная группа находится как в молекулах спиртов, так и в молекулах кислот. Но спирты индифферентны по отношению к индикаторам, в то время как водород гидроксила в кислотах обладает всеми свойствами кислотного водорода. Усиление кислотных свойств гидроксила в кислотах объясняется влиянием на него кислорода карбонильной группы, с углеродом которой непосредственно связан гидроксил.

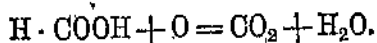
Но карбоновые кислоты, в отличие от минеральных кислот, в большинстве случаев — кислоты очень слабые: в водном растворе они диссоциированы лишь в очень малой степени и по своей силе весьма значительно уступают кислотам соляной, азотной и серной.

107. Муравьиная кислота. Муравьиная кислота $\text{H} \cdot \text{COOH}$ находится в теле муравьев и в волосках жгучей крапивы. В середине

ХІХ в. Берцли показал, что она может быть получена окислением до 160° в запаянной трубке крепкого раствора едкого кали с окисью углерода: $\text{CO} + \text{KOH} = \text{H} \cdot \text{COOK}$. Это был один из первых примеров синтетического получения органических веществ. В настоящее время ее готовят технически пропусканием окиси углерода через нагретый едкий натр:



Опыт 52. Окисление муравьиной кислоты. В пробирку налейте 2 см³ муравьиной кислоты, добавьте немного разбавленной серной кислоты и раствора марганцевокислого калия. Закрыв отверстие пробирки пробкой с отводной трубкой, другой конец последней опустите в баритовую воду и нагрейте пробирку. Нагревать смесь надо осторожно, чтобы кислота не попала в баритовую воду. Почему происходит обесцвечивание раствора? В какое вещество восстанавливается KMnO_4 ? Как изменяется при этом валентность марганца? Какое газообразное вещество образуется в результате окисления муравьиной кислоты?



Способность муравьиной кислоты окисляться даже слабыми окислителями, как например Ag_2O , объясняется тем, что она, как видно из формулы строения, является не только кислотой, но и альдегидом.

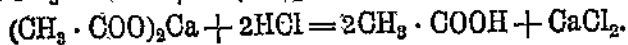
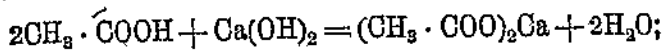
Опыт 53. Разложение муравьиной кислоты. 1½ см³ муравьиной кислоты налейте в пробирку и, добавив равный объем крепкой H_2SO_4 , нагрейте на горелке. Подожгите выделяющийся газ. Какого цвета его пламя? Напишите уравнение разложения муравьиной кислоты, зная, что продуктами реакции являются вода и окись углерода. Серная кислота служит только водоотнимающим средством.

Легкая окисляемость, способность разлагаться под влиянием водоотнимающих средств с выделением CO — характерные, индивидуальные особенности муравьиной кислоты, не повторяющиеся у ее гомологов. От последних она отличается кроме того своей силой — в водном растворе она диссоциирована довольно значительно.

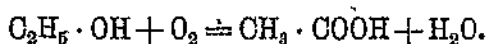
Муравьиная кислота применяется при крашении тканей. 1,25%-ный раствор ее известен под названием «муравьиного спирта».

108. Уксусная кислота. Уксусная кислота $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ до последнего времени получалась технически двумя способами: сухой перегонкой дерева и уксусным брожением спиртовых жидкостей.

При сухой перегонке дерева уксусная кислота собирается в подсмольной воде. Для отделения уксусной кислоты от древесного спирта и других веществ ее нейтрализуют известью и полученный уксуснокислый кальций, так называемый древесный порошок, разлагают соляной или серной кислотами:



Сущность уксусного брожения спиртовых жидкостей заключается в окислении этилового спирта в уксусную кислоту под влиянием особых бактерий (*Micoderma aceti*), называемых нередко „уксусным грибом“. Бактерии, размножаясь на поверхности спиртовых жидкостей, окисляют спирт кислородом воздуха при помощи особого энзима в уксусную кислоту. Они являются передатчиками кислорода:



При получении уксуса по орлеанскому способу подвергают окислению вино, пиво, фруктовый сок в бочках, а для получения

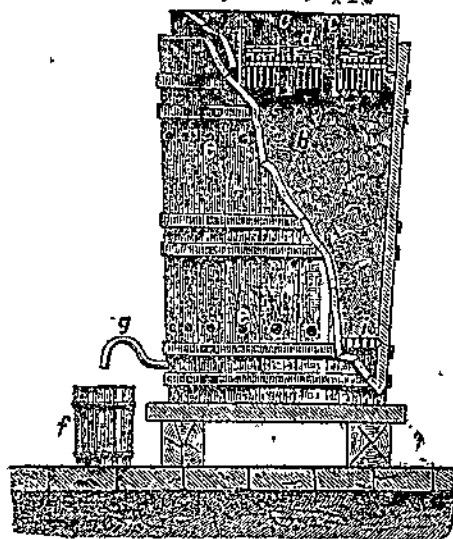
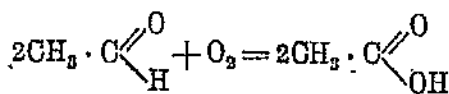
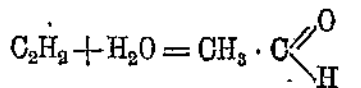


Рис. 50. Градирная бочка для получения уксусной кислоты по скорому способу.

кадки. Стеклоянная сифонная трубка *g* доходит до нижнего края боковых отверстий.

Третий способ получения уксусной кислоты представляет окисление ацетилена кислородом воздуха в присутствии солей окиси ртути, действующих как катализатор. Сначала образуется уксусный альдегид, который кислородом воздуха в присутствии солей марганца как катализаторов окисляется в уксусную кислоту:



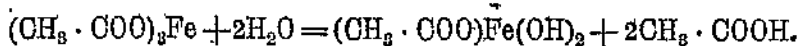
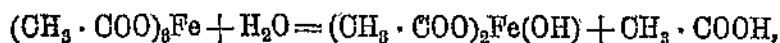
Способ этот, несмотря на новизну технической разработки, уже имеет заводское значение.

В безводном состоянии уксусная кислота — твердое, кристаллическое тело, плавящееся при $16,5^{\circ}$ и в значительной мере напоминающее лед; отсюда ее название — ледяная уксусная кислота.

Уксусная кислота, как и большинство карбоновых кислот — кислота слабая. Ее соли, называемые ацетатами, подвергаются сильному гидролизу. При кипячении с водой уксуснокислых солей окиси железа и алюминия выпадают аморфные хлопьевидные осадки основных солей.

Опыт 54. *Гидролиз уксуснокислого железа.* В стаканчик к нейтральному раствору уксуснокислого натрия прилейте раствора FeCl_3 . Как изменяется цвет раствора? Окрашивание объясняется образованием мало диссоциированного уксуснокислого железа $(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{Fe}$.

Кипятите раствор до появления темнокрасного осадка основного уксуснокислого железа:



Как сама уксусная кислота, так и ее соли находят обширное применение. Уксусная кислота применяется как приправа к пище и для консервирования мясных и рыбных продуктов.

Уксусносвинцовая соль $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2\text{Pb}$ называется свинцовым сахаром и применяется в красильном деле; ядовита.

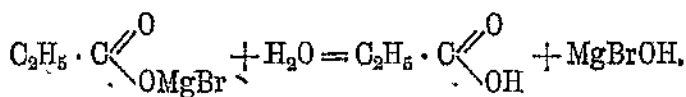
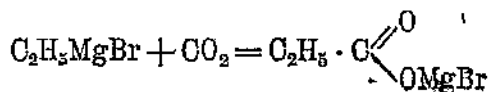
Основная уксусносвинцовая соль $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_3\text{Pb} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ называется свинцовым уксусом, применяется в медицине (свинцовая примочка); ядовита. Основная уксусномедная соль состава $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ применяется как синяя краска, под именем ярь-медянки. Она весьма ядовита.

Соединение уксусномедной соли с мышьяковистомедной солью составляет швейнфуртскую зелень — чрезвычайно ядовитое вещество, применяющееся для борьбы с полевыми вредителями. Для этой цели опрыскивают растения взболтанной в воде швейнфуртской зеленью или распыляют ее в сухом состоянии.

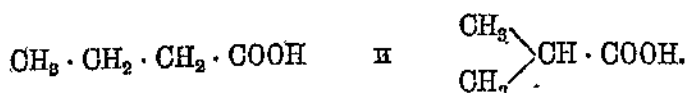
Уксуснокислые соли железа, хрома и алюминия применяются в красильном деле как протравы (§ 222).

Уксуснокальцевая соль $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2\text{Ca}$ при нагревании распадается на углекислый кальций и ацетон. Эта реакция служит для технического получения ацетона. Напишите уравнение реакции.

109. Пропионовая, масляная и валериановая кислоты. Пропионовая кислота $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ или $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ может быть получена окислением пропилового спирта и действием на магнийбромэтил углекислого газа:

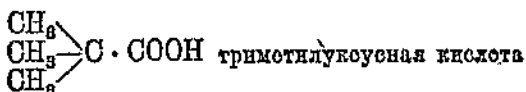
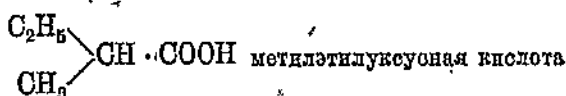
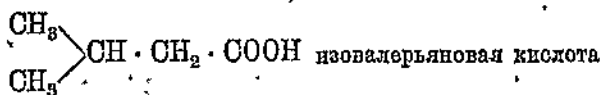


Для масляной кислоты $C_5H_7 \cdot COOH$ известны два изомера: нормальная масляная кислота и изомасляная кислота;



Нормальная масляная кислота $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ в сочетании с глицерином содержится в коровьем масле (4—5%). Она имеет неприятный запах прогорклого масла.

Для кислоты с пятью углеродными атомами в молекуле $C_5H_9 \cdot COOH$ известны все четыре возможные по теории строения изомера:



Чем объясняются два последние названия?

110. Пальмитиновая и стеариновая кислоты. Из высших кислот совершенно исключительное значение как в органической природе, так и технике имеют: пальмитиновая кислота $C_{16}H_{31} \cdot COOH$ или $CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot COOH$ и стеариновая кислота $C_{17}H_{35} \cdot COOH$ или $CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot COOH$. Они в сочетании с глицерином вместе с непредельной олеиновой кислотой $C_{17}H_{33} \cdot COOH$ являются главной составной частью животных и многих растительных жиров.

Опыт 55. Стеарин-кислота. Налейте в пробирку эфира и растворите в нем кусочек стеарина (без нагревания). Вылейте раствор в пробирку; в другую пробирку налейте чистого эфира. В обе пробирки прилейте по одной капле фенолфталеина. Разбавьте реактивный раствор NaOH в десять раз и прибавляйте его по каплям при встряхивании в обе пробирки. Какая наблюдается разница? Чем она объясняется?

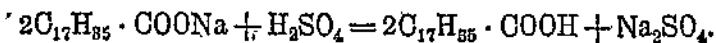
Смесь стеариновой и пальмитиновой кислот составляет тот стеарин, из которого делают свечи.

Щелочные соли высших кислот называются мылами. Натровые соли стеариновой и пальмитиновой кислот $C_{17}H_{35} \cdot COONa$ и $C_{16}H_{31} \cdot COONa$ тверды; калийные их соли, а равно и калийная соль олеиновой кислоты $C_{17}H_{33} \cdot COOK$, имеют консистенцию мази и носят название жидкого мыла. В виде густых растворов они широко применяются для промывания шерсти и отделки тканей. Калийное

мыло, подкрашенное в зеленый цвет, под именем зеленого¹ или медицинского мыла, служит как антисептическое средство. Обыкновенное мыло—это смесь натровых солей главным образом трех вышеупомянутых кислот. Их свинцовые соли составляют пластырь.

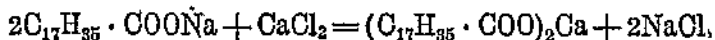
Пальмитиновая и стеариновая кислоты кристаллизуются в листочках с шелковистым блеском, которые плавятся при 63 и 70°. Так как они нерастворимы в воде, то их кислотные свойства можно показать только в эфирном или спиртовом растворе.

Опыт 56. *Выделение кислот из мыла.* В стаканчике растворите 3 г мыла, употребляемого для стирки белья, в 100 см³ дистиллированной воды. Для растворения надо нагреть жидкость до кипения, все время помешивая стеклянной палочкой. К полученному раствору прибавьте 10%-ной H₂SO₄ до кислой реакции и снова нагрейте почти до кипения. Наверх всплывают свободные кислоты, которые при охлаждении застывают в твердый кружок:



Напишите уравнение для реакции разложения пальмитиновокислого натрия серной кислотой.

Опыт 57. *Нерастворимость кальциевых солей высших кислот.* В пробирку к мыльному раствору прилейте раствор хлористого кальция. Выпадает осадок нерастворимых кальциевых солей:

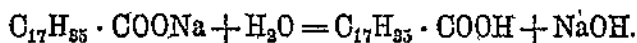


Почему мыло плохо растворяется в жесткой, т. е. богатой кальциевыми солями воде?

Опыт 58. *Гидролиз мыла.* В пробирку налейте немного крепкого спирта и растворите в нем, при осторожном нагревании, небольшой кусочек мыла.

В сухую пробирку перелейте 1 см³ полученного спиртового раствора мыла и прибавьте две-три капли фенолфталеина. Происходит ли окрашивание индикатора? Прибавляйте в пробирку по каплям дистиллированной воды. Что происходит? Как изменяется интенсивность окрашивания по мере прибавления воды?

Щелочная реакция водного раствора мыла объясняется гидролизом последнего. Будучи солью слабой кислоты, мыло частично разлагается на кислоту и щелочь:



Образовавшаяся щелочь, т. е. гидроксильные ионы, производит окраску индикатора. По мере прибавления воды усиливается, по закону действия масс, гидролиз мыла, и тем повышается концентрация гидроксильных ионов. Мощнее действие мыла основано на том, что образующаяся при гидролизе щелочь разбивает жиры, при помощи которых держится на предмете грязь, на очень мелкие шарики, образуя с ними тонкую смесь—эмульсию, а полученная при том же гидролизе свободная кислота дает с нерастворившимся

¹ Мыло, сваренное из конопляного масла, имеет натуральный зеленый цвет.

мылом кислую соль. Коллоидные пленки последней образуют с воздухом пену, обволакивают грязь и способствуют ее удалению. Кроме того мыло является удобным регулятором содержания щелочи, так как с увеличением количества воды усиливается гидролиз мыла, и тем поддерживается почти постоянная концентрация щелочи в любом количестве воды.

III. Гомологический ряд предельных одноосновных кислот. Изученные в предыдущих параграфах кислоты относятся к гомологическому ряду предельных одноосновных кислот общей формулы $C_n H_{2n+1} \cdot COOH$.

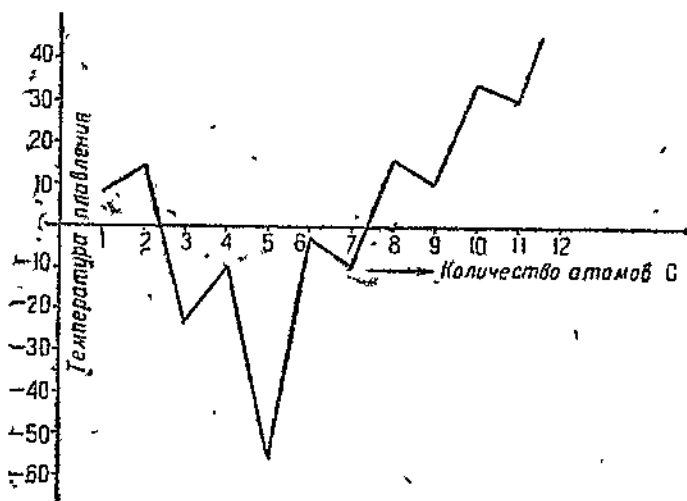


Рис. 51. График температур плавления жирных кислот.

Эти кислоты, за исключением муравьиной кислоты, можно рассматривать как предельные углеводороды, в которых один атом

Таблица некоторых жирных кислот

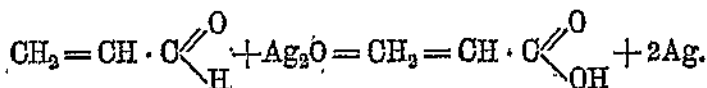
Название	Строение	Точка плавления	Точка кипения	Удельный вес
Муравьиная кислота	$H \cdot COOH$	+ 8,3°	101°	1,219(20°)
Уксусная "	$CH_3 \cdot COOH$	+ 16,5°	118°	1,052(20°)
Пропионовая "	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$	- 22°	141°	1,013(0°)
Масляная "	$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot COOH$	- 7,9°	182°	0,978(0°)
Валериановая "	$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot COOH$	- 58,5°	185°	0,956(0°)
Капроновая "	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$	- 1,5°	205°	0,945(0°)
Энантовая "	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot COOH$	- 10,5°	223°	0,921(0°)
Каприловая "	$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot COOH$	+ 16,2°	237,5°	0,910(°)
Пеларгоновая "	$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$	+ 12,5°	254°	0,911(12°)
Каприновая "	$CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$	+ 31,4°	260°	0,930(37°)
Пальмитиновая "	$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot COOH$	+ 63,1°	—	0,853 } при
Стеариновая "	$CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot COOH$	+ 60,1°	—	0,43 } плавлен.

водорода замещен карбоксиллом. Нередко их называют жирными кислотами, так как некоторые из них входят в состав жиров.

Из таблицы видно, что с увеличением молекулярного веса повышается температура кипения и уменьшается удельный вес. Что же касается температуры плавления, то здесь имеет место крайне любопытное явление: температура плавления кислоты с четным числом углеродных атомов в молекуле выше температур плавления двух соседних кислот с нечетным числом углеродных атомов. Приложенный график (рис. 51) наглядно поясняет сказанное.

ОДНООСНОВНЫЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

112. Акриловая кислота. Одноосновные непредельные кислоты с одной двойной связью в молекуле можно рассматривать как этиленовые углеводороды, в которых один атом водорода замещен карбоксиллом. Простейшая кислота этого ряда — акриловая $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ — может быть получена окислением акролеина окисью серебра:



113. Кротоновые кислоты. Cis- и trans-изомерия. Из нескольких возможных по теории кислот состава $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{COOH}$ наиболее интересна кислота, имеющая строение $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$. Она существует в двух изомерных формах: кротоновая кислота, плавящаяся при $+71^\circ$ и кипящая при $+180^\circ$, и жидкая изокротоновая кислота, температура плавления которой $+15,5^\circ$, а температура кипения $+172^\circ$. Обе эти кислоты имеют одно и то же строение; так как при осторожном окислении молекулы их распадаются с образованием двух молекул одной и той же щавелевой кислоты $\text{COOH}\cdot\text{COOH}$, а присоединяя водород, они переходят в масляную кислоту $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$. От чего же зависит их изомерия? Для объяснения этого придется опять обратиться к стереохимическим представлениям.

Мы уже знаем, что в молекуле органического соединения жирного ряда атом углерода можно представить находящимся в центре тетраэдра, к вершинам которого направлены единицы связи этого атома. В том случае, если одна из этих единиц связи насыщена единицей связи другого углеродного атома, тетраэдры должны соприкасаться в одной из вершин. Так, например, для масляной кислоты мы получим следующее пространственное расположение (рис. 52). Казалось бы, что для масляной кислоты возможна изомерия, зависящая от того, находится ли группа CH_3 под карбокс-

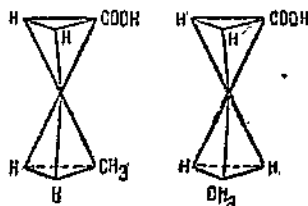


Рис. 52. Пространственное расположение атомов в молекуле масляной кислоты.

силом или под водородом, или же она занимает одно из бесконечно большого числа возможных промежуточных положений. Однако таких изомеров ни разу не было найдено, и обе, приведенные из бесконечно большого числа возможных, пространственные формулы изображают строение одной и той же масляной кислоты. Следовательно, оба тетраэдра могут свободно вращаться относительно своей общей соединительной линии.

Совершенно другая картина получится в том случае, когда два атома углерода сцеплены двойной связью, например в случае кротоновой кислоты, — углеродные атомы сцепляются друг с другом не одной, а двумя единицами связи. Следовательно, тетраэдры соприкасаются в двух вершинах, т. е. по ребру. Водородные атомы молекул кротоновых кислот могут находиться или по одну сторону от ребра, общего обоим тетраэдрам, или же на различных сторонах (рис. 53). В первом случае перед названием изомера ставится при-

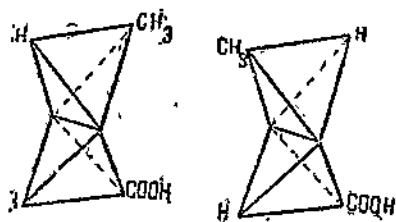
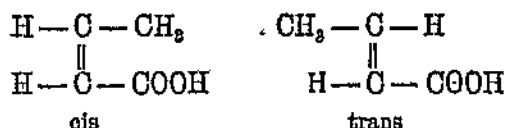


Рис. 53. Стереизомерия кротоновых кислот.

ставка *cis*, а второе расположение обозначается словом *trans*.

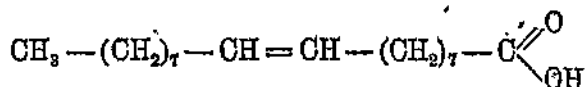
Еще нагляднее это можно изобразить следующими схемами:



Такая изомерия имеет место всегда, когда каждый из двух атомов углерода, сцепленных двойной связью, соединен с двумя различными группами атомов.

Изучение химических отношений обоих изомеров позволяет для каждого из них выбрать определенную конфигурацию. Решение этого вопроса для наиболее легкого случая будет приведено в одном из следующих параграфов.

114. Олеиновая кислота. Из кислот этого ряда наибольшее значение имеет олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33} \cdot \text{COOH}$, в сочетании с глицерином чрезвычайно распространенная в органической природе. Ее строение выражается формулой:

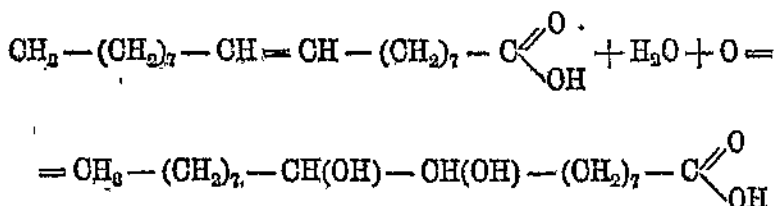


Опыт 59. Присоединение олеиновой кислоты брома. В пробирку налейте 2 см³ олеиновой кислоты и прибавляйте по каплям бромную воду. Что происходит? Чем объясняется обесцвечивание бромной воды? Напишите уравнение реакции и структурную формулу образующейся при этом дибромстеариновой кислоты.

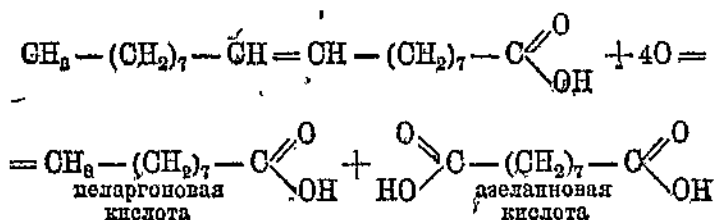
Кроме галогидов олеиновая кислота в присутствии катализаторов способна присоединять два атома водорода, переходя при этом в предельную кислоту. Какую? Напишите уравнение реакции.

Опыт 60. Окисление олеиновой кислоты. В пробирку к $1\frac{1}{2}$ см³ олеиновой кислоты прибавьте сильно разбавленного розового раствора KMnO_4 , к которому добавлено несколько капель раствора Na_2CO_3 . Как изменяется окраска раствора? Чем объясняется появление осадка гидрата перекиси марганца?

При окислении щелочным раствором KMnO_4 происходит присоединение гидроксильных к углеродам двойной связи, т. е. образование вещества, являющегося одновременно кислотой и гликолем:

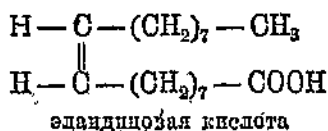
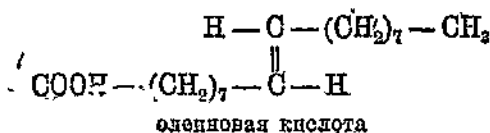


Более энергичное окисление ведет к распаду молекулы в месте нахождения двойной связи:



В результате окисления получаются две кислоты — одна одноосновная, а другая двухосновная.

При действии незначительных количеств азотистой кислоты олеиновая кислота переходит в твердый изомер — элаидиновую кислоту. Изомерия носит здесь такой же характер, как в случае кротоновых кислот:



Олеиновая кислота — бесцветная маслянистая жидкость, на холоду затвердевающая в игольчатые кристаллы с точкой плавления -14° . На воздухе быстро окисляется и желтеет. В технике получается как побочный продукт на стеариновых заводах. Идет для варки мыла и изготовления пластира.

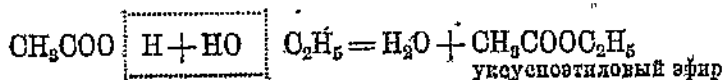
115. Гомологический ряд кислот $C_nH_{2n-1} \cdot COOH$. Состав непредельных одноосновных кислот с одной двойной связью в молекуле можно выразить общей формулой $C_nH_{2n-1} \cdot COOH$. Главнейшие химические реакции их сводятся к реакциям карбоксила и к реакциям двойной связи. Как кислоты они образуют соли, а как непредельные соединения способны присоединять два атома водорода или галоида и окисляться в месте нахождения двойной связи; сильное окисление приводит к распаду их молекулы. По своей силе они несколько превосходят соответствующие жирные кислоты; двойная связь усиливает кислотные свойства карбоксила.

Чрезвычайно любопытны взаимные отношения между *cis*- и *trans*-изомерами непредельных кислот. Один из этих изомеров (кротоновая и элаидиновая кислоты) более устойчив, чем другой (кислоты изокротоновая и олеиновая). Неустойчивый изомер („лабильная“ форма) при нагревании или впадении некоторых веществ (H_2SO_4 , KOH , HNO_3) может переходить в устойчивую форму („стабильную“). Это превращение идет быстро в присутствии следов брома или йода на прямом солнечном свете. Обратное превращение может происходить при действии ультрафиолетовых лучей или же может быть выполнено при помощи ряда химических реакций.

116. Кислоты линолевая и линоленовая. Еще более ненасыщенными, чем кислота олеиновая, являются кислоты линолевая $C_{17}H_{31} \cdot COOH$ и изомерные друг с другом линоленовая и изолиноленовая $C_{17}H_{29} \cdot COOH$, которые в сочетании с глицерином образуют главную составную часть льняного и конопляного масел. Последние две кислоты в чистом виде не выделены. Линолевая кислота имеет в своей молекуле две двойные связи, а потому может присоединять четыре атома водорода или галоида. В молекуле линоленовой кислоты находятся три двойные связи; она присоединяет поэтому шесть атомов водорода или галоида. Обе эти кислоты, присоединяя водород, переходят в кислоту стеариновую.

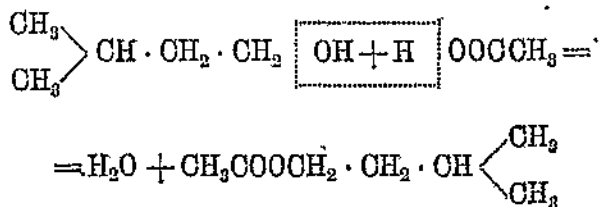
СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

117. Получение и стрбение сложных эфиров. Опыт 61. *Получение уксусноэтилового эфира*. В пробирку налейте 5 см³ крепкой уксусной кислоты, 5 см³ этилового спирта и 5 см³ крепкой H_2SO_4 . Пробирку опустите на 1—2 мин. в кипящую воду. Опущается приятный запах уксусноэтилового сложного эфира. Реакция происходит по уравнению:



Серная кислота служит катализатором и водоотнимающим средством.

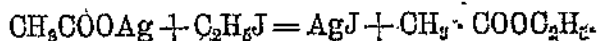
Опыт 62. Получение уксусноизоамилового сложного эфира. В пробирку налейте 2 см³ уксусной кислоты, 2 см³ изоамилового спирта и 1 см³ крепкой H₂SO₄. Без всякого нагревания происходит реакция и ощущается приятный грушевый запах. Полученную смесь вылейте в стаканчик с водой. Сложный эфир всплывает на поверхность:



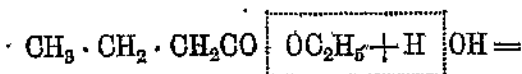
уксусноизоамиловый эфир

Напишите уравнения реакций получения этилового эфира масляной кислоты и пропилового эфира валерьяновой кислоты.

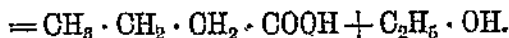
Как видно из приведенных формул, сложные эфиры можно рассматривать как продукт замещения в кислотах гидроксильного водорода углеводородным радикалом. В них углеродные цепи кислоты и спирта связаны атомом кислорода. Подтверждением этого служит получение сложных эфиров действием солей кислот на галондопроизводные:



118. Свойства сложных эфиров. Наиболее характерным свойством сложных эфиров является их способность распадаться обратно на спирт и кислоту. Этот распад, связанный с присоединением воды, называется омылением эфиров:



масляноэтиловый эфир



масляная к-та

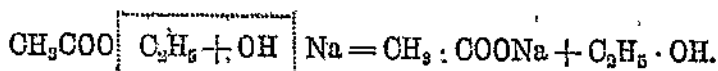
этиловый спирт

Распад сложного эфира на спирт и кислоту происходит крайне медленно, но от прибавления небольших количеств кислоты реакция значительно ускоряется: кислота является катализатором.

Скорость омыления в высокой степени зависит от природы кислоты: чем сильнее кислота, чем значительнее она диссоциирована, тем быстрее идет омыление. Скорость омыления вполне обусловлена степенью электролитической диссоциации кислоты. Следова-

тельно, омыление производят только водородные ионы. Еще сильнее ускоряют реакцию щелочи. В этом случае скорость реакции зависит также от степени диссоциации прибавляемой щелочи. Другими словами, омыляющим деятелем здесь служат общие всем основаниям гидроксильные ионы.

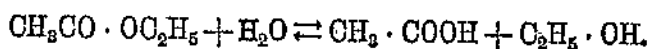
При омылении щелочами не получается свободной кислоты, так как она сейчас же нейтрализуется щелочью с образованием соли. Поэтому реакцию омыления сложного эфира щелочью можно изобразить так:



Низшие представители этого класса — летучие, почти нерастворимые в воде жидкости, обладающие приятным фруктовым запахом, почему и готовятся в фабричном масштабе в качестве фруктовых эссенций.

Изоамиловый эфир, изовальтерьяновой кислоты пахнет яблоками, этиловый эфир масляной кислоты — ананасами, изоамиловый эфир уксусной кислоты — грушами и т. д.

119. Этерификация. Образование сложного эфира при непосредственном действии спиртов на кислоты носит название этерификации. Эта реакция обратима; она не доходит до конца, но приводит к установлению подвижного равновесия, так как наряду с этерификацией идет и обратная реакция — омыление образующегося эфира:



Предел реакции, почти не изменяясь от температуры, существенным образом зависит от природы и количества взятых кислоты и спирта. Для этилового спирта и уксусной кислоты, в том случае если они взяты в равномолекулярных количествах, предел реакции наступает тогда, когда $\frac{2}{3}$ спирта и кислоты обращены в эфир.

Припомнив закон действия масс, легко понять, что прибавление серной кислоты, связывающей воду, значительно повышает предел этерификации.

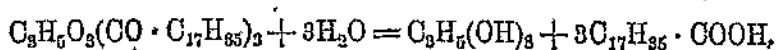
Точно так же, беря одно из реагирующих веществ, т. е. кислоту или спирт, в избытке, можно достигнуть почти полной этерификации другого компонента.

120. Общее понятие о жирах. Сложные эфиры трехатомного спирта глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, называемые глицеридами, чрезвычайно распространены в органической природе, так как животные и растительные жиры являются смесью глицеридов различных кислот, главным образом, стеариновой, пальмитиновой, олеиновой, линолевой и линоленовой. Такое представление о строении жиров доказывается тем, что при омылении они распадаются, как это показал в начале XIX в. Шеврель, на глицерин и кислоты и что из этих продуктов распада можно обратно синтезировать жиры.

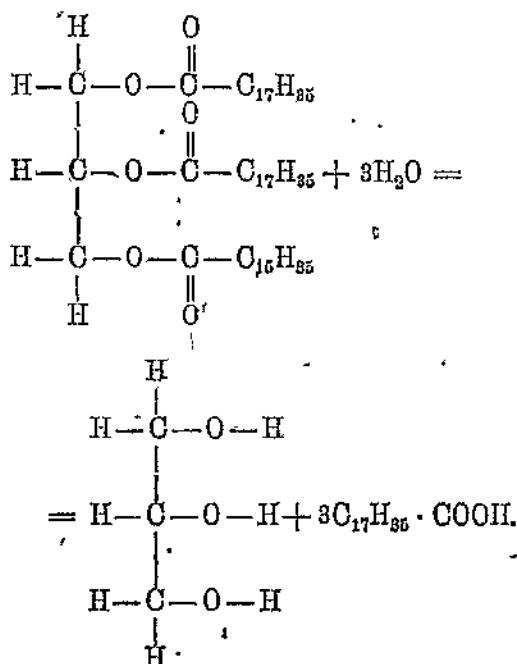
чем при сгорании всех прочих видов пищи: 1 г жира дает при сгорании 9 500 мал. кал. Сколько процентов кислорода находится в молекулах сахарозы и тристеарина? Почему при сгорании жир дает больше тепла, чем сахар?

Жиры имеют и большое техническое значение, так как они служат исходным материалом для изготовления стеариновых свечей, мыла, глицерина и олифы.

121. Расщепление жиров. Техническая переработка жиров сводится, главным образом, к омылению, т. е. к расщеплению их на глицерин и кислоты:



или структурно:



Для ускорения реакции этот процесс ведут при помощи катализаторов, в качестве которых берут крепкую серную кислоту, основания некоторых металлов (известь, магнезия, окись цинка) или искусственно приготовленные вещества. Из последних на наших заводах широко применяется „контакт Петрова“, представляющий собой сульфонафтяные кислоты, которые образуются при очистке солярового масла дымящейся серной кислотой.

Из полученной после омыления глицериновой воды добывают глицерин, а всплывшие на поверхность кислоты перерабатывают на стеарин и мыло.

122. Стеариновое производство. Исходным материалом для стеаринового производства служат твердые жиры, при омылении ко-

торых получаются, главным образом, стеариновая, пальмитиновая и олеиновая кислоты. Полученные кислоты, предварительно очищенные перегонкой с водяным паром, заворачивают в салфетки из грубой ткани и загружают в гидравлический пресс. Жидкая олеиновая кислота выжимается, а в салфетках остается смесь стеариновой и пальмитиновой кислот. Полученная масса называется стеарином; она идет для отливки стеариновых свечей, а жидкая олеиновая кислота перерабатывается на мыло.

На рис. 54 изображена схема машины для отливки стеариновых свечей. Длинный ящик разделен перегородками на две части. В отверстия горизонтальной перегородки вставлены металлические формы с заостренными концами. По оси форм протянуты светильни

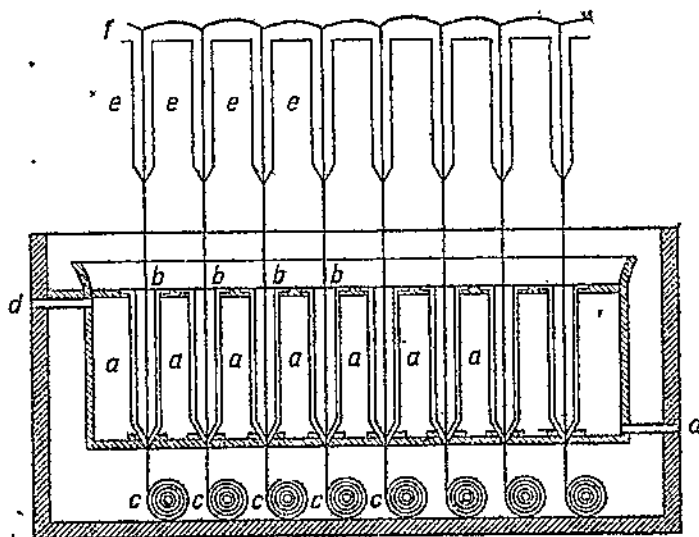
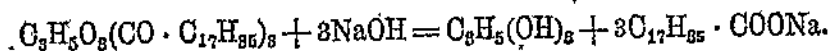


Рис. 54. Схема машины для отливки стеариновых свечей.

b, b , которые намотаны на шпульки c, c . Формы прогревают горячей водой, которая пропускается по трубе d . Стеарин наливают в верхнее отделение ящика, и он заполняет формы. После этого охлаждают ящик холодной водой и поднимают разом все свечи e, e вместе с тем слоем стеарина f , который застыл в верхней части ящика. При этом светильни разматываются со шпuleк. Отрезают светильни от свеч и отделяют пилами свечи от стеаринового бруса. Полученные свечи полируются сукном, слегка смоченным спиртом, который наводит лоск на поверхность свечей.

123. Мыловарение. В мыловаренном производстве омыление ведется при помощи щелочей. В этом случае жиры расщепляются на глицерин и мыла:

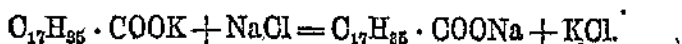


Опыт 63. Мыло из свиного сала. Для опыта приготовьте сначала раствор 70 г $NaCl$ в 200 см³ горячей воды.

В стаканчик налейте 25 см³ воды, растворите в ней 10 г КОН и к полученному раствору добавьте 60 см³ этилового спирта. В спиртовом растворе омыление происходит быстрее, чем в водном.

В другом стаканчике отвесьте 25 г свиного сала. Растопив последнее в стаканчике, перелейте его в полулитровую колбу и прилейте к нему спиртовый раствор едкого кали. Нагревайте колбу на сетке, все время взбалтывая до тех пор, пока не исчезнет слой сала и не получится однородная, темножелтая жидкость (мыльный клей).

В этой жидкости находится раствор мыла и глицерина. Для получения твердого мыла прилейте мыльный клей к приготовленному ранее раствору поваренной соли. Металлы натрия и калий меняются местами, и из калийного мыла и поваренной соли получаются натровое мыло и хлористый калий:

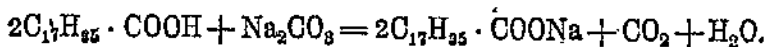


Так как мыло нерастворимо в насыщенном растворе NaCl и KCl, то оно всплывает на поверхность — „высаливается“.

Для варки твердого мыла берут смесь твердых и жидких жиров, сало, масло кокосовое, пальмовое, оливковое, конопляное, хлопковое и т. д.

Жиры вместе с раствором щелочи нагреваются в огромных железных котлах до получения однородного мыльного клея. В последний добавляют поваренной соли, — происходит высаливание мыла, которое всплывает на поверхность над раствором соли и глицерина. Нижний слой спускают из котла и перерабатывают на глицерин, а мыло подвергают медленному охлаждению. Затем умеренным добавлением горячей воды доводят мыло до эластичного состояния и выливают его в формы или в хододильные машины. Мыло, полученное таким путем, называется ядровым. Клеевое мыло — это застывший мыльный клей, содержащий кроме избытка соды и весь глицерин клея. Клеевое мыло, будучи твердым, может содержать до 90% воды.

На новых мыловаренных заводах мыло варят другим способом. Сначала производят расщепление жира на глицерин и кислоты, а последние обрабатывают содой:



При этом способе получается весьма чистый глицерин, и дорогой едкий натр заменяется более дешевой содой.

124. Мыловаренная промышленность. Потребление мыла наряду с потреблением бумаги является достаточно хорошим показателем культурного уровня населения. И вот, в то время как перед войной в САСШ, Англии и Франции на 1 чел. приходилось в год по 9 кг мыла, а в Италии — 4 кг, в царской России на 1 чел. потреблялось лишь 1,2 кг. Рост культурного уровня трудящихся масс в СССР и по этому показателю виден чрезвычайно отчетливо: в 1931 г. на 1 чел. приходилось уже 3 кг мыла в год, а в 1932 г. приходится 6 кг. При установке второй пятилетки на увеличение продукции товаров широкого потребления не менее, чем вдвое против

конца первой пятилетки, мы будем иметь потребление, превосходящее все капиталистические страны мира. Против довоенной выработки в 180 тыс. т все производство мыла в СССР в 1931 г. составило 500 тыс. т, а в 1932 г.—1 млн. т. При этом происходит и концентрация выработки на меньшем числе крупных и более совершенных технических заводах.

Довоенная промышленность на 72 % пользовалась привозным сырьем (кокосовое масло, австралийское сало) и лишь 28% было своего сырья. В настоящее время сырьем на 70% является растительное масло (хлопковое и проч.); но питательное значение этих масел заставляет беречь их и изыскивать другие виды сырья, как, например, семена дикорастущих растений, канифоль, утильное сало, карбоновые кислоты, получаемые из солярового масла (продукт перегонки нефти). При этом уничтожается и зависимость от ввоза сырья из-за границы.

В довоенном размещении ярко чувствовался отрыв от сырья: кроме Кавани большая часть фабрик сосредоточивалась в Москве, Петербурге и т. п. удаленных от сырья пунктах. В настоящее время новые заводы строятся на месте сырья и наряду со старыми районами огромное значение приобретают Сев. Кавказ, Узбекистан, Горьковский край.

125. Маргарин. Коровье масло отличается по своему составу от сала, во-первых, тем, что в нем находятся глицериды масляной и других высших жирных кислот, которых нет в сале, а во-вторых, тем, что оно, в сравнении с салом, содержит больше триолеина и меньше тристеарина и трипальмитина. Таким образом, если мы удалим из сала часть трипальмитина и тристеарина, то получим продукт, по своему составу приближающийся к коровьему маслу. Этот продукт получили название маргарина.

Вначале маргарин готовился исключительно из животного сала. Для этой цели очищенное и расплавленное сало подвергают медленной кристаллизации при 25—30°, причем выделяются кристаллы тристеарина и трипальмитина. Застывшее сало заворачивают в мешки и прессуют при 25—40°. В мешках остаются тристеарин и трипальмитин, которые идут в свечные заводы, а остальное сало выделяется в жидком виде. Оно по своему составу является раствором тристеарина и трипальмитина в триолеине. Для приготовления маргарина этот продукт сбивают с молоком или сливками, нередко в него добавляют растительное масло. По своей питательности маргарин занимает промежуточное положение между коровьим маслом и салом.

В настоящее время этот способ приготовления маргарина применяется редко. Обычно маргарин готовят смешением искусственно приготовленного твердого жира (§ 130) с растительным маслом и молоком. Для этой цели служат особые машины, которые превращают жир в эмульсию.

Наиболее развито производство маргарина в Америке, Голландии и Дании.

126. Маргариновая промышленность. Эта отрасль является у нас совершенно новой и до войны не существовала. Кустарное производство заменяется в 1930 г. двумя заводами—в Москве и Ленин-

граде. В этом году входят в строй новых восемь заводов: в Гомеле, Ив.-Вознесенске, Евдахове (ЦГО), Харькове, Ростове на Дону, Краснодаре, Тифлисе и Троицке. В 1930 г. было выработано 6,8 тыс. т; в 1931 г.—21,5 тыс. т, а в 1932 г. уже 60 тыс. т.

127. Растительные жиры. Опыт 64. *Реакция жидких растительных масел с бромной водой и KMnO_4 .* 1. В пробирку налейте 2—3 см³ прованского, льняного, конопляного или подсолнечного масла, прибавляйте по каплям бромную воду и встряхивайте. Как изменяется окраска бромной воды? 2. Повторите тот же опыт, заменив бромную воду разбавленным до розовой окраски раствором KMnO_4 , к которому прибавлено несколько капель раствора Na_2CO_3 . Что происходит? На присутствие каких веществ указывают эти опыты?

Растительные жиры называются маслами; они бывают твердые и жидкие. Твердые масла (пальмовое, кокосовое) отличаются значительным содержанием тристеарина и трипальмитина, в то время как жидкие масла состоят, главным образом, из глицеридов непредельных кислот—олеиновой, льняной или линоленовой. По своей способности изменяться на воздухе жидкие масла разделяются на высыхающие, полувсыхающие и невысыхающие.

Невысыхающие масла (оливковое, миндальное) состоят преимущественно из триолеина. При стоянии на воздухе, особенно на свету, они приобретают горький вкус—прогоркают. При прогоркании жир распадается на глицерин и кислоты, которые затем окисляются кислородом воздуха.

Высыхающие масла (льняное, конопляное) состоят преимущественно из глицеридов льняной и линоленовой кислот. Характерной особенностью этих масел является их способность на свету, при действии воздуха, особенно в тонком слое, высыхать в твердую эластичную пленку. При высыхании масла соединяются с кислородом, причем температура повышается настолько, что тряпье, смоченное маслом, может само собой загореться. Вес масла при высыхании увеличивается от 11 до 18%.

Полувсыхающие масла (подсолнечное, хлопковое) отличаются от высыхающих масел малым содержанием линоленовой кислоты, а от невысыхающих—сравнительно большим содержанием линолевой.

128. Маслобоянная промышленность. Маслобоянная промышленность относится к числу наиболее раздробленных и наиболее технически отсталых в царской России. Тысячи мелких заводов выдавливали масло прессами из подсолнуха, льна, конопля, хлопка и т. д. Более совершенные технически экстракционные заводы встречались единицами. В настоящее время наиболее крупные заводы являются государственными, но наряду с ними существует еще множество кустарных заводов. Важность растительного масла для питания, а также большое значение некоторых видов масла в технике (олифа для масляных красок, смазка машин и т. д.) заставляют стремиться к быстрому развертыванию этой отрасли, к постройке новых крупных, большей частью экстракционных, заводов и к использованию для масла новых видов сырья, как например, сои. Из старых видов сырья подсолнух и хлопок являются важнейшими.

1 главными районами по производимой теперь продукции являются Сев. Кавказ, ЦЧО, Узбекистан (самые большие заводы), УССР, Нижняя Волга. Новые заводы, оканчивающиесястройкой 1932 г., помещаются как в старых, так и в новых районах (Зап. Сибирь, Казакстан, Д. Восток). Выработка государственных заводов, составлявшая в 1931 г. — 317, 5 тыс. т, поднимется в 1932 г. до 485 тыс. т.

129. Олифа. Высыхающие масла в большом количестве идут для варки олифы—густой, быстро высыхающей массы. Для приготовления олифы льняное масло нагревают до 150° в присутствии катализаторов, называемых сиккативами, по-русски—сушителями. В качестве катализаторов берут соли кислот льняного масла или канифоли с металлами: марганцем, свинцом и кобальтом. Для изготовления сиккативов нагревают масло или канифоль с определенным количеством сурика Pb_3O_4 , перекиси марганца MnO_2 или уксуснокислым кобальтом до тех пор, пока масса не станет твердой и ломкой.

Сущность процесса заключается в полимеризации масла. Иногда до внесения сиккативов в нагретое масло пропускают воздух, кислород которого производит окисление глицеридов.

Главное достоинство олифы—способность к быстрому высыханию. Хорошо сваренная олифа высыхает в течение 4—5 час. Она идет для приготовления масляных красок, для изготовления клеенки и линолеума.

130. Гидрогенизация жиров. Жидкие растительные масла, состоящие из глицеридов жидких кислот, совершенно непригодны для свечного производства. Из одних высыхающих и полувсыхающих масел не варят и твердого мыла, так как оно получается невысокого качества и скоро портится.

Поэтому, что химиков давно занимал вопрос о превращении растительных масел в твердые жиры, которые были бы пригодны и для еды, и для мыловарения и свечного производства. Решение вопроса об отвердевании, или, как говорят, гидрогенизации жиров, является одним из наиболее блестящих успехов химии за последние 20 лет.

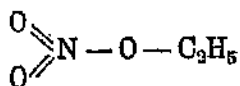
Сущность гидрогенизации жиров заключается в переводе жидких глицеридов жидких ненасыщенных кислот, в твердые глицериды твердых насыщенных кислот путем присоединения водорода.

Это достигается пропусканием через находящееся в автоклаве¹ масло при температуре $250—300^{\circ}$ тока водорода в присутствии мелкокораздробленного порошка никеля, который является катализатором. Полученный продукт в расплавленном виде фильтруют под давлением через полотно, на котором остается катализатор, и разливают в бочки, где он и застывает.

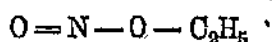
Гидрированные жиры, известные под названиями: саломас, салонин, маслород, и др., вполне пригодны для выделки свечей и для мыловарения. Более того, из некоторых растительных масел получают прекрасные сорта твердых съедобных жиров.

¹ Автоклав—горизонтальный котел с герметически привинченной крышкой в котором при нагревании, наряду с высокой температурой, создается повышенное давление.

131. Сложные эфиры минеральных кислот. Спирты образуют сложные эфиры не только с органическими, но и с минеральными кислотами:

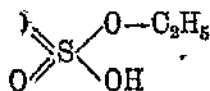


азотнoэтилoвый эфир
(этилнитрат)

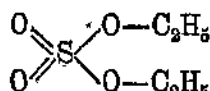


азoтнoэтилoвый эфир
(этилнитрат)

Для двухосновной серной кислоты возможны сложные эфиры двух видов—кислые и средние:

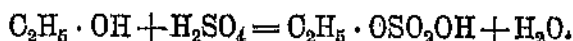


кислый серноэтилoвый
эфир (этилсульфат)

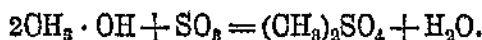


средний серноэтилoвый
эфир (диэтилсульфат)

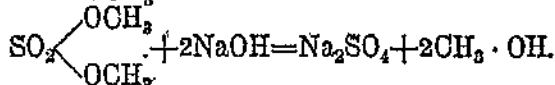
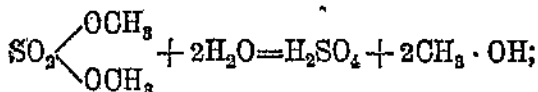
Кислые эфиры серной кислоты имеют свойства сильных одноосновных кислот. Они получаются при действии крепкой серной кислоты на спирты:



Средние эфиры получаются действием на спирты дымящей серной кислоты, содержащей серный ангидрид:



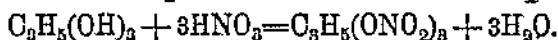
Диметилсульфат и диэтилсульфат—ядовитые, особенно первый, жидкости. Диметилсульфат—отравляющее вещество, обладающее общедовитым действием (вызывает конвульсии и паралич конечностей) и вызывающее воспаление кожи; имел очень незначительное боевое применение в ручных химических гранатах; в воде нерастворим; гидролизуется горячей водой и щелочами:



Средством индивидуальной защиты служит активированный уголь; средством дегазации—щелочи.

Диметилсульфат служит для приготовления других отравляющих веществ—чихательного и нарывного действия.

132. Нитроглицерин. При обработке глицерина смесью крепких азотной и серной кислот получается сложный эфир глицерина и азотной кислоты¹, неправильно называемый нитроглицерином;



¹ У настоящего нитросоединения нитрогруппа становится на место водорода в углеводородном радикале, а не на место водорода гидроксильной группы.

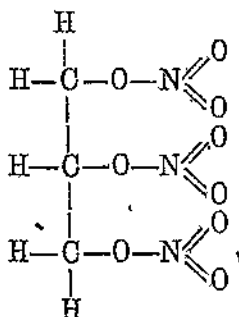
Серная кислота служит для поглощения образующейся воды.

Нитроглицерин—густая маслообразная жидкость. Это одно из сильнейших взрывчатых веществ. Он весьма неустойчив и дает взрыв от удара, сотрясения, взрыва запала кремучей ртути и в результате саморазложения. Пары его весьма ядовиты. Не применяясь как самостоятельное взрывчатое вещество вследствие большой неустойчивости, нитроглицерин служит для изготовления нитроглицериновых порохов и динамитов.

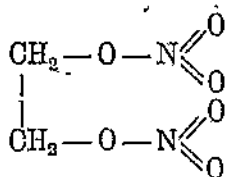
Динамиты—это смеси нитроглицерина с пористыми или поропковатыми веществами, называемыми поглотителями или основаниями.

Основания образуют скелет, который, предохраняя нитроглицерин от сотрясения, придает ему большую устойчивость. В качестве оснований берут горючие или взрывчатые вещества (уголь, древесные опилки, пирооксилин) и т. д.—действенные основания, или вещества негорючие (глина, тренел)—основания недейственные. Динамиты гораздо менее чувствительны к ударам и более безопасны, чем нитроглицерин. Они являются главными взрывчатыми веществами современной техники.

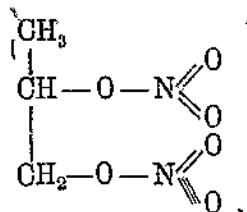
Причина неустойчивости нитроглицерина лежит в структуре его молекулы, в которой кислород соединен с азотом:



Наряду с нитроглицерином за последнее время большое значение как взрывчатые вещества приобрели и нитрогликоли, т. е. сложные эфиры гликолей с азотной кислотой



нитроэтиленгликоль

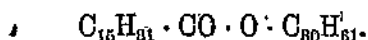


нитропропиленгликоль

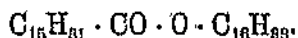
133. Воска. По своему составу воска родственны жирам: они—сложные эфиры кислот и одноатомных спиртов жирного ряда

с высоким молекулярным весом. Кроме того в состав их входят свободные кислоты, спирты и углеводороды. Отличить воск от жира можно на основании того, что первый при нагревании не дает запаха акролеина. Почему?

Пчелиный воск и растительный воск, добываемые из листьев восковой пальмы, состоят преимущественно из мирицилового эфира пальмитиновой кислоты:



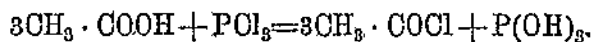
К воскам относится спермацет, добываемый из головы кита-кашалота и идущий на приготовление мазей; он состоит главным образом, из цетилового эфира той же пальмитиновой кислоты:



ХЛОРАНГИДРИДЫ И АНГИДРИДЫ КИСЛОТ

134. Хлорангидриды. Подобно спиртовому гидроксилу, и гидроксил кислот способен замещаться галогеном. Вещества, получающиеся в результате этой замены, носят название галоидангидридов кислот; из них наибольшее значение имеют хлорангидриды.

Они получают при действии на кислоты пятихлористого или треххлористого фосфора:



Простейший из хлорангидридов—это хлорангидрид уксусной кислоты, $CH_3 \cdot COCl$, называемый хлористым ацетилом; хлорангидрид муравьиной кислоты не получен.

Опыт 65. Получение хлористого ацетила



Соберите прибор, как показано на рис. 55. В колбу Вюрца поместите 50 см³ ледяной уксусной кислоты, а в капельную воронку—26 см³ PCl_5 ¹.

Колбу Вюрца соедините через прямо поставленный холодильник с колбой для отсасывания, к боковой трубке которой

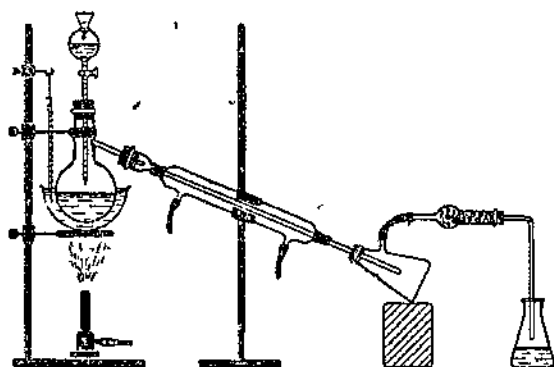


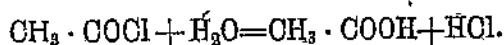
Рис. 55. Получение хлористого ацетила.

прикреплена хлоркальциевая трубка; от последней отходит согнутая стеклянная трубка, идущая в колбу с водой, причем трубка на $\frac{1}{2}$ см

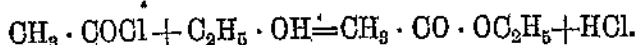
¹ Уд. в. $CH_3 \cdot COOH$ равен 1; уд. в. PCl_5 —1,57.

не доходит до поверхности воды. Вся аппаратура должна быть суха. Колбу Вюрца погрузите в баню с холодной водой и по каплям приливайте к уксусной кислоте PCl_5 . Когда вся жидкость прилита, опустите в баню термометр и поддерживайте в ней температуру в $40-50^\circ$ до тех пор, пока не прекратится выделение из конца трубки хлористого водорода¹ и пока жидкость в колбе не разделится на два слоя. Затем доведите баню до кипения и отгоните в приемник (колба для отсасывания) хлористый ацетил, находящийся в верхнем слое. Собранный в приемнике $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$ подвергните перегонке на водяной бане, собрав прежний прибор с тем изменением, что на место капельной воронки вставьте термометр и бросьте в жидкость капилляры. Соберите фракцию, кипящую от 50 до 56° . Температура кипения $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$ равна 51° . Вследствие указанной в списке побочной реакции выход не бывает больше 70% .

Опыт 66. *Характерные реакции хлорангидридов.* 1. В пробирку налейте 5 см^3 очень холодной воды и по каплям прибавляйте $\frac{1}{2} \text{ см}^3$ хлористого ацетила. Капли его, падая на дно пробирки, при взбалтывании растворяются, причем происходит сильное разогревание. В не очень холодной воде это происходит сразу:



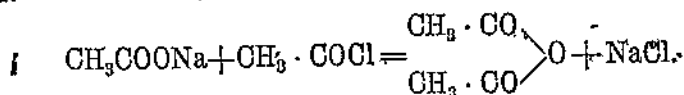
2. В охлаждаемую водой пробирку налейте 1 см^3 спирта и прибавьте по каплям 1 см^3 $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$. Продолжая охлаждать, прилейте равный объем воды и раствор NaOH до слабощелочной реакции. Если не произойдет выделения эфира, внесите в пробирку мелкоизмельченный NaCl до насыщения:



Как видно из опытов, хлор в хлорангидридах крайне подвижен: хлорангидриды легко разлагаются водой, а со спиртами и фенолами дают сложные эфиры. Эти реакции в высшей степени характерны для хлорангидридов.

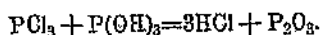
Низшие хлорангидриды — летучие жидкости с резким запахом, раздражающим слизистую оболочку. Они дымят на воздухе, разлагаясь влагой последнего.

135. Ангидриды. При действии хлорангидридов на натриевые соли кислот получаются вещества, называемые ангидридами кислот:

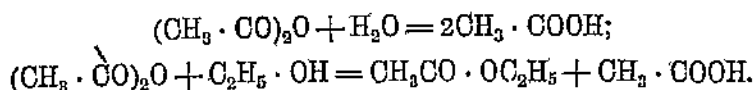


Как видно из формулы, вещества этого класса можно произвести выделением молекулы воды из двух молекул кислот.

¹ Выделение HCl объясняется параллельно идущей побочной реакцией:



Ангидриды кислот способны к тем же реакциям, что и хлорангидриды, с тем лишь различием, что эти реакции протекают не столь энергично:



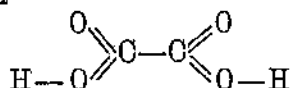
Низшие ангидриды жирных кислот — жидкости с острым запахом. Ангидрид муравьиной кислоты неизвестен.

Уксусный ангидрид в громадном количестве расходуется при производстве искусственного ацетатного шелка.

136. Производные кислот и кислотный остаток. Соли и сложные эфиры образуются замещением гидроксильного водорода металлом или углеводородным радикалом: при замещении гидроксила хлором получаются хлорангидриды, а при выделении из двух гидроксильных групп — ангидриды кислот. Такого рода вещества, которые образуются из кислот в результате изменений в их гидроксильной группе, носят общее название производных кислот. Группа атомов, остающаяся неизменной при этих реакциях, получила название кислотного радикала или ацила. Кислотные радикалы имеют особые названия: HCO — формил, CH_3CO — ацетил, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ — пропионил, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ — бутирил и т. д.

ДВУСОСНОВНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

137. Щавелевая кислота. Простейшая из двуосновных кислот — это щавелевая кислота

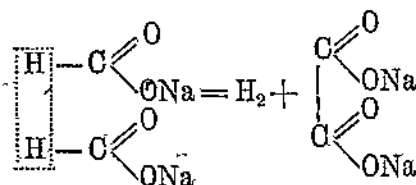


Как видно из формулы, щавелевую кислоту можно рассматривать как два карбоксила, сцепленные вместе. Она весьма распростра-

COOH

на в природе: кислая калиевая соль её COOK находится в щавеле и в кислице, а щавелевокислый кальций $\begin{array}{c} \text{COO} \\ | \\ \text{COO} \end{array} \text{Ca} \begin{array}{c} \text{COO} \\ | \\ \text{COO} \end{array}$ — во всех растениях.

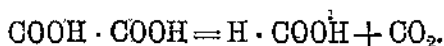
В технике она получается быстрым нагреванием муравьинокислого натрия до 400° .



Что происходит при этой реакции?

Другой способ технического получения щавелевой кислоты состоит в окислении древесных опилок воздухом при сплавлении их с едкими щелочами.

Щавелевая кислота при нагревании легко теряет CO_2 и переходит в муравьиную кислоту:

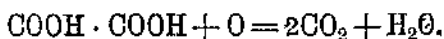


Опыт 67. *Разложение щавелевой кислоты.* В пробирку насыпьте 1 см³ щавелевой кислоты, прилейте равный объем крепкой H_2SO_4 и, закрыв отверстие пробирки пробкой с отводной трубкой, другой конец которой опущен в баритовую воду, нагрейте пробирку.

Почему мутнеет баритовая вода? Вынув пробку, подожгите выделяющийся газ. Какого цвета его пламя? Какие два газообразные вещества получаются при разложении щавелевой кислоты?

Напишите уравнение реакции.

Опыт 68. *Окисление щавелевой кислоты.* В пробирку налейте раствор KMnO_4 и прилейте крепкий раствор щавелевой кислоты. Нагрейте пробирку. Что происходит? Испытайте выделяющийся газ баритовой водой:



Изученные в двух предыдущих опытах свойства щавелевой кислоты — способность легко отщеплять CO_2 и окисляться перманганатом — весьма для нее характерны.

Щавелевая кислота образует призматические кристаллы состава $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Известны и безводные кристаллы.

Щавелевая кислота и ее соли (оксалаты) применяются при ситцепечатании тканей.

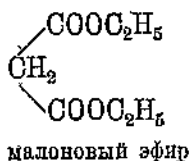
138. Малоновая кислота. Малоновая кислота $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ содержится в свекловичном соке; она кристаллизуется в табличках с температурой плавления 132° и растворима в воде.

При нагревании малоновой кислоты несколько выше температуры плавления, она отщепляет CO_2 и переходит в уксусную кислоту:

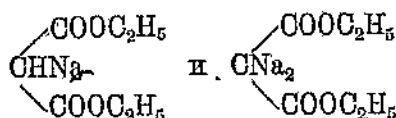


Это свойство является общим для всех кислот, у которых при одном атоме углерода находятся два карбоксила: все такого рода кислоты при нагревании отщепляют молекулу CO_2 .

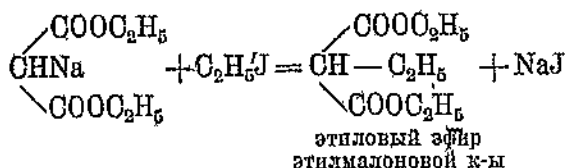
Из производных малоновой кислоты наиболее важен диэтиловый эфир, называемый нередко просто малоновым эфиром, — жидкость, кипящая при 195° . Он широко применяется в лабораториях для различных синтезов:



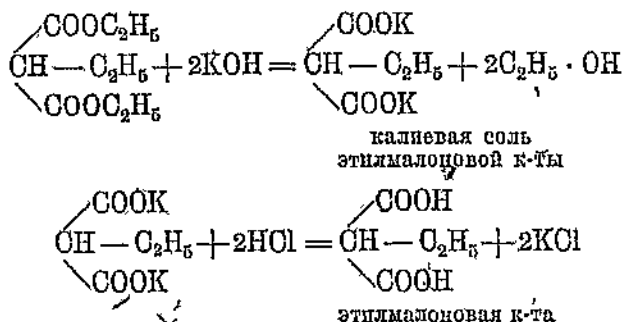
Замечательное свойство малоновой эфиры состоит в том, что атомы водорода метиленовой группы в нем способны замещаться натрием с образованием натрмалоновых эфиров:



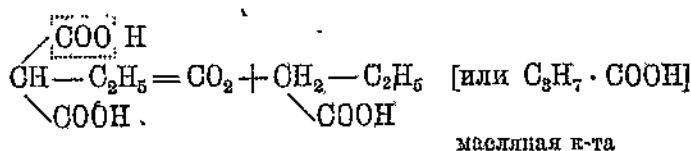
При действии на натрмалоновый эфир галоидопроизводных углеводородов образуются эфиры замещенных малоновых кислот:



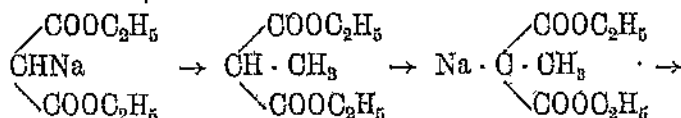
При омылении этого эфира едким кали получится калиевая соль этилмалоновой кислоты, из которой легко получить самую кислоту:

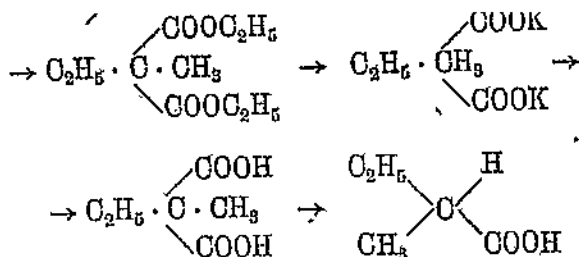


При нагревании последней происходит отщепление молекулы CO_2 , и получается масляная кислота:



В однозамещенном малоновом эфире второй атом водорода может быть также замещен атомом натрия, причем последний можно обменять на углеводородный радикал. В качестве примера можно привести синтез метилэтилуксусной кислоты (стр. 128):

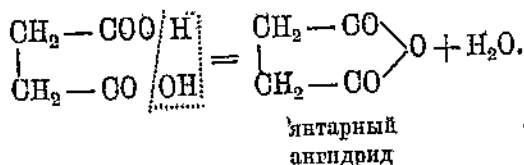




Напишите уравнения обозначенных стрелками реакций.

139. Янтарная кислота. Янтарная кислота $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ была впервые получена перегонкой янтара; она содержится в бурых углях и во многих растениях; кристаллы ее плавятся при 182° и плохо растворимы в воде.

В отличие от щавелевой и малоновой кислот янтарная кислота при нагревании выделяет не углекислый газ, а воду и переходит в янтарный ангидрид:



В янтарном ангидриде имеется замкнутое кольцо — цикл, состоящий из пяти атомов. Опыт показывает, что чаще всего образуются и наибольшей прочностью отличаются пятичленные и шестичленные циклы.

140. Общая характеристика предельных двусосновых кислот. Кислоты этого гомологического рода, за исключением кислоты щавелевой, можно рассматривать как предельные углеводороды, в которых два атома водорода заменены двумя карбоксилами. В предыдущих параграфах были рассмотрены только кислоты с нормальной цепью углеродных атомов¹.

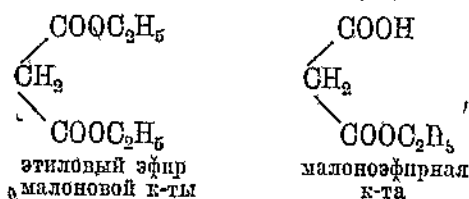
Эти кислоты — твердые кристаллические тела, точки плавления которых повторяют особенности точек плавления жирных кислот: кислоты с четным числом углеродных атомов плавятся выше двух соседних кислот с нечетным числом атомов углерода, все более сближаясь по мере увеличения молекулярного веса.

Растворимость кислот с нечетным числом углеродных атомов значительно больше растворимости кислот с четным числом углеродов, уменьшаясь с возрастанием веса молекулы.

Двусосновые кислоты сильнее соответствующих жирных кислот. Особенно сильно диссоциирует на ионы щавелевая кислота.

¹ Примерами кислот с разветвленной цепью могут служить этилмалоновая и метилэтилмалоновая кислоты.

Заключая в своей молекуле два карбоксила, двусосновные кислоты способны давать два ряда производных: средние и кислые соли, средние и кислые сложные эфиры (эфирные кислоты) и т. д.:



Щавелевая и малоновая кислоты при нагревании отщепляют CO_2 , переходя в одноосновные кислоты. Кислоты янтарная и ее замещенные выделяют при нагревании H_2O и переходят во внутрениие ангидриды.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ДВУСОСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ

141. Фумаровая и малеиновая кислоты. Важнейшими непредельными двусосновными кислотами являются фумаровая и малеиновая кислоты, имеющие один и тот же состав $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$.

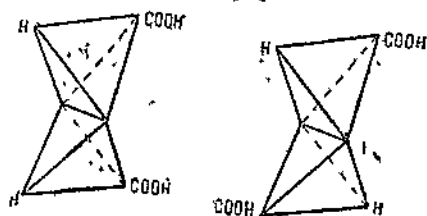
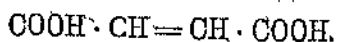


Рис. 56. Стереизомерия фумаровой и малеиновой кислот.

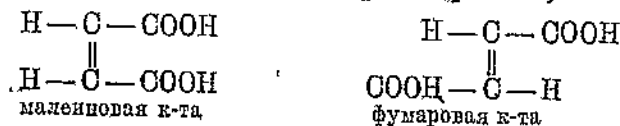
Фумаровая кислота находится во многих растениях (грибах). Она не плавясь, возгоняется при 200° и плохо растворима в воде. Малеиновая кислота плавится при 130° , очень легко растворяется в воде; она не была найдена в природе в виде естественного продукта и отличается от фумаровой кислоты значительной силой.

Строение обеих кислот выражается одной и той же формулой:

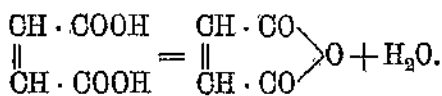


Такое строение подтверждается тем, что обе кислоты при обработке амальгамой натрия и водой восстанавливаются в одну и ту же янтарную кислоту.

Малеиновая кислота неустойчива и во многих случаях (при нагревании выше температуры плавления, в присутствии следов иода, особенно на свету, от следов HNO_3) переходит в фумаровую. Обратное превращение имеет место под действием ультрафиолетовых лучей. Другими словами, отношения между кислотами фумаровой и малеиновой те же самые, что и между кислотами кротоновой и изокротоновой, олеиновой и элаидиновой, — они являются по отношению друг друга *cis*- и *trans*-изомерами (рис. 56):



В данном случае выбор определенной формулы для каждой кислоты можно сделать на основании того, что малеиновая кислота, легко выделяя воду, дает внутренний ангидрид, в то время как ангидрид фумаровой кислоты неизвестен. Фумаровая кислота выделяет воду труднее и переходит в ангидрид кислоты малеиновой, который с водой дает эту последнюю:



При образовании внутреннего ангидрида происходит выделение молекулы воды из двух карбоксиллов.

Ясно, что это отщепление воды происходит легче в том случае, когда оба карбоксила находятся на ближайшем расстоянии друг от друга. Следовательно, малеиновая кислота — *cis*-изомер, а для фумаровой кислоты надо взять расположение *trans*. Другие свойства этих кислот подтверждают правильность такого рассуждения.

АРОМАТИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

142. Бензойная кислота. Простейшая из ароматических кислот — кислота бензойная $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ образуется при окислении бензольных углеводородов. Какой бы длины ни была боковая цепь, вся она при энергичном действии сильных окислителей сжигается за исключением ближайшего к ядру атома углерода, который превращается в карбоксил:

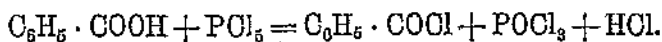


Опыт 69. Возгонка бензойной кислоты. Пользуясь приемом, указанным в опыте 20, произведите возгонку бензойной кислоты.

Бензойная кислота — твердое кристаллическое тело, плавится при $+121^\circ$, легко возгоняется и плохо растворяется в холодной воде. Она входит в состав некоторых смол, например розного ладана, откуда может быть получена возгонкой. Бензойная кислота обладает всеми свойствами карбоновых кислот. Ее радикал $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$ называется бензильом. Бензильное ядро в ней сохраняет свои особенности: бензойная кислота сульфируется и нитруется.

Опыт 70. Получение хлористого бензоила. В полулитровую колбу поместите 50 г бензойной кислоты и прибавьте 90 г измельченного пятихлористого фосфора (под тягой!), тщательно смешивая вещества встряхиванием колбы. Спустя некоторое время начинается реакция, сопровождаемая самонагреванием и выделением HCl .

Разогревшуюся колбу ставят не на каменные плиты, а на деревянную доску. По окончании реакции смесь нагревают $\frac{1}{4}$ часа на сильно кипящей водяной бане. Полученная смесь состоит из хлористого бензоила (точка кипения 200°) и хлорокиси фосфора (точка кипения 110°):



Разделить эту смесь при помощи однократной перегонки невозможно, так как при перегонке будет переходить в пары смесь обоих веществ, и температура кипения все время будет увеличиваться. Но так как вначале будет перегонаться смесь, содержащая много POCl_3 , а в конце — смесь, богатая $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SOCl}$, то эти два вещества можно разделить при помощи дробной перегонки или фракционирования.

143. Дробная (фракционированная) перегонка. Продукт реакции перелейте в колбу Вюрца, соединенную вместо холодильника с длинной стеклянной трубкой, и произведите перегонку следующим образом: сначала соберите фракцию, переходящую до 140° , в другом приемнике — фракцию от 140 до 170° , а в третьем приемнике —

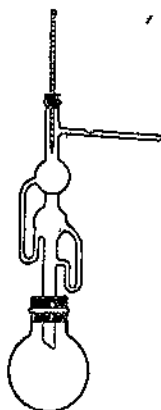
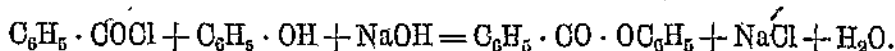


Рис. 57. Колба с дефлегматором.

фракцию от 170 до 200° . Фракцию I подвергните в меньшей колбе новой перегонке, собирая часть, кипящую до 140° , в чистом приемнике 1. Когда достигнута температура 140° , прибавьте к остатку в колбе фракцию II и продолжайте перегонку. Часть, переходящую до 140° , соберите в приемнике 1, а то, что кипит от 140 до 170° — в приемнике 2. Как только термометр покажет 170° , прилейте в колбу фракцию III и продолжайте перегонку, собирая часть, кипящую до 170° , в приемнике 2, а то, что кипит от 170 до 200° — в приемнике 3. В результате опять получились три фракции, но обе крайние фракции увеличились по количеству за счет средней, и большая часть их кипит при температурах, близких к точкам кипения чистых веществ. Обе крайние фракции подвергните еще раз перегонке, собирая погоны между 105 и 115° и 195 — 205° .

Гораздо быстрее происходит разделение жидкой смеси, если при перегонке пользоваться специально устроенными дефлегматорами. Дефлегматоры — это стеклянные трубки с расширениями в виде шариков, внутри которых находятся металлические сетки (рис. 57). В дефлегматорах пары не сразу достигают отводной трубки, вследствие чего они имеют возможность охладиться на поверхности стеклянных шаров. При этом сгущаются в жидкость и стекают обратно в перегонную колбу, главным образом, высококипящие части перегоняемой жидкости.

Опыт 71. Получение бензойнофенилового эфира. В небольшой колбе растворите 1 г фенола в 40 см^3 10%-ного раствора NaOH и прилейте 5 см^3 хлористого бензоила. Полученную смесь слегка нагрейте, при взбалтывании, на горелке до начала выделения маслянистого слоя эфира, а затем охлаждайте под краном, все время взбалтывая и, лотыряя стеклянной палочкой. Получившиеся бесцветные кристаллы отфильтруйте на сосалке, промойте водой, отожмите на глиняной тарелке и в маленькой пробирке перекристаллизуйте из небольшого количества спирта:

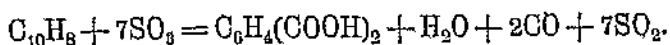


Бензойнофениловый эфир плавится при 69° .

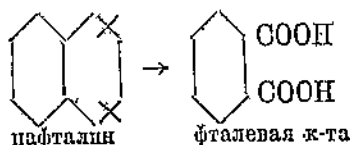
Хлористый бензоил обладает всеми свойствами хлорангидридов. Благодаря той легкости, с которой он вступает в реакции со спиртами и фенолами, хлористый бензоил применяется для доказательства присутствия гидроксильных групп в молекулах других веществ, так как при действии его на эти вещества образуются сложные эфиры бензойной кислоты.

144. Фталевые кислоты $C_6H_4(COOH)_2$. Простейшая двусосновная ароматическая кислота носит название фталевой; известны все три ее изомера: ортокислота, называемая просто фталевой, метакислота — изофталевой и паракислота — терефталевой.

Наибольшее значение имеет ортофталевая кислота, которая идет в большом количестве для синтеза индиго. Она получается окислением нафталина дымящей серной кислотой в присутствии солей ртути:

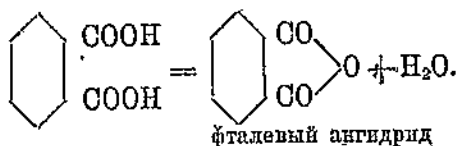


Другой способ получения фталевой кислоты состоит в окислении паров нафталина кислородом воздуха. Для этого пропускают пары нафталина вместе с воздухом при 400—500° через ванадиевый ангидрид, служащий катализатором:



Опыт 72. Получение фталевого ангидрида. В сухую пробирку положите несколько кристаллов фталевой кислоты и осторожно нагрейте. Что происходит? Сходны ли кристаллы, осевшие на холодных стенках пробирки, с кристаллами фталевой кислоты.

Фталевая кислота при нагревании, не плавясь, теряет воду и переходит во „внутренний“ фталевый ангидрид:

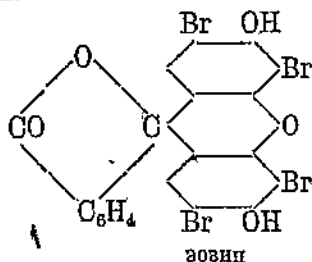


Какая другая кислота легко образует внутренний ангидрид?

Фталевый ангидрид кристаллизуется в виде блестящих игл или призм.

При действии фталевого ангидрида на фенолы в присутствии серной кислоты происходит оригинальная реакция отщепления элементов воды, причем от молекул фенолов отщепляются атомы водорода из бензольного кольца, а фталевый ангидрид отдает кислород из карбонильной группы. Вещества, получающиеся в результате этих реакций, называются фталямидами. Простейший пред-

Флуоресценин окрашивает волокна животного происхождения в яржжелтый цвет. Из него готовят большое количество замещенных галоидами и нитрогруппой производных, обладающих ценными красящими свойствами. Простейшим из них является тетрабром-флуоресценин или эозин:



Его щелочные соли готовятся фабричным путем, в больших количествах.

ОКСИКИСЛОТЫ

145. Общие свойства оксикислот. Вещества, являющиеся одновременно спиртом и кислотой, называются спиртокислотами или оксикислотами; кроме гидроксильных групп, входящих в состав карбоксила, они имеют еще отдельные гидроксильные группы; примером может служить оксипропановая или гликолевая кислота $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOH}$.

Основность оксикислот определяется числом карбоксильных групп в молекуле; их атомность определяется общим числом гидроксильных групп, считая в том числе и гидроксильные группы, входящие в состав карбоксила; так, кислота гликолевая одноосновна и двухатомна.

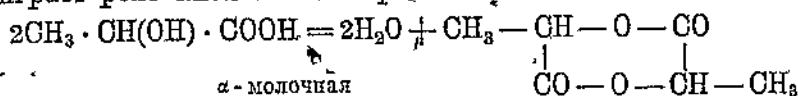
Одноосновные двухатомные оксикислоты могут быть разделены на α -, β - и γ -кислоты; у α -оксикислот карбоксильная группа и свободный гидроксильный гидроксил стоят при одном углеродном атоме; у β -оксикислот — при разных, но соседних; у γ — через один; например:

α -оксикислота — $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOH}$ — гликолевая кислота;

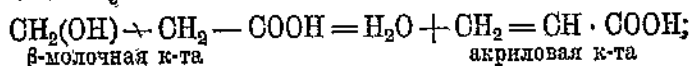
β -оксикислота — $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ — β -оксипропановая кислота;

γ -оксикислота — $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$ — γ -оксимасляная кислота.

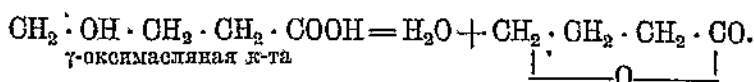
Оксикислоты при нагревании или при стоянии в эксикаторе теряют воду, причем α -, β - и γ -кислоты переходят при этом в разные вещества; α -оксикислоты, теряя воду, образуют циклические внутримолекулярные сложные эфиры; в образовании молекулы сложного эфира участвуют две молекулы оксикислоты, причем каждая одновременно играет роль кислоты и спирта:



β -оксикислота при потере воды переходит в неопределенную одноатомную кислоту:



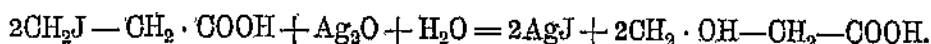
γ-оксикислоты образуют внутренние эфиры из одной молекулы оксикислоты, называемые лактонами:



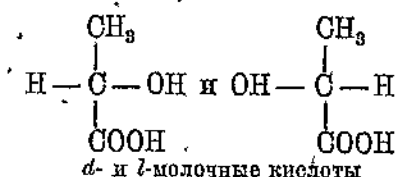
γ-оксикислоты нестойки и существуют только в виде солей; при переходе соли в кислоту происходит потеря воды и образование лактона.

146. Молочные кислоты. Оксипропионовая кислота носит название молочной кислоты; она образует 4 изомера:

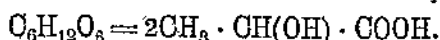
1. β-молочная кислота $\text{CH}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ носит название этиленмолочной кислоты; получается из β-ндопропионовой кислоты кипячением с влажной окисью серебра:



2. α-молочная к-та $\text{CH}_3 - \overset{*}{\text{CH}}(\text{OH}) - \text{COOH}$ называется этилиденмолочной кислотой; так как в молекуле ее находится один асимметрический углеродный атом (обозначенный в формуле звездочкой), то она образует три оптических изомера: правовращающий, обозначаемый *d*-молочная кислота; левовращающий, обозначаемый *l*-молочная кислота, и оптически недействительный, молекула которого состоит из двух соединенных между собой молекул *d*- и *l*-молочных кислот; последний изомер обозначается *i*-молочная кислота (рацемат):



Недействительная молочная кислота образуется при молочнокислом брожении глюкозы:



Молочнокислое брожение происходит под влиянием особой бактерии (*Bacillus acidilactici*); превращение молока в простоквашу есть результат молочнокислого брожения.

Правая молочная кислота, иначе называемая мясо-молочной кислотой, образуется в мышцах в процессе работы и поэтому находится в мясе; накопление ее является причиной утомления мускула при работе.

Наконец, левая молочная кислота может быть получена при брожении сахаристых веществ под влиянием специфического микроба (*Bacillus acidilaevo-lactici*).

Молочные кислоты представляют сиропообразные жидкости.

147. Яблочная кислота $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \overset{*}{\text{CH}}(\text{OH}) - \text{COOH}$ — двухосновная и трехатомная кислота; обладая одним асимметрическим угле-

родным атомом (обозначен звездочкой), яблочная кислота образует три изомера оптических: правый, левый и оптически недействительный, молекула которого состоит из молекул правого и левого изомера (рацемат); *l*-яблочная кислота находится в соке яблок, рябины, винограда и других плодов; яблочные кислоты — твердые кристаллические вещества.

148. Винная кислота $\text{COOH} - \overset{*}{\text{CH}}(\text{OH}) - \overset{*}{\text{CH}}(\text{OH}) - \text{COOH}$. Обладая двумя асимметрическими углеродами, винная кислота образует четыре оптических изомера: 1) правый, 2) левый, 3) недействительный одномолекулярный, молекула которого состоит из двух половин, вращающихся в противоположные стороны, называемый мезовинной кислотой, и 4) недействительный двумолекулярный, или рацемат, называемый виноградной кислотой. Стереои́зомерия их ясна из рис. 58. Чертеж, помещенный на этом рисунке справа, показывает пространственное расположение атомов в молекуле мезовинной кислоты. Для того чтобы убедиться в том, что оба асимметрических атома углерода в этой молекуле вращают в противоположные стороны, надо мысленно разрезать чертеж горизонтальной линией по середине и, перевернув верхний тетраэдр, поставить его на свое основание.

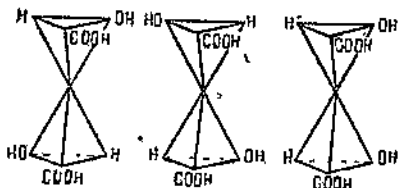
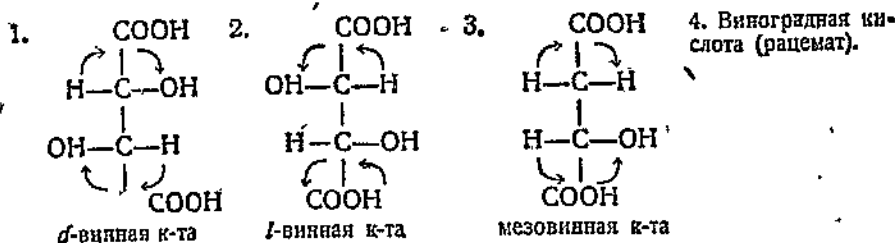


Рис. 58. Стереои́зомерия винных кислот.

Один из чертежей, помещенных в левой части рисунка, относится к правой винной кислоте, а другой — к левой винной кислоте. Чтобы убедиться в том, что оба асимметрических атома углерода в каждой из молекул одинаковы, надо поступить как указано выше. Стереои́зомерия винных кислот может быть выражена следующими схемами.



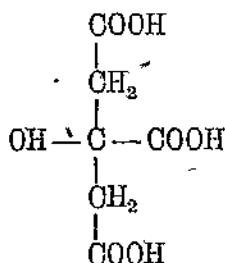
Кислая калийная соль правой винной кислоты $\text{COOH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_2 \cdot \text{COOK}$ носит название винного камня; она образуется при брожении вина и оседает на дне бочек вследствие нерастворимости в спирте; из нее получают правую винную кислоту и другие ее соли. Винный камень труднорастворим в воде, и поэтому в аналитической химии образование его служит для осаждения солей калия. Двойная натриево-калиевая соль той же кислоты $\text{COONa} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_2 \cdot \text{COOK} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ носит название сегнетовой соли. Основная двойная соль состава $\text{COOK} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_2 \cdot \text{COO}(\text{SbO})$ называется рвотным

камнем и употребляется в медицине в качестве рвотного средства и в технике для протравы при крашении.

Виноградная кислота находится в соке винограда. Опыты с ее двойной натриево-аммониевой солью дали возможность Пастеру установить природу рацемата; эта соль, обладая теми же двумя асимметрическими углеродными атомами, что и кислота, является оптически недеятельным изомером.

Пастер нашел, что при кристаллизации этой соли из раствора выпадает в зависимости от температуры то смесь солей правой и левой винных кислот, то соль виноградной кислоты, обладающая двойной частицей. Выпадает то вещество, которое обладает наименьшей при данной температуре растворимостью; при температуре выше $+28^{\circ}$ кристаллизуется соль виноградной кислоты; ниже $+28^{\circ}$ образуются кристаллы двух родов: соль правой и соль левой винных кислот, которые могут быть отличены друг от друга под микроскопом и отделены, ибо представляют кристаллы, похожие друг на друга так, как похожи между собой предмет и его зеркальное изображение: те площадки (рис. 40), которые у одного кристалла лежат правее, у другого лежат левее. Из опытов Пастера вытекает, что рацемат существует только в твердом состоянии; при растворении он распадается на правый и левый компоненты; при кристаллизации может выделиться либо смесь обоих компонентов, либо они могут вновь соединиться в одну молекулу, образуя рацемат. Винные кислоты — твердые кристаллические вещества.

149. Лимонная кислота. Лимонная кислота является трехосновой

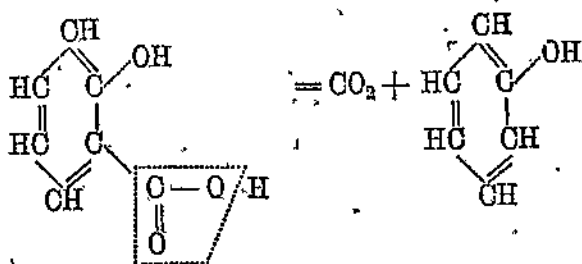
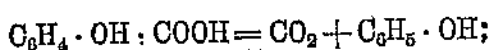


и четырехатомной оксикислотой. Она представляет бесцветные кристаллы с точкой плавления $+153^{\circ}$ и встречается в соке лимона и клюквы.

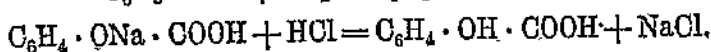
АРОМАТИЧЕСКИЕ ОКСИКИСЛОТЫ

150. Салициловая кислота $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{COOH}$. Опыт 75. *Установление строения салициловой кислоты.* В сухую пробирку положите немного салициловой кислоты и нагрейте; — ощущается запах фенола. В другую сухую пробирку положите салициловой кислоты побольше ($1\frac{1}{2}$ пробирки); закройте ее пробкой с газоотводной трубкой и нагревайте, опустив конец газоотводной трубки в баритовую воду; помутнение баритовой воды укажет на образование CO_2 . Итак, салициловая кислота при нагревании разлагается

на фенол и CO_2 ; это определяет ее строение; она — оксibenзойная кислота. Кроме того, можно доказать, что гидроксил и карбоксильная группа находятся в ортоположении, по отношению друг к другу:



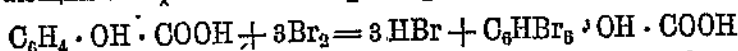
Салициловая кислота является простейшей ароматической оксикислотой; это — бесцветные кристаллы с температурой плавления $+155^\circ$; в технике салициловая кислота получается посредством нагревания сухого фенолята натрия в автоклаве, наполненном углекислым газом, причем продукт реакции далее разлагается минеральными кислотами:



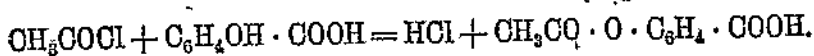
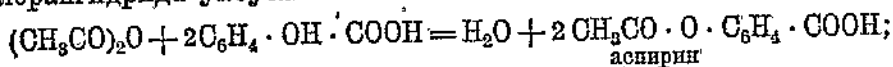
Сама салициловая кислота и ее натровая соль $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{COONa}$ применяются в медицине.

Опыт 76. *Реакции салициловой кислоты.* 1. Растворите без нагревания немного салициловой кислоты в воде и прибавьте к ней раствора FeCl_3 . Получаемое фиолетовое окрашивание указывает, что салициловая кислота — фенол.

2. К раствору салициловой кислоты в воде прибавьте бромной воды — выпадает белый осадок трибромсалициловой кислоты, также указывающий на фенольный характер салициловой кислоты:

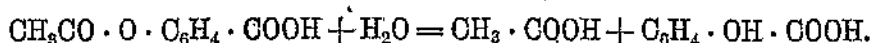


151. **Аспирин.** Будучи фенолокислотой, салициловая кислота образует сложные эфиры и с кислотами и со спиртами. Эфир, образуемый ею с уксусной кислотой, носит название аспирина; он употребляется в медицине в качестве жаропонижающего средства и получается действием на салициловую кислоту ангидрида или хлорангидрида уксусной кислоты:

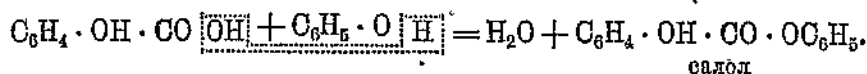


Опыт 77. *Гидролиз аспирина.* Растворите без нагревания в $\frac{1}{4}$ пробирки воды несколько кристаллов аспирина; разделите жидкость на две порции. К одной прилейте раствор FeCl_3 , — окраши-

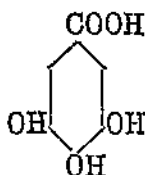
вания нет; другую прокипятите и после охлаждения прибавьте раствор FeCl_3 , — есть фиолетовое окрашивание, указывающее на присутствие фенола; следовательно при нагревании произошло омыление аспирина с образованием уксусной и салициловой кислот:



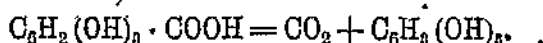
152. Салол. Сложный эфир фенола и салициловой кислоты (в качестве кислоты) носит в медицине название салола. Он получается действием хлорокиси фосфора POCl_3 или фосгена COCl_2 на смесь фенола и салициловой кислоты:



153. Галловая кислота. Галловая кислота имеет строение:



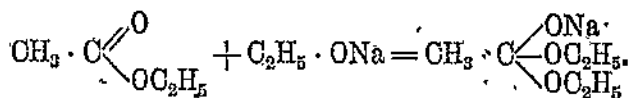
Она содержится в чае и представляет собой одноосновную и четырехатомную кислоту; это — твердое кристаллическое вещество. При нагревании она разлагается на углекислый газ и пирогаллол:



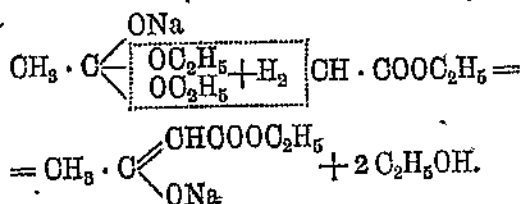
АЛЬДЕГИДО- И КЕТОНОКИСЛОТЫ

154. Определение. Подобно оксикислотам, являющимися одновременно спиртами и кислотами, существуют вещества, которые совмещают в себе свойства кислот со свойствами альдегидов или кетонов; они называются альдегидо- и кетонкислотами. В качестве примера их можно указать ацетоуксусную кислоту $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, которая является кетонкислотой.

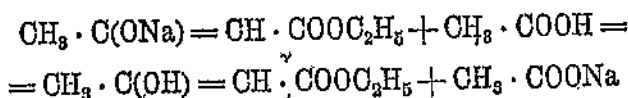
155. Ацетоуксусный эфир. Из производных этой кислоты наибольшее значение имеет ее этиловый эфир, называемый ацетоуксусным эфиром, — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, находящий обширное применение в органической химии для синтезов и представляющий глубокий теоретический интерес. Он получается при действии натрия на этиловый эфир уксусной кислоты. Механизм реакции состоит в том, что образующийся из этилового спирта, который в ничтожных количествах всегда бывает примешан даже к весьма чистым препаратам эфира, алкоголя натрия присоединяется к молекуле эфира:



Полученный продукт присоединения реагирует со второй молекулой эфира, выделяя две молекулы спирта:



В результате реакции получается натриевое производное этилового эфира оксикротоновой кислоты. Последний после действия кислот выделяется в свободном виде:



и изомеризуется в ацетоуксусный эфир:



Опыт 78. Получение ацетоуксусного эфира. Возьмите 300 г уксусноэтилового эфира и испытайте его лакмусовой бумажкой; покраснение последней укажет на присутствие в эфире уксусной и сернистой кислот; для освобождения от кислот взболтайте эфир в открытой колбе с равным объемом крепкого раствора соды до исчезновения кислой реакции верхнего эфирного слоя. Затем вылейте содержимое колбы в делительную воронку; нижний слой, заключающий содовый раствор, слейте через нижнее отверстие воронки, а верхний вылейте через верхнее отверстие и профильтруйте через сухой фильтр для отделения от случайно попавших в него брызг содового раствора. Освобожденный от кислот эфир дальше нужно освободить от спирта. Для этого положите в эфир хлористого кальция в количестве, равном приблизительно $\frac{1}{5}$ эфира по объему, и оставьте стоять на 12—14 час. Хлористый кальций образует со спиртом соединение, нерастворимое в уксусном эфире.

Литровую колбу соедините с обратно поставленным холодильником. Нарезьте металлический натрий смазанным вазелином ножом на тончайшие квадратики не больше $\frac{1}{4}$ см², предварительно освободив его от корочек. Кусочки собирайте прямо в абсолютный эфир. В чашечке, наполненной абсолютным эфиром, отвесьте 25 г нарезанного натрия и перенесите его вместе с эфиром в литровую колбу, временно разъединив ее с холодильником. Отфильтруйте уксусный эфир от хлористого кальция, отвесьте 250 г его и влейте в литровую колбу, предварительно вылив из нее абсолютный эфир, и соедините колбу с обратным холодильником. Тотчас начинается реакция, сопровождаемая растворением натрия. Когда реакция прекратится (через 10—15 мин), подставьте под колбу заранее нагретую водяную баню и поддерживайте эфир в состоянии слабого кипения (точка кипения уксусноэтилового эфира

равна 78°) до полного растворения натрия, которое наступит через 3—4 часа. По окончании реакции в колбе находится $\text{CH}_3\text{C}(\text{ONa})=\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ вместе со взятым в избытке уксусноэтиловым эфиром.

Для разложения $\text{CH}_3\text{C}(\text{ONa})=\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ растворите 80 г ледяной уксусной кислоты в 80 см³ воды и приливайте этот раствор в колбу постепенно при энергичном встряхивании до появ-

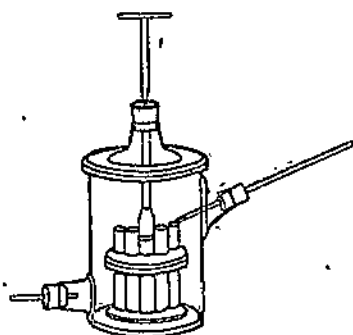


Рис. 59. Аппарат Брюля.

ления кислой реакции на лакмус. Теперь в колбе находятся: водный раствор уксуснокислого эфира, уксусной кислоты и ее натриевой соли и растворенный в этом растворе ацетоуксусный эфир. Для выделения последнего его высаливают, прибавляя к жидкости равный объем насыщенного раствора поваренной соли. Тогда всплывает слой, состоящий из ацетоуксусного и уксусноэтилового эфиров с примесью некоторых побочных продуктов реакции. Этот слой отделяют, помещают в колбу Вюрца и отгоняют уксусноэтиловый эфир через холодильник на кипящем пламени,

пока термометр не покажет 95° (вместе с уксусноэтиловым эфиром гонится немного ацетоуксусного эфира). Для окончательного очищения полученного продукта необходимо его перегнать, но при своей сравнительно высокой температуре кипения (181°) уксусноэтиловый эфир отчасти разлагается. Поэтому с целью понижения

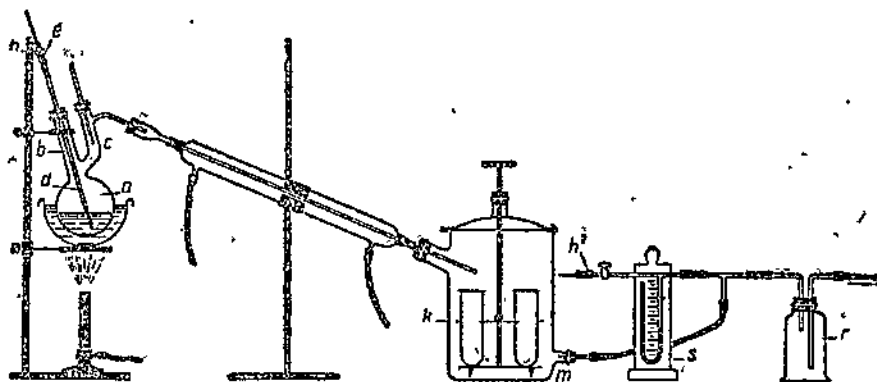


Рис. 60. Перегонка ацетоуксусного эфира под уменьшенным давлением.

его точки кипения мы перегоним его не при атмосферном, а при уменьшенном давлении.

Для этого воспользуемся аппаратом Брюля (рис. 59), который состоит из толстостенного цилиндра с двумя трубками: верхним и нижним. Цилиндр герметически закрывается припильфованной, смазанной салом крышечкой с горлом, закрытым резиновой пробкой. Через пробку проходит металлический стержень с ручкой от

вращающегося штатива с пробирками. Вещество перенесите в колбу Вюрца с двойным горлом (а на рис. 60), которую поместите на масляную баню. В изогнутое горло с поместите термометр, а в прямое вставьте стеклянную трубку d, оттянутую внизу в капилляр, а наверху запираемую при помощи резиновой трубки e с винтовым зажимом h. Колбу а соедините с холодильником, конец которого проведите в верхний тубус аппарата Брюля. Через нижний тубус m проходит трубка, которая ведет через предохранительную банку r к водоструйному насосу и соединена с манометром s. Промажьте все простые пробки густым раствором гуммиарабика или коллодием и дайте высохнуть. Закройте винтовой зажим и пустите воду в водоструйный насос. Через несколько времени осторожно отвинчивайте зажим h, пока через жидкость из капиллярной трубки не начнут равномерно проходить пузырьки воздуха. Когда установится постоянное давление, начинайте нагревать масляную баню и поддерживайте ее при такой температуре, чтобы жидкость капала в пробирки аппарата Брюля капля за каплей. Температура будет постепенно расти, пока не остановится на точке кипения ацетоуксусного эфира, соответствующей показанию манометра (см. таблицу).

Для промежуточных величин давления найдите точки кипения посредством вычисления.

Таблица точек кипения ацетоуксусного эфира при различных давлениях

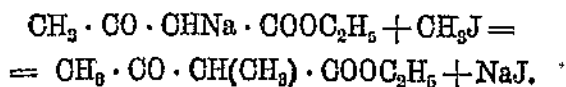
Давление в мм	Точка кипения в °
12,5	71
14	74
18	79
29	88
45	94
59	97
80	100

Поворачивая ручку подвижного штатива, собирайте разные фракции в разные пробирки. Когда перегонка прекратится, уменьшите ток воды в насосе и постепенно открывайте винтовой зажим H. Выход не больше 60 г. Весь синтез необходимо сделать в один день.

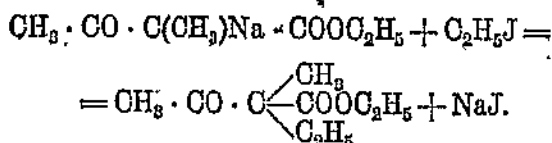
156. Строение и свойства ацетоуксусного эфира. „Обыкновенный“ ацетоуксусный эфир — жидкость с приятным фруктовым запахом; кипит, незначительно разлагаясь, при 181° и мало растворим в воде. Атом водорода в метиленовой группе его может быть замещен натрием в результате чего получается вещество состава:



При действии на этот натрацетоуксусный эфир галоидопроизводных получаются однозамещенные гомологи ацетоуксусного эфира:

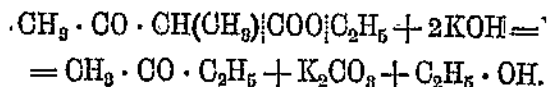


В полученном эфире атом водорода метиленовой группы может быть замещен натрием, а последний в свою очередь обменян на радикал:



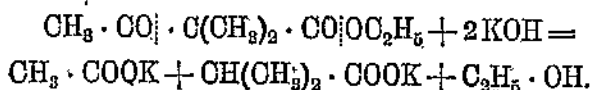
В результате получают двузамещенные производные ацетоуксусного эфира.

При нагревании ацетоуксусного эфира и его гомологов со слабыми щелочами они расщепляются на кетоны, углекислый газ, который связывается щелочью, и спирт, например:



Такой вид расщепления называется кетонным и применяется для синтезов кетонов, у которых один из радикалов—метил.

При нагревании с крепкими щелочами они разлагаются на соли кислот и спирт, например:

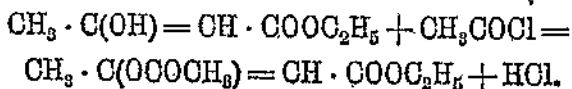


Такое расщепление называется кислотным и служит для синтеза замещенных уксусных кислот.

Во всех этих реакциях ацетоуксусный эфир ведет себя так, как будто бы его строение выражалось формулой:



Существуют однако реакции, в которых ацетоуксусный эфир реагирует согласно формуле этилового эфира оксикротоновой кислоты. Таковы, например, его реакции с хлорагидридами кислот:



Как непредельное соединение он присоединяет бром и как спирт, имеющий гидроксил при углероде двойной связи, дает с хлорным железом фиолетовое окрашивание (вспомните фенол). Другими словами, „обыкновенный“ ацетоуксусный эфир реагирует то как кетон,

то как спирт с гидроксидом при углероде 'двойной связи, т. е. как энол. Каково же его строение?

Опыт 79. В стаканчике с водой растворите $1/2$ см³ ацетоуксусного эфира и, охладив раствор, прибавьте несколько капель раствора FeCl_3 , а затем довольно быстро прилейте разбавленной бромной воды до исчезновения окрашивания раствора. Оставьте стаканчик стоять. Что происходит через некоторое время?

Опыт 79а. В стаканчике в 20 см³ нормального раствора едкого натра растворите 2,5 г ацетоуксусного эфира, охладите раствор до 0° и при взбалтывании сразу прибавьте 20 см³ нормальной соляной кислоты. Что замечается? Что происходит с этой эмульсией через несколько минут?

Исследования многих десятилетий выяснили, что „обыкновенный“ ацетоуксусный эфир представляет смесь двух изомеров: истинного ацетоуксусного эфира $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ (кетонная форма) и оксикротонового эфира $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ (энольная форма). Оба изомера находятся в равновесии друг с другом и при нарушении равновесия быстро превращаются один в другой. В первом опыте энол давал окрашивание с FeCl_3 . Прибавляя бром, мы уничтожили окрашивание, переводя энол в бромистое производное. Нарушенное равновесие восстанавливалось переходом части кетона в энол — вновь появлялось окрашивание. Во втором случае из натриевого производного¹ получалась нерастворимая в воде энольная форма, большая часть которой быстро изомеризовалась в растворимую кетонную форму.

Скорость химической реакции, в том числе и скорость изомерного превращения, сильно уменьшается с понижением температуры. Поэтому, производя последний опыт при очень сильном охлаждении, удалось получить почти чистую энольную форму. С другой стороны, охлаждая жидким воздухом раствор „обыкновенного“ ацетоуксусного эфира в петролейном эфире, удалось получить в кристаллическом виде с температурой плавления —39° чистый ацетоуксусный эфир, не реагирующий с бромом и не дающий окрашивания с FeCl_3 . Обе формы при обычной температуре переходят в „обыкновенный“ ацетоуксусный эфир — смесь 92,5% кетона и 7,5% энла.

Явление, состоящее в том, что данное вещество образует два изомера, которые легко переходят друг в друга, называется таутомерией. Таутомерное вещество представляет собой смесь двух изомеров и может реагировать по двум формулам.

Вопросы для повторения

1. Какие вещества называются карбоновыми кислотами? 2. Напишите структурные формулы пяти первых карбоновых кислот. 3. Каким образом получают эти вещества? Напишите уравнения. 4. В чем выражаются кислотные свойства карбоновых кислот? Приведите примеры, напшите уравнения. 5. Как влияет карбонил на кислотные свойства гидроксидов?

6. Как получается муравьиная кислота в технике? Напишите уравнения. 7. Чем отличается муравьиная кислота по строению и свойствам от своих гомологов? Напишите уравнения. 8. Как получается уксусная кислота в технике?

¹ Натриевое производное ацетоуксусного эфира $\text{CH}_3\text{C}(\text{ONa}) = \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ представляет собой почти исключительно энольную форму.

9. В чем состоит сущность уксусного брожения? 10. В чем состоит орлеанский способ? 11. Как получается уксусная кислота по скорому способу? 12. Напишите уравнения получения уксусной кислоты из ацетиленов. 13. Напишите уравнения гидрирования уксуснокислого железа. 14. Напишите названия и формулы главных солей уксусной кислоты и укажите их применения. 15. Напишите структурные формулы всех изомеров масляной и валериановой кислот.

16. Что такое стеарин? 17. Напишите формулы пальмитиновой и стеариновой кислот. 18. Что такое мыло? 19. Чем отличается натриевое мыло от калийного? 20. Как выделить кислоты из мыла? Напишите уравнения. 21. Что происходит при действии хлористого кальция на раствор мыла? Напишите уравнения. 22. Чем объясняется щелочная реакция мыльного раствора. Напишите уравнение. 23. На чем основано моющее действие мыла?

24. Как можно рассматривать жирные кислоты? 25. Как изменяются их свойства с увеличением молекулярного веса?

26. Напишите структурную формулу акриловой кислоты и уравнение получения ее из акролеина. 27. Напишите структурную формулу кротоновых кислот.

28. Чем отличается кротоновая кислота от изокротоновой? 29. Напишите уравнения их окисления и восстановления. 30. Чем объясняется изомерия этих кислот? Нарисуйте пространственные формулы и схемы. 31. Перед названием какого изомера ставится слово *cis* и какое расположение обозначается словом *trans*?

32. Напишите структурную формулу олеиновой кислоты. 33. Напишите уравнения реакций олеиновой кислоты как ненасыщенного соединения. 34. Напишите пространственные схемы олеиновой и элаидиновой кислот. 35. К каким типам сводятся реакции ненасыщенных кислот? 36. Как влияет двойная связь на свойства карбоксила?

37. Напишите формулы линолевой и линоленовой кислот. 38. Сколько атомов водорода и галогена может присоединить каждая из них? 39. В какую кислоту переходят они, присоединяя водород?

40. Какие вещества называются сложными эфирами? Приведите примеры.

41. Как получают сложные эфиры? Напишите уравнения. 42. Что называется омылением эфиров? Напишите уравнения. 43. От чего зависит скорость омыления?

44. Что происходит при омылении щелочами? Напишите уравнения. 45. Что называется этерификацией? 46. От чего зависит предел этой реакции? 47. Как добиться почти полной этерификации кислоты или спирта?

48. Что такое глицериды? 49. Что такое жиры? 50. От чего зависят температуры плавления глицеридов? 51. Какие из них твердые и какие жидкие? 52. К чему сводится техническая переработка жиров? 53. Напишите уравнение омыления тристеарина. 54. Какие катализаторы применяются при расщеплении жиров?

55. Как получают стеарин? 56. Как ведут расщепление жиров на мыловаренных заводах? 57. Что называется клеевым мылом? 58. Чем отличается коровье масло от сала? 59. Что такое маргарин и как он получается? 60. Из чего состоят твердые растительные масла? 61. На какие три группы делятся жидкие растительные масла? 62. Какие глицериды входят в состав каждой группы? 63. Что такое прогоркание? 64. Что происходит с маслом при высыхании? 65. Как приготавливается и для чего применяется олифа? 66. В чем состоит сущность гидрогенизации жиров и как она осуществляется?

67. Как получают кислые и средние эфиры серной кислоты. Напишите уравнения. 68. Что такое нитроглицерин? Напишите уравнение реакции его получения. 69. Что такое динамит? 70. Напишите уравнение разложения нитроглицерина.

71. Какие вещества называются восками. Приведите примеры.

72. Какие вещества называются хлорагидридами? 73. Как получают хлорагидриды? Напишите уравнения. 74. Какие реакции характерны для хлорагидридов? Напишите уравнения. 75. Как получают ангидриды кислот? 76. Напишите уравнения. 77. Какие вещества называются производными кислот и что называется кислотным остатком?

78. Напишите формулу плавиковой кислоты. 79. Как она получается в технике? Напишите уравнение. 80. Напишите уравнения характерных реакций плавиковой кислоты. 81. Напишите формулу малоновой кислоты. 82. Что происходит с малоновой кислотой при нагревании ее выше температуры плавления? 83. Чем замечателен малоновый эфир? 84. Напишите уравнения синтезов масляной и метилэтилуксусной кислот. 85. Напишите формулу янтарной кислоты. 86. Что происходит с ней при нагревании? Напишите уравнение. 87. Что можно сказать о температурах плавления, растворимости и степени диссоциации двух основных предельных кислот? 88. Что происходит с этими кислотами при нагре-

1. напишите формулы малеиновой и фумаровой кислот. 90. Чем они отличаются друг от друга? 91. Нарисуйте их пространственные формулы и схемы. 92. Почему малеиновая кислота считается cis-изомером?

93. Напишите формулу бензойной кислоты. 94. Окислением каких веществ она может быть получена? Напишите уравнение. 95. Напишите уравнение получения хлористого бензоила. 96. Напишите уравнение получения бензойнофенилового эфира. 97. Напишите формулы всех фталевых кислот. 98. Как получается фталевая кислота? Напишите уравнение. 99. Что происходит с фталевой кислотой при нагревании? Напишите уравнение. 100. Напишите уравнение получения фенолфталеина. 101. Что происходит при действии на фенолфталеин растворов щелочей? Напишите уравнение. 102. Напишите уравнение получения флуоресцеина. 103. Напишите формулу эозина.

104. Какие вещества носят название оксикислот? 105. Как они называются иначе? 106. Напишите примеры оксикислот. 107. Чем определяется основность оксикислот? 108. Чем определяется ее атомность? 109. Чем α -, β - и γ -оксикислоты отличаются друг от друга? 110. Во что переходят α -, β - и γ -оксикислоты при потере воды? 111. Напишите уравнения. Что называется лактоном?

112. Напишите формулы этиленмолочной и этилиденмолочной кислот. 113. Какая из них является α -оксикислотой и какая β -оксикислотой? 114. Сколько оптических изомеров образует этилиденмолочная кислота? 115. Напишите уравнение молочнокислого брожения. 116. Какая из молочных кислот образуется при молочнокислом брожении.

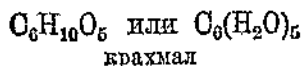
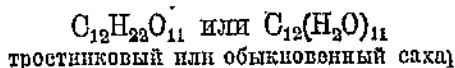
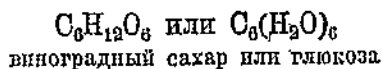
117. Напишите примеры двусловных оксикислот. 118. Какие оптические изомеры образует винная кислота? 119. Напишите формулу винного камня. 120. Напишите формулу сегнетовой соли. 121. Напишите формулу рвотного камня. 122. Какими свойствами обладает рацемат? 123. Какова атомность и какова основность лимонной кислоты?

124. Напишите формулу салициловой кислоты. 125. Как можно опытом установить строение салициловой кислоты? 126. В чем состоит технический способ получения салициловой кислоты? 127. Какими реакциями можно установить фенольный характер салициловой кислоты? 128. Что такое аспирин? 129. Напишите формулу аспирина. 130. Как получается аспирин? 131. Что происходит с аспирином при кипячении его с водой? Напишите уравнение реакции. 132. Что такое салол? 133. Напишите его формулу. 134. Как получается салол? 135. Напишите формулу галловой кислоты. 136. Какова основность и какова атомность галловой кислоты? 137. Напишите уравнение разложения галловой кислоты под влиянием нагревания. 138. Какие вещества называются альдегидо- и кетонкислотами? 139. Напишите формулу ацетоуксусного эфира и уравнения реакций его получения. 140. Что такое "обыкновенный" ацетоуксусный эфир? 141. Какими свойствами обладает атом водорода метиленовой группы? 142. Приведите примеры кетонного и кислотного расщепления. 143. Какими реакциями доказывается присутствие в "обыкновенном" ацетоуксусном эфире энантиомерной формы? 144. Каким образом выделить в чистом виде и кетон, и энантиомер?

ГЛАВА ШЕСТАЯ

УГЛЕВОДЫ

157. Определение. Углеводами называются вещества, состоящие из трех элементов: С, Н и О, причем в молекулах их обычно число водородных атомов ровно вдвое больше, чем кислородных. Примерами могут служить:



Молекула их как бы состоит из нескольких атомов углерода и нескольких молекул воды, откуда и происходит название „углеводы“.

МОНОСАХАРИДЫ

158. Определение. Простейшими из углеводов являются моносахариды, т. е. такие углеводы, молекулы которых неспособны разлагаться на молекулы других, более простых углеводов. Мы изучим их характерные особенности на примерах глюкозы и фруктозы.

Опыт 80. Реакция глюкозы с аммиачным раствором окиси серебра. Посыпьте на дно пробирки немного глюкозы, налейте $\frac{1}{4}$ пробирки воды, растворите в ней глюкозу при нагревании и прилейте к раствору немного аммиачного раствора окиси серебра. Поставьте пробирку в стакан с горячей водой, — выделяется серебряное зеркало; следовательно, глюкоза есть альдегид, и молекула ее содержит группу:



Глюкоза способна восстанавливать не только окись серебра, переводя ее в металлическое серебро, но, как и все моносахариды, — окись меди CuO , переводя ее в закись меди.

Опыт 81. *Растворение гидрата окиси меди в растворе сегнетовой соли.* Налейте в пробирку раствор медного купороса и прибавьте раствор KOH,—выпадает бледно-голубой осадок гидрата окиси меди:

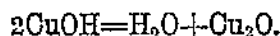


Прибавьте равный объем раствора сегнетовой соли, т. е. двойной калий-натриевой соли винной кислоты $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK}$.

Что происходит с осадком? Какого цвета получается раствор? Полученный синий раствор называется фелинговой жидкостью или реактивом Фелинга.

159. Реактив Фелинга. Для приготовления фелингова реактива вещества берутся в определенных количественных отношениях: 17,3 г медного купороса растворяют в 250 см³ воды, а в другой колбе в 250 см³ воды растворяют 25 г NaOH и 86,5 г сегнетовой соли. Для опыта смешивают оба раствора. Так как фелингову жидкость нельзя хранить долгое время, то ее готовят в небольших количествах перед каждым опытом, сливая для этого равные объемы обеих жидкостей.

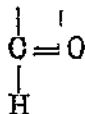
Опыт 82. *Восстановление фелинговой жидкости глюкозой.* В пробирке к фелинговой жидкости прибавьте равный объем раствора глюкозы и нагрейте. Что происходит с раствором? Какого цвета выпадает осадок? Глюкоза восстановила гидрат окиси меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в желтый гидрат закиси CuOH, а последний при нагревании разложился на воду и коричнево-красную закись меди:



Определяя количество выпавшей закиси меди, можно определить количество взятой глюкозы.

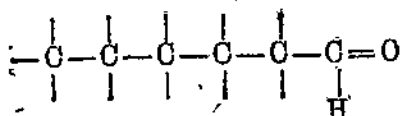
160. Строение и свойства глюкозы. Глюкоза, или виноградный сахар, как все сахара, представляет собой белое кристаллическое тело, хорошо растворимое в воде, со сладким вкусом. Она находится в соке винограда, яблок, груш и многих других фруктов и обуславливает их приятный сладкий вкус. Реакции восстановления окиси серебра и окиси меди обнаруживают альдегидную природу глюкозы. С окисями и гидратами окисей щелочноземельных металлов глюкоза образует алкоколяты, называемые сахаратами; это указывает на спиртовую природу глюкозы, т. е. на присутствие в ее молекуле гидроксильных групп. Итак, глюкоза — альдегидоспирт. Каково строение ее молекулы? Анализ и определение молекулярного веса устанавливают ее эмпирическую формулу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Крайний углеродный атом, как у всякого альдегида, входит в состав группы:

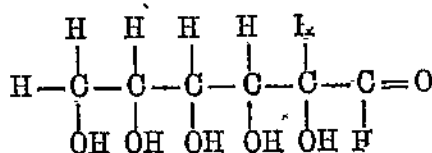


следовательно, 11H и 5O должны быть размещены при 5 остальных углеродных атомах. Эти 5 углеродных атомов связаны друг

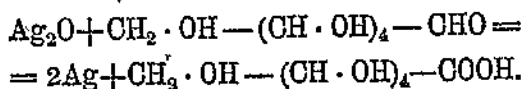
с другом, и, следовательно, у них имеется 11 связей для соединения с кислородом и водородом:



таким образом 11 водородных атомов уже могут занять все свободные связи, для кислорода не остается ничего,—он может войти в молекулу только в виде гидроксила, т. е. в молекуле глюкозы содержится 5 гидроксильных, и она является 5-атомным спиртом. Отсюда вытекает строение молекулы глюкозы:

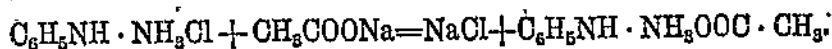


При окислении окисью серебра или окисью меди глюкоза переходит в глюконовую кислоту, которая в то же время является многоатомным спиртом; она относится к спиртокислотам:



Опыт 83. *Образование озаона глюкозы.* В стаканчике в 15 см³ воды растворите 2 г солянокислого фенилгидразина $C_6H_5NH \cdot NH_2Cl$ и 3 г кристаллического уксуснокислого натрия и прибавьте раствор 1 г глюкозы в 5 см³ воды. Стаканчик поставьте на кипящую водяную баню и оставьте там до появления желтого кристаллического осадка (через $\frac{1}{2}$ —1 час)—озаона глюкозы. Разберем реакцию. Фенилгидразин, подобно аммиаку, способен соединяться с кислотами, образуя соли, которые можно рассматривать как соли аммония, в которых один водород аммония замещен группой C_6H_5NH- ; таков солянокислый фенилгидразин: $C_6H_5NH \cdot NH_2Cl$.

При действии на него уксуснокислого натрия получается уксуснокислый фенилгидразин:



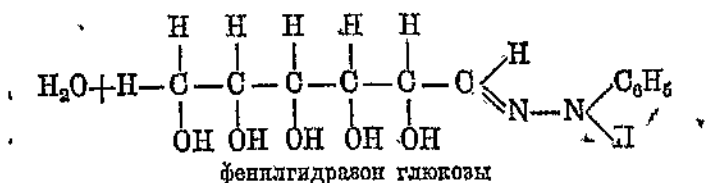
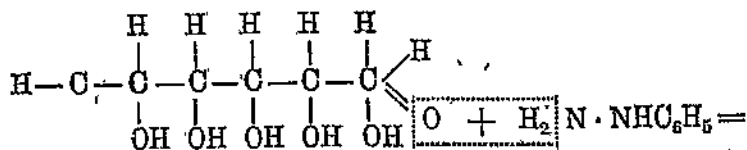
Последний, будучи солью слабой кислоты, легко подвергается гидролизу с образованием гидрата окиси фенилгидразина:



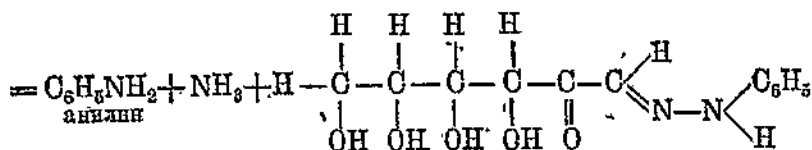
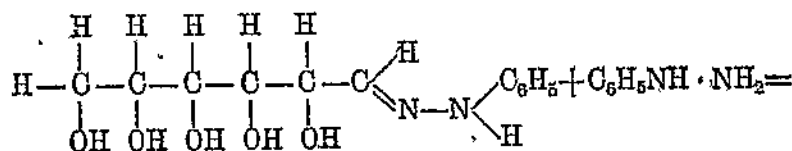
Гидрат окиси фенилгидразина, теряя воду, переходит в свободный фенилгидразин:



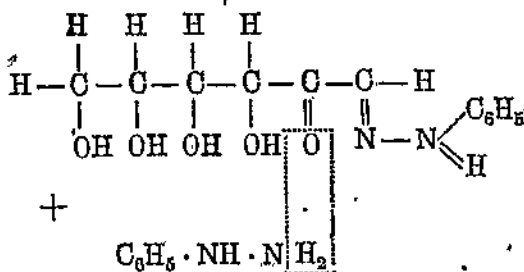
Последний, в момент своего образования, вступает в реакцию с глюкозой, как со всяким альдегидом, образуя фенилгидразон, который растворяется в воде¹:



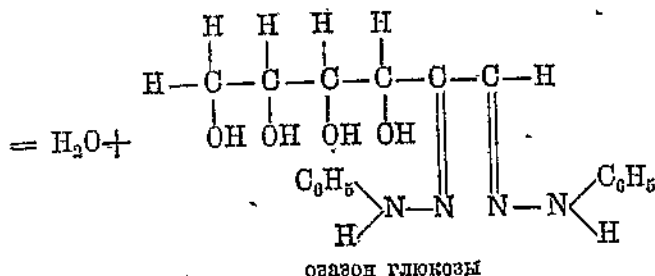
Молекула фенилгидразона реагирует со второй молекулой фенилгидразина, отдавая ей два водорода от предпоследнего углерода и разлагая ее на аммиак и анилин:



при этом в молекуле гидразона вновь возникает карбонильная группа, что дает ей возможность вступить в реакцию с третьей молекулой фенилгидразина, образуя озаон:



¹ Для этой цели нельзя исходить непосредственно из свободного фенилгидразина, так как он нерастворим в воде.

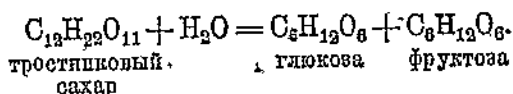


Образование гидразона, сопровождаемое образованием озазона, подтверждает альдегидную природу глюкозы—подтверждает таким образом, что глюкоза относится к альдегидоспиртам или альдозам.

Опыт 84. *Инверсия тростникового сахара.* Растворите в воде немного обыкновенного свекловичного сахара и разделите раствор на две порции. Свекловичный сахар имеет тот же состав, что сахар, добываемый из сахарного тростника: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Химическое название этого сахара—тростниковый сахар, или сахароза.

Одну порцию раствора разлейте в две пробирки и испытайте его аммиачным раствором окиси серебра и фелинговой жидкостью. Восстанавливает ли тростниковый сахар окись серебра и окись меди? Вторую порцию перелейте в стаканчик, прибавьте несколько капель разбавленной серной кислоты и кипятите 5—10 мин. Нейтрализовав раствор, разделите его пополам и испытайте его действие на аммиачный раствор окиси серебра и фелингов реактив. Сравните результаты реакций в обеих пробирках.

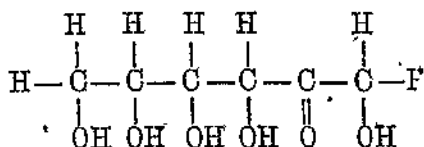
161. Реакция гидролиза. Под влиянием серной кислоты произошел „гидролиз“ тростникового сахара, т. е. разложение его молекулы пополам при определенном присоединении молекулы воды. Молекула тростникового сахара, присоединяя воду и разлагаясь, образует одну молекулу глюкозы и одну молекулу другого сахара—фруктозы, которая является изомером глюкозы:



Роль катализатора при этой реакции играют водородные ионы, которые и доставляются при добавлении любой кислоты (например серной). Тростниковый сахар не действует ни на окись серебра, ни на фелингов реактив. Глюкоза действует на оба реактива. Фруктоза, не восстанавливая окиси серебра, восстанавливает фелингов реактив. Реакция превращения тростникового сахара в смесь равных количеств глюкозы и фруктозы носит название „инверсии сахара“; „инверсия“ значит обращение: здесь подразумевается обращение плоскости поляризации. Тростниковый сахар вращает плоскость поляризации вправо, глюкоза—также вправо, фруктоза—влево и притом на больший угол, чем глюкоза. Поэтому смесь равных количеств глюкозы и фруктозы вращает влево; следовательно, во время реакции гидролиза происходит перемена правого

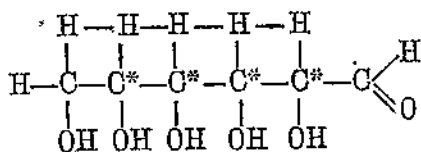
вращения тростникового сахара на левое вращение смеси глюкозы с фруктозой. Эта смесь носит название „инвертированного сахара“.

162. Строение и свойства фруктозы. Фруктоза вместе с глюкозой находится в соке многих фруктов. Она не восстанавливает аммиачной окиси серебра и, следовательно, не принадлежит к альдегидам, она является пятиатомным кетонспиртом или кетозой:



163. Строение и свойства моносахаридов. По своему строению моносахариды, или, как их нередко называют, монозы, являются альдегидспиртами или кетонспиртами, т. е. альдозами или кетозами. Состав их выражается общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$. Если приравнять $n=3$, то мы получаем триозу $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$; если $n=4$, то —тетрозу $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$; при $n=5$ —пентозу $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$; при $n=6$ —гексозу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Глюкоза и фруктоза принадлежат к гексозам. Все моносахариды восстанавливают фелингову жидкость, а альдозы сверх того и аммиачный раствор окиси серебра. Всем моносахаридам свойственно образование осазонов. Вследствие своей нерастворимости в воде осазоны служат для отделения моносахаридов от других углеводов, а также для установления их индивидуальности посредством определения точки плавления их осазонов. Непосредственное определение точки плавления самих моносахаридов затруднительно, так как углеводы при нагревании разлагаются. В растительном и животном царстве, а равно и в технологии играют роль, главным образом, гексозы. Их можно разделить на альдогексозы и кетогексозы.

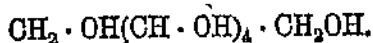
164. Альдогексозы. В молекуле альдогексоз находятся четыре асимметрических углеродных атома (отмеченные звездочкой):



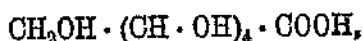
следовательно альдогексозы вращают плоскость поляризации и могут образовать $2^4=16$, т. е. 8 пар стереоизомеров. Члены каждой пары являются зеркальными изображениями друг друга и носят одни и те же название: перед названием одного из них ставится буква *d* (dexter — правый), а перед названием другого — буква *l* (laevus — левый). Эти буквы в химии углеводов не обозначают того, вращает ли данное вещество вправо или влево, а только указывают на генетическую связь его с другими правовращающими или левовращающими веществами. Так, природная фруктоза, хотя она вращает влево, обозначается как *d*-фруктоза,

потому что она может быть получена синтетическим путем из природной глюкозы, вращающей вправо. Из альдогексоз наиболее важны *d*-глюкоза и *d*-галактоза.

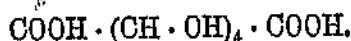
При восстановлении альдогексоз амальгамой натрия получают шестиатомные спирты, называемые гекситами, состава:



При действии на альдогексозы слабых окислителей (окисл серебра, фелингова жидкость) получают спиртокислоты состава:



а при сильном окислении—двухосновные спиртокислоты:



Двухосновная спиртокислота, получающаяся при окислении глюкозы, называется сахарной, а стереоизомерная ей спиртокислота, в которую окисляется галактоза, носит название слизевой.

165. Таутомерия глюкозы. Правая глюкоза образует две модификации, которые обозначают соответственно α - и β -*d*-глюкоза; обе вращают плоскость поляризации вправо, но на разные углы: α -глюкоза вращает на угол в пять раз больший, чем β ; растворимость в воде α -глюкозы в пять раз меньше, чем β -глюкозы. Эти изомеры очень легко переходят друг в друга. Природная *d*-глюкоза есть α -изомер. Явление, состоящее в том, что данное вещество образует два изомера, которые легко переходят друг в друга, носит название таутомерии (§ 166).

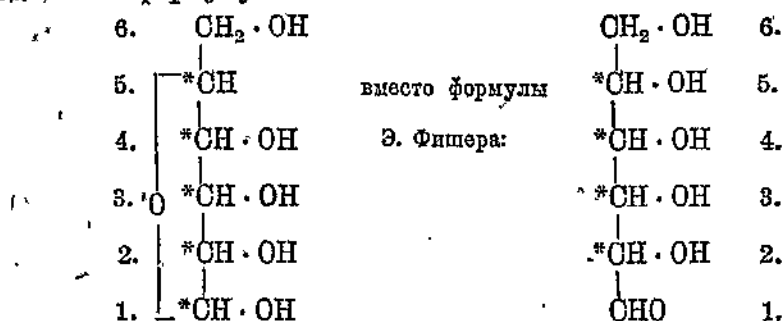
166. Мультиротация. При растворении в воде α -*d*-глюкозы наблюдается, что угол вращения при стоянии раствора постепенно уменьшается, пока не достигнет некоторой определенной величины; при растворении β -*d*-глюкозы наблюдается обратное явление: угол вращения увеличивается, пока не достигнет той же величины. Это явление постоянного изменения угла вращения в свежеприготовленных растворах *d*-глюкозы получило название мультиротации, или мутаротации.

Очевидно, мультиротация объясняется таутомерией глюкозы—ее способностью легко переходить из одного таутомера в другой; так как независимо от исходного вещества (будет ли оно α - или β -формой) раствор в конце концов получает один и тот же угол вращения, то надо предположить, что в растворе устанавливается определенное равновесие между α - и β -таутомерами.

167. Формулы Толленса. Структурная формула альдогексоз, приведенная на стр. 175, была предложена Э. Фишером. В этой формуле находится только 4 асимметрических атома углерода: поэтому должно существовать только 16 стереоизомерных альдогексоз, одной из которых и является *d*-глюкоза.

Непонятно поэтому, почему последняя является в двух модификациях: α и β .

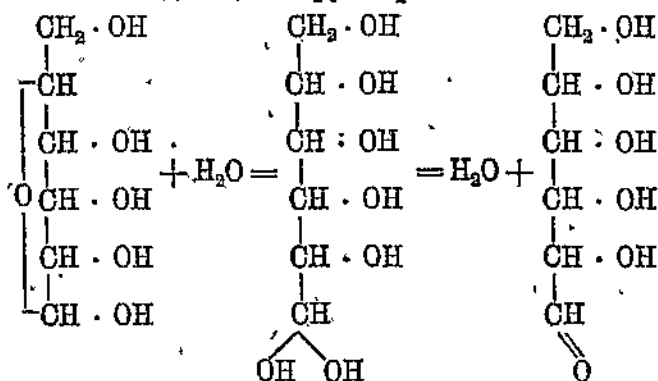
Таутомерия *d*-глюкозы находит объяснение, если принять для альдогексоз формулу Толленса:



Согласно формуле Толленса, в молекуле альдогексозы имеются не 4, а 5 асимметрических атомов углерода. Поэтому каждый из 16 стереоизомеров, выводимых из формулы Э. Фишера, должен существовать в двух формах, подобно тому как для *d*-глюкозы установлено существование α - и β -форм.

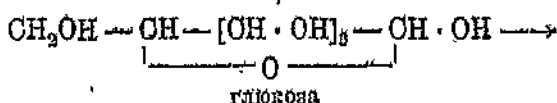
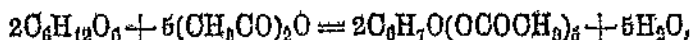
В альдозах углеродные атомы нумеруются так, что за первый принимается атом углерода карбонильной группы. Замыкание кольца в формуле Толленса происходит между первым и пятым углеродными атомами.

По Толленсу, альдогексоза не является альдегидоспиртом, — в ней нет карбонила. Существуют факты, подтверждающие правильность формулы Толленса: кроме *d*-глюкозы, многие другие альдозы (гексозы и пентозы) показывают мультиротацию; все они, как и *d*-глюкоза, обнаруживают в своих реакциях отклонение от альдегидного типа, например не окрашивают фуксинсернистую кислоту и не соединяются с NaHSO_3 . Но все же альдегидные реакции они дают. Это объясняется легкостью присоединения молекулы воды поместу кольцевой связи и последующим ее отщеплением от того углеродного атома, у которого оказалось два гидроксила, чем создается наличие альдегидной группировки:

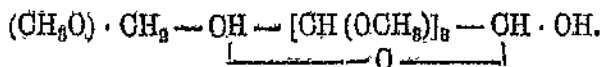
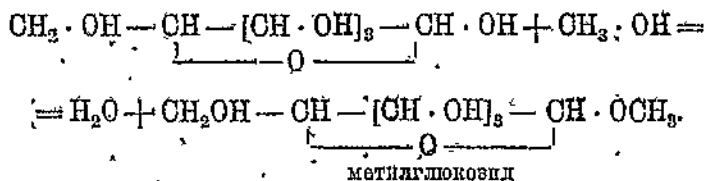


Таким образом необходимо принять для альдогексоз наличие обеих структур (Э. Фишера и Толленса), легко переходящих одна в другую. Мы имеем здесь типичный случай таутомерии.

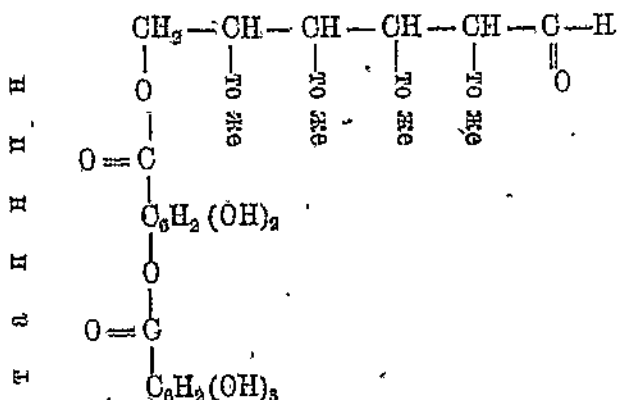
Другими словами, в растворе глюкозы имеются и молекулы альдегидной формы и молекулы окисной формы, причем между теми и другими молекулами устанавливается равновесие. При действии окислителей подвергаются окислению молекулы альдегидной формы. Поэтому равновесие нарушается и для восстановления его часть молекул окисной формы переходит в молекулы альдегидной формы, которые снова окисляются и т. д. Таким образом все количество глюкозы будет реагировать как альдегид. Наоборот, при других реакциях глюкоза будет реагировать по окисной формуле Толленса. Что же касается глюкозы в твердом состоянии, то строение ее выражается исключительно формулой Толленса, так как из насыщенного раствора выделяются молекулы окисной формы.



Пентадекат глюкозы — твердое кристаллическое тело.



169. Танин. К сложным эфирам глюкозы относится танин. Танин содержится в чернильных орешках на дубах, в чае и других растениях; он представляет сложный эфир глюкозы, как спирта, и дигалловой кислоты; дигалловая кислота в свою очередь есть сложный эфир, образованный двумя молекулами галловой кислоты, причем одна молекула функционировала как спирт, а другая как кислота, причем сохранялась нетронутой одна из карбоксильных групп, и поэтому полученный эфир сохранил кислотные свойства, т. е. дигалловая кислота является эфирокислотой:



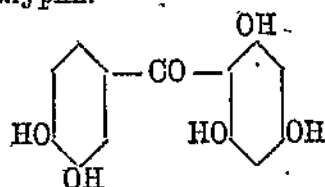
Опыт 85. *Свойства таннина*. Растворите таннин в воде и разделите раствор на три порции; к одной прибавьте раствор FeCl_3 — черно-синее окрашивание (чернила); другую прилейте к водному раствору желатины — осадок; третью прилейте к раствору солянокислого хинина — осадок.

170. Дубильные вещества. Всеми перечисленными свойствами танина обладает также целый ряд родственных ему веществ, широко распространенных в растительном царстве и называемых дубильными веществами; исследование их состава затруднено многими обстоятельствами, — главным образом тем, что они всегда встречаются

в природе в трудноразделимых смесях, состоящих из веществ, весьма близких друг к другу по свойствам, и тем, что они аморфны, и потому их трудно очищать от примесей. Танин — одно из дубильных веществ, лучше других изученное.

По своему строению дубильные вещества находятся в тесном родстве с фенолокислотами. Дубильные вещества делятся на два класса. Одни из дубильных веществ легко подвергаются гидролизу, распадаясь на более простые вещества. Дубители этого класса представляют собой, подобно таннину, сочетание фенолокислот с сахаристыми веществами. Дубители второго класса не подвергаются гидролизу, но при сплавлении с щелочами дают различные фенолы, главным образом пирокатехин и флороглюцин.

Представителем этих веществ является дубильное вещество желтого дерева — маклурин.

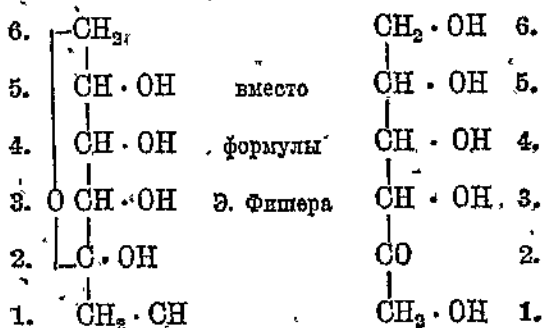


маклурин

Способность дубильных веществ осаждать белковые вещества используется для дубления кож. Химизм дубления не вполне выяснен, но можно предполагать, что раствор дубильных веществ поглощается внутренним слоем кожи, коллоиды которого вступают в соединение с дубильными веществами, образуя соединение, непроницаемое для воды. Дубленая кожа сохраняет свою гибкость и не разбухает от воды.

171. Кетогексозы. К кетогексозам принадлежит фруктоза; она содержится во фруктах и в меде; восстанавливает фелингов реактив и образует озазон, но не восстанавливает окиси серебра в аммиачном растворе.

Толленс дает фруктозе следующую структурную формулу:



В кетозах углеродные атомы нумеруются так, что за первый принимается ближайший к карбонилу концевой атом углерода. Замыкание кольца происходит между вторым и шестым углеродными атомами.

172. Определение. Полисахаридами называются такие углеводы, молекулы которых, присоединяя воду, распадаются на молекулы моносахаридов. Они разделяются на две группы: сахароподобные полисахариды и несакхароподобные полисахариды. К первой группе относятся полисахариды, которые по своим свойствам приближаются к тростниковому сахару. Они большей частью хорошо кристаллизуются, растворимы в воде, обладают сладким вкусом и определенным молекулярным весом. Простейшими из них являются дисахариды.

К дисахаридам, или биозам, принадлежат углеводы с общей формулой $C_nH_{2n-2}O_{n-1}$. Эмпирическая формула дисахарида получается, если соединить две молекулы моносахарида, отняв от них одну молекулу воды:

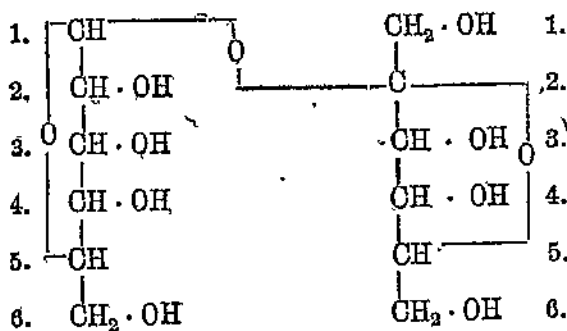


При гидролизе их молекула распадается на две молекулы моносахаридов.

К дисахаридам с формулой $C_{12}H_{22}O_{11}$ относятся: тростниковый сахар, или сахароза, молочный сахар, или лактоза, мальтоза, или солодовый сахар.

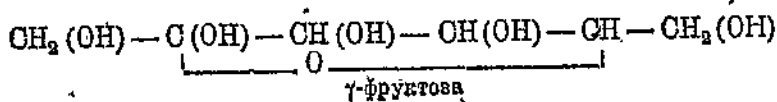
173. Тростниковый сахар. Тростниковый сахар встречается в свекле и сахарном тростнике; он плавится при $+160^\circ$. Нагретый выше температуры плавления, он разлагается с выделением воды и при застывании превращается в аморфный ячменный сахар, или карамель.

При гидролизе тростниковый сахар дает глюкозу и фруктозу, не восстанавливает ни фелингова реактива, ни окиси серебра и, следовательно, не содержит ни карбонильной группы, ни группировки, легко переходящей в карбонил. Для тростникового сахара доказана формула строения, выводимая из формул глюкозы и фруктозы:



тростниковый сахар

Здесь приведена формула γ-фруктозы, являющейся изомерным видоизменением обыкновенной фруктозы:



При инверсии тростникового сахара получается обыкновенная фруктоза, так как γ -фруктоза легко в нее переходит.

174. Технология сахара. Сахар является одним из главных пищевых веществ; он быстро и легко усваивается человеческим организмом; 1 г его при сгорании дает 4000 мал. кал.

Для извлечения сахара из свекловицы ее режут машинами на ломтики и пропускают через них ток горячей воды. При этом почти весь сахар извлекается из свекловицы. Полученный сок имеет очень темный цвет и содержит кроме сахара самые разнообразные вещества (щавелевая и фосфорная кислоты, белки, красящие вещества).

Для удаления примесей к раствору прибавляют извести. Известь вступает в соединения с посторонними веществами и переводит их в осадок. Часть извести соединяется кроме того с сахаром, образуя сахараты. Прибавление извести называется дефекацией.

Для удаления избытка извести пропускают углекислый газ. Углекислый газ, соединяясь с известью, образует углекислый кальций, выпадающий в виде осадка; кроме того, углекислый газ разлагает сахараты, из которых снова получается сахар. Пропускание углекислого газа называется сатурацией. Дефекацию и сатурацию повторяют несколько раз.

Полученный раствор фильтруют и получают совершенно прозрачную и бесцветную жидкость с содержанием сахара около 10%. Для того чтобы получить кристаллы сахара, необходимо удалить воду.

Выпаривание воды производится в вакуум-аппаратах, в которых вследствие откачивания водяных паров устанавливается пониженное давление. Благодаря этому кипение происходит при более низкой температуре. Этим достигается экономия топлива и избегается возможность инверсии. Выпаривание ведут до тех пор, пока не получится густая масса, состоящая из кристалликов сахара и патоки. Из этой массы жидкую патоку отделяют от кристаллов в центрофугах и получают белый сахарный песок. Из жидкости, выброшенной из центрофуги, выпариванием, кристаллизацией и центрофугированием получают желтый сахарный песок. Жидкость, оставшаяся после получения желтого песка, называется черной патокой.

Она содержит до 50% сахара. Посредством осаждения последнего в виде сахарата стронция с последующей сатурацией из нее извлекают по возможности весь сахар. Иногда черная патока идет на винокуренные заводы для производства спирта. Барда, полученная после выделки спирта, скармливается скоту.

Белый сахарный песок содержит до 99,8% сахарозы. Для получения еще более чистого сахара, рафинада, сахарный песок растворяют в воде, фильтруют через костяной уголь и уваривают до консистенции густой каши и слегка подсинивают ультрамаринном.

Последнюю заливают в формы в виде голов или плит и после застывания промывают чистым сиропом. Полученные головы и плиты высушиваются в камерах под уменьшенным давлением.

Из тростника сахар получается так же, как и из свеклы. Только тростник приходится предварительно раздавливать и крошить на мощных машинах.

175. Сахарная промышленность. Выработка сахара производится из сахарной свеклы, требующей умеренно теплого климата, и из сахарного тростника, растущего в жарком поясе. Выработка сахара из тростника известна с глубокой древности в Индии и Китае. Способ же переработки свеклы в сахар изобретен в Германии в 1747 г. В настоящее время из тростника сахар вырабатывается, главным образом, на островах Кубе и Яве и в Брит. Индии; свекло-сахарное же производство господствует в Европе — СССР, Германии, Франции, Чехо-Словакии и в САСШ. Мировое производство тростникового сахара в настоящее время в 1½ раза больше, чем свекловичного. Потребление сахара, очень важного продукта питания, различно в разных странах, отражая их общий уровень народного дохода. Так, в 1930 г. в САСШ потреблялось 50 кг на 1 чел. в год, в Англии 41,6 кг, в Германии 25,7 кг, в Польше лишь 11,5 кг, а в Румынии всего 6,1 кг. В пищей царской России потребление было только 7,5 кг (в 1914 г.). Непрерывный рост производства и благосостояния трудящихся в СССР отчетливо виден из того, что в 1931 г. потреблялось уже 12,9 кг, а в 1932 г. 17,2 кг. При общей установке, данной для пищевой промышленности XVII партконференцией — утратить нормы потребления важнейших товаров к концу второго пятилетия — мы по потреблению сахара обгоним САСШ, так как сокращение сахарного производства в капиталистических странах за последние 2—3 года не дает никаких оснований думать, что потребление сахара в САСШ будет больше, чем в 1930 г.

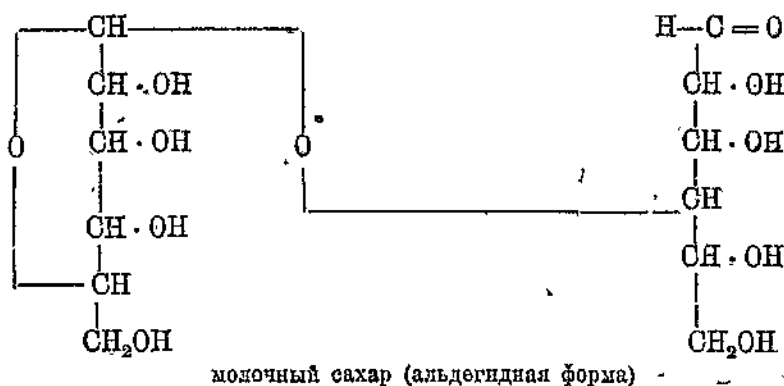
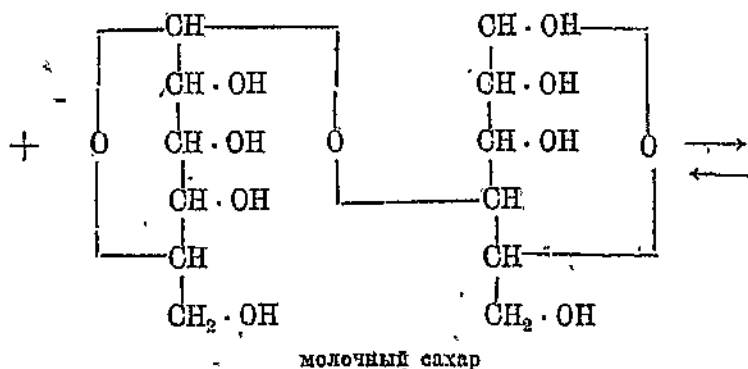
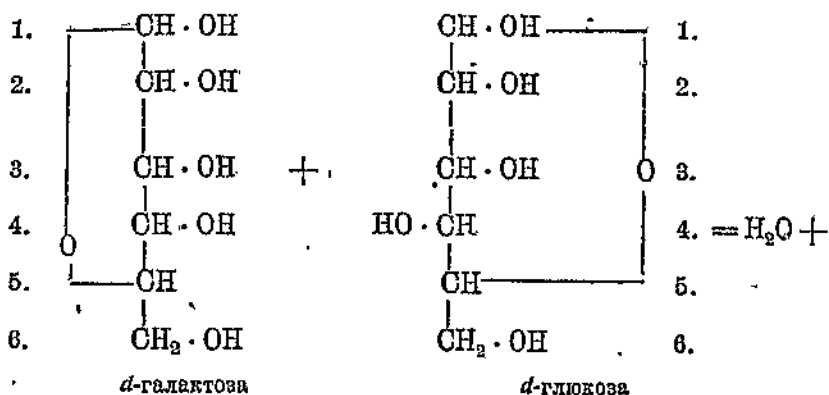
Размеры производства по сравнению с довоенным временем таковы:

	1914/15 г.	1930/31 г.	1931/32 г.	1932/33 г.
Число заводов	241	179	181	185
Выработка сахара (млн. ц)	17,3	17,9	16,2	31,5

176. Лактоза, или молочный сахар. Опыт 88. *Отношение лактозы к фелингову реактиву и аммиачному раствору окиси серебра.* Растворите в воде небольшие количества молочного сахара и испытайте его действие на фелингов реактив и на аммиачный раствор окиси серебра. Что происходит в обоих случаях?

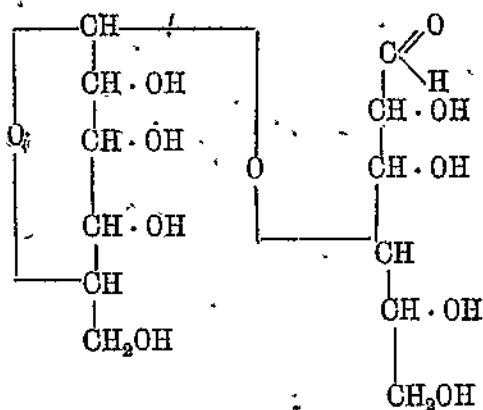
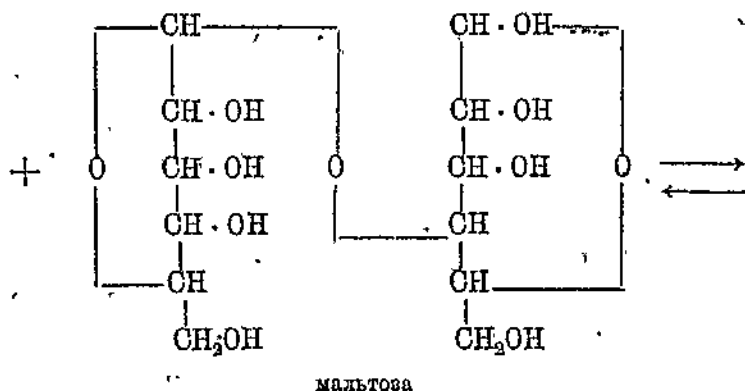
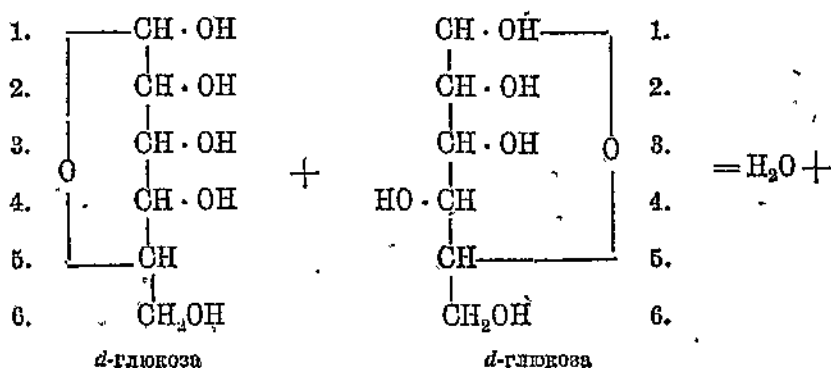
Молочный сахар, или лактоза, содержится в молоке; он восстанавливает фелингов реактив и аммиачный раствор окиси серебра и дает осадок подобно моносахаридам, что указывает на наличие карбонила или группировки, легко в него переходящей. При ги-

дрозидзе молочный сахар дает смесь равных количеств глюкозы и галактозы. Эти свойства лактозы объясняются ее формулой, выводимой из формул глюкозы и галактозы следующим образом:



Лактоза вращает плоскость поляризации вправо, температура плавления равна $+205^{\circ}$.

177. Мальтоза. Опыт 87. *Исследуйте действие мальтозы на феллингову жидкость и аммиачный раствор окиси серебра. Мальтоза восстанавливает феллингов реактив и аммиачный раствор окиси серебра и дает озазон; при гидролизе она дает одну d-глюкозу. Ее строение выводится следующим образом:*

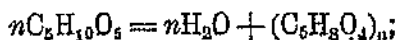


Мальтоза получается в результате гидролиза крахмала действием диастаза.

По своему строению с мальтозой сходна целлобиоза, которая получается в результате гидролиза клетчатки. Строение целлобиозы отличается от строения глюкозы лишь тем, что ее молекула образована сцеплением двух молекул β -*d*-глюкозы, в то время как молекула мальтозы построена из двух молекул α -*d*-глюкозы. Целлобиоза — кристаллический порошок, растворима в воде и почти не обладает сладким вкусом, она восстанавливает фелингову жидкость.

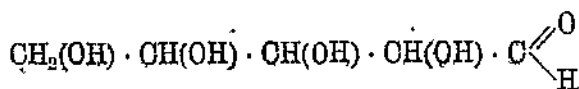
НЕСАХАРОПОДОБНЫЕ ПОЛИСАХАРИДЫ

173. Определение. Несахароподобные полисахариды не образуют видимых кристаллов, нерастворимы в воде, не обладают сладким вкусом; при нагревании они разлагаются, не плавясь. Они обладают очень крупными молекулами; их молекулярные веса не определены; известны только на основании анализа относительные количества атомов С, Н и О в их молекулах; поэтому в формулы их входят буквенные показатели. Их можно разделить на пентозаны с формулой $(C_5H_8O_4)_n$ (и углеводы с формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$); первые производятся от пентоз, вторые — от гексоз:



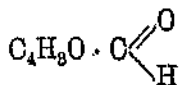
Наибольшее значение имеют вторые углеводы, к которым относятся такие важные вещества, как крахмал, декстрины, гликоген, инулин и клетчатка.

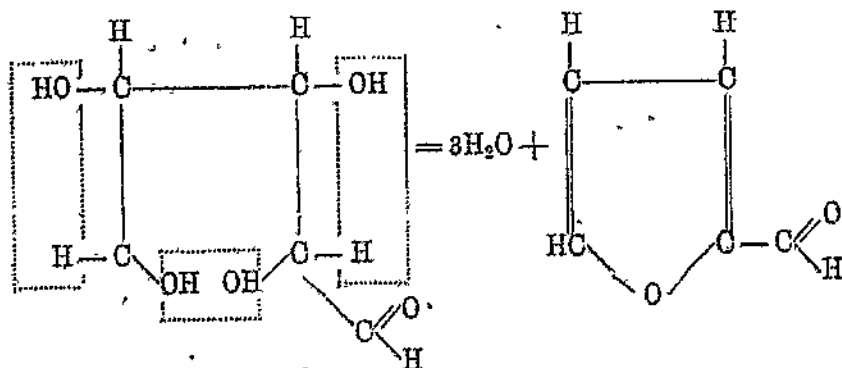
179. Пентозаны весьма распространены в растительном мире. Они содержатся в древесине различных пород (лиственные содержат 20—26%, хвойные—5—12% пентозанов), в соломе (20—27%), сене (10—15%), водорослях, отрубях и т. д. При нагревании с разведенными кислотами они легко подвергаются гидролизу, давая различные пентозы. Из последних наиболее важна ксилоза $C_5H_{10}O_5$, называемая нередко древесным сахаром. Ее строение, как и строение других стереоизомерных альдопентоз, выражается формулой



Ксилоза — очень сладкое кристаллическое вещество, легко растворимое в воде. Она легко может быть получена из семян хлопчатника или пшеничной соломы.

Пентозы при нагревании с кислотами отщепляют три молекулы воды и дают циклический альдегид фурфурол





Фурфурол — жидкость приятного запаха, кипящая при 162° . С анилином и соляной кислотой он дает яркое красное окрашивание, с флороглюцином — темнокрасное нерастворимое соединение.

Для того, чтобы показать образование фурфурола, в пробирку насыпают опилки, приливают крепкой соляной кислоты, чтобы она покрыла опилки, нагревают до кипения, а затем приливают по стенкам несколько капель анилина, — появляется окрашивание.

В настоящее время фурфурол получил широкое техническое применение и готовится в заводском масштабе из дешевого сырья — из оболочек зерен овса, подсолнечной лузги и т. д. Он служит для изготовления искусственных смол, заменяя формальдегид, как растворитель для некоторых лаков и т. д.

В близком отношении к пентозам находятся камеди и пектиновые вещества или растительные слизи. Камеди представляют собой отвердевший на воздухе сок растений; сюда принадлежат вишневый клей и гуммиарабик — застывший сок акации.

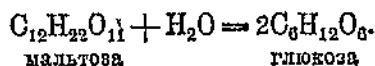
Пектиновые вещества содержатся в больших количествах в плодах некоторых растений — крыжовнике, землянике, яблоках. Благодаря их присутствию сахарные фруктовые сиропы, нагретые до кипения и охлажденные, способны образовывать желеобразные массы. По своему составу пектиновые вещества очень сложные соединения и являются кальциевыми и магниевыми солями кислот, в состав которых входит много молекул различных пентоз и гексоз.

180. Крахмал. Опыт 88. Приготовление крахмального клейстера. Разболтайте в пробирке немного крахмала с холодной водой, вылейте в горячую воду и кипятите ее, — крахмал разбухнет и как бы распоясается, не растворяясь, во всей воде; получится мутная жидкость, называемая „крахмальным клейстером“.

Опыт 88 а. Реакция крахмала с иодом. Прибавьте к полученному в предыдущем опыте крахмальному клейстеру несколько капель раствора иода в спирте, в подкислом калии или в воде, — появившееся синее окрашивание представляет характерную реакцию на крахмал.

Опыт 89. Гидролиз крахмала. Приготовьте $\frac{1}{2}$ стакана чрезвычайно жидкого крахмального клейстера. В отдельной пробирке

испытайте действие его на фелингов реактив. Затем прибавьте в стакан 30 капель разбавленной серной кислоты и нагревайте жидкость, поставив стакан на сетку. Время от времени берите трубочкой из стакана пробу жидкости в пробирку, охлаждайте и испытайте действие ее на иод и после нейтрализации на фелингова реактив, беря очень немного последнего; окраска от иода, вначале синяя, постепенно переходит в красную, затем в желтую. Одновременно с желтой окраской начинается восстановление фелингова реактива. Красная окраска от иода указывает на образование декстринов. Декстрины — углеводы с большим, но все же в несколько раз меньшим, чем у крахмала, числом углеродных атомов в молекуле; число это также кратное шести. Под влиянием кислоты, действующей как катализатор, крахмал подвергается гидролизу с образованием декстринов. Таким образом молекула декстрина является частью молекулы крахмала, и декстрин имеет формулу $(C_6H_{10}O_5)_m$, где m в несколько раз меньше чем n в формуле крахмала. Под декстринами разумеется целый ряд веществ с постепенно уменьшающейся молекулой, которые получают друг из друга при постепенно продвигающемся гидролизе. Последние декстрины вовсе не окрашиваются иодом; при гидролизе они переходят в дисахарид—мальтозу, а мальтоза далее переходит в глюкозу:



Появление мальтозы узнается по восстановлению фелингова реактива.

181. Картофельная патока. Гидролиз крахмала до глюкозы применяется на практике при приготовлении патоки из картофеля.

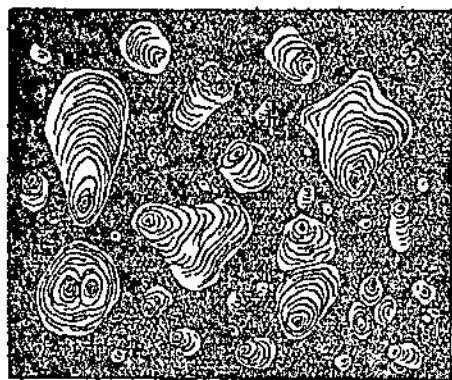


Рис. 61. Зерна крахмала под микроскопом.

Картофель почти нацело состоит из крахмала. При кипячении картофельного крахмала в воде, содержащей серную кислоту, он превращается в сладкую жидкость, содержащую глюкозу. После нейтрализации кислоты мелом, фильтрования и упаривания до нужной густоты получается патока. Патока применяется в кондитерском деле при приготовлении конфет и варенья.

182. Крахмал в природе и его строение. Крахмал широко распространен в растительном царстве. Он является запасным питательным веществом растений и потому содержится в частях

растений, предназначенных для перенесения периода покоя: клубнях, корневищах, семенах, зимующих корнях, стволах и т. д. Крахмал нерастворим в воде и в растениях, встречается в виде включений в клеточном соке,

имеющих вид микроскопически малых зерен со слоистой структурой (рис. 61).

Относительно строения крахмала известно только то, что в молекуле его нет карбонила, но имеются гидроксильные группы. Формулу его обычно пишут $C_6H_{10}O_5$, подразумевая буквенный показатель. Так же пишут формулы и остальных гексозанов.

Опыт 90. *Обнаружение крахмала в клубнях и семенах.* Отрежьте ломтик от свежей картофелины и смочите его iodной водой или другим раствором иода. Сделайте то же самое с разрезанными вдоль семенами кукурузы или с каким-нибудь крупным семенем злака. Появляющееся синее окрашивание указывает на присутствие крахмала.

183. Крахмало-паточная промышленность. Крахмало-паточная промышленность имеет тесную связь с текстильными фабриками; до войны это производство в России происходило на 2 тыс. заводов, большей частью мелких, особенно в первой стадии — картофельно-терочном производстве; выработка же окончательных продуктов иногда сосредоточивалась на очень крупных заводах. Имея своим сырьем почти исключительно картофель, крахмало-паточная промышленность была, как и сахарная промышленность, сезонной отраслью. Привлечение для переработки в настоящее время также и кукурузы (10—15% всего сырья) позволяет раздвинуть время производства и развивать его в новых, кукурузных районах. При этом происходит и некоторая специализация районов. Патока почти на половину вырабатывается в Ивановской области, а Сев. Кавказ и ЦЧО дают по $\frac{1}{3}$ выработки; по крахмалу же главное значение имеет Сев. Кавказ (около $\frac{1}{3}$ всей выработки), а Иван. и Моск. области дают по $\frac{1}{6}$. Наиболее крупные заводы встречаются в Иван. области (там есть завод первый в Европе по размеру) и в ЦЧО.

В 1932 г. начали работать десять новых заводов.

Сравнение современного производства с довоенным видно из следующих цифр (тыс. т):

	Сухой крахмал	Патока	Глюкоза	Декстрин	Саго
Производство до войны	44	66	2	1	2
В 1932 г.	72,4	78,6	5	8	1

184. Передвижение углеводов по растению. Весной крахмал клубней, корневищ, семян и т. д., подвергается гидролизу, постепенно превращается в сахар, растворяется в воде и передвигается с током воды в растущие молодые части растения, где и потребляется. Осенью происходит движение углеводов по растению в обратном направлении: из зеленых листьев и стеблей сахар движется вниз — в подземные зимующие части, и вверх — в созревающие семена, где, отщепляя воду, уплотняется в крахмал. Гидролиз крахмала в растении происходит не под влиянием кислот, а под влиянием особых органических катализаторов, так называемых энзимов.

Опыт 91. *Гидролиз крахмала солодом.* Возьмите две пробирки с густым крахмальным клейстером. В одну из них положите

щепотку свежего солода. Обе пробирки поставьте в стакан с теплой, но не горячей водой. Через $\frac{1}{2}$ часа профильтруйте содержимое обеих пробирок и испытайте фильтраты фелинговым реактивом. На что указывает реакция? Солод содержит энзим диастаз, обладающий способностью гидролизовать крахмал до мальтазы. Рядом с ним в солоде находится другой энзим, мальтога, гидролизующий мальтозу в глюкозу. Образование мальтозы и глюкозы и было причиной восстановления фелингова реактива в одной из пробирок. В контрольной пробирке, вследствие отсутствия диастаза и мальтазы, крахмал не подвергся гидролизу.

185. Гидролизующие энзимы. Диастаз и мальтога относятся к числу гидролизующих энзимов. Сюда же принадлежит и инвертаза, инвентирующая тростниковый сахар. Она содержится в дрожжах, благодаря чему дрожжи способны перебращивать тростниковый сахар — они предварительно превращают его в смесь глюкозы и фруктозы, а последние уже вступают в брожение.

Непосредственно тростниковый сахар бродить не может. Действие энзимов специфично: каждый из них действует лишь на определенное вещество или на небольшую группу родственных веществ, вызывая определенную реакцию.

186. Декстрины. Декстрины относятся к полисахаридам. Они представляют собой твердые вещества белого цвета с характерным блеском и растворимы в воде. Они могут образоваться из крахмала, без участия кислот, под влиянием нагревания. Так, блестящая корка, образующаяся на хлебе во время печения, состоит из декстрина, образовавшегося из крахмала муки. Кроме корки и во всей массе печеного хлеба содержится декстрины; в превращении крахмала муки в декстрины и состоит главный смысл хлебопечения, так как растворимые в воде декстрины лучше усваиваются, чем нерастворимый крахмал.

Блеск накрахмаленного белья также объясняется присутствием декстрина, образовавшегося из крахмала от прикосновения горячего утюга.

187. Гликоген. В организме животных в качестве запасного вещества откладывается другой полисахарид — гликоген. Откладывается он, главным образом, в печени, а также в мышцах. Подобно крахмалу гликоген имеет эмпирическую формулу $(C_6H_{10}O_5)_n$, или, сокращенно, $C_6H_{10}O_5$. Он представляет собой белый аморфный порошок, который с водой дает опалесцирующий коллоидальный раствор; с иодом дает желто-красную окраску; вращает плоскость поляризации вправо; при гидролизе кислотами или энзимами дает d-глюкозу.

188. Инулин. В качестве запасного вещества в клубнях георгин, в корнях дикорня, в нарциссах, гиацинтах и др. встречается гексозан инулин; он представляет собой белый порошок; хорошо растворимый в горячей воде, не окрашивается иодом и вращает плоскость поляризации влево. При гидролизе кислотами и энзимом инулазой дает одну фруктозу.

189. Клетчатка. Оболочка растительных клеток образована гексозаном, носящим название клетчатки, из целлюлозы. Она редко встречается в чистом виде, — обычно она пропитана другими ве-

ществами, носящими название „инкрустирующих“ веществ. В наиболее чистом виде клетчатка находится в волосках, покрывающих семена хлопчатника, а также в волокнах льна, конопли и джута. Первые наиболее богаты клетчаткой; они содержат 85—90% чистой клетчатки. Поэтому вата или бумага хорошего сорта, а также тщательно отмытая полотняная или хлопчатобумажная ткань являются образцами довольно чистой клетчатки. Самым важным инкрустирующим веществом является лигнин.

190. Лигнин сообщает клетчатке твердость и хрупкость. Оболочка клеток, состоящая из клетчатки, пропитанной лигнином, называется одеревеневшей оболочкой; из клеток с одеревеневшей оболочкой состоит древесина деревьев. Древесина хвойных деревьев богаче клетчаткой, чем древесина лиственных. Из наших хвойных наиболее богата целлюлозой сосна; древесина ее содержит 60,5% целлюлозы и 34,1% лигнина; остальное приходится на золу, смолу, воск, белковые вещества и др. Лигнин состоит из углерода, водорода и кислорода. Его количественный состав точно не определен.

Для определения чистой целлюлозы из древесной массы пользуются стойкостью клетчатки по отношению к действию таких слабых химических агентов, как спирт, эфир, слабые растворы кислот и щелочей и водный раствор ClO_2 , которые растворяют, разрушают инкрустирующие вещества или превращают их в растворимые соединения, не изменяя клетчатки.

Примесь к клетчатке лигнина может быть легко обнаружена посредством цветных реакций.

Опыт 92. *Открытие лигнина в дереве и газетной бумаге.* Налейте в три пробирки 1%-ного водного раствора сернистого анилина; в одну пробирку погрузите основную лучинку, в другую — полоску газетной бумаги, в третью — полоску фильтровальной бумаги. Что наблюдается?

В три другие пробирки налейте 1%-ного раствора флороглюцина в спирте и в четвертую пробирку — крепкой соляной кислоты. Те же три образца погрузите сперва в соляную кислоту и затем в спиртовый флороглюцин. Что наблюдается?

Пожелтение лучинки и газетной бумаги в первом случае и покраснение их во втором указывает на присутствие в них лигнина; фильтровальная бумага не содержит лигнина и поэтому не окрашивается ни в первом случае, ни во втором.

191. Бумага. Выделение целлюлозы из древесины и соломы производится в фабричном масштабе при выделке бумаги. До половины XIX в. бумагу получали исключительно из полотняных и хлопчатобумажных тряпок; так как последние содержат чистую целлюлозу, то производство из них бумаги сводилось исключительно к механическим операциям. Развитие печати, в особенности периодической, предъявило требование на значительное увеличение производства бумаги. Тряпок больше не хватало, и бумагу стали получать из древесины и соломы. Наиболее дешевая бумажная масса получается путем механического измельчения еловой древесины с последующей отбелкой хлорной известью. Такая бумага мало прочна, хрупка, желтеет на воздухе;

особенно на свету, и с течением времени совершенно распадается. Она применяется в качестве оберточной и газетной бумаги. Более чистая целлюлоза получается из древесины двумя способами: сульфитным и натронным. Сульфитный способ состоит в нагревании измельченной древесины хвойных деревьев в течение 15—25 час. с раствором $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ в закрытых котлах под давлением в 4—8 ат при температуре 140—160°.

При натронном способе древесину нагревают с 14%-ным раствором NaOH в течение 4—6 час. под давлением в 6—8 ат. Полученную массу белят хлорной известью.

192. Свойства целлюлозы. Опыт 93. Приготовление реактива Швейцера. Налейте в стаканчик 25 см³ крепкого раствора CuSO_4 и прибавьте к нему равный объем крепкой едкой щелочи; дайте отстояться осадку $\text{Cu}(\text{OH})_2$, затем декантируйте раствор, а осадок три раза промойте в стаканчике дистиллированной водой, каждый раз с декантацией¹. Налейте в пробирку 25%-ного раствора аммиака и прибавляйте к нему постепенно промытого водой гидрата окиси меди до тех пор, пока он не перестанет растворяться. Полученный таким образом раствор гидрата окиси меди в нашатырном спирте носит название реактива Швейцера.

Опыт 94. Растворение клетчатки в реактиве Швейцера. В пробирку с реактивом Швейцера опустите клочок ваты и помешивайте ее стеклянной палочкой, пока она не растворится. Полученный раствор профильтруйте через стеклянную вату или через клочок асбеста. Приливая фильтрат к 10%-ной серной кислоте, выделите из него клетчатку в виде хлопьевидного осадка.

Опыт 95. Превращение клетчатки в амилоид. В фарфоровую чашку положите клочок гигроскопической ваты и смочите ее раствором иода в KI , избытку реактива дайте стечь в стакан; подождите 3 мин. и осторожно смочите вату смесью серной кислоты с глицерином, пустив из пипетки 3 капли смеси. Что наблюдается?

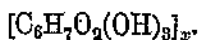
Синее окрашивание указывает на превращение целлюлозы под влиянием H_2SO_4 в углевод „амилоид“, обладающий подобно крахмалу способностью давать с иодом синее окрашивание.

Опыт 96. Приготовление растительного пергамента. Кусок фильтровальной бумаги погрузите на 15 сек. в стакан с холодной смесью, содержащей на 1 объем концентрированный H_2SO_4 $\frac{1}{4}$ объема воды, после чего тщательно промойте ее водой под краном до исчезновения кислоты в промывных водах (проба на лакмус). После высушивания она приобретает глянцевитый блеск и особую прозрачность, а при погружении в воду становится мягкой; вместе с тем она приобретает способность синеть от иода. Это — так называемый растительный пергамент. Под влиянием серной кислоты клетчатка отчасти подверглась гидролизу и превратилась в амилоид — вещество, близкое по своим свойствам к крахмалу; амилоид склеивает волокна бумаги и превращает ее в сплошную массу, не пропускающую воду.

¹ Ещё лучше гидрат окиси меди отфильтровывать на сосалке и высушить между листами фильтровальной бумаги.

Чистая целлюлоза представляет белое вещество с удельным весом около 1,5, сохраняющее волокнистое строение исходного материала. Она нерастворима ни в воде, ни в слабых кислотах и щелочах, ни в органических растворителях, но растворяется в реактиве Швейцера, представляющем насыщенный раствор $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в напатырном спирте. При подкислении раствора целлюлозы в швейцеровом реактиве она выделяется из раствора в виде комков и хлопьев белого цвета. Иодом целлюлоза окрашивается в нехарактерный бурый цвет, но в присутствии серной кислоты, а также с раствором иода в растворе ZnCl_2 и KJ дает синее окрашивание, переходя в амилоид. Раствор иода в растворе ZnCl_2 и KJ носит название „хлорцинкиода“, и служит для открытия чистой клетчатки в клеточных оболочках под микроскопом.

Ряд фактических данных говорит, что молекула целлюлозы содержит гидроксильные группы в количестве трех гидроксильных на одну элементарную частицу $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, что она не содержит карбонила и не принадлежит к ароматическим соединениям. Следовательно, целлюлоза представляет многоатомный спирт жирного ряда и формула ее может быть написана следующим образом:



Будучи спиртом, целлюлоза показывает характерные реакции спиртов: образует алкоголяты, сложные и простые эфиры, окисляется, приобретая альдегидные свойства, а при дальнейшем окислении и кислотные.

193. Осахаривание целлюлозы. Опыт 97. *Получение глюкозы из клетчатки.* Кусочек фильтровальной бумаги разомните и размотайте в пробирке в 2—3 см³ концентрированной H_2SO_4 , растирая ее стеклянной палочкой. Затем вылейте содержимое пробирки в стаканчик с восьмикратным количеством воды и кипятите $\frac{1}{2}$ часа, после охлаждения очень осторожно нейтрализуйте кислоту крепкой щелочью и проделайте реакцию с фелинговым реактивом, приливая очень немного последнего. Под влиянием H_2SO_4 клетчатка подверглась постепенному гидролизу, конечным продуктом которого явилась глюкоза.

Превращение клетчатки в глюкозу достигается действием и других кислот, а также нагреванием с водой до 260° . Технически осахаривание клетчатки может быть произведено посредством нагревания древесных опилок с разбавленными кислотами под давлением. Полученная сахаристая масса способна бродить с дрожжами и давать спирт.

За последнее время осахаривание клетчатки начало приобретать техническое значение. По способу Бергиуса древесные опилки обрабатывают сверхконцентрированной (42%-ный HCl) соляной кислотой¹. Полученный кислый сироп распыляют в сушильных аппаратах. Вода и хлористый водород улетучиваются, причем большая часть последнего снова идет в дело.

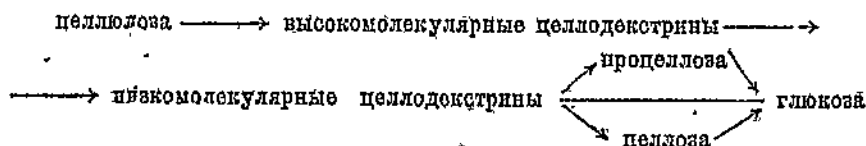
¹ Сверхконцентрированная кислота получается насыщением при 0° крепкой соляной кислоты хлористым водородом.

Продукт реакции — серый порошок почти не имеющий сладкого вкуса, но вполне пригодный как кормовое средство. Постройка такого завода намечена и у нас.

194. Гидролиз целлюлозы. Конечным продуктом гидролиза целлюлозы является глюкоза; поэтому гидролиз ее может быть выражен уравнением: $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O = nC_6H_{12}O_6$. Процесс гидролиза целлюлозы, как и гидролиза крахмала, сопровождается образованием целого ряда промежуточных продуктов.

Определенным подбором условий можно остановить процесс на определенной стадии. Одним из первых продуктов гидролиза клетчатки считалась гидроцеллюлоза; она получается при обработке целлюлозы в течение нескольких часов 55%-ной H_2SO_4 при комнатной температуре и отличается от целлюлозы отсутствием волокнистой структуры, большой хрупкостью (легко истирается в порошок), растворимостью в щелочах и восстановительной способностью. Первые исследователи считали ее определенным индивидуальным веществом. Исследования последних лет показали, что гидроцеллюлоза есть смесь неименной клетчатки с продуктами ее гидролиза вплоть до глюкозы.

Первыми продуктами гидролиза целлюлозы следует считать целлодекстрины, которые представляют белое аморфное вещество, чрезвычайно гигроскопичное и хорошо растворимое в воде, обладающее восстановительной способностью¹, при нагревании с 1%-ной H_2SO_4 под давлением дающее глюкозу. Подобно декстринам, получаемым из крахмала, целлодекстрины представляют ряд веществ, последовательно переходящих друг в друга. При дальнейшем гидролизе целлодекстрины переходят в трисахарид процеллозу $C_{18}H_{32}O_{16}$, дисахарид целлозу или целлобиозу $C_{12}H_{22}O_{11}$, и, наконец, в глюкозу. Общая картина гидролиза целлюлозы может быть изображена следующей схемой:



195. Структура целлюлозы. Структура целлюлозы не установлена; существует несколько взглядов на ее строение. Основные положения, из которых исходят все современные теории строения целлюлозы, следующие:

1. Элементарная частица целлюлозы $C_6H_{10}O_5$ содержит три гидроксильных, находящихся в положении 2,3,6.
2. Целлюлоза не показывает реакций карбонила.
3. При окончательном гидролизе целлюлозы она нацело переходит в глюкозу.

Кристаллическими веществами называются такие вещества, в которых частицы расположены по определенному закону,

¹ Не решен вопрос, принадлежит ли восстановительная способность самому целлодекстрину или продуктам его дальнейшего гидролиза.

а в аморфном веществе они разбросаны в беспорядке. Исследования последнего времени показали, что клетчатка — кристаллическое вещество, но что кристаллы ее настолько малы, что не могут быть замечены ни глазом, ни в микроскоп, а кристаллическое строение клетчатки может быть обнаружено только путем исследования ее рентгеновскими лучами. Линейные размеры этих кристаллов, называемых кристаллитами или мицеллами, измеряются сотысячными долями миллиметра. В природной клетчатке эти кристаллиты правильно расположены по оси волокна.

Относительно того, как же построены молекулы клетчатки, образующие эти кристаллиты, мнения расходятся. Мы изложим, опуская подробности, теорию Марка и Мейера, хорошо объясняющую свойства клетчатки.

По второй теории молекула клетчатки состоит из 60 — 100 остатков глюкозы, соединенных друг с другом при помощи кислородных атомов, т. е. так, как и в молекуле целлюлозы: $C_6H_7O(OH)_4 - O - C_6H_7O(OH)_3 - C_6H_7O(OH)_3 - O -$ и т. д. Каждый из остатков глюкозы имеет состав $C_6H_{10}O_5$ или точнее $C_6H_7O(OH)_3 - O -$, за исключением двух крайних остатков, имеющих состав $C_6H_{11}O_6$ и содержащих четыре гидроксима. Следовательно, точная формула клетчатки несколько отличается от $(C_6H_{10}O_5)_n$, но эта разница при громадном количестве остатков $C_6H_{10}O_5$ очень незначительна и не обнаруживается химическим анализом. Эти молекулы-цепи могут быть в одном и том же образце различной длины. Поэтому самое понятие молекулярного веса не применимо в данном случае и можно говорить только о среднем молекулярном весе.

Атомы на образование связи между собой в молекуле затрачивают только часть той способности к соединению, которой они обладают. Оставшаяся способность к притяжению называется остаточной или побочной валентностью. Эти валентности особенно значительны у соединений, в составе молекул которых находятся гидроксилы. А так как в молекулах-цепях клетчатки много гидроксильных, то эти молекулы-цепи с большой силой притягиваются друг к другу, образуя кристаллиты. В каждом кристаллите находятся от 40 до 60 молекул-цепей. Соединение молекул в более крупные комплексы за счет побочных валентностей называется ассоциацией. Она имеет широкое распространение. Ассоциацией объясняется то общераспространенное явление, что многие вещества при определенных условиях имеют удвоенные и утроенные молекулы. Так, плотность паров CN_2COOH вблизи ее температуры кипения указывает на удвоение ее молекулы. Тоже наблюдается у других карбоновых кислот, у многих спиртов и альдегидов. Вода в жидком состоянии состоит главным образом из частей $(H_2O)_2$.

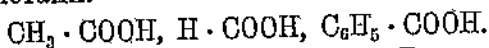
Таким образом формула целлюлозы принимает такой вид: $[(C_6H_{10}O_5)_x]_y$, где x — показатель полимеризации, а y — показатель ассоциации.

В противоположность Марку и Мейеру Гесс доказывает, что эмпирическая формула целлюлозы $C_6H_{10}O_5$ выражает и молекулярную ее формулу, т. е., что коэффициент x равен единице. Ассоциированный комплекс этих частиц является кристаллитом

меньше краски), легче впитывает воду и прочнее ее удерживает и легче вступает в реакции (гидролиз, этерификация и т. д.). Гидратцеллюлоза представляет обыкновенную целлюлозу, под влиянием щелочи сильно разбухшую, т. е. сильно увеличившую поверхность своих пор, чем и объясняются указанные ее особенности. Непосредственно после отмывания щелочи гидратцеллюлоза содержит два рода воды: гигроскопическую воду, которую можно удалить высушиванием при 100° , и воду, которая глубоко проникнув в промежутки между молекулами-цепями, т. е. внутрь кристаллита, прочно там удерживается и может быть удалена только при более высокой температуре, например перегонкой с паром высококипящих жидкостей (толуол, керосин). Это последнее обстоятельство послужило поводом к тому, что раньше считали гидратцеллюлозу за химическое соединение целлюлозы с водой.

197. Мерсеризация тканей. При обработке щелочной хлопчатобумажной ткани в натянутом состоянии, волокна ее не могут укорачиваться, поэтому на них образуются надрывы, насечки, придающие ткани шелковистый блеск. Обработка хлопчатобумажной ткани щелочью в натянутом состоянии с последующим отмыванием водой носит название „мерсеризации“ ткани. Мерсеризованная ткань красится легче немерсеризованной и, кроме того, отличается большей прочностью и шелковистым блеском. К мерсеризованным тканям относятся сатин и ластик.

198. Сложные эфиры целлюлозы. Целлюлоза образует сложные эфиры как с неорганическими кислотами: HNO_3 , H_2SO_4 , так и с органическими кислотами:

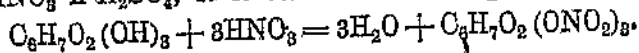


Опыт 99. Получение нитроцеллючатки. В стаканчик налейте 4 см³ крепкой азотной кислоты и прилейте 12 см³ крепкой серной кислоты. После того как смесь охладится, внесите в нее 0,2 г чистой ваты. Оставьте вату в смеси, все время переворачивая вату и время от времени выжимая из нее жидкость. Через 5 мин. выньте небольшую часть ваты из смеси, промойте ее сначала водой, потом слабым раствором соды, а затем снова водой, отожмите и дайте высохнуть на фильтровальной бумаге.

Остальную часть ваты выдержите в смеси еще 25 мин., а затем поступите с ней как было указано выше. Первую часть ваты растворите в смеси спирта и эфира и полученный густой раствор профильтруйте через стеклянную вату, беря последней очень немного, чтобы слегка закрыть отверстие воронки, а затем вылейте на стеклянную пластинку. После испарения растворителя получается на стекле пленка.

После того как вторая часть ваты высохнет (на другой день), поднесите ее, держа железными щипцами, к пламени горелки, не внося ее в пламя; происходит сильная вспышка.

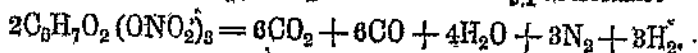
199. Азотнокислые эфиры целлюлозы. Азотнокислые эфиры клетчатки носят название нитроцеллюляток; что объясняется способом их получения; они получаются действием на клетчатку смеси крепких HNO_3 и H_2SO_4 , т. е. обыкновенным приемом нитрования:



Тринитроцеллюлозная клетчатка должна содержать 14,84% азота; обычно при нитровании получается продукт с меньшим содержанием азота; это объясняется тем, что наряду с тринитроцеллюлозой образуются менее нитрованные продукты: ди- и моонитроцеллюложки. Степень нитрования зависит от крепости HNO_3 и количества H_2SO_4 ; чем крепче HNO_3 и чем больше H_2SO_4 , тем дальше идет нитрование.

Как совершенно определенное вещество удалось получить только сложный эфир клетчатки с тремя молекулами кислоты на одну группу $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6$, т. е. продукт полной этерификации всех гидроксильных групп целлюлозы. Получить же сложные эфиры с одной молекулой кислоты на одну группу $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6$ не удалось, так как трудно добиться, чтобы во всех 60—100 остатках глюкозы, образующих молекулу-цепь, вступил в реакцию только один гидроксил каждого остатка. Поэтому сложные эфиры целлюлозы — это смесь сложных эфиров различного состава.

200. Пироксилин. Нитроцеллюлозка, содержащая 13—13,5% азота и приближающаяся, следовательно, по составу к тринитроцеллюложке, носит название пироксилина. Пироксилин применяется в военном деле в качестве бризантного взрывчатого вещества. При взрыве запыля он детонирует, разлагаясь по уравнению:



201. Бездымный порох. С целью превращения пироксилина в метальное взрывчатое вещество ослабляют его взрывчатые свойства, пропитывая его смесью спирта с эфиром, или ацетоном, или уксусноэтиловым эфиром. Полученную таким образом пластическую массу прессуют, превращая ее в ленты или трубки. Таким образом получают различные сорта бездымных порохов. Если пропитывать пироксилин нитроглицерином и добавить вазелин или другие умеряющие быстроту взрыва вещества, то получают пороха, носящие название нитроглицериновых порохов. Под названиями кордита, баллистана и другими нитроглицериновые пороха применяются в тяжелых орудиях. Они сообщают снарядам большую начальную скорость, но благодаря высокой температуре образующихся газов вызывают быстрое изнашивание канала орудия.

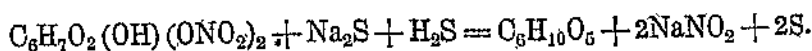
202. Коллоидная вата. Менее нитрованная клетчатка, отвечающая по содержанию азота динитроцеллюложке $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{OH}(\text{ONO}_2)_2$, носит название коллоидной ваты или коллоксилина.

Коллоидная вата имеет широкое применение. Большие количества ее идут на приготовление дешевых, быстро высыхающих и прочных лаков, так называемых нитроцеллюлозных лаков.

Растворяя коллоидную вату в смеси спирта с эфиром, получают коллодий, имеющий применение в медицине и в лабораторной практике.

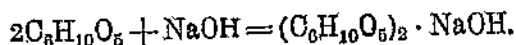
Смешивая коллоидную вату со спиртом и камфорой и прессуя смесь в горячем состоянии, получают целлюлоид; целлюлоид прекрасно красится и служит для замены рога, слоновой кости, черепахи в различных мелких изделиях, а также идет на приготовление кинематографической пленки; недостатком целлюлоидной пленки является ее огнеопасность.

203. Нитрошелк. Нитрошелк, или шелк Шардонна, является первым из искусственных шелков по времени применения. В настоящее время производство его сокращается вследствие экономической невыгодности по сравнению с другими родами искусственного шелка. Для производства нитрошелка коллодий в виде вязкой массы продавливается через стеклянные фильеры, после чего растворитель удаляется продуванием сухого воздуха; полученные сухие нити нитрокремчатки подвергаются прядению, после чего они денитруются, т. е. вновь превращаются в свободную целлюлозу посредством обработки водным раствором Na_2S , содержащим H_2S , по уравнению:

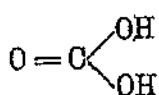


Исходным сырьем для получения нитрошелка служит линтер — короткие волокна хлопка, которые остаются на семенах после снятия длинных волокон.

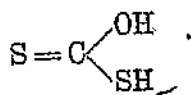
204. Вискозный шелк. Между видами искусственного шелка вискозный шелк в настоящее время занимает первое место по количеству производства, благодаря дешевизне, наряду с полной доброкачественностью. Материалом для производства вискозного шелка служит картон, получаемый из древесины. Картон обрабатывается крепким раствором едкого натра, причем целлюлоза переходит в алкалицеллюлозу:



Алкалицеллюлоза измельчается в особых дробилках, откуда поступает в камеры для созревания, где остается 3 дня. Созревание состоит в понижении степени ассоциации, т. е. в расщеплении кристаллитов, благодаря чему увеличивается общая поверхность молекул, и вещество становится более реакционноспособным. Из камер для созревания алкалицеллюлоза поступает в „бараты“, т. е. вращающиеся барабаны, охлаждаемые снаружи холодной водой для умерения реакции, где обрабатывается сероуглеродом, причем белая алкалицеллюлоза постепенно превращается в оранжевый ксантогенат, т. е. в натриевую соль кислого эфира дитиоугольной кислоты и целлюлозы:

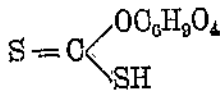
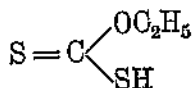


угольная к-та



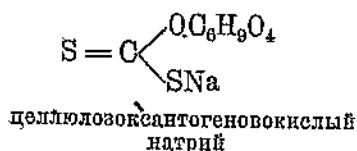
дитиоугольная к-та

Кислые эфиры дитиоугольной кислоты называются ксантогеновыми кислотами:

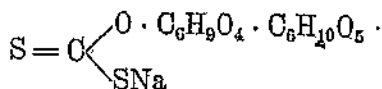


этилксантогеновая к-та целлюлозксантогеновая к-та

Натриевая соль целлюлозоксиантогеновой кислоты известна под именем ксантогената:

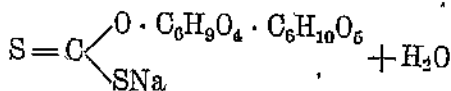
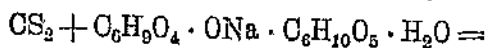


Получаемый в барате ксантогенат имеет, однако, другой состав:

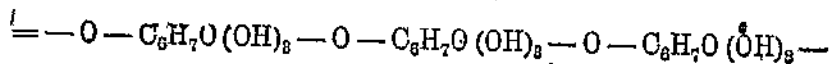
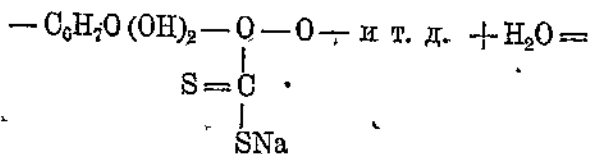
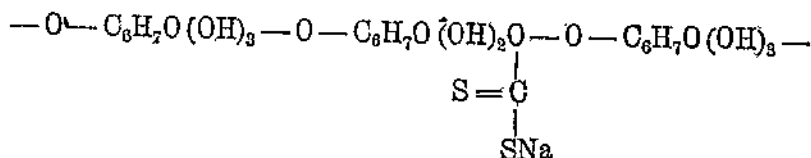


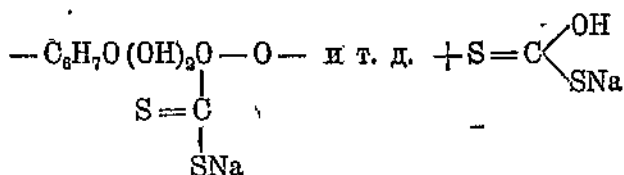
Таким образом при образовании его в каждой паре остатков глюкозы, образующих молекулу-цепь, вступает в реакцию только один гидроксил.

Реакция, происходящая в барате между щелочной целлюлозой и CS_2 , может быть выражена следующим уравнением:

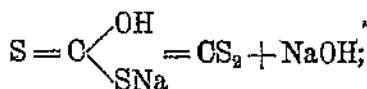


Из барата ксантогенат выбрасывается в мешалку, содержащую 40%-ный раствор NaOH , где растворяется, образуя густой вязкий раствор, носящий название „вискозы“. Из мешалки вискоза переправляется в вязкозный погреб, где остается несколько дней. В вязкозном погребе она окончательно вызревает, приобретая наиболее благоприятную для процесса прядения степень вязкости. Процесс вызревания в вязкозном погребе сводится к постепенному гидролизу ксантогената, т. е. к постепенному отщеплению натриевой соли дитиоугольной кислоты. Его можно выразить следующим уравнением:

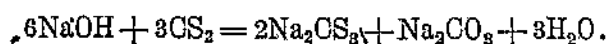




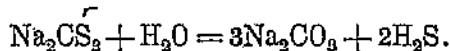
Параллельно с этой основной реакцией в вязком погребке идут побочные реакции; получаемый при реакции кислый тиоуглекислый натрий разлагается на CS_2 и NaOH :



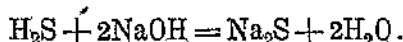
последние два вещества реагируют между собой, образуя тритиокарбонат натрия и соду:



Тритиокарбонат разлагается водой с образованием соды и сероводорода:



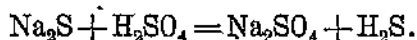
Запах сероводорода появляется, однако, только позже в прядильне, так как в вязком погребке сероводород нейтрализуется едким натром вязкоз:



Из вязкого погребка вязкоза перекачивается в прядильню.

При прядении образование нити происходит в осадительной ванне, содержащей в растворе серную кислоту. Серная кислота разлагает ксантогенат с образованием сероуглерода и сернокислого натрия, в результате чего получаются нити мерсеризованной целлюлозы.

Вместе с тем из осадительной ванны выделяется H_2S , образуемый там реакцией содержащегося в вязкозе Na_2S с H_2SO_4 :



Кроме H_2SO_4 раствор осадительной ванны содержит еще другие вещества, различные на разных производствах; назначение этих веществ — придавать волокнам гибкость, глинец и другие полезные качества.

Самое прядение вязкого шелка производится следующим образом (рис. 62). Вязкоза выдавливается через ряд отверстий (диаметр 0,1 мм), сделанных в золотом или платиновом колпачке (фильере), укрепленном на конце свинцовой трубки, подводимой к вязкозу; небольшой насос подает в единицу времени строго определенный объем вязкозы. Фильера погружена в осадительную ванну, которая нагрета до 45° и все время циркулирует. Обра-

зующаяся нить, состоящая из 20—30 отдельных волокон (по числу отверстий в фильтре), проводится сначала вверх, перекидывается через вращающийся ролик *P*, а затем через стеклянную воронку опускается внутрь быстро вращающейся (5—6 тыс. и более об/мин) алюминиевой кружки *B*. Нить отбрасывается к стенкам центрофуги, причем она укладывается правильными витками; одновременно происходит и скручивание нити.

Опыт 100. Получение вискозы. Отвесьте 10 г ваты, хорошо пропитайте ее 25%-ным раствором NaOH, отожмите от избытка щелочи и оставьте на 2 дня в закрытой банке в теплом месте. Затем прибавьте 7,5 г CS₂ и, плотно закрыв банку пробкой, болтайте ее руками или на машинке до тех пор, пока все волокна не исчезнут и масса не приобретет интенсивной оранжевой окраски. Тогда

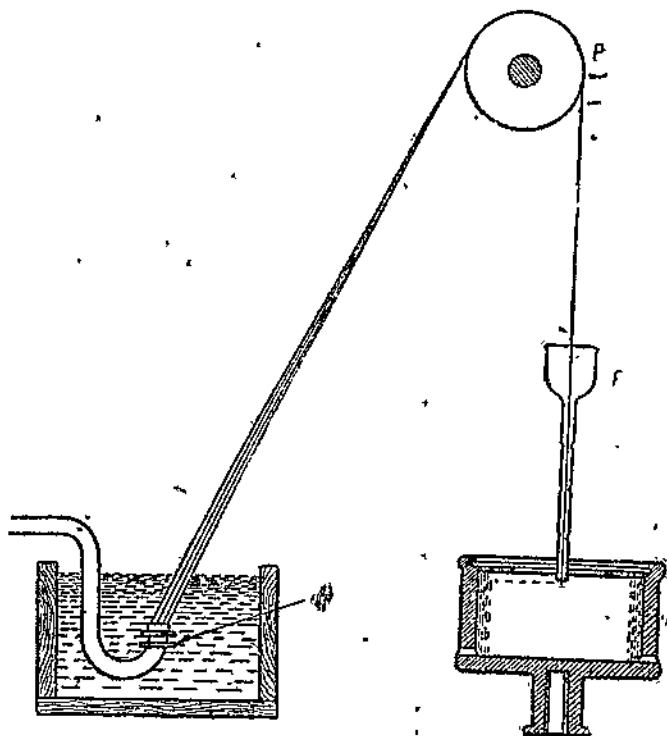


Рис. 62. Прядение вискозного шёлка.

растворите ее в 10%-ном NaOH. Полученный вязкий раствор есть вискоза.

205. Уксуснокислые эфиры клетчатки. При действии на клетчатку уксусного ангидрида в присутствии ZnCl₂ при ничтожно малых количествах H₂SO₄, действующих как катализатор, получается полный уксуснокислый эфир клетчатки, так называемый триацетат целлюлозы C₆H₇O₂(OCOSCH₃)₃:



Триацетат целлюлозы — твердое тело, растворимое только в хлороформе. Так как хлороформ вреден для здоровья, то триацетат не имеет никакого практического применения.

При действии уксусного ангидрида на клетчатку в присутствии большего количества H_2SO_4 (до 1/2%) вместо триацетата получается смешанный продукт, представляющий смесь диацетата клетчатки $C_6H_7O_2(OCOCH_3)_2 \cdot OH$ с сульфатами клетчатки и ацетатами продуктов гидролиза клетчатки. Таким образом H_2SO_4 , находясь в количестве около 1/2%, не только действует как катализатор, но, кроме того обладает еще тремя действиями: 1) частично гидролизует образующийся триацетат, переводя его в диацетат;



2) сама образует сложный эфир с клетчаткой и 3) вызывает гидролиз клетчатки, продукты которого сами образуют сложные эфиры с уксусным ангидридом. Получаемый при этом смешанный продукт носит название „ацетилцеллюлозы“. В отличие от триацетата целлюлозы ацетилцеллюлоза растворяется в безвредном растворителе — ацетоне и потому находит техническое применение. Посредством смешения ацетилцеллюлозы со спиртом и уксусноэтиловым эфиром получается пластическая масса — целлон, которая идет на безопасные кинематографические ленты и различные мелкие изделия, вытесняя огнеопасный целлюлоид, и заменяет стекло у автомобилей. Та же масса с прибавлением камфоры носит название целлита. Ацетатный шелк получается посредством продавливания через фильтры густого вязкого раствора ацетилцеллюлозы в ацетоне; получаемые мелкие и вязкие волокна высушиваются в токе теплого воздуха, вызывающего испарение ацетона. Таким образом ацетатный шелк по составу является смесью сложных эфиров, чем он существенно отличается от всех других видов искусственного шелка, которые представляют собой клетчатку. Недостатками ацетатного шелка являются непрочность и трудность прокраски; по прочности он значительно уступает другим видам искусственного шелка, имея перед ними лишь то преимущество, что лучше выносит стирку. Сырьем для его производства служит лигнер.

Опыт 101. Получение ацетилцеллюлозы. Приготовьте аппарат, состоящий из круглодонной колбы с обратным холодильником, помещенной на водяной бане. В колбу налейте 80 г уксусного ангидрида, содержащего 1/2% концентрированной H_2SO_4 . Подогрейте водяную баню, возьмите 5 г чистой ваты, хорошо промочите ее чистой водой, потом тщательно отожмите воду и заложите вату небольшими порциями в колбу, встряхивая последнюю. Держать колбу на нагретой водяной бане нужно только для начала реакции, затем реакция продолжается энергично, и баню нужно убирать. Вата быстро растворяется, и получается вязкая жидкость. Вылейте ее тонкой струей в высокий цилиндр с водой; образуются полупрозрачные пластические струи ацетилцеллюлозы.

206. Медно-аммиачный шелк. Одним из лучших сортов искусственного шелка является медно-аммиачный шелк. Для получения его линтер подвергают предварительному бучению, т. е. варке со щелочью под давлением в 2—3 ат и механическому разрыхлению; оба процесса делают целлюлозу более рыхлой и тем увеличивают ее растворимость в швейцеровом реактиве. Затем приготавливается очень крепкий и вязкий раствор целлюлозы в последнем. Раствор продавливается через фильеры, и полученное волокно поступает в коагулирующую ванну, наполненную кислым раствором, или щелочным раствором, или, наконец, раствором, содержащим минеральные соли. В ванне происходит выпадение клетчатки из раствора. Кислые ванны рекомендуются менее других, так как они ослабляют крепость нитей и делают их менее эластичными. Таким образом медно-аммиачный шелк подобно нитратному и вискозному состоит из клетчатки. Сырье—линтер.

207. Промышленность искусственного шелка. Промышленность искусственного шелка берет свое начало с 1884 г., когда впервые в Безансоне во Франции был построен первый завод для производства искусственного шелка по нитратному способу. Вискозный и медно-аммиачный способы начали применяться примерно с 1900 г., а ацетатный шелк стал вырабатываться в послевоенное время. Вообще промышленность искусственного шелка особенно сильно развилась за последнее время.

Искусственный шелк обходится в производстве в пять раз дешевле натурального шелка. Приближаясь по свойствам к натуральному шелку, он будет иметь большой спрос. Если он продается только 2—3 раза дешевле натурального шелка, то и при этом фабрикант искусственного шелка получит огромную сверхприбыль. Так, до 1914 г. мировое производство в год составляло: натурального шелка—28 тыс. т, искусственного—12 тыс. т, а уже в 1928 г.—натурального—50 тыс. т, а искусственного—152 тыс. т. В 1930 г. мировая выработка составила 185,8 тыс. т, сосредоточиваясь, главным образом, в САСШ, Италии, Англии, Франции, Германии и Японии.

Наибольшее значение имеет вискозный шелк, его вырабатывается 80—85% от всего искусственного шелка.

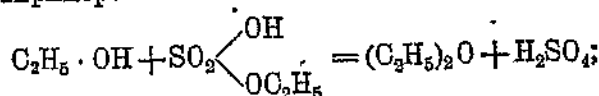
До 50% искусственного шелка идет в трикотаж, остальное большей частью употребляется в смеси с хлопком, шерстью, натуральным шелком; часть идет на ленты, тесьму и т. п. В России до войны существовала с 1908 г. лишь одна фабрика вискозного шелка (в Мытищах), вырабатывавшая около 200 тыс. т в год, остановленная в 1915 г. и вновь пущенная в 1924 г.

В настоящее время работают 4 фабрики (Мытищи, Ленинград, Могилев, Клин).

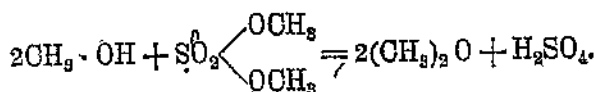
Производство искусственного шелка в СССР выросло, но еще не удовлетворяет потребности населения и в дальнейшем намечается постройка новых фабрик.

208. Простые эфиры целлюлозы. Целлюлоза образует простые эфиры теми же способами, что и спирты жирного ряда. Существует два основных способа получения простых эфиров жирного ряда:

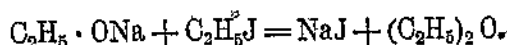
1. Действие эфира неорганической кислоты (обычно сульфата) на спирт, например:



или:

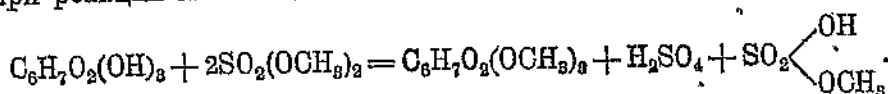


2. Действие галоидного алкила на алкоголь; например:



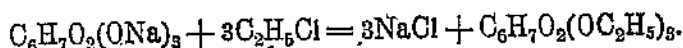
Оба способа применяются для получения простых эфиров целлюлозы:

1. Действием на клетчатку диметилсульфата в присутствии щелочи, получается триметиловый эфир целлюлозы (триметилцеллюлоза); щелочь здесь служит для нейтрализации образующейся при реакции кислоты:

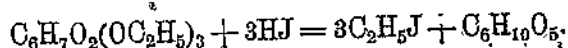
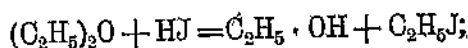


Практически реакция ведется так: тонкоизмельченный миткаль или вата выдерживаются в едком натре, затем к ним прибавляется диметилсульфат до уничтожения щелочной реакции; полученный эфир отделяется, промывается водой и высушивается. Он представляет белый, аморфный порошок.

2. При действии хлористого этила на алкалицеллюлозу получается триэтилцеллюлоза:



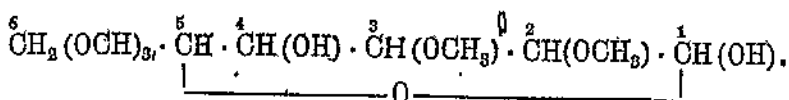
Практически процесс протекает следующим образом: целлюлоза набухает несколько дней в концентрированной щелочи, затем отжимается от избытка щелочи и нагревается под давлением с хлористым этилом. Характер полученного продукта такой же, как и предыдущего. Оба эфира растворяются в ледяной уксусной кислоте и некоторых других органических растворителях. При действии галоидоводорода они реагируют так же, как простые эфиры жирного ряда, т. е. дают спирт и галоидный алкил:



Простые эфиры целлюлозы пока не имеют практического применения, но уже ведутся лабораторные исследования по исполь-

зованию их для изготовления лаков, пластических масс, пленок и искусственного шелка.

При действии на триметилцеллюлозу крепкой соляной кислоты она подвергается гидролизу, причем алкильные группы не отщепляются, а молекула триметилцеллюлозы расщепляется на несколько молекул триметилглюкозы, у которой метиловые группы находятся в положении 2, 3, 6:



Это обстоятельство проливает свет на строение молекулы целлюлозы, так как показывает, что молекула целлюлозы построена из одних молекул глюкозы, соединенных между собою так, что у каждой из них сохранилось по три гидроксила, стоящих в положениях 2, 3, 6.

209. Окисление целлюлозы. Опыт 102. Получение оксидцеллюлозы. Лоскут хлопчатобумажной ткани пропитайте крепким прозрачным раствором белильной известью, отожмите и дайте ему высохнуть на воздухе, лучше на солнце. Попробуйте рвать полученный препарат и сравните его прочность с прочностью неизмененной ткани. Часть препарата растворите при нагревании в 10%-ный КОН. Какой цвет приобретает раствор? Другую часть погрузите в фуксинсернистую кислоту. На что указывает появляющееся малиновое окрашивание?

Продукт окисления целлюлозы различными окислителями называется оксидцеллюлозой. Она представляет смесь различных веществ, представляющих различные степени окисления целлюлозы с неизмененной целлюлозой. Оксидцеллюлоза окрашивается фуксинсернистой кислотой в фиолетовый цвет и восстанавливает фелингов реактив, что указывает на наличие в ней альдегидной группировки. Характерной ее особенностью является растворимость ее в щелочах, причем раствор приобретает золотисто-желтую окраску. В связи с различной степенью окисления образцы оксидцеллюлозы различного происхождения неодинаково восстанавливают фелингов реактив. Степень окисления оксидцеллюлозы выражается „медным числом“, т. е. количеством меди, выделенной из фелингова реактива в виде закиси ста граммами оксидцеллюлозы. Медное число определяется по методу Швальбе следующим образом: навеска оксидцеллюлозы обрабатывается фелинговым реактивом, осажденная Cu_2O растворяется в азотной кислоте, которая переводит ее в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, последняя подвергается электролизу, и по увеличению веса катода определяется количество осажденной меди, которое перечисляют на 100 г оксидцеллюлозы.

При растворении оксидцеллюлозы в щелочах остается некоторый нерастворимый остаток, который не обладает восстановительной способностью, т. е. состоит из неизмененной клетчатки. Из щелочного раствора оксидцеллюлоза осаждается кислотами, но не вся, — часть ее остается в растворе. Эта часть обладает очень высокой восстановительной способностью; ее медное число доходит до 40;

тогда как обычно медное число оксицеллюлозы не превышает 10. Эту часть оксицеллюлозы нужно рассматривать как продукт гидролитического распада оксицеллюлозы, происшедшего в момент окисления.

Наряду с альдегидной группировкой оксицеллюлоза содержит также карбоксильную группу, что доказываются следующими ее реакциями и свойствами:

1. При нагревании с разбавленной HCl оксицеллюлоза отщепляет CO_2 .

2. Оксицеллюлоза растворяется в щелочах, что можно объяснить образованием растворимых в воде щелочных солей.

3. При обработке щелочного раствора оксицеллюлозы баритовой водой выпадает осадок, что можно объяснить образованием нерастворимой бариевой соли.

При длительном воздействии окислителей на целлюлозу последняя под конец теряет восстановительную способность, которая появляется вначале; следовательно, при длительном окислении образовавшаяся вначале альдегидная группировка переходит в карбоксил. Это наблюдается, например, при обработке целлюлозы азотной кислотой в течение 24 час.

Переход целлюлозы в оксицеллюлозу связан с расположением волокна и в конце концов с полной потерей волокнистой структуры, вследствие чего оксицеллюлоза обладает хрупкостью в такой сильной степени, что легко растирается пальцами в порошок. Поэтому при всех технических обработках целлюлозы следует избегать ее окисления, так как последнее уменьшает прочность продукта.

Вопросы для повторения

1. Какие вещества называются углеводами? Приведите примеры. 2. Какие из углеводов называются моносахаридами? 3. Напишите структурную формулу глюкозы. Чем одновременно является глюкоза? 4. Какие из альдегидных реакций обнаруживает глюкоза? 5. Напишите уравнение реакции окисления глюкозы окисью серебра. 6. Как готовится и для чего применяется реактив Фелинга? 7. Как доказывается присутствие в молекуле глюкозы гидроксильных групп? 8. Напишите уравнения реакций образования озаона глюкозы. 9. Напишите уравнения гидролиза тростникового сахара. 10. Почему эта реакция называется инверсией? 11. Напишите структурную формулу фруктозы. Чем одновременно является фруктоза?

12. Какие из углеводов называются альдозами и какие кетозами? 13. Сколько асимметрических атомов углерода имеет молекула альдогексозы? 14. Сколько стереоизомеров могут образовывать альдогексозы? 15. Что обозначают буквы d и l , стоящие перед названием углеводов? 16. В какие вещества восстанавливаются и окисляются альдогексозы? 17. В скольких формах является глюкоза и чем они отличаются друг от друга? 18. Что такое таутомерия? 19. Что такое мультипликация и чем она объясняется? 20. Напишите формулу глюкозы по Толленсу. Сколько асимметрических атомов углерода она указывает? 21. Какое преимущество имеют формулы Толленса перед формулами Фишера? 22. Как объясняются формулами Толленса альдегидные реакции глюкозы? Напишите уравнения. 23. Что такое глюкозиды? Напишите формулу метилглюкозида. 24. Окисляются ли кетозы окисью серебра? Напишите формулу фруктозы по Толленсу.

25. Какие вещества называются дисахаридами? Напишите их общую формулу. 26. Восстанавливает ли сахароза фелингову жидкость? 27. Напишите структурную формулу сахарозы. 28. Укажите главные процессы свеклосахарного производства. 29. Что такое лактоза? 30. Восстанавливает ли она фелингову

жидкость и на какие углеводы гидролизуется? 31. Напишите ее структурную формулу. 32. Напишите структурную формулу мальтозы. 33. Восстанавливает ли она фелингову жидкость и какой углевод дает при гидролизе? 34. Какие вещества называются полисахаридами? 35. Напишите общие формулы пентозанов и гексозанов. 36. Приведите примеры камедей и растительных слизей. 37. Каким образом происходит гидролиз крахмала кислотами? 38. Что такое диастаз? 39. Что такое инвертаза? 40. Что такое мальтаза? 41. Обратима ли реакция гидролиза мальтозы? 42. Как готовится картофельная патока? 43. Что такое декстрины и при каких условиях они могут образоваться из крахмала? 44. Что такое гликоген? 45. В каких растениях встречается инулин? 46. В какое вещество переходит он при гидролизе?

47. Где встречается клетчатка в природе? 48. В чем растворяется клетчатка? 49. Что такое реактив Швейцера? 50. Что является конечным продуктом гидролиза клетчатки? 51. Что такое виокова, как она получается и для чего применяется?

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, СОДЕРЖАЩИЕ АЗОТ

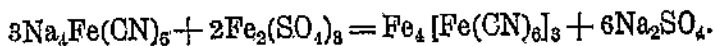
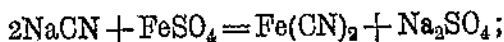
Часть азотсодержащих органических веществ уже рассмотрена раньше, а именно нитросоединения в главах I и III (мелинит, хлорпикрин). В настоящей главе рассматриваются остальные.

210. Открытие азота в органических соединениях. Для открытия азота в органическом соединении его переводят в ион CN^- и открывают последний обычным способом: пробой на образование берлинской лазури.

Опыт 103. Открытие азота в мочеvine. Стеклообразную трубочку длиною в 20 см запаяйте с одного конца, превратив ее в тонкую пробирку. На дно этой пробирки поместите 3—4 кристалла мочевины и кусочек металлического калия или натрия величиной с ржаное семя. Нагревайте пробирку, сначала осторожно; под конец сильно ее накалите. Если часть калия не вступает в реакцию, прибавьте еще немного мочевины и снова нагревайте. Когда весь взятый калий вступит в реакцию (не раньше), опустите горячий конец пробирки в стаканчик, содержащий 5—10 см³ дистиллированной воды. В холодной воде горячая трубочка растрескивается и разваливается на куски. Помешайте эти кусочки в воде и профильтруйте раствор в пробирку. От сильного нагревания молекула мочевины разложилась, и часть ее углерода и азота соединилась с калием (или натрием), образовав KCN (или NaCN). Последний растворился в воде и перешел в фильтрат.

К фильтрату прибавьте кусочек железного купороса, взятый из банки, долго стоявшей в лаборатории, и потому покрытый снаружи желтым порошкообразным налетом $Fe_2(SO_4)_3$. Жидкость вскипятите и затем подкислите небольшим количеством разбавленной соляной кислоты (проба на лакмус); при этом выпадает (часто лишь при стоянии) темносиний осадок берлинской лазури, или жидкость принимает характерную зеленовато-синюю окраску.

Процесс образования берлинской лазури выражается уравнениями:



211. Анилин. Опыт 104. Восстановление нитробензола в анилин. Соберите перегонный аппарат, показанный на рис. 63. Жестяной кипятыльник *a*, до половины наполненный водой и снабженный предохранительной трубкой *c*, опущенной до дна кипятыльника, соедините с круглодонной литровой колбой *b*, которая, в свою очередь, соединена с холодильником Либиха. Колба *b* должна быть поставлена наклонно и идущая в нее трубка в нижней своей части должна быть отогнута вниз. В круглодонную колбу, вместимостью около 500 см^3 , всыпьте 45 г зерен олова и налейте 20 см^3 полученного вами ранее нитробензола; приготовьте в мерном цилиндре 105 см^3 крепкой соляной кислоты и прибавляйте ее маленькими порциями (по 10—15 см^3) в колбу, при сильном встряхивании; колбу закройте при этом пробкой с холодильной трубкой, как в опыте получения нитробензола.

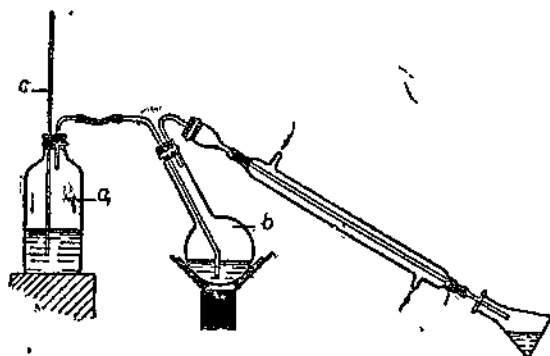


Рис. 63. Перегонка анилина с водяным паром.

Холодильная трубка не должна быть опущена глубоко внутрь колбы и ее конец должен находиться лишь немного ниже пробки. Во время опыта обращайте внимание на то, чтобы конец холодильной трубки не забивался твердым веществом, иначе может развестись колба. Раковину водопровода наполняют водой, закрыв сток, и охлаждают в ней колбу, если реагирующая смесь начинает сильно нагреваться. Новую порцию HCl прибавляйте только после того, как реакция с прибавленной ранее порцией закончилась. После того как часть HCl уже прибавлена, реакция идет менее энергично, и остальную часть HCl можно прибавлять уже большими порциями. Для окончания реакции нагревают колбу около получаса на водяной бане при частом встряхивании.

Если при этом содержимое колбы начинает сильно нагреваться, то немедленно снимите колбу с водяной бани. Если же и после этого нагревание жидкости продолжается, или даже она начинает кипеть — охлаждайте колбу холодной водой. После получасового нагревания запах нитробензола уже не должен больше ощущаться. К еще горячей жидкости в колбе надо добавить 50 см^3 теплой воды и слить затем жидкость с нерастворенного олова в колбу *b*.

Растворите в 100 см^3 воды 75 г едкого натра и влейте этот раствор в жидкость, колбы *b* осторожно, не давая ей закипеть; при этом вначале выпадает осадок гидратов закиси и окиси олова; под конец прибавления он в большей своей части растворяется.

После этого возможно скорее (пока жидкость не остыла) перегоните образовавшийся анилин с водяным паром. Для этого заж-

ните горелку под кипятильником. Пар по трубке проходит в колбу с со смесью и увлекает с собой анилин через холодильник Либиха в подставленный приемник. В приемнике собирается мутная жидкость (эмульсия анилина в воде), расслаивающаяся на анилин в виде желтоватой маслянистой жидкости и воду. Когда в приемник начнет поступать прозрачная жидкость, перемените приемник и отгоните еще около $\frac{1}{4}$ литра. Затем прекратите перегонку. Прозрачная жидкость содержит некоторое количество анилина в растворе.

Перегонка вещества с водяным паром объясняется следующим образом. Всякая жидкость закипает тогда, когда упругость ее пара становится равной атмосферному давлению. Температура, при которой наступает это равенство, и носит название температуры кипения. Для анилина это наступает при $+184^{\circ}$ (температура кипения анилина). Но если мы имеем смесь двух жидкостей (в данном случае воды и анилина), то по мере поднятия температуры возрастает упругость паров той и другой, конечно, в разной степени, и, когда сумма упругостей паров обеих жидкостей сравняется с атмосферным давлением, смесь жидкостей закипает, т. е. смесь кипит при температуре, которая ниже температур кипения каждой из жидкостей. Таким образом с водяным паром анилин кипит так, как он кипел бы при пониженном давлении.

Предохранительная трубка *c*, кроме регулирования давления, служит также для того, чтобы при понижении давления в кипятильнике *a* в него не затянуло жидкость из *b*; вместо этого в него через *c* входит воздух.

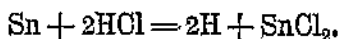
По окончании перегонки жидкость из первого приемника вытейте в делительную воронку и отделите анилин (нижний слой) в сухую колбочку. Верхний водный слой слейте с прозрачной жидкостью второго приемника. Полученная смесь содержит анилин в растворе. Эту часть анилина извлекайте эфиром, в котором он хорошо растворим, при одновременном высаливании поваренной солью. Для этого прибавьте к жидкости 50 г мелко растертой поваренной соли и встряхивайте, пока соль не перестанет растворяться; жидкость при этом мутится, и анилин, бывший на дне и в растворе, всплывает наверх. Далее, налейте в делительную воронку 70 см³ эфира и отмойте его от спирта, для чего прилейте к нему $\frac{1}{4}$ объема воды и встряхивайте, держа пробкой вниз и открывая кран после каждого встряхивания. Слив воду, повторите промывание еще раз. К промывому эфиру приливайте выделенный раствор анилина небольшими порциями, тщательно встряхивайте (открывая кран), дайте отстояться и сливайте водный слой через нижнее отверстие воронки. Таким образом небольшим количеством эфира можно извлечь всю массу растворенного анилина. Эфирный раствор перелейте через верхнее отверстие воронки в колбочку к ранее отделенному анилину, прибавьте для высушивания несколько кусочков КОН и оставьте до другого дня. Если КОН при этом расплывется, то надо прибавить еще несколько кусочков¹.

¹ Закрывать колбочку пробкой тотчас же после прибавления одного калл нельзя, так как от теплоты растворения КОН пары эфира могут разнести колбочку.

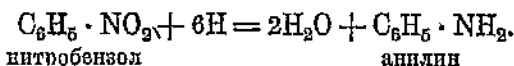
Сушить анилин хлористым кальцием нельзя, так как последний образует с ним соединение. На другой день слейте высушенную жидкость (раствор анилина в эфире) в колбу Вюрца и, бросив капилляры, отгоните эфир через холодильник в подставленный приемник, заткнутый ватой. Отгонку производите на водяной бане с горячей водой, под которой погашена горелка. Во время отгонки все огни на соседних столах должны быть погашены. Принимая меры предосторожности против взрыва паров эфира, надо помнить, что пары эфира тяжелее воздуха и опускаются вниз.

Когда весь эфир удален, замените холодильник одной холодильной трубкой (как при получении нитробензола) и перегоните анилин с термометром, собирая часть, идущую между $180-187^{\circ}$, — на этом промежутке должен перегоняться весь анилин.

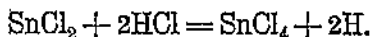
Разберем теперь реакцию образования анилина. Олово вытесняет водород из соляной кислоты:



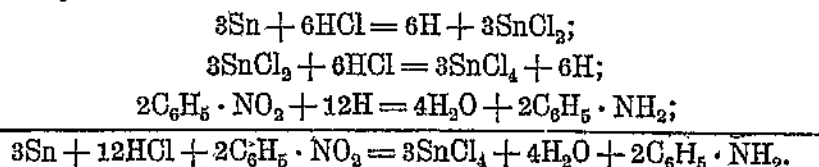
Водород еще в атомном состоянии, т. е. не соединившись в молекулы, восстанавливает нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ в анилин, отнимая у нитробензола кислород (2O) и становясь на его место:



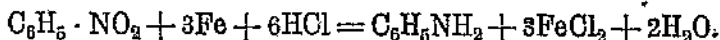
Образующееся при реакции хлористое олово SnCl_2 в свою очередь действует как восстановитель, окисляясь в хлорное олово:



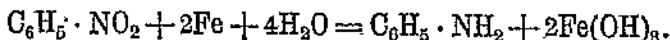
Складывая после соответствующего умножения все три уравнения, получаем:



В технике анилин получают восстановлением нитробензола железом в присутствии соляной кислоты. Реакция должна была бы идти по уравнению:



В действительности кислоты берется только $\frac{1}{40}$ того количества, которое нужно по приведенному уравнению. Дело в том, что в присутствии хлористого железа, являющегося здесь катализатором, металлическое железо восстанавливает нитробензол без участия соляной кислоты по уравнению:



Опыт 104а. Восстановление нитробензола в анилин железом. Руководствуясь описанием начала опыта 104 (первые семь строк) составьте прибор по рис. 63. В круглодонную колбу емкостью в 500 см³, закрытую пробкой с холодильной трубкой, как в опыте получения нитробензола, смешайте 30 г нитробензола с 48 г не особенно мелких железных опилок и прибавляйте по 1 см³ 40 см³ крепкой соляной кислоты. После прибавления каждой порции энергично встряхивайте содержимое колбы и новую порцию прибавляйте только после того, как пройдет бурная реакция. Если реакция идет слишком бурно, то охлаждайте колбу водой. После того как реакция почти прекратится, нагрейте колбу со смесью полчаса на водяной бане, а затем осторожно нейтрализуйте смесь крепкой щелочью, приливая последнюю малыми порциями.

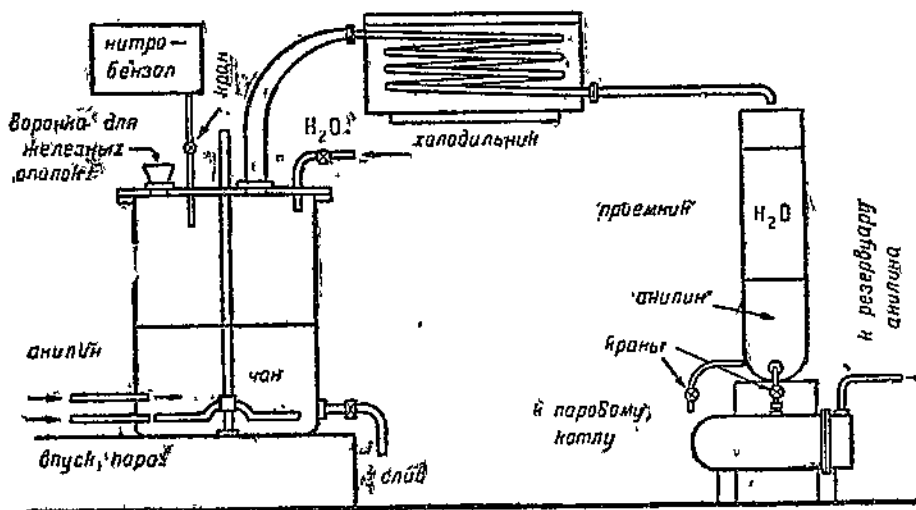


Рис. 64. Схема установки для получения анилина.

После этого перенесите содержимое колбы в колбу *б*. В дальнейшем поступите так, как указано в описании опыта 104, начиная со слов: „после этого возможно скорее (пока жидкость не остыла) перегоните образовавшийся анилин с водяным паром“.

На рис. 64 изображена упрощенная схема заводской установки для получения анилина. В куб, называемый редуктором, загружают нитробензол, небольшое количество кислоты и воду. Затем прибавляют железные стружки и перемешивают жидкость. По окончании восстановления выпускают пар, отходящие пары сгущаются и жидкость отстаивается в высоких баках, представляющих собой огромные делительные воронки; затем анилин спускают в резервуар, а воду, в которой растворено некоторое количество анилина, перекачивают в паровой котел, из которого пар поступает снова в резервуар.

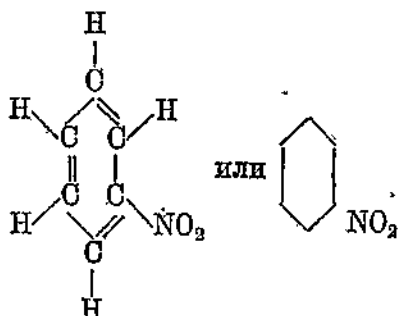
Анилин в чистом виде представляет собой бесцветную жидкость, немногим тяжелее воды (удельный вес равен 1,02), с характерным

запахом, плохо растворимую в воде (1:30), хорошо — в спирте и эфире. Пары анилина ядовиты, и потому долго вдыхать их не следует.

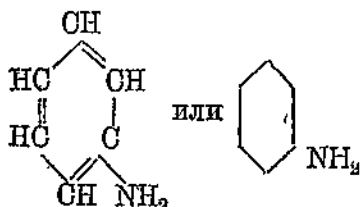
Анилин является одним из основных продуктов химической промышленности как исходное вещество для изготовления красителей и фармацевтических препаратов. Его ежегодная продукция выражается десятками тысяч тонн.

Анилин $C_6H_5NH_2$ можно рассматривать как нитробензол $C_6H_5 \cdot NO_2$, в котором группа „нитро“ — NO_2 заменена группой „амино“ — NH_2 .

Структурная формула нитробензола:



Следовательно структурная формула анилина будет:



Таким образом на том месте, где у нитробензола стоит нитрогруппа, у анилина стоит группа NH_2 (остаток аммиака NH_3), называемая аминогруппой. Анилин можно рассматривать как аммиак NH_3 , у которого один атом водорода замещен одновалентным „фенилом“ C_6H_5 ; подобно аммиаку и анилин обладает основными свойствами.

Аммиак образует соли, прямо присоединяя молекулу кислоты:



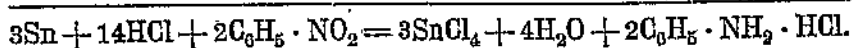
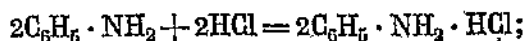
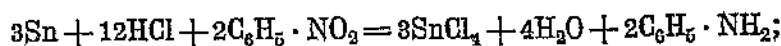
Подобно этому действует и анилин:



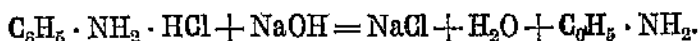
$C_6H_5 \cdot NH_3Cl$ — хлористоводородный или солянокислый анилин, который можно рассматривать как хлористый фениламмоний.

Во всех солях анилина группа $C_6H_5NH_2$ играет роль сложного одновалентного катиона; ее можно рассматривать, как аммоний, у которого один атом Н замещен фенилом C_6H_5 .

При реакции нитробензола с оловом и соляной кислотой образуется не анилин, а хлористоводородная соль, и данное выше уравнение реакции образования анилина должно быть сложено с уравнением превращения его в соль:



Прибавление раствора едкого натра переводит соль анилина в свободный анилин:



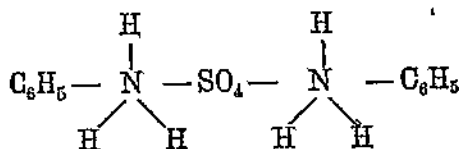
Предварительное прибавление воды имело целью умерить бурный характер этой реакции.

Опыт 105. *Получение солей анилина.* 1. К 1—2 см³ анилина в пробирке прибавляйте по каплям крепкой соляной кислоты; образуются кристаллы хлористоводородного анилина. Раствор охлаждайте.

2. К 1/2 см³ анилина прибавьте избыток разбавленной серной кислоты, — выпадают кристаллы сернокислой соли анилина, которую можно рассматривать как сернокислый фениламмоний.



структурно:



Опыт 106. *Реакции анилина.* 1. Несколько капель анилина растворите в слабой серной кислоте и опустите в раствор сосновую лучинку или спичку, — последняя окрашивается в яркожелтый цвет, что составляет типичную реакцию на древесину. Проплавайте тот же опыт, заменив лучинку чистой фильтровальной и газетной бумагой. Какое между ними наблюдается различие и чем оно объясняется?

2. В фарфоровую чашку капните одну каплю анилина и 5 капель концентрированной H_2SO_4 , перемешайте палочкой и прибавьте 2 капли 10%-ного $K_2Cr_2O_7$, — появляется густое синее окрашивание: окисляясь хромовой смесью, анилин дает анилиновую краску.

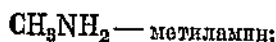
3. К слабому водному раствору анилина (1—3 капли анилина в 100 см³ воды) прилейте едкого натра и хлорной воды, — появляется фиолетовое окрашивание в результате более слабого, по сравнению с предыдущим, окисления анилина жавелевой водой.

212. Понятие об аминах. Аминами вообще называются органические соединения, которые можно рассматривать как аммиак, в котором 1, 2 или все 3 атома водорода замещены органическими радикалами. Анилин, следовательно, есть амин: он называется также фениламин¹.

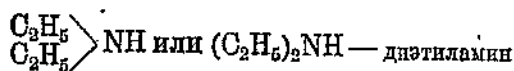
213. Амины жирного ряда. Анилин является ароматическим амином; но существуют также и жирные амины; они представляют собой аммиак, у которого атомы Н замещены углеводородными радикалами жирного ряда; таковы, например, метиламин CH_3NH_2 , этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, пропиламин $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ и т. д.

Амины могут быть:

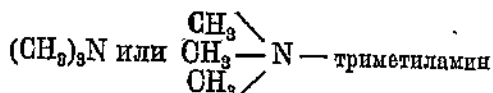
первичные, когда 1 атом Н в NH_3 замещен радикалом; пример:



вторичные, когда 2 атома Н в NH_3 замещены радикалами; пример:



и *третичные*, когда все 3 атома Н в NH_3 замещены радикалами; пример:



В первичных аминах содержится аминогруппа NH_2 , вторичные амины содержат группу NH , а третичные амины — трехвалентный атом азота, с водородом не связанный.

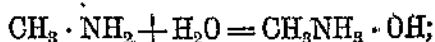
CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ представляют собой газы, остальные — жидкости, высшие амины — тверды; низшие имеют запах и растворимы в воде; высшие — без запаха и нерастворимы в воде.

Жирные амины, как и анилин, образуют соли с кислотами. Эти соли можно рассматривать как соли такого аммония, в котором один или несколько атомов водорода замещены углеводородными радикалами. Так, хлористоводородная соль метиламина $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ является хлоритым метиламмонием $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_3\text{Cl}$, а хлористо-водородную соль диэтиламина $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ можно рассматривать как хлористый диэтиламмоний $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_3\text{Cl}$.

Характерной особенностью аммиака является то, что водный раствор его имеет щелочные свойства. Это объясняется тем, что в водном растворе NH_3 находится гидрат окиси аммония NH_4OH . Гидроксильные ионы, получающиеся при электролитической диссоциации этого основания, обуславливают щелочную реакцию.

¹ Название анилина происходит от испанского слова *anil* — индиго, он был впервые получен перегонкой этого вещества.

Водные растворы аминов точно так же обладают щелочными свойствами. Следовательно, в этих растворах находятся гидраты окисей замещенного аммония:

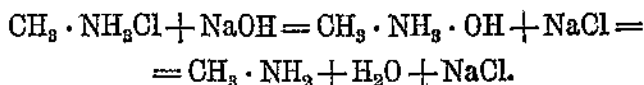


гидрат окиси
метиламмония



гидрат окиси
триметиламмония

Эти гидраты окисей легко, особенно при нагревании, распадаются на амин и воду, а потом амины могут быть выделены из солей действием на последние едкой щелочи подобно тому, как получается аммиак из солей аммония:



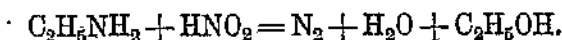
Таким образом амины, являясь производными аммиака, повторяют его свойства. Они являются органическими основаниями.

Известны и такие соединения, в которых все 4 атома Н в ионе NH_4 замещены радикалами. Это — так называемые четырехзамещенные (или тетразамещенные) производные аммония; таковы, например, хлористый тетраметиламмоний $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$, или иодистый тетрапропиламмоний $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{I}$.

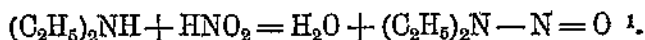
Все это — настоящие сильные электролиты, т. е. соли, в водном растворе сполна диссоциирующие на ионы; например, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+\text{Cl}^-$ диссоциирует так же, как $[\text{NH}_4]^+\text{Cl}^-$; соответствующие основания: $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+\text{OH}^-$, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+\text{OH}^-$ и т. д. являются чрезвычайно сильными щелочами, подобно NaOH и KOH (тогда как гидрат окиси аммония NH_4OH — сравнительно слабая щелочь).

Характерным отличием первичных, вторичных и третичных аминов друг от друга является их отношение к азотистой кислоте.

1. Первичные амины с HNO_2 дают спирты:



2. Вторичные дают нитрозоамины — желтые масла с пряным запахом — реагируют с HNO_2 так:



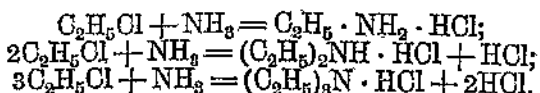
3. Третичные амины с HNO_2 не реагируют.

214. Получение жирных аминов по способу Гофмана. Жирные амины получаются при нагревании соответствующих галогидных алкилов² со спиртовым аммиаком (способ Гофмана). При этом

¹ Группа — $\text{N}=\text{O}$ носит название нитрозогруппы.

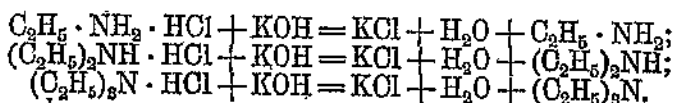
² Алкил есть общее название для всякого радикала, получаемого из предельного углеводорода отнятием одного водородного атома, например метил, этил и т. д.

получаются все три амина: первичный, вторичный и, третичный в виде смеси их галогидоводородных солей:



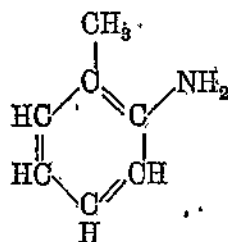
Образующийся хлористый водород нейтрализуется избытком аммиака.

К полученной смеси солей прибавляют КОН и отгоняют смесь аминов, которые затем разделяют дробной перегонкой:

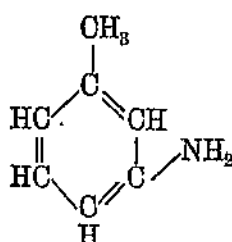


215. Ароматические и смешанные амины. Простейшим ароматическим первичным амином является рассмотренный выше анилин, или фениламин, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

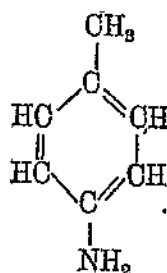
К гомологам анилина принадлежит толуидин $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, образующий три изомера положения:



o-толуидин



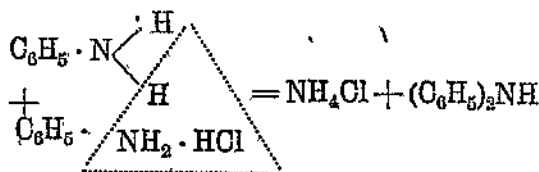
m-толуидин



p-толуидин

Первичные ароматические амины не могут быть получены действием аммиака на галогидопроизводные, так как галогид слишком прочно связан с бензольным кольцом. Они получают почти исключительно восстановлением соответствующих нитросоединений.

Соответствующий анилину вторичный амин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ носит название дифениламина; он представляет собой бесцветные кристаллы с т. пл. $+54^\circ$ и получается нагреванием в автоклаве при $220-230^\circ$ смеси анилина с его хлористоводородной солью:

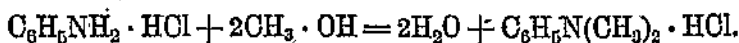


Дифениламин находит себе применение в красильном деле и в аналитической химии в качестве реактива на HNO_3 ; бесцветный раствор его в серной кислоте приобретает интенсивную синюю окраску уже от следов HNO_3 .

Трифениламин $(C_6H_5)_3N$ представляет твердое кристаллическое вещество.

Смешанные амины могут быть только вторичными или третичными. К первым принадлежит жидкий метиламин $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle NH$;

ко вторым — жидкий диметиламин $C_6H_5 - N \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$; последний применяется в красильной технике и получается нагреванием в автоклаве смеси хлористоводородной соли анилина с метиловым спиртом:



На рис. 65 изображена упрощенная схема автоклава, служащего для этой цели.

216. Отличие ароматических аминов от жирных. У ароматических аминов основные свойства выражены слабее, чем у жирных. Так, $C_6H_5NH_2$ не показывает щелочной реакции на лакмус; $(C_6H_5)_2NH$ образует лишь весьма непрочные соли, а $(C_6H_5)_3N$ солей вовсе не образует. У смешанных жирно-ароматических аминов основные свойства выражены сильнее.

Что же касается аминов, содержащих аминогруппу в боковой цепи, как, например, бензиламин $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, то они ничем не отличаются от жирных.

Бензольное ядро в молекулах ароматических аминов сохраняет свои особенности: амины бромруются, сульфуются и нитруются. Так, при нитровании анилина полу-

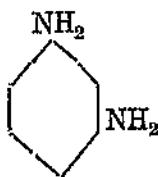
чается паранитроанилин $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ NO_2 \end{matrix}$. При сульфировании анилина образуется сульф-

аниловая кислота $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ SO_2 \cdot OH \end{matrix}$; при восстановлении метадинитро-

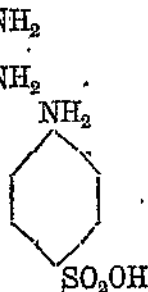
бензола получается метафенилендиамин $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$.



р-нитроанилин



м-фенилен-
диамин



сульфаниловая
кислота

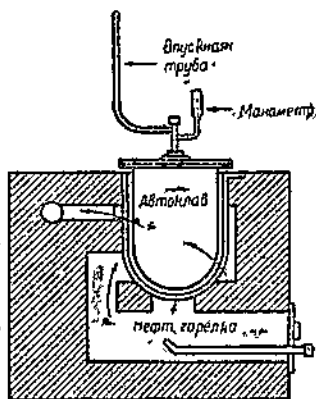


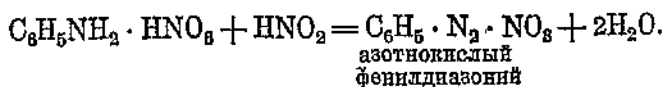
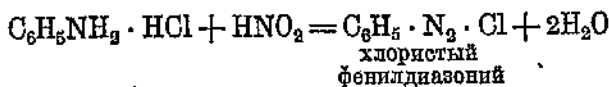
Рис. 65. Схема автоклава для получения диметила-
анилина.

Метафенилендиамин и сульфаниловая кислота находят большое применение в технологии красителей.

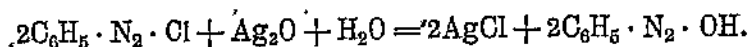
Опыт 107. Получение сульфаниловой кислоты. В круглодонную колбу емкостью около 400 см³ налейте 100 г чистой крепкой серной кислоты (отмерить мензуркой) и прибавьте к ней небольшими порциями, сильно взбалтывая, 80 г свежеперегнанного анилина. Закрыв отверстие колбы пробкой, через которую проходит широкая и длинная стеклянная трубка, нагревайте колбу на масляной бане до 180—190° в течение 4—5 час. Концом реакции считается тот момент, когда взятая проба при прибавлении раствора едкого натра (конечно, пробу надо предварительно разбавить водой) не выделяет более капелек анилина. Когда реакция закончена, слегка охладите смесь и осторожно вылейте ее в 100 см³ холодной воды при помешивании. Непрореагировавший анилин остается в растворе в виде сернокислого анилина, а сульфаниловая кислота выпадает в виде кристаллов. Отсосите кристаллы и промойте их на сосалке небольшим количеством холодной воды. Сульфаниловая кислота получается загрязненной смолистыми веществами, от которых ее можно очистить животным углем, адсорбционная способность которого настолько велика, что сравнительно небольшие количества его могут очистить большие количества окрашенной жидкости. Животный уголь, продаваемый с гарантией за чистоту, можно прямо пускать в дело. Обычный же продажный животный уголь обрабатывают сначала слабой азотной кислотой при нагревании, затем кипятят продолжительное время с водой, отсасывают и сушат в сушильном шкафу при 100°. Следует помнить, что вокруг каждой крупинки угля есть воздушная атмосфера, в которой при насыпании угля в горячую жидкость легко могут образоваться пары: если мы всыпаем уголь в нагретый почти до кипения раствор, в котором почти всегда нижние слои перегреты (кроме атмосферы давит еще столб вышележащей жидкости), то может произойти настолько бурное вскипание, что жидкость выбросит из сосуда. Поэтому, взяв такое количество растворителя, при котором все вещество при кипячении переходит в раствор, следует прибавить уголь к нагретому далеко не до кипения раствору.

Принимая во внимание все сказанное, перенесите кристаллы сульфаниловой кислоты в небольшую колбочку, прилейте 450 см³ воды и нагрейте до кипения. Убедившись в том, что вся сульфаниловая кислота растворилась, охладите раствор, прибавьте немного животного угля и снова прокипятите. Еще горячий раствор профильтруйте через складчатый фильтр в стаканчик и дайте медленно охладиться. Фильтраты упарьте до четверти первоначального объема и охладите — выпадает новая порция кристаллов сульфаниловой кислоты. Если после обработки угля сульфаниловая кислота получается загрязненная, то повторите эту обработку. В результате получаются блестящие пластинчатые кристаллы состава $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot SO_3OH \cdot 2H_2O$. Отсосите их на сосалке, высушите между листами фильтровальной бумаги и определите процент выхода. Сульфаниловая кислота не имеет определенной температуры плавления и при нагревании до 280—300° разлагается.

217. Диазосоединения как соли диазония. При действии азотистой кислоты на соли первичных ароматических аминов получаются чрезвычайно важные вещества, называемые диазосоединениями. Например, из хлористоводородной соли анилина получается вещество состава $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$, называемое хлористым фенилдиазонием, а из азотнокислой соли этого амина — азотнокислый фенилдиазоний $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3$:



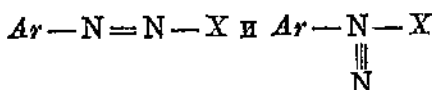
Эти соединения представляют солеобразные вещества, в водном растворе почти полностью диссоциированные на ионы $[C_6H_5^+ \cdot N_2] \overline{Cl}$ и показывающие совершенно нейтральную реакцию. При действии влажной окиси серебра на хлористый фенилдиазоний получается гидрат окиси фенилдиазония $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH$, обладающий сильно щелочными свойствами:



Все эти факты заставляют считать группу атомов $C_6H_5 \cdot N_2$ за радикал, обладающий основными свойствами; он называется фенилдиазонием.

Фенилдиазоний — простейший представитель диазосоединений, т. е. веществ, содержащих группу из двух атомов азота, одна из единиц сродства которой насыщена ароматическим радикалом, другая — какой-либо другой группой атомов, но только не при помощи атома углерода. Таким образом состав этих веществ можно выразить общей формулой: $Ar - N_2 - X$, где Ar — ароматический радикал.

Для диазосоединений возможны две формулы строения:

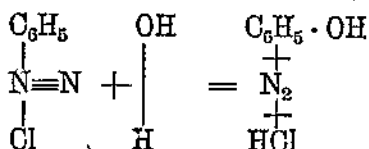
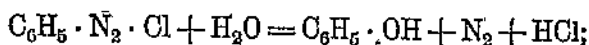


В первой из этих формул оба атома азота трехвалентны, во второй формуле один атом азота трехвалентен, а другой — пятивалентен. По аналогии с солями аммония для диазосоединений принимают вторую формулу и рассматривают их как соли диазония, т. е. такого аммония, в котором один атом водорода замещен ароматическим радикалом, а три других атома водорода — трехвалентным атомом азота. Названия их составляются так же как и названия неорганических солей, а перед словом

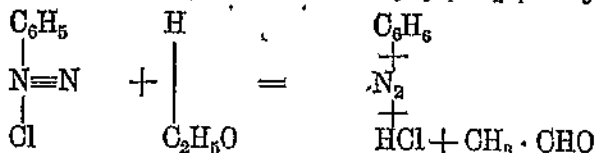
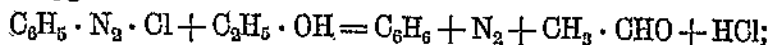
дiazоний ставится наименование ароматического радикала: хлористый толилдiazоний $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$, азотнокислый фенилдiazоний и т. д.

Соли diaзония в сухом состоянии — весьма взрывчатые вещества, но обыкновенно с ними имеют дело только в водных растворах. Они весьма неустойчивы, легко разлагаются и способны к самым разнообразным реакциям. При одних из этих реакций происходит выделение свободного азота, а при других азот не выделяется.

218. Реакции diaзосоединений. 1. При кипячении растворов diaзосоединений с водой образуют фенолы:

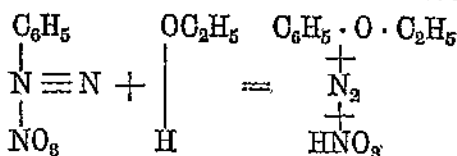
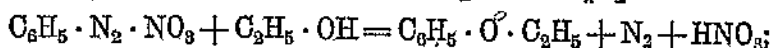


2. При нагревании растворов diaзосоединений со спиртами одновременно происходят две реакции, причем в отдельных случаях идет преимущественно одна из них. Первая из этих реакций выражается уравнением:

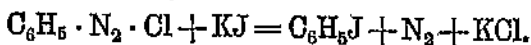


Как видно из схемы реакции, молекула спирта отдает два атома водорода, которые восстанавливают diaзосоединение в ароматический углеводород, а сам спирт окисляется в альдегид.

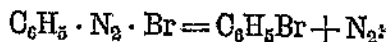
При второй реакции получаются простые эфиры:



3. При нагревании растворов diaзосоединений с KJ получаются иодозамещенные в ядре:

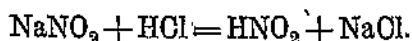


Хлорозамещенные и бромозамещенные получаются разложением хлористых и бромистых солей diaзония в присутствии CuCl , CuBr или мелко раздробленной меди:



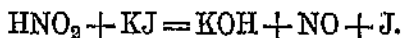
Как видно из уравнений, сущность этих реакций заключается в том, что от диазосоединений отщепляется кислотный остаток, а группа атомов N_2 замещается каким-либо радикалом или атомом. Так как всякий ароматический углеводород легко перевести в диазосоединение (углеводород $\rightarrow$ нитросоединение $\rightarrow$ амин $\rightarrow$ диазосоединение), а исходя из диазосоединений, можно приготовить множество других веществ, то получение диазосоединений из аминов, как говорят, диазотирование, является одной из важнейших реакций химии ароматических соединений.

Диазотирование ведут обыкновенно таким образом, что к раствору соли амина, содержащему избыток свободной кислоты, прибавляют малыми порциями раствор эквивалентного количества азотистокислого натрия. При действии на последний кислоты образуется свободная HNO_2 :



Образовавшаяся азотистая кислота сейчас же вступает в реакцию с солью амина. Для того чтобы уловить конец реакции, который совпадает с моментом появления азотистой кислоты, не вступающей в реакцию, каплю жидкости переносят на подокрахмальную бумажку; она готовится пропитыванием бумаги смесью растворов крахмала и иодистого калия.

Азотистая кислота при действии на иодистый калий выделяет из него, иод:



Выделяющийся иод окрашивает бумажку в сине-голубой цвет.

Так как диазосоединения—вещества весьма непрочные, то для предупреждения их разложения раствор амина охлаждают ледяной водой или бросают в него кусочки льда.

Опыт 108. *Получение иодбензола из анилина.* В стакане, емкостью в 400 $см^3$, приготовьте смесь 50 г крепкой HCl ($d = 1,19$) и 150 г воды. В этой смеси растворите 10 г свежеперегнанного анилина и оставьте полученный раствор его соли охлаждаться смесью воды и льда. Тем временем приготовьте в маленьких стаканчиках растворы 8,5 г азотистого натрия в 40 $см^3$ воды и 25 г KI в 50 $см^3$ воды.

Для того чтобы произвести диазотирование, к полученному вами раствору хлористоводородного анилина, охлаждаемому ледяной водой, приливайте малыми порциями раствор $NaNO_2$. Если при этом будут выделяться пузырьки газа или пары азотистой кислоты, то надо охлаждать сильнее и прибавлять раствор соли медленнее. После приливания каждой порции раствора тщательно перемешайте жидкость и с помощью стеклянной палочки перенесите каплю на подокрахмальную бумажку. Если на последней не образуется черного пятна, то азотистая кислота уже вся истратчена на диазотирование; тогда прибавляйте новую порцию раствора $NaNO_2$. Если сразу образуется черное пятно, то это указывает, что не вся HNO_2 вступила в реакцию. В этом случае новую порцию раствора можно прибавлять только тогда, когда вступит в реакцию предыдущая.

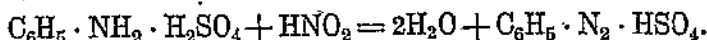
Дiazотирование можно считать законченным, когда HNO_2 не исчезает после 5—10 мин. стояния.

Полученный раствор хлористого фенилдиазония смешайте в колбе с раствором KJ и смесь оставьте на три часа, охлаждая ее водой. После этого смесь слабо нагрейте на водяной бане до прекращения выделения азота, прилейте раствора NaOH до щелочной реакции и перегоните иодбензол с водяным паром; вводящая пар трубка должна доходить до дна колбы, т. е. она должна быть опущена в иодбензол. Отделите иодбензол от воды с помощью делительной воронки, высушите CaCl_2 и перегоните, собирая погон во взвешенную колбочку. Т. кип. $189\text{--}190^\circ$. Определите процент выхода и напишите уравнения всех реакций, происходивших во время опыта.

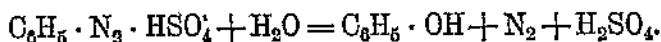
Опыт 109. *Получение фенола из анилина.* В стакан, емкостью в 500 см^3 , налейте 100 см^3 воды и прилейте к ней при помешивании 40 г крепкой серной кислоты; затем к горячей еще жидкости прибавьте, также при помешивании, 20 г свежеперегнанного анилина, чтобы он стекал по стенке стакана. После этого к смеси прибавьте еще 200 см^3 воды и охлаждайте, опустив стакан в смесь воды и льда. В смеси теперь находятся кислая сернокислая соль анилина $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и свободная серная кислота.

Теперь diaзотируйте, как это описано было в предыдущем опыте, приливая в стакан раствор 17 г азотистокислого натрия в 80 см^3 воды.

В результате diaзотирования получается раствор кислого сернокислого фенилдиазония $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{HSO}_4$:



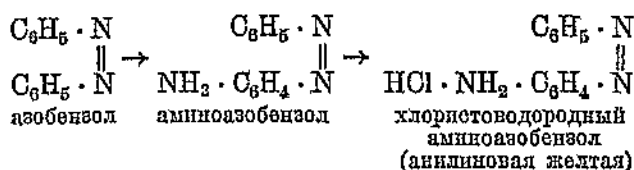
Полученный раствор нагревайте на водяной бане, измеряя все время температуру жидкости в стакане. Как только температура поднимется до 40° , немедленно снимите стакан с водяной бани. Если же температура жидкости будет повышаться еще более, то охлаждайте стакан с жидкостью комнатной водой. Что за газ выделится теперь из раствора?



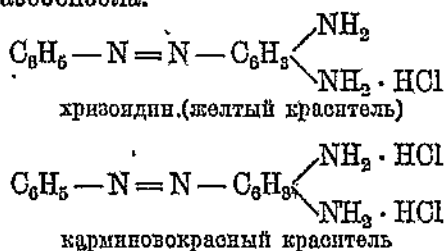
После того как прекратится выделение азота, перелейте жидкость в колбу и отгоните фенол с водяным паром. Отгонку ведите до тех пор, пока не соберется около 750 см^3 жидкости. Прибавьте к перегону поваренной соли, беря 25 г ее на каждые 100 см^3 жидкости и извлеките фенол эфиром, повторяя извлечение два раза, как это описано в оп. 50. Эфирный слой высушите в колбе прокаленным сернокислым натрием, а затем отфильтруйте в сухую колбу.

Взяв маленькую колбу Вюрца, закройте ее пробкой, в которой закрепите капельную воронку. Поставив колбочку на горячую водяную баню, огонь под которой должен быть потушен, и, соединив трубку колбы с холодильником, налейте эфирную вытяжку в воронку и колбу до половины ее объема и, пустив в холодильник сильную струю воды, отгоните эфир (капилляр!). Приемником служит колба, отверстие которой закрыто ватой.

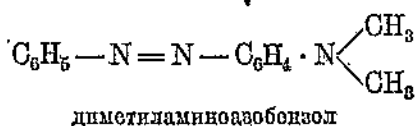
тов; при наличии NH_2 соль образуется с кислотами, а при наличии OH — со щелочами:



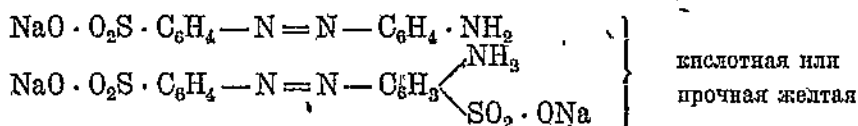
Соли диаминоазобензола:



При введении в молекулы этих азокрасителей сульфогрупп или при замещении атомов водорода аминогруппы углеводородными радикалами получают более сложные азокрасители; например,



хлористоводородная соль которого является желтым красителем, или натриевые соли сульфокислот аминоазобензола:



Азокрасители получают из диазосоединений действием на них ароматических аминов (введение NH_2) или фенолов и нафтолов (введение OH).

В первом случае получают вещества, называемые аминоазосоединениями:

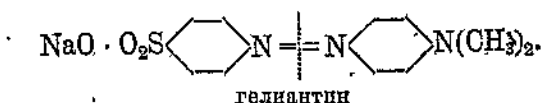


во втором случае оксиазосоединения:



При этих реакциях от аминов и фенолов отщепляется атом водорода, находящийся в паразо-положении относительно аминогруппы или гидроксильной. Если паразо-положение занято какой-либо группой, то отщепляется водород из орто-положения.

220. Аминоазосоединения. Опыт 110. *Получение гелиантина.* Стрессение гелиантина, известного в аналитической химии под именем метилоранжа, выражается следующей формулой:

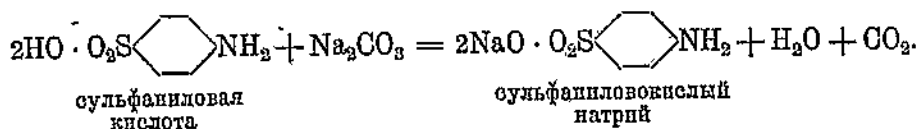


Как видно из этой формулы, гелиантин является натриевой солью диметиламиназобензолсульфокислоты.

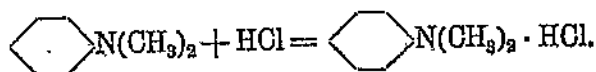
Аминоазосоединения могут быть получены сочетанием третичного амина с солью диазония. Разбив мысленно молекулу гелиантина так, как это показано на формуле пунктирной линией, убеждаемся, что гелиантин можно получить сочетанием диметиланилина $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ с диазосоединением следующего состава: $\text{NaO} \cdot \text{O}_2\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3 \cdot \text{Cl}$. Это вещество можно рассматривать как натриевую соль сульфокислоты хлористого фенилдиазония; ясно, что это вещество может быть получено диазотированием натриевой соли сульфаниловой кислоты.

Эта работа разбивается на четыре части: получение из сульфаниловой кислоты растворимого сульфаниловокислого натрия, приготовление солянокислого диметиланилина, диазотирование сульфаниловокислого натрия и сочетание полученного диазосоединения с солянокислым диметиланилином.

В стакан на 400 см³ положите 10 г лишенной кристаллизационной воды сульфаниловой кислоты и 3,5 г безводной соды и прилейте 150 см³ воды¹. Что происходит с сульфаниловой кислотой? Какой газ должен выделяться при взаимодействии сульфаниловой кислоты с содой? В результате получается прозрачный раствор сульфаниловокислого натрия:



7 г свежеперегнанного диметиланилина смешайте в стаканчике с 25 см³ воды и нейтрализуйте его крепкой соляной кислотой, приливая последнюю малыми порциями и после каждого приливания перенося каплю жидкости на конговую бумажку. Посинение последней указывает на появление свободной кислоты, т. е. на момент нейтрализации:



При нейтрализации ароматических аминов соляной кислотой нельзя пользоваться лакмусом, так как ароматические амины имеют настолько слабо выраженный основной характер, что даже

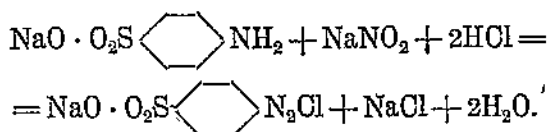
¹ Выделение кристаллизационной воды происходит при высушивании сульфаниловой кислоты на кипящей водяной бане.

их хлористые соли показывают кислую реакцию на лакмус. Поэтому пользуются конговой бумагой, которая синее только от свободных кислот.

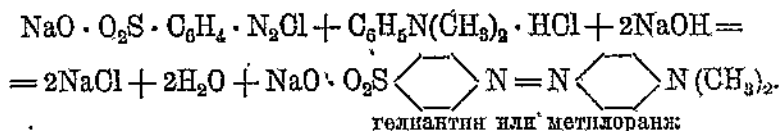
% HCl	уд. в. при 15°	% HCl	уд. в. при 15°	% HCl	уд. в. при 15°	% HCl	уд. в. при 15°
2	1,009	10	1,049	20	1,100	30	1,152
4	1,019	12	1,059	22	1,110	32	1,163
6	1,029	14	1,069	24	1,121	34	1,173
8	1,039	16	1,079	26	1,132	36	1,183
		18	1,089	28	1,142	38	1,194

Для диазотирования приготовьте раствор 4,2 г NaNO_2 в 20 см³ воды и отмерьте столько соляной кислоты, чтобы в ней находилось 2,5 г HCl. Для этого концентрированную соляную кислоту разбавьте равным объемом воды, определите удельный вес разведенной кислоты ареометром и определите по таблице, в каком количестве этой кислоты находится нужное вам количество HCl.

К охлаждаемому ледяной водой раствору сульфаниловокислого натрия прибавьте раствор NaNO_2 и прилейте малыми порциями отмеренное количество соляной кислоты. Реакция происходит по уравнению:



К полученному раствору диазосоединения прилейте раствор хлористоводородного диметиланилина, а затем прибавьте раствор NaOH до щелочной реакции. Спустя непродолжительное время выделяется натриевая соль сульфокислоты бензолазодиметиланилина, называемая гелиантином или метилоранжем:



Количество выделившегося гелиантина можно увеличить внесением в раствор 25 г хорошо измельченного NaCl. Гелиантин отфильтруйте при помощи сосалки, отожмите на глиняной тарелке или между листами фильтровальной бумаги и малую часть его перекристаллизуйте из небольшого количества воды.

Так как гелиантин весьма мало растворим в холодной воде, то при фильтровании он может закристаллизоваться в воронке. Поэтому для фильтрования больших количеств гелиантина применяют медную полую внутри воронку, наполненную горячей водой (рис. 66).

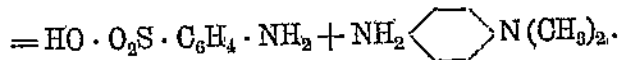
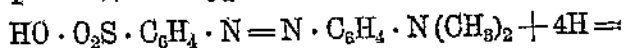
Опыт 111. Гелиантин-индикатор. Несколько кристалликов гелиантина растворите в слегка подкисленной воде. Какого цвета получается раствор? Несколько капель раствора прибавьте в пробирку к раствору щелочи. В какой цвет окрашивается щелочь?

Гелиантин растворяется как в кислой, так и в щелочной среде. В первом случае раствор имеет цвет красный, а во втором — желтый. Поэтому гелиантин применяется в аналитической химии как прекрасный индикатор на кислоту и на щелочь.

Опыт 112. Гелиантин-краситель. В стаканчик налейте раствор гелиантина и прокипятите жидкость с шерстью или шелком. Промойте пряжу и рассмотрите, в какой цвет она окрасилась.

Аминоазосоединения, т. е. такие азосоединения, в которых один или несколько атомов водорода замещены аминогруппами, — кристаллические вещества, мало растворимые в воде. Они имеют основной характер и с кислотами образуют соли. Соли аминоазосоединений с минеральными кислотами, а равно и натриевые соли их сульфокислот (пример — гелиантин) являются красителями.

Опыт 113. Восстановление гелиантина. В пробирку налейте 10% HCl, добавьте несколько капель раствора гелиантина, бросьте несколько кусочков цинка и нагрейте пробирку. Через некоторое время раствор обесцветится. Реакция происходит по уравнению:



сульфаниловая
кислота

p-аминодиметиламин

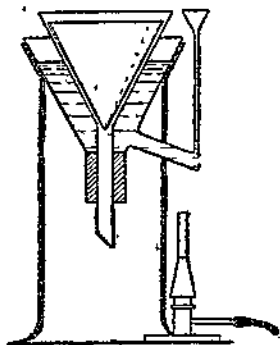
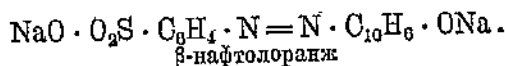


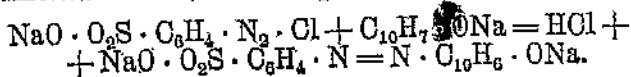
Рис. 66. Воронка для горячего фильтрования.

При энергичном восстановлении аминоазосоединений разрушается двойная связь между атомами азота, и каждый атом азота переходит в аминогруппу. В результате происходит образование двух молекул первичных аминов.

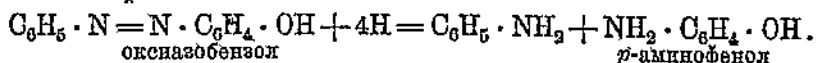
221. Оксиазосоединения. Оксиазосоединения можно рассматривать как такие азосоединения, в которых один или несколько атомов водорода замещены гидроксилами. Они имеют слабокислотный характер и с основаниями образуют соли, имеющие красящую способность. В технике обыкновенно пользуются натриевыми солями сульфокислот оксиазосоединений; примером их может служить β-нафтолоранж:



Он получается сочетанием диазотированной натриевой соли сульфаниловой кислоты со щелочным раствором β-нафтола:



при восстановлении оксизазосоединений получается смесь аминов и аминифенолов:

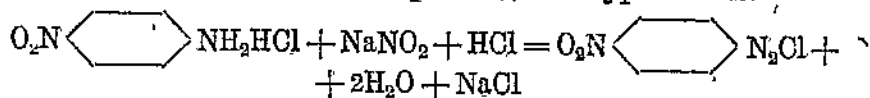


Опыт 114. Получение нафтолоранжа. Для получения β-нафтолоранжа, известного в технике под именем тропеолина 000, растворите сначала 8,4 г β-нафтола в слабом растворе едкого натра (5 г едкого натра в 400 г воды). Затем 10 г сульфаниловой кислоты переведите в сульфаниловый натрий и диазотируйте его так, как это было указано при синтезе гелиантина. Диазотированный раствор тонкой струей влейте в заранее приготовленный щелочной раствор β-нафтола и оставьте стоять. При стоянии выделяется β-нафтолоранж в золотистых иглах. Кристаллы отсесите и высушите на пористой тарелке. Кристаллы содержат кристаллизационную воду и, теряя ее при высушивании, превращаются в красный порошок. Раствор β-нафтолоранжа в воде имеет красно-желтый цвет, а в кислотах — красный цвет.

Этот синтез удобно провести параллельно с синтезом гелиантина.

Опыт 115. Получение нитраниловой красной. 2 г β-нафтола растворите в 30 см³ 20%-ного раствора едкого натра. Небольшой кусок хлопчатобумажной ткани вымочите в этом растворе и повесьте его высушиваться.

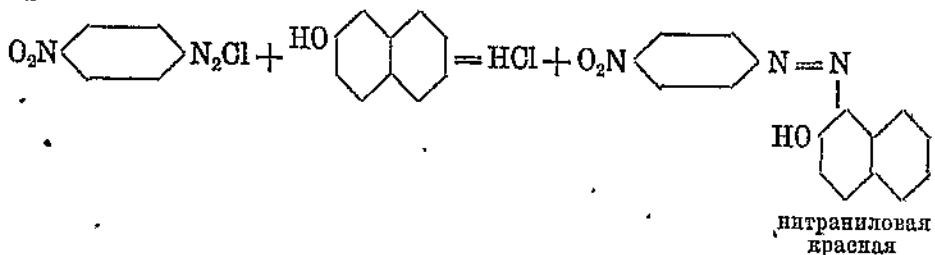
Тем временем 2 г паранитроанилина растворите при нагревании в смеси 3,5 см³ крепкой соляной кислоты и 3,5 см³ воды и вылейте в 15 г снега. Затем прилейте к этой смеси раствора 1,2 г азотистокислого натрия в 5 см³ воды, затем раствор 2 г уксуснокислого натрия в 5 см³ воды. Реакция произойдет по уравнению:



хлористоводородный
паранитроанилин

После того как произведено диазотирование, опустите пронафтоленную ткань в раствор диазония, выньте ее и просушите.

Прилейте раствор β-нафтола к раствору диазония, — выпадает краситель.

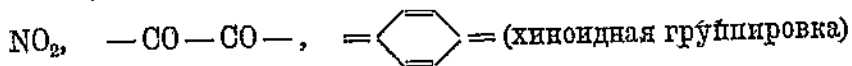


Описанный прием крашения ткани, при котором азокраситель образуется на самой ткани, называется ледяным крашением.

222. Красители и крашение. Аминоазосоединения и оксизазосоединения составляют обширный класс веществ, известных под именем

азокрасителей. Характерные особенности их были рассмотрены в предыдущих параграфах; сейчас же мы остановимся только на тех условиях, от которых зависят цветность и красящая способность органических соединений. Заметим, прежде всего, что все известные органические красители относятся к ароматическим веществам.

Согласно наиболее распространенной теории Витта для получения окрашенных веществ необходимо присутствие в молекуле определенных групп атомов, названных хромофорами, т. е. носителями цветности. К ним относятся:



и $-\text{N}=\text{N}-$ (азогруппа) в соединении с двумя углеродными атомами. Вещество, содержащее хромофор, называется хромогеном. При введении в молекулу хромогена других атомов или радикалов происходит изменение его окраски; радикалы, заметно изменяющие его цвет, называются аукохромами (усилителями окраски).

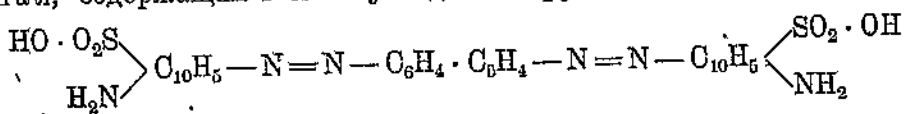
Окрашенное вещество само по себе не является красителем, т. е. не обладает способностью фиксироваться на ткани так, чтобы его нельзя было удалить мытьем или трением. Красящую способность окрашенные вещества приобретают только тогда, когда в их молекулы входят некоторые из аукохромных групп: OH , NH_2 , $\text{NH}(\text{CH}_3)$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{SO}_2 \cdot \text{OH}$, COOH и т. д.

Как видно, эти группы сообщают веществу основные или кислотные свойства. Следует подчеркнуть то, что не сами эти вещества являются красителями, а только их соли.

В качестве примера можно привести азобензол $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Содержа хромофор, он окрашен в оранжево-красный цвет, но не является красителем. Если же ввести в молекулу азобензола аминогруппу или гидроксил, то соли полученных аминазобензола $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ и оксиазобензола $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ уже будут красителями.

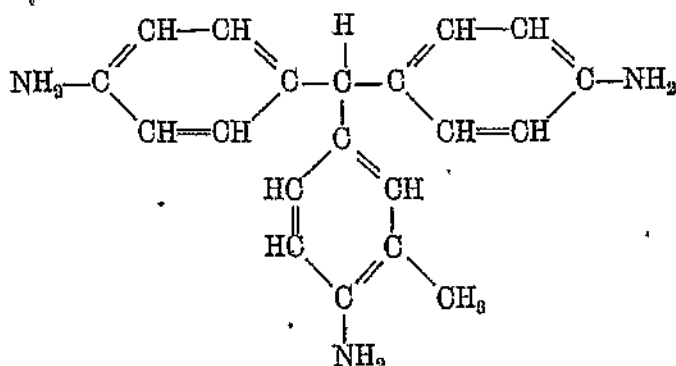
Некоторые из красителей красят ткань как растительную, так и животную непосредственно, т. е. достаточно ткань опустить в раствор красителя для того, чтобы произошло окрашивание. Такие красители называются субстантивными. Другие красители не могут красить ткань непосредственно или непосредственно красят лишь животную ткань: шерсть и шелк, не окрашивая хлопчатобумажную ткань.

Азокрасителям субстантивность придает накопление азогрупп. Примером может служить субстантивный краситель конго-красная, содержащий в молекуле две азогруппы:



Для окрашивания красителей второго рода ткань пропитывают веществами, дающими с красителями нерастворимые соединения. Вещества, которые служат для закрепления красителя на ткани, т. е. вступают в прочное сочетание одновременно и с красителем

Второе вещество является ближайшим гомологом предыдущего, причем метил находится в ортоположении по отношению к аминогруппе. Последнее обстоятельство отмечено в предыдущей формуле цифрами, показывающими положение замещающих групп в бензольном ядре:



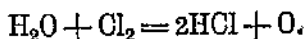
Вообще могут переходить в красители только те амины, в которых находятся по меньшей мере две аминогруппы, причем каждая из этих групп стоит в пареположении по отношению к метановому атому углерода.

224. Парафуксин и фуксин. Опыт 116. *Получение парафуксина.* Прилейте в пробирку 8 капель анилина, 8 капель расплавленного паратолуидина и добавьте 0,2 г сулемы HgCl_2 (осторожно! сулема — яд). Осторожно нагрев пробирку, вылейте содержимое в небольшой стаканчик с водой и полученный раствор парарозанилина слегка подкислите соляной кислотой до появления яркого окрашивания, характерного для парафуксина.

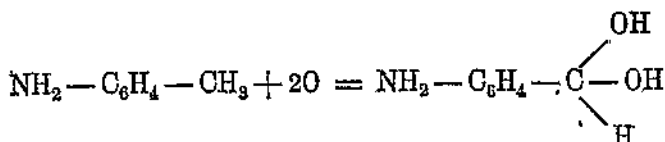
Разберем те реакции, которые имели место в нашем опыте. Первоначально у нас происходило окисление паратолуидина, причем окислителем служила сулема. Последняя в присутствии веществ, способных окисляться, выделяет хлор и переходит в однохлористую ртуть:



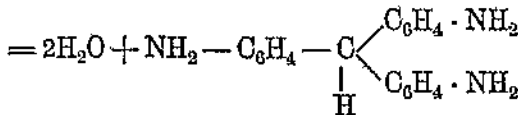
Хлор при действии на воду выделяет из ее молекул атомы кислорода, которые и производят окисление:



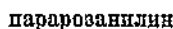
Окисление паратолуидина происходит по уравнению:



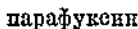
с анилином с образованием триамидотрифенилметана¹:



Последний окисляется далее в бесцветное гидроксильное производное, называемое парарозанилином:



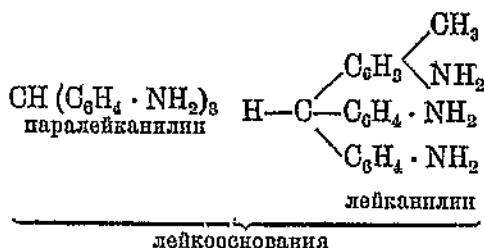
При действии на парарозанилин HCl происходит отщепление молекулы воды, которая образуется за счет атома водорода HCl и гидроксила парарозанилина. Одновременно одно из бензольных колец принимает хиноидное строение, а атом азота, к которому присоединяется хлор, меняет свою валентность с трех на пять. В результате реакции получается интенсивно окрашенный пара-фуксин:



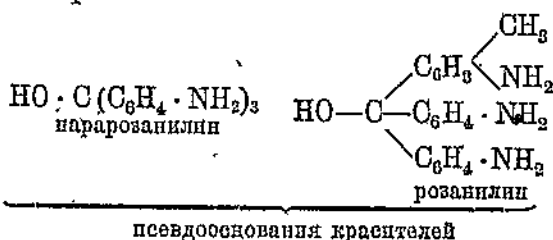
225. Лейкооснования. Амины ряда трифенилметана—вещества бесцветные, но так как они при окислении могут переходить в красители, то и называются лейкооснованиями. Амины, формулы которых

¹ Реакциями конденсации называются такие реакции, при которых из меньших молекул образуются большие с образованием связей между углеродными атомами равных молекул. В одних случаях конденсация сводится к полимеризации (как у альдегидов), в других случаях она идет с отщеплением воды или других простых молекул.

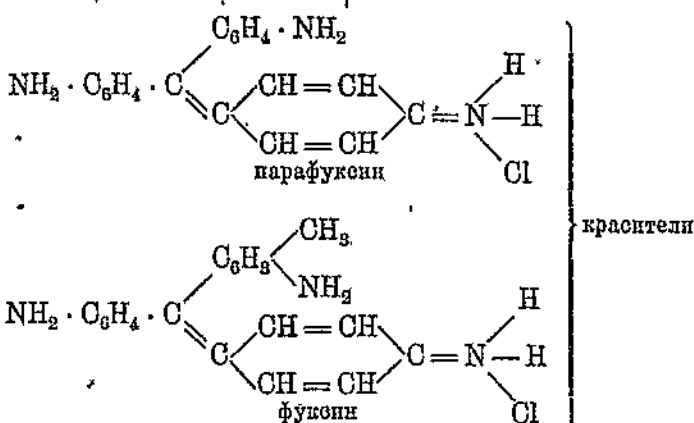
приведены в параграфе 223 кроме рациональных, имеют еще и технические названия:



226. Псевдооснования красителей. При окислении лейкооснований, которое происходит иногда даже при действии кислорода воздуха, получаются гидроксильные производные, называемые псевдооснованиями красителей. Паралейканилин окисляется в парарозанилин, а лейканилин — в розанилин:



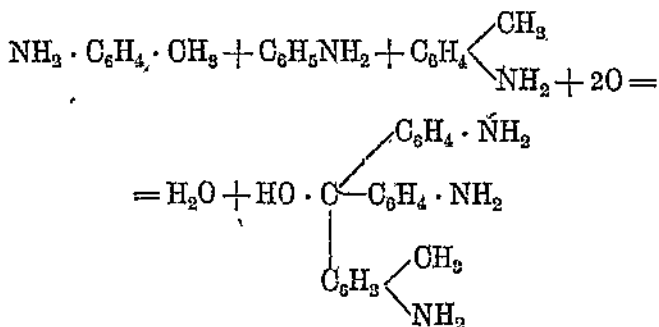
227. Красители. При действии на псевдооснования кислот происходит выделение молекулы воды, одно из бензольных колец принимает хиноидное строение, а атом азота, к которому присоединяется кислотный остаток, меняет валентность с трех на пять. В результате получаются солеобразные вещества, обладающие свойствами красителей. Парарозанилин переходит в парафуксин, а из розанилина получается фуксин:



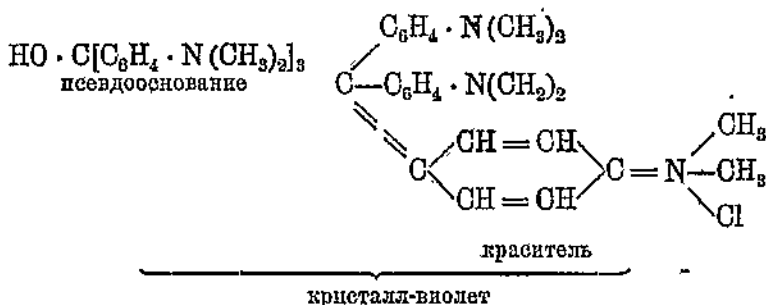
Как видно из формул, красители нельзя рассматривать как соли тех веществ, из которых они получаются при действии на

последние кислотами. Поэтому эти вещества являются псевдооснованиями, а не истинными основаниями красителей.

228. Фуксин и парафуксин в технике. Парафуксин получается окислением смеси анилина и паратолуидина. В качестве окислителя берут обыкновенно нитробензол, действующий окислительно в присутствии железных опилок как катализатора. Для получения фуксина исходными материалами служат анилин, орто-толуидин и паратолуидин; окисление ведут нитробензолом в присутствии железных опилок:



При введении в молекулы фуксина и парафуксина метильных групп получают фиолетовые красители, а при введении фенильных групп — красители синие. Приводим для примера формулы одного из них — кристаллического фиолетового:



229. Анилино-красочная промышленность. До войны в России не было законченной анилиновой промышленности; было несколько мелких заводов, принадлежавших германским фирмам и перерабатывавших привозимые из Германии полуфабрикаты. Во время войны начали строиться два завода, один в Москве, один на Украине. К началу первой пятилетки существовало уже пять заводов (из них три в Москве, один в УССР и один в Кинешме), эти заводы реконструируются, начинается выработка собственных полуфабрикатов. Происходит специализация заводов: по плану 1933 г. 88% всех красителей будет вырабатываться на московских заводах, а 66% всех полупродуктов — в УССР. При этом в дальнейшем произойдет значительное перемещение производства, так как наряду с центром и Украиной во втором пятилетии крупную роль — осо-

бенно в производстве полупродуктов — будет играть Кузбасс, а отчасти и Урал.

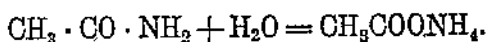
План развития на ближайшие годы построен с расчетом на то, чтобы с 1933 г. не было ввоза красителей и полуфабрикатов; в этом году производство в четыре раза превзойдет довоенную выработку: в 1913 г. было выработано из германских полупродуктов на 22 млн. руб. красителей, а уж в 1928/29 г. стоимость всей продукции составила 55 млн. руб., поднимаясь до 98 млн. руб. в 1931 и до 120 млн. руб. в 1932 г.

АМИДЫ КИСЛОТ

При замене у аммиака водородного атома кислотным радикалом мы получаем „амид кислоты“. Например, $\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ — амид муравьиной кислоты или формамид; $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ — амид уксусной кислоты или ацетамид. Иначе: амид есть кислота, у которой гидроксил заменен аминогруппой.

230. Свойства амидов. Формамид — бесцветная жидкость, затвердевающая при -1° . Ацетамид — кристаллы с температурой плавления, равной $+82^\circ$, и температурой кипения, равной $+222^\circ$; он обладает мышиным запахом, что происходит, однако, от примесей; в чистом виде ацетамид лишен запаха.

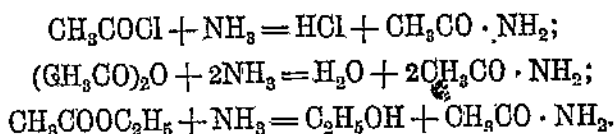
Низшие представители гомологического ряда амидов предельных одноосновных кислот растворимы в воде; высшие нерастворимы. При нагревании с водой амиды присоединяют ее, переходя в соли аммония:



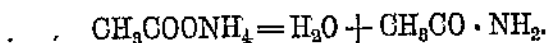
Амиды — вещества нейтрального характера. Однако с сильными кислотами они образуют соединения, легко разлагаемые водой, например: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. С другой стороны, водород аминогруппы может быть замещен на металл.

231. Общие реакции получения амидов. Амиды получают:

1. При действии аммиака на хлорангидриды, ангидриды и эфиры кислот:

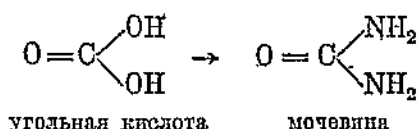


2. При разложении аммонийных солей нагреванием:



232. Мочевина. В моче человека и млекопитающих животных содержится в растворе мочевина — бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления, равной $+133^\circ$, хорошо растворимое в воде и спирте. Мочевина образуется в организме как про-

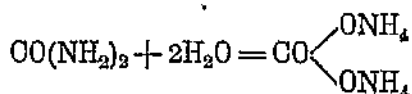
дукт распада белков. По строению она представляет амид угольной кислоты; так как угольная кислота двухосновна, т. е. содержит два гидроксила, то в молекуле мочевины содержится две аминок-группы:



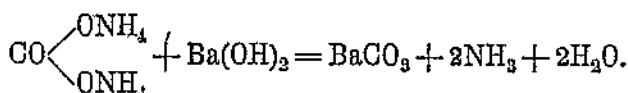
Отсюда второе название мочевины — карбамид.

Опыт 117. *Доказательство строения мочевины.* Положите в стаканчик немного мочевины, налейте баритовой воды и кипятите, держа над стаканчиком красную лакмусовую бумажку. Лакмусовая бумажка синее, а в пробирке образуется белый осадок.

Вначале мочевины, присоединяя воду, превращается в углекислый аммоний:

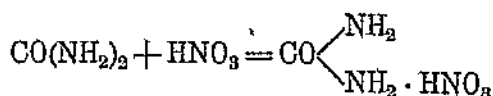


Углекислый аммоний, как и все аммонийные соли, разлагается щелочами с выделением аммиака:



Опыт 118. *Получение азотнокислой соли мочевины.* К концентрированному раствору мочевины прибавьте крепкой HNO_3 , взболтайте и дайте жидкости охладиться — выпадают кристаллы азотнокислой мочевины.

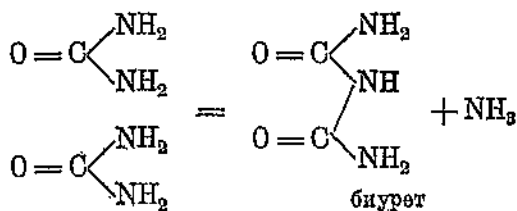
Будучи, как все амиды, замещенным аммиаком, мочевины может соединяться с кислотами, образуя соли:



Опыт 119. *Превращение мочевины в биурет.* Положите немного мочевины в сухую пробирку и нагревайте, держа над отверстием смоченную водой лакмусовую бумажку. Сначала мочевины плавится, затем бумажка начинает синеть, а расплавленная масса вновь твердеет.

Прекратите нагревание, взболтайте затвердевшую массу с теплой водой и профильтруйте. К фильтрату прибавьте несколько капель разведенного NaOH и одну каплю сильно разбавленного CuSO_4 — получается красно-фиолетовое окрашивание, указывающее

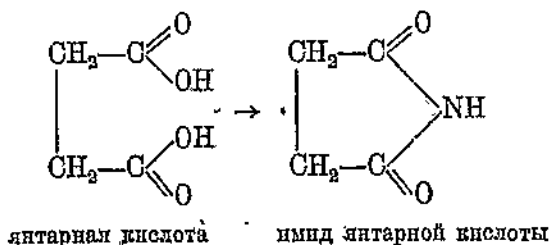
на присутствие азотистого вещества — биурета. Таким образом мочеви́на при нагревании отщепляет аммиак и дает биурет:



233. Свойства биурета. Биурет имеет вид бесцветных игол, плавящихся при $+190^\circ$. При нагревании с CuSO_4 и щелочами дает красно-фиолетовое окрашивание (биуретовая реакция).

ИМИДЫ

234. Строение и свойства имидов. У двухосновных кислот оба гидроксила могут быть замещены имидогруппой >NH , имеющей две свободные связи; полученный продукт носит название имиды кислоты; например:

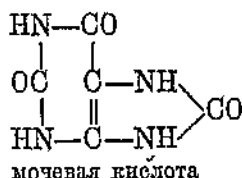


Водород имидогруппы в имидах имеет кислотный характер и может быть замещен на металл.

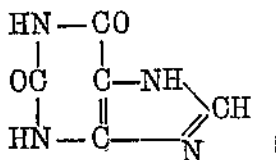
235. Сахарин. Под этим именем известен имид ортосульфобензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{array} \text{NH}$, обладающий в малых дозах чрезвычайно сильным сладким вкусом; в больших дозах вкус его становится горьким. Он часто применяется как суррогат сахара в кондитерском производстве и в производстве фруктовых вод. Сахарин не имеет никакой питательной ценности; безвреден или ядовит сахарин — вопрос нерешенный. Растворяется в 300 частях воды 1 часть сахарина.

Натриевая соль сахарина $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{array} \text{NNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ известна в продаже под именем кристаллозы. Она в 400 раз слаще сахара, чрезвычайно легко растворима в воде и отлично кристаллизуется. Она составляет действующее начало таблеток сахарина.

236. Мочевая кислота. В небольшом количестве в моче человека и млекопитающих вместе с мочевиной встречается другой продукт распада белков — мочевая кислота; у птиц и пресмыкающихся она является главной составной частью мочи. При подагре и ревматизме она отлагается в суставах. Мочевая кислота представляет твердое кристаллическое вещество, почти нерастворимое в воде. По своей структуре она должна быть отнесена к имидам; молекула ее как бы составлена из двух молекул мочевины, соединенных при помощи цепочки из трех углеродных атомов:

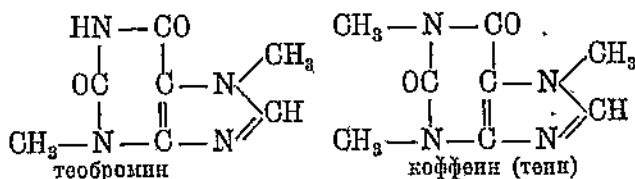


237. Ксантин, теобромин и кофеин. В состав многих животных тканей входит аморфное нерастворимое в воде вещество — ксантин; по структуре он весьма близок к мочевой кислоте:



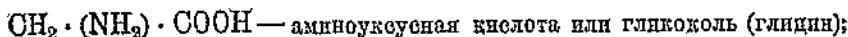
ксантин

К гомологическому ряду ксантина принадлежат действующие начала чая, кофе и какао. В чае и кофе содержится одно и то же начало; в чае оно носит название теина, в кофе — кофеина. Действующее начало какао носит название теобромина. Кофеин применяется в медицине в качестве средства, возбуждающего сердечную деятельность. Кофеин и теобромин — твердые кристаллические вещества. По химической структуре теобромин есть диметилксантин; а кофеин (теин) — триметилксантин:



АМИНОКИСЛОТЫ

238. Общая характеристика. Известны вещества, совмещающие свойства кислоты и амина; их можно получить путем замещения водорода в молекуле кислоты на аминогруппу; такие вещества называются аминокислотами, например:



$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ — α -аминопропионовая кислота или аланин;

$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ — α -аминоизокапроновая кислота или лейцин;

$\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ — аминотарная или аспарагиновая кислота;

$\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ — α -аминоглутаровая или глутаминовая кислота.

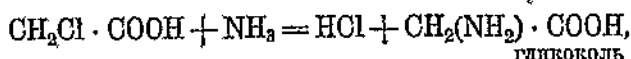
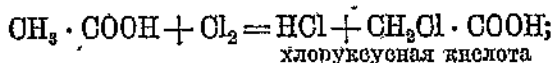
Две последние кислоты, будучи кислотами двусосновными, могут перейти в амид, оставаясь в то же время аминокислотами:

$\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ — аспарагин (амид аспарагиновой кислоты);

$\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ — глутамин (амид глутаминовой кислоты).

Аминокислоты и их амиды образуются в растениях и животных как продукты распада белков. Они представляют твердые кристаллические вещества, обладающие сладким вкусом, растворимые в воде и нерастворимые в спирте и эфире. Содержа в молекуле карбоксил и аминогруппу, они обладают одновременно кислотными и основными свойствами и образуют соли с щелочами и кислотами. Сюда же относится тирозин $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, совмещающий свойства фенола, амина и кислоты. Гидроксил и боковая цепь в тирозине находятся в пареоложении относительно друг друга.

Общим способом лабораторного получения аминокислот является действие аммиака на галоидозамещенные кислоты, например:

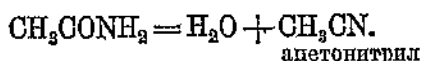


В лошадиной моче наряду с другими азотсодержащими продуктами распада белков содержится гиппуровая кислота, которая по своему строению есть бензоилгликолевая:

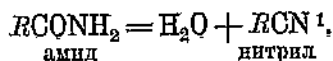


НИТРИЛЫ И ИЗОНИТРИЛЫ

239. Нитрилы. При нагревании ацетамида с фосфорным ангидридом ацетамид теряет воду, переходя в ацетонитрил:

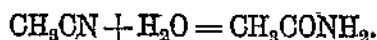


Эта реакция является общим способом получения нитрилов из амидов:

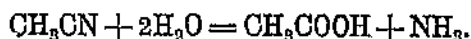


¹ R — обозначение радикала.

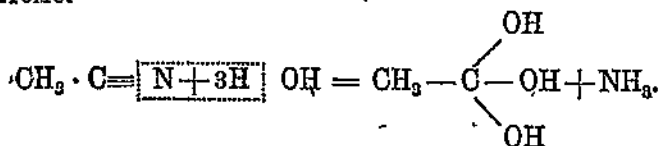
Ацетонитрил представляет жидкость с приятным запахом, кипящую при $+82^{\circ}$. Высшие нитрилы — твердые кристаллические вещества. Низшие нитрилы растворимы в воде; высшие — нерастворимы. Все нитрилы ядовиты. При нагревании с водой до 180° нитрилы присоединяют воду, вновь переходя в амиды:



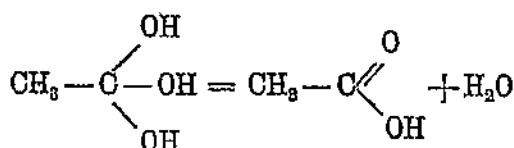
При нагревании с кислотами или щелочами нитрилы присоединяют две молекулы воды, давая кислоты и аммиак:



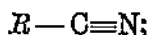
Эта реакция, называемая омылением нитрилов, протекает в две фазы. Сначала при действии воды на нитрил отщепляется аммиак, и получается вещество, имеющее три гидроксильных при одном углеродном атоме:



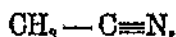
Последнее, теряя молекулу воды, переходит в кислоту:



Разобранная реакция позволяет установить структуру нитрилов: при присоединении двух молекул воды азот отделяется от углерода; при этом радикал остается при углероде, а не при азоте; следовательно, в молекуле нитрила радикал связан с углеродом, а не с азотом, т. е. нитрил имеет строение;



в частности ацетонитрил:



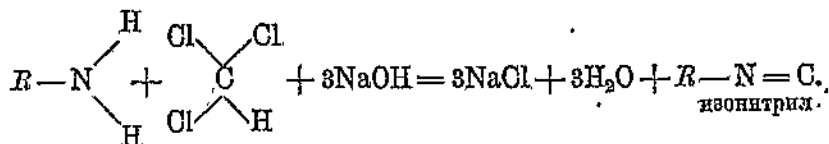
Названия нитрилов составляются по названиям тех кислот, в которые они переходят при омылении: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ — пропионитрил, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$ — бензонитрил.

Во всех нитрилах находится группа атомов $-\text{C} \equiv \text{N}$, называемая цианогруппой. Поэтому нитрилы можно рассматривать как цианистые производные углеводородов: ацетонитрил является дианистым метилом, а бензонитрил — цианистым фенилом.

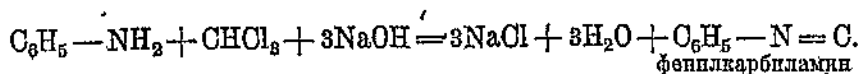
Опыт 120. *Преобразование анилина в изонитрил.* Смешайте в пробирке каплю анилина с 3—5 каплями хлороформа и 2 см³ спиртового NaOH и нагрейте. Появление отвратительного запаха указы-

вает на образование изонитрила. Охладите пробирку, доведите раствор до кислой реакции, прибавляя к нему разведенной H_2SO_4 , и вновь нагрейте — запах пропадает.

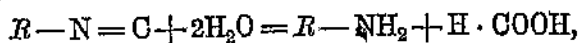
240. Изонитрилы, или карбиламины. Изонитрилы, иначе называемые карбиламинами, представляют бесцветные жидкости с отвратительным запахом, немного растворимые в воде, способные к реакциям присоединения; так они соединяются с галоидами, с галоидоводородами и др. Они изомерны с нитрилами. Действие хлороформа и едкой щелочи на первичные амины есть общий способ получения изонитрилов:



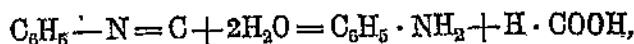
Нап. частный случай:



При нагревании с кислотами изонитрилы, в отличие от нитрилов, не дают кислоты и аммиака, а разлагаются на амин и муравьиную кислоту:



или



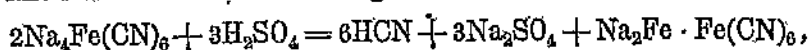
т. е. радикал остается при азоте, а углерод отделяется.

Эта реакция указывает, что в изонитрилах радикал связан с азотом, а не с углеродом.

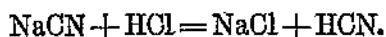
Способность изонитрилов к реакциям присоединения указывает на присутствие двухвалентного углерода.

241. Синильная кислота HCN. При замене в формуле нитрила или изонитрила радикала водородом получается формула синильной кислоты HCN.

Синильная кислота представляет бесцветную жидкость с запахом миндаля, растворимую в воде, кипящую при $+26^\circ$. При действии на организм синильная кислота вызывает паралич сердца и дыхательных органов и является одним из сильнейших ядов. Соли синильной кислоты называются цианистыми металлами. Синильная кислота довольно часто встречается в растениях как в свободном, так и в связанном виде. Так, в листьях лавровишни, в горьком миндале, ядрышках персиков находится глюкозид амигдалин, распадающийся при гидролизе на глюкозу, бензойный альдегид и синильную кислоту, а в листьях яванского растения *Pongium. edule* содержится синильная кислота в свободном состоянии. В технике синильная кислота получается или действием серной кислоты на железистосинеродистый натрий:



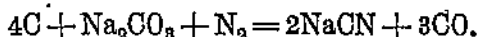
или из цианистого натрия действием какой-либо кислоты:



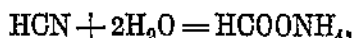
$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ получается из газообразных продуктов сухой перегонки каменного угля посредством улавливания их железной рудой и дальнейшей обработки содой. Цианистый натрий получается прокаливанием железистосинеродистого натрия:



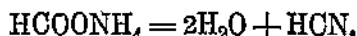
или прокаливанием смеси соды с углем в струе азота:



При стоянии водного раствора синильной кислоты последняя переходит в муравьинокислый аммоний:



При перегонке синильная кислота получается обратно:



При хранении в безводном состоянии синильная кислота довольно быстро полимеризуется в темный твердый продукт, лишенный ядовитых свойств.

Какова структура синильной кислоты? Принадлежит ли она к нитрилам или изонитрилам? Вышеприведенная реакция с водой и обратное ее получение из HCOONH_4 говорят за нитрильное строение синильной кислоты: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$. С другой стороны, синильная кислота легко присоединяет галогены, кислород и серу. Это говорит за изонитрильную структуру с двухвалентным углеродом: $\text{H}-\text{N}=\text{C}$. При действии солей синильной кислоты на галогенные алкилы получаются то нитрилы, то изонитрилы, в зависимости от условий реакции; в случае цианистого калия главным продуктом реакции являются нитрилы, а в случае цианистого серебра — карбиламины:



Все вышеизложенное заставляет принять для синильной кислоты две таутомерные формы: нитрильную и изонитрильную и считать обычную синильную кислоту смесью той и другой.

По последним исследованиям изонитрильная форма содержится лишь в ничтожном количестве.

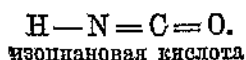
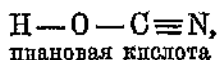
Будучи очень сильным ядом, синильная кислота в чистом виде не нашла, однако, себе применения в военном деле по причине легкости своих паров (они легче воздуха), а также вслед-

¹ Е прокаливание вести в присутствии металлического натрия или соды, то не будет потери C и N:

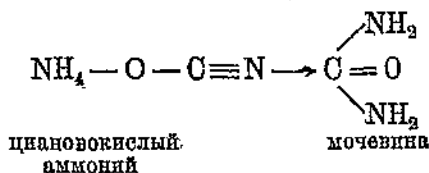


стве очень большой летучести и склонности к полимеризации. Французы применяли ее в артиллерийских химических снарядах в смеси с AsCl_3 , играющим роль утяжелителя. При разрыве снаряда образуется туман вследствие гидролиза AsCl_3 водяным паром воздуха, который от присутствия паров HCN становится ядовитым туманом. Составляющие туман кислоты предохраняют HCN от полимеризации. Защитой от HCN служат: активированный уголь, щелочи и соли Fe , Cu и Ni .

242. Циановая кислота. При сплавлении цианистого калия с окисью свинца получается циановокислый калий KCNO — соль циановой кислоты HCNO . Сама циановая кислота — летучая, едкая жидкость, чрезвычайно легко переходящая в твердые полимеры. Она реагирует по двум таутомерным формам:



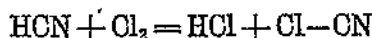
Циановокислый аммоний при нагревании испытывает изомерное превращение и переходит в мочевину:



Это и есть знаменитый синтез Велера, о котором было сказано во введении.

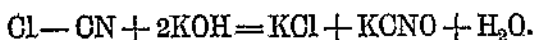
Из производных циановой кислоты наибольшее значение имеют ее галоидангидриды, называемые галоидными цианами, и ее амид, известный под именем цианамид.

243. Галоидные цианы. При действии галоидов на синильную кислоту происходит замещение в ней водорода галоидом с образованием галоидного циана; так получается жидкий хлористый циан:



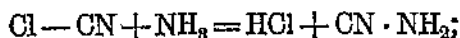
и твердые бромистые и иодистые цианы: $\text{Br}-\text{CN}$ и $\text{I}-\text{CN}$.

Галоидные цианы плохо растворимы в воде, хорошо — в спирте и эфире. Они обладают общеядовитыми и сильными лакримогенными свойствами; едкими щелочами разлагаются:



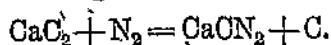
При хранении галоидные цианы полимеризуются. В военном деле они почти не нашли себе применения. Средством защиты от них служат щелочи.

244. Цианамид. Цианамид $\text{CN}\cdot\text{NH}_2$ получается при действии аммиака на эфирный раствор хлористого циана:

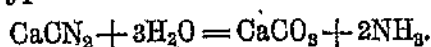


он представляет бесцветное кристаллическое тело. Водород в нем легко замещается металлом.

Совершенно исключительное значение имеет кальциевая соль его — кальций-цианамид CaCN_2 , получаемая при пропускании азота через раскаленный карбид кальция:



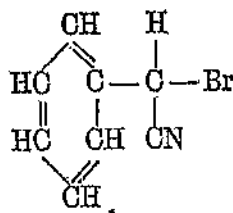
Кальций-цианамид служит превосходным удобрением, разлагаясь в почве по уравнению:



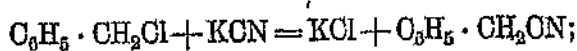
Технически это разложение производят нагреванием CaCN_2 с водяным паром под давлением.

Приготовление CaCN_2 является одним из весьма удобных и дешевых способов фиксации атмосферного азота. Поэтому он готовится в громадных количествах фабрично-заводским путем.

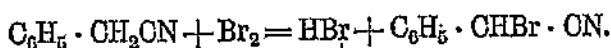
245. Бромбензилцианид $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot (\text{CN})$. Между органическими веществами, содержащими цианогруппу CN , выделяется своими сильными лакримогенными свойствами бромбензилцианид, который по структуре представляет толуол, в боковую цепь которого введены одновременно бром и цианогруппа:



Исходным материалом для его получения служит хлористый бензил; действием цианистого калия он переводится в цианистый бензил:



последний бромится парами брома при освещении:

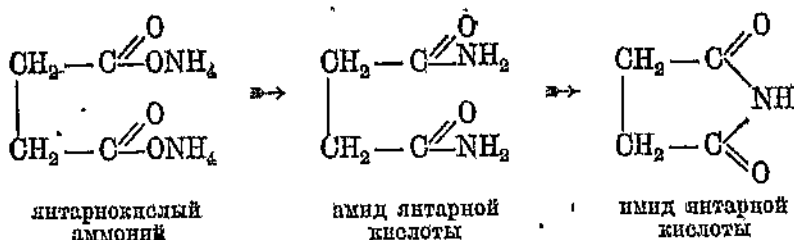


Бромбензилцианид представляет желтоватые кристаллы со слабым приятным запахом; в воде нерастворим, водой не гидролизуется, щелочами гидролизуется медленно. Он является самым сильным из лакриматоров и благодаря химической инактивности и слабой летучести принадлежит к стойким боевым отравляющим веществам; даже через месяц после обстрела еще ощущается его слезоточивое действие. Он применяется в артиллерийских химических снарядах, в которых помещается в футлярах из свинца или эмали, так как разлагается от соприкосновения с железом; снаряды должны иметь уменьшенный разрывной заряд, так как при сильном взрыве бромбензилцианид разлагается. При попадании на кожу или одежду брызг, содержащих бромбензилцианид, их следует удалять посредством CCl_4 (растворитель) или спиртового NaOH (быстрый гидролиз).

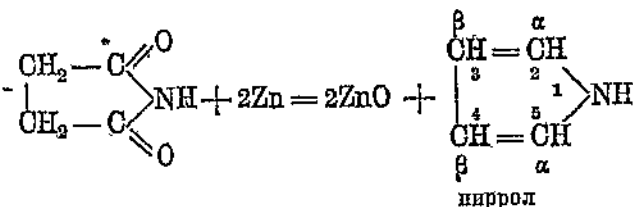
246. Пиррол. Опыт 121. *Получение пиррола.* Основную лучину смочите соляной кислотой и подсушите ее около пламени газовой горелки. В тигель налейте 10 см³ насыщенного раствора янтарной кислоты, прибавьте равный объем 10%-ного нашатырного спирта и немного цинковой пыли. Выпарьте досуха и прокалите полученный остаток. В пары, выделяющиеся при прокаливании остатка, внесите вашу лучину. В какой цвет она окрашивается?

Окрашивание лучины произошло от действия на нее пиррола, одного из наиболее важных и интересных веществ органической природы. Образование его в нашем опыте произошло в результате следующих реакций.

Сначала, при нейтрализации нашатырным спиртом янтарной кислоты, у нас получилась ее аммонийная соль, которая, теряя две молекулы воды и молекулу аммиака, последовательно перешла в амид и имид:



Последний цинком был восстановлен в пиррол:



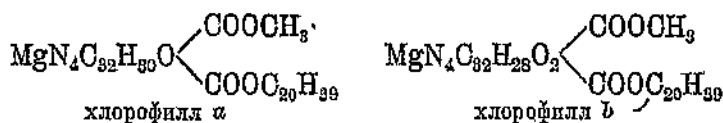
Пиррол — бесцветная жидкость, кипящая при 131°. Находится в костяном масле, получаемом при сухой перегонке кости.

Как видно из формулы, пиррол можно рассматривать как бензол, в котором две группы CH заменены NH. Он имеет некоторое сходство с бензолом. Так, при действии галогенов происходит замещение атомов водорода в нем галоидами. Например, при действии йода образуется йодол C₄H₄NH, применяемый как антисептик, заменяющий йодоформ. Но в отличие от бензола пиррол легко окисляется даже кислородом воздуха, не нитруется и не сульфировается. Как слабое основание, он растворяется только в крепких кислотах. Чувствительной реакцией на пиррол служит красное окрашивание сосновой лучины, смоченной соляной кислотой. Отсюда и происходит его название от греческого слова (πῦρ), что значит огонь.

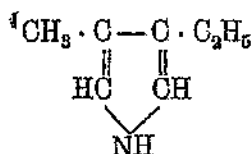
Пиррол образует большое количество производных, для обозначения которых применяется нумерация, приведенная выше. Нередко производные, получающиеся замещением третьего и четвертого водородных атомов, обозначаются буквой β , а второго и пятого — буквой α .

247. Пиррол в природе. Исключительный интерес придает пирролу то обстоятельство, что пиррольные кольца входят в состав двух важнейших красящих веществ живой природы: хлорофилла растений и гемоглобина животных.

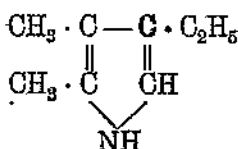
248. Хлорофилл. Состав и многие важные особенности строения молекулы хлорофилла были выяснены в начале нынешнего столетия Вильштеттером. Оказалось, что зеленое вещество растений состоит из смеси двух весьма сходных веществ: на $\frac{3}{4}$ из хлорофилла a $C_{55}H_{72}O_6N_4Mg$ (дает сине-зеленые растворы) и на $\frac{1}{4}$ из хлорофилла b $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$ (дает чисто зеленые растворы). Атом магния в хлорофиллах связан с атомами азота пиррольных остатков. При осторожном действии на хлорофилл щелочей происходит его омыление, причем он распадается на молекулу двухосновной кислоты, названной хлорофиллидом, молекулу метилового спирта и молекулу ненасыщенного алифатического спирта с разветвленной цепью углеродных атомов $C_{20}H_{39}OH$, названного фитолом. Другими словами, хлорофилл представляет сложный эфир хлорофиллида с метиловым спиртом и фитолом:



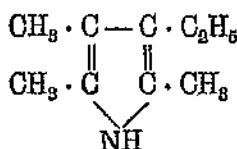
При восстановлении хлорофилла подистым водородом получается смесь гомологов пиррола состава:



3-метил-4-этильпиррол



2, 3-диметил-4-этильпиррол



2, 3, 5-триметил-4-этильпиррол

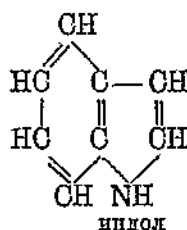
Такая же смесь гомологов получается при действии HJ на гемин $C_{14}H_{32}N_4O_4FeCl$, образующийся при гидролизе красящего вещества крови — гемоглобина. Наконец, и красящее вещество желчи билирубин дает при действии этого восстановителя смесь гомологов пиррола, близкую к получаемым из хлорофилла и гемина.

Таким образом, при помощи веществ, заключающих в своих молекулах пиррольные кольца, совершаются два основных процесса органического мира: восстановление углекислого газа растениями, связанное с переходом кинетической энергии солнечного луча в потенциальную энергию углеродистых соединений, и дыхание животных, влекущее за собой переход химической энергии в энергию тепловую. В первом из этих процессов, процессе восста-

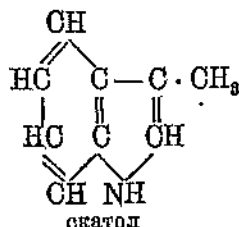
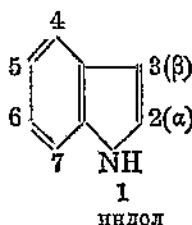
новительном, принимают участие пиррольные кольца, связанные с магнием, а во втором — окислительном — пиррольные кольца, связанные с железом. Все эти факты, указывая на общность происхождения высших животных и растений, устанавливают единство жизни на земле.

Молекулы ароматических соединений, полиметиленовых углеводородов и терпенов содержат кольца, составленные исключительно из одних углеродных атомов. Такого рода вещества называются карбоциклическими соединениями. Что же касается пиррола, то он может служить примером гетероциклических соединений, т. е. веществ, в образовании кольца которых кроме атомов углерода принимают участие и атомы других элементов.

249. Индол. Вторым примером гетероциклического соединения, содержащего азот, служит индол. В индоле C_8H_7N находится бензольное кольцо, конденсированное с кольцом пиррола:

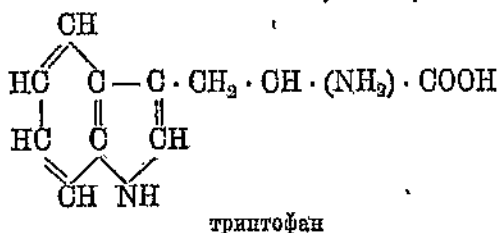


Для обозначения его производных применяется следующая нумерация:

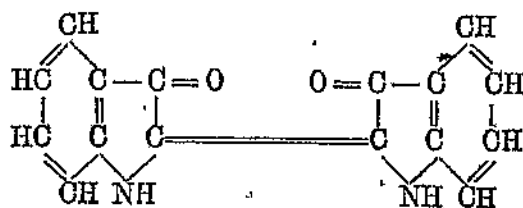


Индол кристаллизуется в бесцветных листочках с температурой плавления $+52^\circ$ и температурой кипения $+245^\circ$. Из его гомологов следует отметить β -метилиндол, называемый скатолом. Вместе с индолом скатол находится в человеческих испражнениях, обладает фекальным запахом и образуется, как и индол, при гниении белковых веществ.

β -индолиламинопропионовая кислота является одним из важнейших продуктов гидролиза белков; она называется триптофаном:



250. Индиго. Из производных индола наибольшее значение имеет индиготин, или синее индиго — краситель, известный еще в глубокой древности:

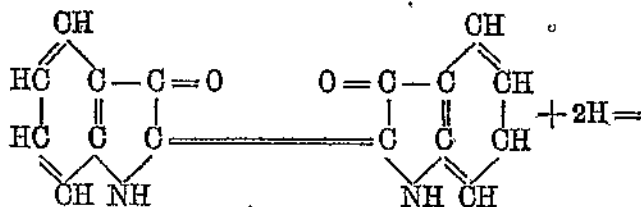


индиготин или синее индиго

Для того чтобы ближе познакомиться с этим первостепенной важности красителем, произведите следующий опыт.

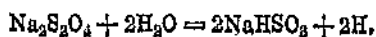
Опыт 122. Кубовое крашение. 50 мг индиготина разотрите в маленькой ступочке с несколькими каплями воды в тонкую кашицу и смойте ее при помощи промывалки в маленькую колбу Эрленмейера. Поставив колбу на сетку, нагревайте ее содержимое до 30—40°, прибавляя небольшими порциями раствор гидросернистокислого натрия¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ до тех пор, пока не получится зеленовато-желтый, переходящий в коричнево-желтый раствор, так называемый „куб“, на поверхности которого плавает тонкая синяя пленка, называемая „цветом куба“. Разбавьте раствор водою до 25—30 cm^3 , внесите в него вымоченную полоску полотна и полощите в течение минуты при помощи стеклянной палочки. Вынув полотно из раствора, отожмите его и повесьте на две тонкие стеклянные палочки. Спустя 5 мин. полотно окрашивается в яркий синий цвет.

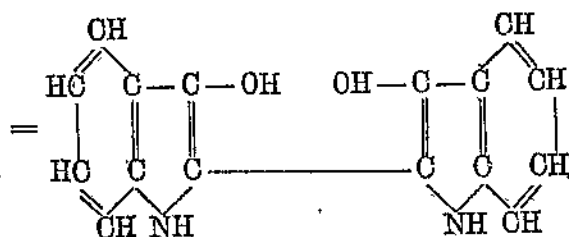
Чистое синее индиго — кристаллическое вещество синего цвета с медно-красным отливом. Оно нерастворимо ни в воде, ни в кислотах, ни в щелочах, ни в других обычных растворителях. Но при осторожном восстановлении, присоединяя два атома водорода, оно переходит в белое индиго, обладающее фенольным характером, а потому растворимое в щелочах. Щелочные растворы белого индиго затем легко окисляются кислородом воздуха в синее индиго.



синее индиго

¹ Гидросернистокислый натрий — натриевая соль гидросернистой кислоты — служит восстановителем, разлагаясь по уравнению:

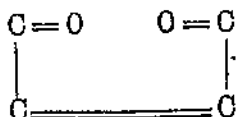




белое индиго

На этих двух процессах основано крашение при помощи индиго. Применяя различные восстановители, чаще всего раствор гидросернистокислого натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, готовят щелочный раствор белого индиго, получивший в технике название „куба“. В полученный куб опускают ткань, пропитывают ее раствором, отжимают и оставляют висеть на воздухе. Кислород воздуха окисляет белое индиго в синее, которое прочно закрепляется на ткани. Такое крашение, при котором щелочный раствор бесцветного вещества окисляется на ткани кислородом воздуха в краситель, называется „кубовым крашением“, а сами красители — „кубовыми красителями“. Кроме индиго известно много других кубовых красителей.

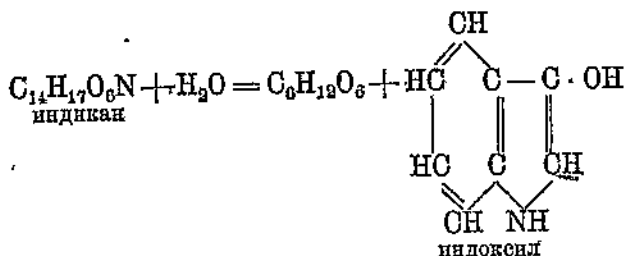
Причиной окраски индиго считают группировку двойных и простых связей в группе атомов:



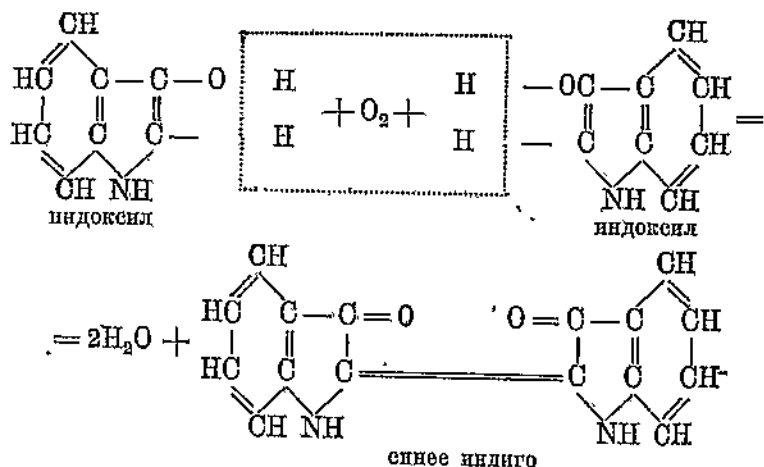
Эта группировка получила название „индигоидной“.

Еще в конце XIX в. индиго добывалось почти исключительно из различных видов индигового дерева (*Indigofera*), разводимого в Бенгалии и на о. Яве, и синильника (*Isatis tinctoria*), произрастающего в Южной Европе.

В этих растениях находится гликозид индикан $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$, который при действии разведенных кислот и некоторых энзимов распадается на глюкозу и индоксил — гидроксильное производное индола:



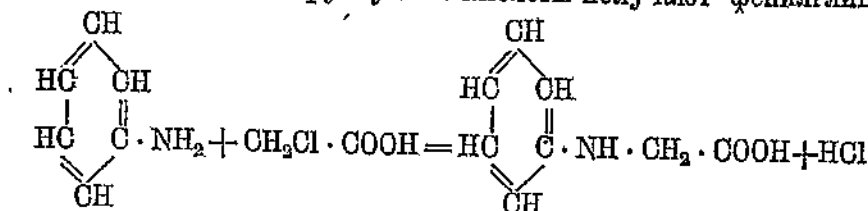
Индоксил в щелочном растворе окисляется кислородом воздуха в синее индиго:



Строение индиго было установлено Байером, и первый синтез его был произведен этим же великим химиком в 1880 г., как результат почти тридцатилетних работ его в этой области. Спустя пятнадцать лет после этого удалось добиться дешевого получения искусственного индиго, которое почти совершенно вытеснило индиго природное.

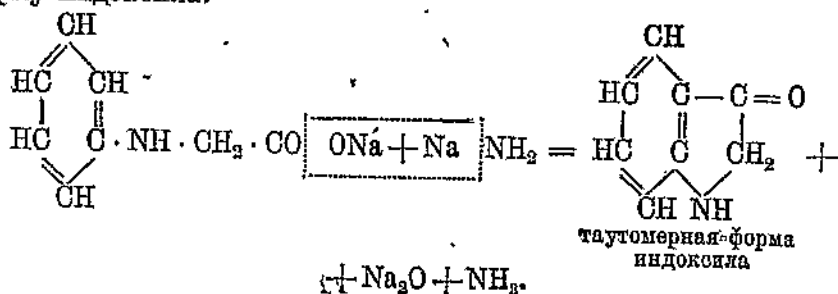
Для получения индиго исходят или из фталевой кислоты, получаемой окислением нафталина, или из бензола. Мы изложим только второй, более новый способ.

Для синтеза индиго бензол переводят в нитробензол и анилин, а из последнего и хлоруксусной кислоты получают фенилглицин:



Как видно из формулы, фенилглицин можно рассматривать как аминоксусную кислоту (глицин или гликоколь), в которой один атом водорода аминогруппы замещен фенилом.

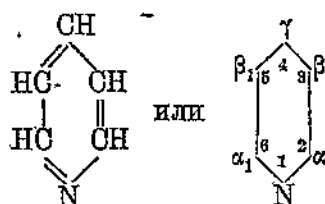
Сплавления натриевую соль фенилглицина с натрий-амидом NH_2Na в присутствии KCN как катализатора, получают таутомерную форму индоксила:



Последний кислородом воздуха окисляется в синее индиго. Техническое получение ализарина и индиго — один из наиболее блестящих успехов синтетической химии XIX в.

251. Пиридин. Пиридин состава C_5H_5N и его гомологи находятся в каменноугольной смоле и костяном масле. Пиридин — бесцветная жидкость, немного более тяжелая, чем вода, кипит при 115° и обладает характерным запахом, несколько напоминающим запах табачного дыма.

Пиридин можно рассматривать как бензол, в котором одна из групп CH заменена азотом. Вопрос о строении молекулы пиридина находится в таком же состоянии, как и вопрос о строении молекулы бензола:



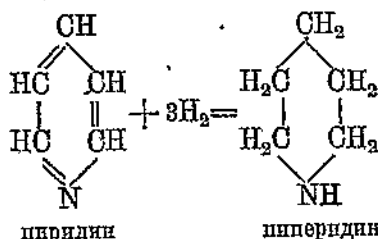
пиридин

Этим представлением о строении пиридина объясняются две характерные черты в его свойствах.

Во-первых, пиридин чрезвычайно сходен с бензолом. Он очень прочен по отношению к окислителям и, как бензол, легче вступает в реакции замещения, чем в реакции соединения. При действии серной кислоты образует сульфокислоты, которые при сплавлении с едкими щелочами дают гидроксильные производные, сходные с фенолами; при действии азотной кислоты пиридин нитруется, т. е. его водородные атомы замещаются группой „нитро“. Другими словами, пиридин является вполне ароматическим соединением.

Во-вторых, пиридин обладает основными свойствами, хотя и слабыми, и с кислотами образует соли. Это объясняется тем, что в молекуле пиридина находится трехвалентный атом азота, не связанный с водородом, т. е. пиридин является третичным амином.

Подобно тому как бензол, присоединяя шесть атомов водорода, переходит в гексаметилен, пиридин точно так же, присоединяя шесть атомов водорода, переходит в пиперидин $C_5H_{11}N$:



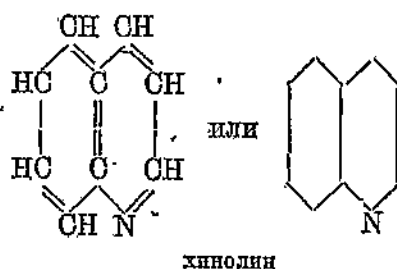
пиридин

пиперидин

Пиперидин, как это видно из формулы, является вторичным амином; он обладает сильными основными свойствами.

252. **Хинолин.** Хинолин C_9H_7N находится в каменноугольной смоле и костяном масле. Он представляет бесцветную жидкость тяжелее воды, кипящую при 237° и обладающую характерным запахом.

Хинолин можно рассматривать как нафталин, в котором одна из групп CH в α -положении заменена азотом:



Этим представлением объясняются, во-первых, сходство хинолина с нафталином, его способность сульфироваться и нитроваться, т. е. его ароматический характер, а во-вторых, его основные свойства, хотя и слабо выраженные, так как хинолин, подобно пиридину, является третичным амином.

Интерес к пиридину и хинолину возник после того, как в 1879 г. Вышнеградский и Бутлеров показали, что многие природные вещества, так называемые алкалоиды, являются производными этих двух веществ.

253. **Общая характеристика алкалоидов.** Под именем алкалоидов мы будем разумеать такие органические вещества растительного происхождения, которые содержат в своем составе азот, имеют основные свойства, обладают способностью сильно действовать на человеческий организм и являются производными пиррола, пиридина, хинолина и сходных с ними веществ.

Следует указать, что в настоящее время нередко под именем алкалоидов разумеют все вещества основного характера, встречающиеся в растениях.

При таком определении к алкалоидам кроме указанных выше веществ относят: метиламин, триметиламин, кофеин и теобромин, уже рассмотренные нами раньше, и целый ряд других соединений.

Алкалоиды весьма распространены в растительном царстве и встречаются, главным образом, в двудольных растениях. Они содержатся в самых разнообразных частях растений — плодах, коре, листьях, корневищах и т. д.

Большинство алкалоидов являются сильнейшими ядами, хотя в то же время, будучи приняты в должном количестве и в надлежащих случаях, оказывают благотворное действие на человеческий организм, а потому находят широкое применение в медицине.

Лечебные и ядовитые свойства алкалоидов были известны уже в глубокой древности: дикари в Южной Америке добывали из некоторых растений ядом кураре намазывают свои стрелы; в маке находится один из сильнейших ядов — алкалоид

морфин; этот же морфин входит в состав опиума; наркотические свойства табака объясняются нахождением в нем алкалоида никотина; пикутой, содержащей конииин, был отравлен мудрец Сократ; благодетельные свойства алкалоида коры хинного дерева — хинина — известны всякому; ядовитость белены, которая содержит алкалоид гиосциамин, вошла в поговорку.

Хотя первый алкалоид морфин был открыт еще в 1806 г., строение алкалоидов начало выясняться только в последнее время, и лишь весьма немногие из них получены искусственно. Это объясняется сложностью строения их молекул.

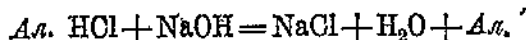
Алкалоиды в большинстве случаев суть твердые кристаллические тела, не перегоняющиеся с водяным паром; только немногие из них — летучие жидкости. Большинство алкалоидов оптически деятельно, в громадном большинстве случаев они вращают плоскость поляризации светового луча влево. Все алкалоиды имеют горький вкус. Большинство их нерастворимо в воде; они хорошо растворяются в спирте. Некоторые вещества, как например танин, осаждают их из растворов.

В состав алкалоидов входят углерод, водород, азот и кислород. Только немногие алкалоиды не содержат кислорода.

Из химических особенностей алкалоидов наиболее замечательны их основные свойства: водный раствор их имеет щелочную реакцию, с кислотами они образуют соли. Отсюда и происходит их название — алкалоиды, т. е. сходные со щелочами. Основные свойства алкалоидов объясняются тем, что по своей природе они суть вторичные или третичные амины, т. е. заключают в своей молекуле трехвалентный атом азота, связанный или с одним атомом водорода, или вовсе с водородом не соединенный. Так как алкалоиды обладают основными свойствами, то в растениях они встречаются не в свободном состоянии, а в виде солей.

Для добывания алкалоидов измельченное растение обрабатывают подкисленной водой. К полученной вытяжке, в которой находится соль алкалоида, прибавляют щелочь.

Щелочь разлагает соль алкалоида и выделяет его в свободном виде. Обозначая сокращенно алкалоид через *Ал.*, мы можем эту реакцию выразить так:

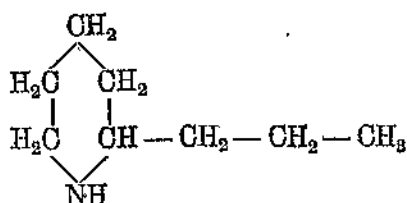


После этого для отделения алкалоида от примесей отгоняют его с водяным паром или, если он в пары не обращается, извлекают его из воды спиртом, после испарения которого получается алкалоид в чистом виде.

До недавнего времени алкалоиды распределялись по группам на основании нахождения их в тех или иных растениях, но теперь большинство алкалоидов можно уже классифицировать на основании их строения.

254. Алкалоиды группы пиридина. Простейшим алкалоидом этой группы является конииин, который находится в корневищах цикуты (семейство зонтичных), — ядовитая жидкость с одуряющим

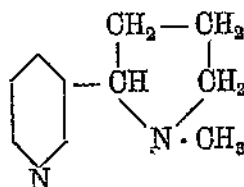
запахом, кипит при 167° . Кониин первым из алкалоидов был получен искусственно (Ладенбург, 1886 г.):



кониин

Как видно из формулы, кониин является α -пропилпиперидином. С ним сходны по своему строению алкалоиды гранатового дерева, применяемые как средство против глистов.

Никотин $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ находится в листьях табака (семейство пасленовых), — бесцветная жидкость, кипит при 247° и весьма ядовит. Мелкие животные, например птицы, погибают от вдыхания почти невесомых количеств никотина, у человека несколько миллиграммов никотина вызывают головную боль, рвоту, затрудненное дыхание и омрачение сознания. Никотин получен синтетически (Пикте, 1904 г.):



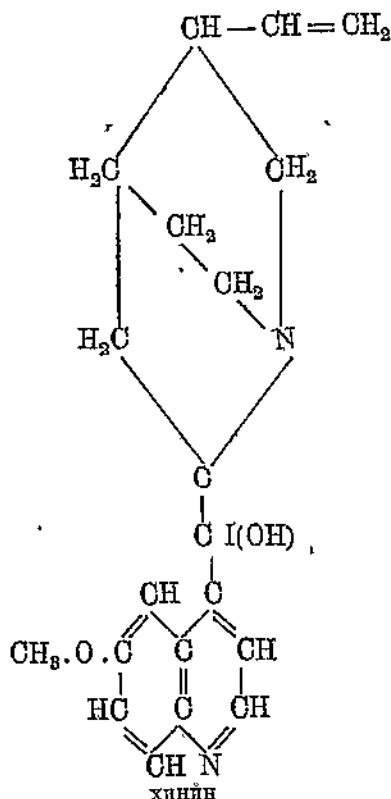
никотин

Как видно из формулы, в молекуле никотина сцелены друг с другом кольца пиридина и пиррола, причем пиррольное кольцо гидрогенизировано, т. е. к нему присоединены четыре атома водорода, а атом водорода при азоте замещен на метил. Заключая в своей молекуле два трехвалентных атома азота, не связанных с водородом, никотин является как бы дважды третичным амином и способен поэтому образовывать соли с двумя молекулами одноосновных кислот.

255. Алкалоиды группы хинолина. В коре хинного дерева содержится ряд алкалоидов, весьма сходных по своему строению; главнейший из них — это хинин, твердое кристаллическое тело. Исследованиями сотен химиков в течение более ста лет для него доказано строение, показанное ниже.

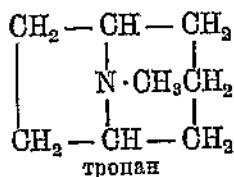
Из формулы нетрудно вывести, что в молекуле хинина находится хинолиновое кольцо, причем один атом водорода в последнем замещен на OCH_3 . Далее, мы видим, что это хинолиновое кольцо посредством атома углерода соединено с кольцом пиперидина, в котором в боковой цепи находится винильная группа атомов — $\text{CH}=\text{CH}_2$; в середине этого кольца находится как бы „мостик“, состоящий из двух групп CH_2 .

Легко усмотреть, что хинин, подобно никотину, есть дважды третичный амин, и следовательно, его молекула может давать соли с двумя эквивалентами кислоты; что он в то же время является вторичным спиртом; что в его молекуле находится одна обыкновенная (не бензольного характера) двойная связь и что он может присоединять поэтому два атома водорода:



Хинин является незаменимым средством против лихорадочных заболеваний. В медицине применяется хлористый или сернокислый хинин.

256. Алкалоиды группы тропана. Эти алкалоиды можно рассматривать как производные тропана — вещества, хотя и не встречающегося в природе, но полученного синтетически:

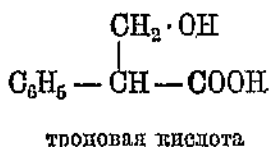
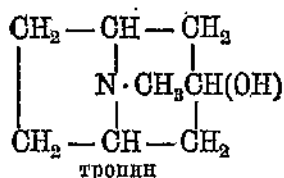


В молекуле тропана находится кольцо из семи углеродных атомов. Два углеродных атома этого кольца соединены атомом

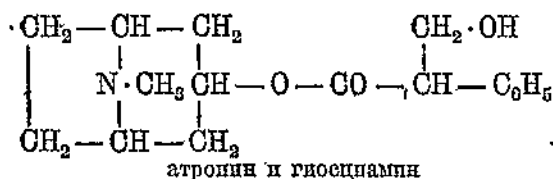
азота, сцепленным с метилом. Главнейшими алкалоидами этой группы являются атропин, гиосциамин и кокаин.

Атропин $C_{17}H_{23}O_3N$ и его *l*-изомер гиосциамин находятся в ягодах белладонны, влючих плодах дурмана, белене. Атропин — твердое кристаллическое тело, плавится при 115° . Он применяется в медицине для исследования внутренности глаза, так как при впускании в глаз разведенных растворов солей атропина зрачок сильно расширяется и становится неподвижным. Кристаллы гиосциамина плавятся при $108,5^\circ$; физиологическое действие его мало отличается от действия атропина, в который он рацемизирует при действии щелочей или при нагревании.

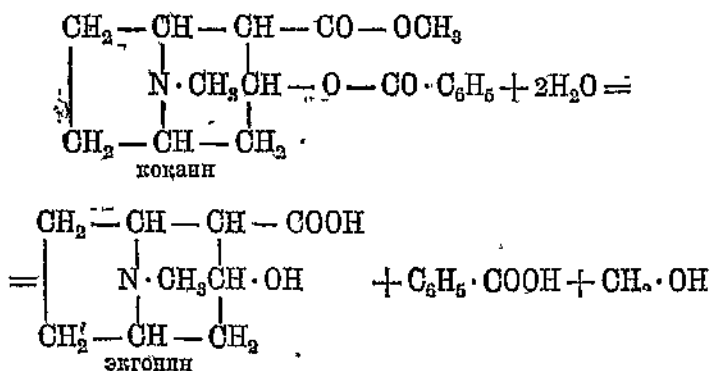
Кислотами и щелочами атропин и гиосциамин омыляются на азотсодержащий вторичный спирт тропин и троповую кислоту:



Таким образом атропин (и гиосциамин) есть сложный эфир тропина и троповой кислоты, и строение его выражается формулой:



Кокаин $C_{17}H_{21}O_4N$ добывается из листьев кока; кристаллическое тело, он находит широкое применение в медицине как анестезирующее средство. Является весьма сильным ядом и даже в незначительных дозах действует смертельно. Строение его вытекает на основании того, что при действии кислот и щелочей он омыляется на метиловый спирт, бензойную кислоту и циклическую оксикислоту — экгонин:



257. Алкалоиды группы индола. К этой группе алкалоидов относятся: стрихнин $C_{21}H_{22}N_2O_2$ и бруцин $C_{23}H_{26}N_2O_4$, добываемые из плодов чилибухи (рвотный орех), и алкалоид кураре — курарин вероятно состава $C_{19}H_{26}N_2O$; строение их еще далеко не установлено. Все они являются сильнейшими ядами. Стрихнин и бруцин вызывают судороги, т. е. сокращение мышц; курарин, наоборот, вызывает паралич двигательных нервов. Поэтому курарин является противоядием против стрихнина и бруцина. Бруцин служит чувствительным реактивом на азотную кислоту, давая с ней красное окрашивание.

258. Алкалоиды опиума. Опиум — это затвердевший сок семенных головок мака. Для получения опиума делают надрез на головках мака через несколько дней после того, как опадут цветы. Выделяющийся через нарезы млечный сок затвердевает в кусочки опиума. Опиум находит обширное применение на востоке Азии, главным образом в Китае, как наркотическое средство. Громадные количества опиума привозятся в Китай из Индии, где целые плантации заняты посевами мака. Курение опиума в высшей степени вредно действует на человеческий организм, так как в опиуме содержится целая серия ядовитых алкалоидов. Наибольшее значение из них имеет морфин $C_{17}H_{19}O_2N$, строение которого далеко не выяснено. Он находит применение в медицине как болеутоляющее и снотворное средство. Значительная доза его смертельна.

БЕЛКОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

259. Общая характеристика. Белковые вещества, или белки, находятся во всех организмах как животных, так и растительных. Белок куриного яйца, волосы, ногти, рога, хрящи, перья, шерсть шелк, нервы, кровь, мышцы животного, органическая часть кости, клейковина муки, протоплазма и ядро всякой как животной, так и растительной клеточки, различные ферменты, — все это, главным образом, смеси различных белков. Животный организм более богат белковыми веществами, чем растительный, так как главную массу тела растений составляет клетчатка. В животном же организме роль клетчатки играют белковые вещества, составляющие остов и наружные покровы его тела.

Белковые вещества производят растения, которые пользуются для их изготовления тем азотом, который находится в азотсодержащих солях почвы, или, как бобовые растения, азотом атмосферы. Животные неспособны к такого рода синтезам, — они получают белки в готовом виде с пищей.

Опыт 128. Открытие элементов, входящих в состав белка. Пользуясь указаниями опытов 1 и 103, докажете присутствие в белке куриного яйца углерода, водорода и азота. К части раствора, приготовленного для открытия азота, прибавьте по каплям свежеприготовленного раствора нитропруссид натрия $Na_2Fe(CN)_6NO$ — получается красно-фиолетовое окрашивание.

При нагревании белка с металлическим калием часть серы переходит в K_2S , который растворяется в воде и дает красно-фиолетовое окрашивание с нитропруссидом натрия.

В состав белковых веществ входят пять элементов: углерод (50—55%), водород (6,6—7,3%), кислород (19—24%), азот (15—19%) и сера (0,3—2,4%). Но в некоторых весьма важных белках содержится, кроме того, и фосфор. В состав гемоглобина крови входит железо; недавно открыты белки, содержащие иод и другие галоиды.

В белках наружных покровов содержание серы доходит до 5%; с другой стороны, белки, которые находятся в сперматозоидах рыб, совершенно не содержат серы; они получили название протаминов.

Опыт 124. *Растворение и свертывание белков.* 1. Белок куриного яйца облейте в десять раз большим количеством воды. Размешайте и полученный раствор профильтруйте через складчатый фильтр.

2. В пробирку налейте раствор яичного белка и слегка нагрейте, — получается белая масса свернувшегося белка.

3. В пробирке к натуральному белку прилейте крепкого спирта. Что происходит с белком?

4. К натуральному белку в пробирке прилейте осторожно слабой азотной кислоты так, чтобы жидкости не смешались. Тогда на границе между ними образуется белое непрозрачное кольцо свернувшегося белка.

5. В стаканчике разбавьте молоко наполовину водой, слегка нагрейте и прибавьте несколько капель крепкой уксусной кислоты, все время помешивая жидкость стеклянной палочкой. Фильтраванием отделите свернувшийся белок от сыворотки.

Белки суть твердые вещества, которые не плавятся и не переходят в пары. При высокой температуре белки претерпевают изменения, как говорят, денатурируются, а при дальнейшем нагревании разлагаются. Таким образом для белков нельзя указать ни температуры плавления, ни температуры кипения. Некоторые из белков растворимы в чистой воде, другие растворяются в ней только в присутствии солей кислот или щелочей. Почти все белки, за исключением очень немногих, нерастворимы в спирте.

Из водных растворов белки осаждаются прибавлением различных солей: NaCl , MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, причем различные белковые вещества требуют для своего осаждения различной крепости соляного раствора. Прибавлением к раствору белков различного количества солей можно раздельно осадить белки разных классов. При осаждении солями белки не изменяются и снова могут быть переведены в прежний раствор.

Для белков типично коллоидальное состояние: они плохо диффундируют, не проходят через животные перепонки и с трудом образуют кристаллы. Кристаллы белков находятся в клетках некоторых растений (клешевина, тыква, конопля) в виде алейроновых зерен. В настоящее время некоторые животные белки, правда, весьма немногие, получены в виде кристаллов. Таков белок куриного яйца, белок кровяной сыворотки, гемоглобин крови. Эти кристаллы отличаются от кристаллов обычных кристаллических тел тем, что они, как губки, впитывают воду, изменяют свою форму и легко обращаются в коллоидные образования.

Весьма типична для белков их способность свертываться. Одни из них свертываются от нагревания, другие от прибавления кислот и почти все — от прибавления спирта. Кроме того, некоторые белки свертываются под влиянием определенных энзимов. Так, один из белков крови, который называется фибриногеном, свертывается, как только кровь выходит из кровеносных сосудов. При этом в крови появляется особый энзим, который свертывает фибриноген в тягучие объемистые нити, называемые фибрином. Белок молока — казеин — свертывается от прибавления энзимов сычуга — четвертого желудка жвачного животного.

Из химических свойств белков следует отметить то, что они, подобно аминокислотам, обладают одновременно и основными и кислотными свойствами; они образуют солеобразные соединения как с кислотами, так и с основаниями. Впрочем некоторые белки, как, например, протамины, имеют более основной характер. Наоборот, в казеине молока настолько ясно выражены кислотные свойства, что он даже разлагает углекислые соли с выделением углекислого газа.

Опыт 125. Цветные реакции на белки. Возьмите пригоршню пшеничной муки, слегка замесите с водой в тесто и отмывайте его под краном, завернув в кисею, пока не останется желтоватая, похожая на замшу, тягучая масса — белок „клейковина“. С этой клейковиной, а также с куриным белком, сваренным вкрутую, с раствором куриного белка и фибрином сделайте следующие опыты.

1. К раствору куриного белка в пробирке прилейте немного раствора NaOH и несколько капель 2%-ного раствора медного купороса. Появляется, особенно при нагревании, красивое фиолетовое окрашивание. Эта реакция носит название биуретовой.

2. В три пробирки положите: кусочек клейковины, кусочек крутого яичного белка и фибрина; во все три пробирки прилейте крепкой азотной кислоты и нагрейте. Получается желтая окраска белка. То же желтое окрашивание получается при действии азотной кислоты на кожу, шерсть, шелк. От прибавления напатырного спирта желтая окраска переходит в оранжевую. Эта реакция называется ксантопротеиновой.

3. Растворите ртуть в равном ей по весу количестве крепкой азотной кислоты (под тягой!) и разбавьте раствор равным объемом воды. Полученный раствор носит название реактива Миллона; он содержит HgNO_3 и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Прилейте реактива Миллона к клейковине, к фибрину и свернутому яичному белку и нагрейте, — белки окрашиваются в мясо-красный цвет.

Произведенные три реакции (особенно первая) в высшей степени характерны для белков. Ксантопротеиновая реакция связана с нахождением в молекулах белков бензольных колец.

Белковые вещества можно разделить на две большие группы: 1) собственно белки и 2) протейды. Молекулы последних при осторожном гидролизе распадаются на молекулы собственно белков и на молекулы веществ, не относящихся к белковым.

260. Собственно белки. Эта группа распадается на несколько подгрупп.

1. *Альбумины*. Они растворимы в воде, свертываются при нагревании, нейтральны (амфотерны), сравнительно трудно осаждаются раствором солей. Примерами их могут служить: альбумин белка куриного яйца, альбумин кровяной сыворотки, альбумин мускульной ткани, молочный альбумин. Последний находится в молоке вместе с другим белком — казеином; он образует пенку на кипяченом молоке.

Техническое значение имеет альбумин кровяной сыворотки, который применяется для приготовления светочувствительных пластинок и в ситцепечатании. Он получается из крови животных, которая как отброс в больших количествах скопляется на бойнях. При выходе из кровеносных сосудов фибриноген, как уже было сказано ранее, свертывается в фибрин. Для того чтобы лучше отделить фибрин, кровь сбивают. При сбивании крови фибрин выделяется в виде белых нитей, а в остатке получается жидкость, красная от плавающих в ней кровяных телец. Последние удаляют центрифугированием, и получают кровяную сыворотку. При осторожном выпаривании этой сыворотки из нее выделяются кристаллы альбумина.

2. *Глобулины*. Они нерастворимы в воде, но растворяются в очень слабых растворах солей. Более крепкими растворами солей они вновь осаждаются. Это осаждение происходит при концентрации, меньшей, чем та, которая необходима для осаждения альбуминов. Эти белки очень слабо кислотны. Примерами глобулинов могут служить: фибриноген, глобулин кровяной сыворотки, глобулин мускульной ткани, глобулин белка куриного яйца. Таким образом в белке куриного яйца, в крови, в мускульной ткани находятся и глобулины и альбумины. В отличие от этого, в молоке почти не содержится глобулинов. Главная масса растительных белков состоит из глобулинов.

3. *Гистоны*. Белки основного характера. Находятся в лейкоцитах и красных кровяных шариках.

4. *Протамины*. Не содержат серы, обладают сравнительно сильными основными свойствами, дают кристаллические соли; они содержатся в сперматозоидах рыб. Некоторые считают их за простейшие из белковых веществ.

5. *Проламины*. Под этим именем известны растворимые в спирте растительные белки. Наиболее важным представителем их является глиадин, составляющий главную часть клейковины.

6. *Альбуминоиды*. Это — нерастворимые белки, которые составляют наружный покров тела животного и находятся в скелете и соединительной ткани. К ним относится кератин (вещество шерсти, волос, когтей, копыт, рога), эластин (вещество животных связок), фиброин (вещество шелка) и коллаген.

Коллаген содержится в органической части кости. При кипячении с водой или действии перегретого водяного пара он переходит в клей. Чистый костяной клей называется желатиной. Наиболее чистая желатина получается из рыбьего пузыря.

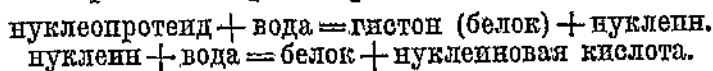
7. *Фосфоропротеины*. Белки этой подгруппы содержат фосфор и обладают слабыми кислотными свойствами. Главнейшим представителем их служит казеин, который находится в молоке в виде

своей кальциевой соли — казеината кальция. При нагревании казеин не свертывается, но при действии на соли казеина кислот он выделяется в свободном состоянии. При стоянии молока молочный сахар, который входит в его состав, действием молочнокислых бактерий превращается в молочную кислоту. Получившаяся кислота и осаждаст казеин из его кальциевой соли в виде студенистой массы, называемой простоквашей. При нагревании ее до 35—40° получается творог. При действии на молоко сычужных энзимов казеин претерпевает значительное изменение и превращается в параказеин, который выпадает в виде сгустков. Из параказеина и состоит, главным образом, сыр. При изготовлении сыров этого рода, которые, в отличие от кисломолочных, называются сычужными, пользуются вытяжкой энзимов из сычуга теленка.

Из других фосфоропротеинов следует отметить вителлин, который находится в желтке куриного яйца.

261. Протеиды. Протеиды можно разбить на три группы:

1. *Нуклеопротеиды.* Находятся в клеточных ядрах и содержат фосфор. При осторожном гидролизе распадаются по следующей схеме:



Нуклеиновые кислоты в свою очередь являются весьма сложными веществами, расщепляющимися на фосфорную кислоту, углеводы и смесь азотсодержащих органических оснований.

2. *Гемоглобин.* Под этим именем известно красящее вещество красных кровяных шариков; он имеет первенствующее значение в процессе дыхания. Гемоглобин, соединяясь с кислородом, превращается в оксигемоглобин, который, отдавая свой кислород другим веществам, снова превращается в гемоглобин. В человеческом организме поглощение кислорода происходит в легких. Образовавшийся гемоглобин кровью разносится по телу и, отдавая свой кислород, производит в человеческом организме окисление и тем поддерживает температуру тела.

Характерной особенностью гемоглобина является его способность соединяться с окисью углерода (угарным газом), после чего гемоглобин теряет способность соединяться с кислородом. Этим объясняется ядовитое действие окиси углерода.

Гемоглобин представляет соединение белка с содержащим железом красящим веществом — гематином $\text{C}_{84}\text{H}_{52}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{Fe}(\text{OH})$. Гематин отщепляется от оксигемоглобина действием на последний ледяной уксусной кислоты. Обработкой оксигемоглобина тем же реактивом, но в присутствии NaCl , получается хлористая соль гематина, называемая геминном $\text{C}_{84}\text{H}_{52}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{FeCl}$. Она образует характерные красно-коричневые таблечки, которые дают возможность открыть присутствие крови в пятнах даже через несколько лет. Как уже было указано ранее, гематин является производным пиррола.

3. *Глюкопротеиды.* При гидролизе они распадаются на белки и углеводы. Они имеют кислотный характер, растворяются в присутствии извести или щелочи, давая нейтральные растворы, которые имеют вид слизи и не свертываются при нагревании; встречаются в курином яйце.

I. Собственно белки

1. *Альбумины* — растворимы в воде, трудно осаждаются растворами солей, нейтральны, свертываются при нагревании; находятся в курином яйце, кровяной сыворотке, мускульной ткани, молоке.

2. *Глобулины* — нерастворимы в воде, растворимы в слабых растворах солей, осаждаются более крепкими растворами, слабощелочны; примеры: фибриноген, глобулины кровяной сыворотки, мускульной ткани, куриного яйца, растительные глобулины.

3. *Гистоны* — белки основного характера; находятся в лейкоцитах, красных кровяных шариках.

4. *Протамины* — не содержат серы, сравнительно сильные основания; находятся в сперматозоидах рыб.

5. *Прозаины* — растворимые в спирте растительные белки; примером может служить глинадин клеиковины.

6. *Альбуминоиды* — нерастворимые белки наружного покрова, скелета и соединительной ткани животных; примеры: кератин, эластин, фибрин и коллаген.

7. *Фосфоропротеины* — содержат фосфор, слабощелочны, не свертываются при нагревании; примеры: казеин молока, вителлин желтка.

II. Протеиды

1. *Нуклеопротеиды*: гистон + пуклен; находятся в клеточных ядрах.

2. *Гемоглобин*: белок + гематин; находятся в красных кровяных шариках.

3. *Глюкопротеиды*: белок + углевод; имеют слабощелочный характер.

262. Сложность белковой молекулы. Несмотря на великое значение белковых веществ и их распространенность в органическом мире, белки принадлежат к числу наименее изученных веществ. Это объясняется, во-первых, чрезвычайной сложностью белковых молекул, а во-вторых, трудностью получения их в чистом виде.

Молекулы белков чрезвычайно сложны и состоят из многих сотен атомов. Так, когда Гофмейстер получил белок куриного яйца в виде кристаллов, то он выразил его состав формулой: $C_{287}H_{383}N_{58}S_2O_{78}$. Конечно, эта формула ни в коем случае не может считаться точной; она показывает только, как сложны молекулы белковых веществ¹. Понятно, что разобраться в строении столь сложной молекулы — дело весьма трудное.

Природные белковые вещества представляют собой смеси различных веществ. Разделить эти смеси в высшей степени затруднительно, так как для этой цели нельзя воспользоваться обычными способами разделения веществ — перегонкой и кристаллизацией. Наконец, отсутствуют константы, по которым мы судим о чистоте вещества, — температуры плавления и кипения. Даже получение белковых веществ в кристаллическом виде вследствие указанных ранее особенностей их кристаллов не может служить безусловным указателем их чистоты. И тем не менее, несмотря на все трудности, удалось получить представление о строении белков и даже приступить к их синтезу.

263. Гидролиз белков. Представление о строении белков удалось получить, изучая продукты их распада. Белки распадаются

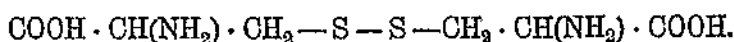
¹ Впрочем, есть основание думать, что далеко не все белки обладают столь громадной степенью сложности, как альбумины и гемоглобин.

на другие, более простые вещества при действии на них щелочей, кислот, некоторых энзимов и при гниении. Для изучения строения белков особенно важны первые три случая. При действии на белки кислот, щелочей и энзимов происходит гидролиз белков, и они, присоединяя воду, распадаются на различные аминокислоты. Этот распад белковых веществ был особенно подробно изучен великим немецким химиком Эмилем Фишером, который приступил к своим знаменитым работам в 1889 г.

Изучая гидролиз белков, Фишер показал, что они, присоединяя воду, распадаются на определенные аминокислоты, числом около двадцати. Среди этих кислот имеются уже знакомые нам глицин, аланин, лейцин, фенилаланин:



аспарагиновая и глутаминовая кислоты, тирозин, триптофан и др. Как видно уже из этого неполного перечня, при гидролизе белков получаются аминокислоты как жирного ряда, так и содержащие ароматические и гетероциклические кольца. Что же касается до входящей в состав белков серы, то вся она выделяется в виде цистина — аминокислоты состава:



Только очень немногие белковые вещества дают при гидролизе небольшое число аминокислот. В большинстве же случаев белки дают целый ряд аминокислот, причем различные белки образуют различные количества каждой аминокислоты. Так, при гидролизе белкового вещества шелка получается 36% глицина и 21% аланина, в то время как среди продуктов гидролиза казеина совершенно отсутствует глицин и только 0,9% составляет аланин.

Изучая гидролиз крахмала (опыт 91), мы видели, что, присоединяя воду, он не сразу переходит в глюкозу, а образует целый ряд промежуточных продуктов: крахмал → растворимый крахмал → декстрины → мальтоза → глюкоза. Точно так же дело обстоит и с белками: при их гидролизе образуется ряд промежуточных продуктов. Этот постепенный распад белков удобно наблюдать при действии на них тех энзимов, которые находятся в пищеварительном канале.

Мы видели, что белковые вещества — коллоиды, что они не могут проникать сквозь животные перепонки, например через стенки кишечника, и для того чтобы из кишечника попасть в кровь, белковые вещества должны быть превращены в другие, более простые вещества. Это превращение белков в пищеварительном канале происходит при действии на них энзимов — пепсина желудочного сока, трипсина поджелудочной железы и эрипсина стенок кишечника.

Э. Фишер и Абдергальден исследовали распад белков под влиянием указанных энзимов и нашли, что гидролиз происходит постепенно, причем образуются все более и более простые вещества.

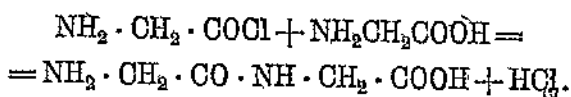
молекулы белков сначала распадаются на молекулы альбумоз, а из последних образуются молекулы пептонов. Альбумозы еще осаждаются из своих растворов солями и плохо диффундируют. Пептоны уже не осаждаются солями и хорошо диффундируют. И те, и другие дают характерные для белков биуретовую и ксанто-протеиновую реакции, последнюю, впрочем, только в том случае, если в их молекулы входят бензольные кольца. При дальнейшем гидролизе пептонов получаются еще более простые вещества, уже не дающие биуретовой реакции, и, наконец, последним продуктом гидролиза белков являются аминокислоты.

Таким образом молекулы белков построены из молекул аминокислот, подобно тому как молекула крахмала построена из молекул глюкозы.

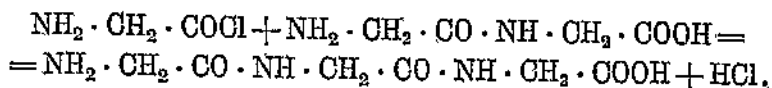
264. Синтез белков. Но если так, если действительно молекулы белков построены из молекул аминокислот, то можно попытаться синтезировать белковые вещества, соединяя друг с другом различные аминокислоты. Такой синтез, вне всякого сомнения, имеет место в живом организме.

Мы только что сказали, что белки не могут проникать сквозь стенки кишечника, что в пищеварительном канале они распадаются на аминокислоты. Но в крови нет аминокислот; следовательно, в ту минуту, когда они проходят через стенки кишечника и поступают в кровь, они снова превращаются в белковые вещества крови. Этот вывод был сделан на основании опытов питания высших животных и даже людей искусственно приготовленными смесями аминокислот. Оказалось, что некоторые из аминокислот, потребных для построения белка, могут вырабатываться самими животными организмами, но другие, особенно ароматические, аминокислоты должны являться необходимой составной частью пищи. Каждый организм синтезирует нужные ему белки, часто весьма отличные по своему составу от белков пищи.

Э. Фишер в сотрудничестве с Абдергальденом и целым рядом других своих учеников приступил к синтезу белков. Сущность этих замечательных работ Фишера заключалась в том, что он соединял молекулы аминокислот так, чтобы аминогруппа одной молекулы аминокислоты вступала в реакцию с карбоксилем другой. Для этой цели им было разработано несколько приемов; из которых мы укажем только один — действие аминокислот на их хлорангидриды. В случае глицина это можно выразить уравнением:



Полученное вещество, молекула которого состоит из двух молекул аминокислоты, относится к дипептидам. Действуя на него опять хлорангидридом, нацеляют еще одну молекулу кислоты и получают трипептид и т. д.:



Не требует особого пояснения, что таким образом можно сцеплять друг с другом молекулы не только одной какой-либо кислоты, но и молекулы различных аминокислот. Вещества, в которых молекулы аминокислот сцеплены так, что аминокетильная группа одной связана с карбоксильной другой, называются полипептидами.

Оценивая молекулы аминокислот друг с другом, Э. Фишеру удалось получить полипептид, молекула которого состоит из 18 остатков молекул аминокислот, а затем Абдергальден и Фодор получили еще более сложный полипептид, состоящий из 19 остатков молекул аминокислот. Эти сложные полипептиды настолько сходны с естественными белками, что если бы они были найдены в природе, то были бы описаны как белковые вещества. Крайне важно, что синтетические полипептиды подвергаются гидролизу при действии на них энзимов пищеварительного канала и что некоторые из них тождественны с теми продуктами, которые получаются при гидролизе белков. Таким образом работы Э. Фишера и его сотрудников увенчались успехом — было выяснено строение белков и намечен путь к их синтезу. На основании этих работ мы можем определить белки как очень сложные полипептиды, хотя весьма возможно, что во многих белках аминокислоты сцеплены и другим образом.

Несмотря на работы Э. Фишера, еще до сих пор не получены вещества, тождественные с одним из природных белков. Трудность решения этой задачи объясняется, во-первых, физико-химическими свойствами белков, затрудняющими получение их в чистом виде, а во-вторых, громадным количеством всевозможных изомеров. Так, если предположить, что в состав молекул белков каждый из двадцати продуктов гидролиза входит в количестве только одной молекулы, то, изменяя порядок сочетания, мы получим количество изомеров, равное $2 \cdot 3 \cdot 10^{18}$. Чтобы вычислить это число, надо перемножить друг с другом первые двадцать цифр натурального ряда, а для того чтобы представить себе его, надо два миллиона миллионов повторить миллион раз. Если же принять во внимание, что в молекуле белка может находиться не одна, а несколько молекул одной и той же аминокислоты и что белки могут различаться не только строением, но и пространственным расположением атомов, то к этому числу надо приписать справа еще очень много нулей. Таким образом может существовать почти бесчисленное множество различных белков. Однако изучение продуктов гидролиза дает нам в руки надежное средство заглянуть в строение белковой молекулы и делает трудную задачу синтеза белковых веществ возможной для решения.

Вопросы для повторения.

1. Как производится открытие азота в органических соединениях? 2. Напишите формулу анилина. 3. Как получается анилин? Напишите уравнения. 4. Что образует анилин с кислотами? Напишите уравнения. 5. Что происходит при действии на соли анилина щелочей? Напишите уравнения. 6. Как можно рассматривать анилин? 7. Какие амины называются первичными, какие — вторичными и какие — третичными? Приведите примеры. 8. Как можно рассматривать соли аминов? Напишите формулы. 9. Как меняет свою валентность азот аминов при образовании солей? 10. Какими свойствами обладают водные растворы аминов?

11. Какие вещества находятся в этих растворах? Напишите формулы. 12. Какова валентность азота в этих веществах? 13. Как можно выделить аммиак из их солей? Напишите уравнения. 14. Приведите примеры солей и гидратов окисей четырехзамещенного аммония. 15. Как относятся к азотистой кислоте первичные, вторичные и третичные амины? 16. В чем состоит реакция Гофмана? Напишите уравнения. 17. Напишите формулы толуидина, дифениламина и трифениламина. 18. Приведите примеры смешанных жирно-ароматических аминов. 19. Как получается диметиламин? Напишите уравнение. 20. Как получают ароматические амины? 21. Сохраняет ли бензольное кольцо в аминах свои свойства? 22. Напишите уравнения реакций получения *m*-нитроанилина, *m*-фенилендиамина и сульфаниловой кислоты.

23. Что получается при действии на соли ароматических аминов азотистой кислоты? Напишите уравнения. 24. Что получается при действии влажной окиси серебра на хлористый фенилдиазоний? Напишите уравнение. 25. Какие вещества называются диазосоединениями? 26. Каково их строение и чем оно доказывается? Напишите формулы. 27. Каковы свойства сухих солей диазония? 28. Что получается при действии на соли диазония воды? Напишите уравнения. 29. Какие реакции происходят при действии на соли диазония спиртов? Напишите уравнения. 30. Как можно при помощи солей диазония ввести галоген в ядро? Напишите уравнения. 31. В какие вещества переходят диазосоединения при восстановлении? Напишите уравнение.

32. Какие вещества называются азосоединениями? Приведите примеры. 33. Укажите вещества, в которые постепенно восстанавливается нитробензол в щелочном растворе. 34. Каким образом от азосоединений перейти к азокрасителям? 35. Приведите примеры различных азокрасителей и укажите их химические и технические названия. 36. Каким образом получают азокрасители? 37. Какие вещества называются аминоазосоединениями и как они получают? 38. Напишите уравнения реакций получения гелиантина. 39. Что происходит с аминоазосоединениями при восстановлении? Напишите уравнение. 40. Какие вещества называются океназосоединениями и как они получают? Напишите уравнение. 41. В какие вещества они переходят при восстановлении? Напишите уравнение. 42. Какие группы называются хромофорами и какие ауксохромными? Укажите те и другие. 43. Чем отличается хромоген от красителя? 44. Чем отличаются субстантивные красители от адъезтивных? 45. Что такое протравы?

46. Напишите структурные формулы триамидотрифенилметана и триамидодифенилметана. 47. Какие из аминов ряда трифенилметана могут быть переведены в красители? 48. Напишите уравнения реакций получения нафлуксана. 49. Напишите структурные формулы нафлуксана, фуксина, их лейкооснований и псевдооснований? 50. Как получается фуксин в технике? Напишите уравнение. 51. Напишите структурные формулы кристалл-виолета и его псевдооснования.

52. Какие вещества называются имидами кислот и как они получают? Напишите уравнения реакций их получения. 53. Напишите формулы мочевины. 54. Что происходит с ней при действии баритовой воды? Напишите уравнение. 55. Как получается бунурет? Напишите уравнение.

56. Какие вещества называются имидами? 57. Напишите формулу сахарина. 58. Каковы его свойства? 59. Напишите формулу мочевиной кислоты. 60. Где она встречается в природе? 61. Напишите формулу везантина, кофеина и теоброммина. 62. Где они встречаются в природе?

63. Какие вещества называются аминокислотами? Как они получают? Напишите уравнения. 64. Напишите формулы глицина, аланина, лейцина, аспарагиновой и глутаминовой кислот. 65. Напишите формулы аспарагина и глутамина. 66. Напишите формулу тирозина. 67. Напишите формулу гиппуровой кислоты.

68. Каким образом получают нитрилы из амидов кислот? Напишите уравнение. 69. Что называется омылением нитрилов? Напишите уравнения. 70. Как получают карбидамины из аминов? Напишите уравнения. 71. Что происходит с карбидаминами при действии кислот? Напишите уравнение. 72. Чем отличается строение нитрилов от строения карбидаминов? 73. Напишите формулу синильной кислоты. Каковы ее свойства? 74. Где она встречается в природе? 75. Как получают синильную кислоту и цианогидрид натрия? Напишите уравнения. 76. Что происходит с синильной кислотой при действии воды? Напишите уравнение. 77. Каково строение синильной кислоты? 78. Как получается циановая кислота? 79. По каким таутомерным формам она реагирует? 80. Как называются ее галогидриды и как они получают? 81. Как получается цианамид? Напишите уравнение. 82. Как получается кальций-цианамид? Напишите уравнение. 83. На

какие вещества разлагаются он водой? 84. Напишите формулу бромбензилпирридина. Напишите уравнения реакций его получения. 85. Каковы его свойства?

86. Напишите формулу циннола. 87. Как его можно получить? Напишите уравнения. 88. В чем выражается его сходство с бензолом? 89. Какое значение он имеет в природе? 90. Что такое хлорофилл? Напишите формулы. 91. В какие вещества можно восстановить хлорофилл? 92. Напишите структурные формулы индола, скатола и триптофана. 93. Напишите формулы синего индиго и белого индиго. 94. Каким образом производится кубовое крашение? Напишите уравнения. 95. Напишите уравнения получения синего индиго из индикана и снатеа индиго. 96. Напишите структурные формулы пиридина и кинолина. 97. В чем выражается их ароматический характер и чем объясняются их основные свойства? 98. Как получается пиперидин? Напишите уравнение.

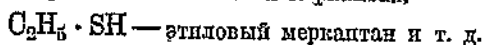
99. Какие вещества называются алкалоидами? Каковы их свойства и как они добываются из растений? 100. Напишите формулы алкалоидов группы пиридина и группы кинолина. 101. Напишите формулы тропана и алкалоидов его группы. Как доказывается строение последних? 102. Назовите алкалоиды группы индола и главный алкалоид опиума.

103. Какие элементы входят в состав белков? 104. Растворимы ли белки в воде и чем они осаждаются из растворов? 105. От каких причин белки свертываются? 106. В чем выражается коллоидальный характер белков? 107. Каковы химические их свойства? 108. Укажите цветные реакции на белки? 109. На какие подгруппы делятся собственно белки? Дайте характеристику каждой подгруппы. 110. На какие подгруппы делятся протеиды? Дайте характеристику каждой подгруппы. 111. Чем затрудняется исследование белков? 112. Под влиянием каких деятелей происходит гидролиз белков, как он протекает и какие вещества являются его конечными продуктами? 113. Что такое полипептиды? 114. В чем состоит синтез Э. Фишера? Напишите уравнения. 115. Возможен ли синтез белков и чем он затрудняется?

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

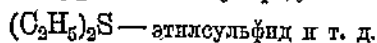
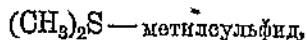
ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, СОДЕРЖАЩИЕ СЕРУ

265. Меркаптаны, или тиоспирты. Вещества, представляющие собою спирты, у которых кислород замещен серой, носят название меркаптанов или тиоспиртов („тион“ — по-гречески „сера“). Например:

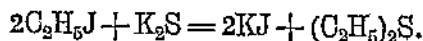


Большая часть меркаптанов — жидкости; $\text{CH}_3 \cdot \text{SH}$ — газ, а высшие представители меркаптанов — твердые кристаллические вещества. Их точки кипения ниже точек кипения соответствующих спиртов. Они обладают в высшей степени сильным и противным запахом, плохо растворимы в воде, хорошо — в спирте и эфире, имеют кислотные свойства и образуют меркаптиды, соответствующие алкоголям, не только со щелочными металлами, но и со щелочами, а также и с окисями тяжелых металлов. Их кислые свойства объясняются тем, что меркаптаны можно рассматривать как кислые эфиры сероводорода.

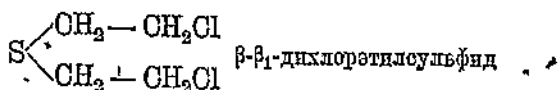
266. Сульфиды или тиозфиры. Простые эфиры, у которых кислород заменен серой, называются сульфидами или тиозфирами. Например:



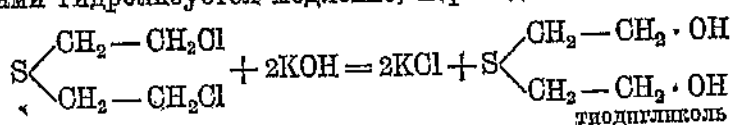
Сульфиды, представляют жидкости с неприятным чесночным запахом, нерастворимые в воде. Общий способ их получения состоит в действии K_2S на галоидозамещенные углеводороды:



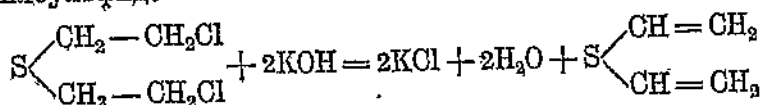
267. Иприт, или горчичный газ. Введение галоида в меркаптаны и сульфиды сообщает им токсичность. Токсичность галоидозамещенных сульфидов гораздо больше токсичности галоидозамещенных меркаптанов. Из первых большое значение имеет этилсульфид, у которого замещены хлором два водорода, находящиеся в β -положении по отношению к сере и входящие в два разных этиловых радикала:



называемый в качестве боевого отравляющего вещества ипритом или горчичным газом. Иприт представляет бесцветную жидкость со слабым запахом хрена или редьки, очень слабо растворимую в воде (1 на 2000), хорошо растворимую в спирте и эфире. Удельный вес равен 1,3. Температура кипения равна $+216^{\circ}$. При охлаждении до $+14^{\circ}$ иприт застывает в прозрачную, похожую на лед, кристаллическую массу. Водой иприт почти не гидролизуется; щелочами гидролизуется медленно, переходя в тиодигликоль:

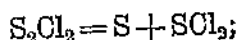


Спиртовая щелочь действует иначе, чем водная, переводя иприт в винилсульфид:

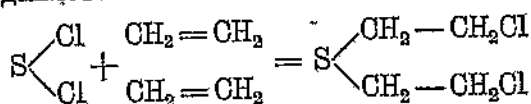


Иприт очень слабо летуч и относится к стойким отравляющим веществам — „желтый крест“ немцев.

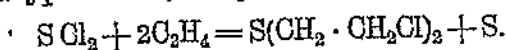
Получается иприт посредством пропускания этилена через хлористую серу, нагретую до $35 - 40^{\circ}$, при этом хлористая сера разлагается на серу и двуххлористую серу:



последняя соединяется с этиленом:

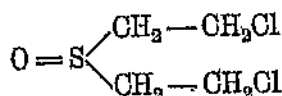


складывая оба уравнения, получаем:



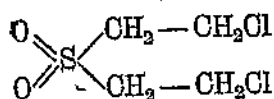
Поэтому технический иприт содержит взвешенную серу.

При окислении иприта азотной кислотой или хлорной известью к атому серы присоединяется один атом кислорода, — иприт переходит в кристаллический дихлорэтилсульфоксид:



который обладает некоторой ядовитостью, но не действует на кожу.

При действии более сильных окислителей: H_2O_2 или дымящейся HNO_3 , иприт переходит в кристаллический дихлорэтилсульфон, присоединяя к атому серы два атома кислорода:



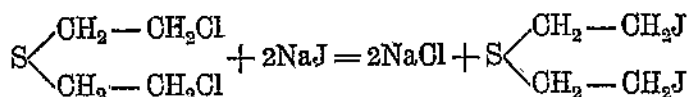
Дихлорэтилсульфон сильно действует на кожу и на слизистые оболочки дыхательных путей.

Жидкий иприт и его пары поражают кожу, вызывая образование нарывов и, кроме того, обладают общепаразитным действием.

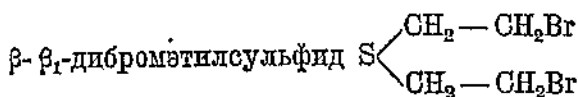
Иприт может быть применен в артиллерийских химических снарядах, минах, ранцевых приборах для заражения местности, а также аппаратах, устанавливаемых на самолетах.

Средством индивидуальной защиты от иприта служат противогаз с активированным углем и защитная одежда. Одежда дегазируется хлором, который хлорирует иприт; т. е. постепенно замещает остальные водородные атомы в его молекуле. По мере хлорирования иприта получаются продукты со все меньшей и меньшей токсичностью. Для дегазации местности применяется хлорная известь, которая имеет двойное действие на иприт, окисляя его до сульфоксида и одновременно хлорируя.

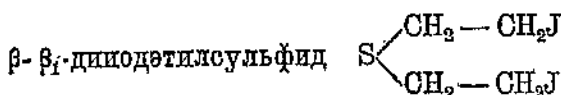
Открыть присутствие иприта можно при помощи реактива Гриньяра. Последний представляет 10%-ный раствор NaJ , к которому прибавлено 7,5% раствора CuSO_4 по две капли на каждые 10 см³. Водный раствор иприта дает с реактивом Гриньяра желтоватую муть моментально, или при стоянии, смотря по концентрации раствора. Эта реакция специфична. Желтая муть есть диэтилсульфид, который растворим в воде еще меньше, чем иприт:



Медные соли служат катализатором. Реактив Гриньяра окрашен в желтый цвет иодом, который выделяется при реакции CuSO_4 с NaJ :

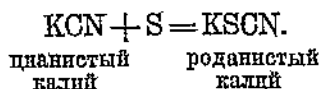


и



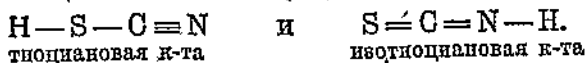
токсичны в той же степени, как и иприт.

258. Роданистоводородная, или тиоциановая кислота HSCN . При сплавлении цианистых солей с серой получаются соли роданистоводородной или тиоциановой кислоты:

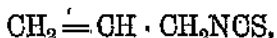


Соли роданистоводородной кислоты служат чувствительным реактивом на Fe, давая с ним густое красное окрашивание. Сама кислота получается действием H_2SO_4 на Ba(SCN)_2 ; она представляет лету-

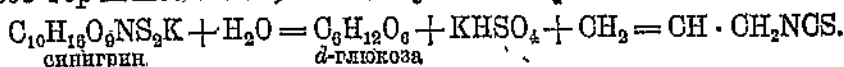
чую жидкость, легко полимеризующуюся в твердое вещество. Известны два ряда эфиров этой кислоты, соответствующих двум ее формам, — тиоциановой и изотиоциановой:



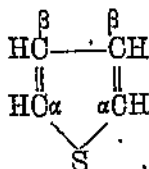
269. Горчичные масла. Эфиры пикриновой кислоты носят название горчичных масел; они очень плохо растворимы в воде, обладают резким, вызывающим слезы запахом и вызывают на коже ощущение жжения, сопровождаемое образованием пузырей. Горчичные масла встречаются в растениях в виде глюкозидов. Примером может служить алыдовое горчичное масло:



которое содержится в семенах черной горчицы (*Sinapis nigra*) в виде глюкозида синигрина. При гидролизе синигрин дает аллиловое горчичное масло, β -глюкозу и KHSO_4 :



270. Тиофен. Тиофен относится к гетероциклическим соединениям. Молекула его имеет вид пятичленного кольца, содержащего наряду с четырьмя атомами углерода один атом серы:



Другими словами, тиофен можно рассматривать как бензол, в котором две группы СН заменены атомом серы. Он представляет бесцветную жидкость с запахом бензола, кипящую при $+84^{\circ}$ и затвердевающую при -30° .

Тиофен вместе со своими гомологами содержится в каменно-угольном дегте и, будучи трудно отличим по своим свойствам от бензола, долго встречался в последнем в виде примеси, не будучи замечен. По своим химическим свойствам тиофен примыкает к ароматическим углеводородам: так же, как они, хлорируется, бромруется, сульфуруется и нитруется.

Вопросы для повторения

1. Какие вещества называются меркаптанами или тиоспиртами? Приведите примеры. 2. Каковы их физические и химические свойства? 3. Какие вещества называются тиофосфатами? Приведите примеры. 4. В чем состоит общий способ их получения? Напишите уравнения. 5. Напишите формулу ирита. 6. Каковы его физические свойства и в чем выражается его токсичность? 7. Как получается иприт? Напишите уравнение. 8. Напишите уравнение гидролиза иприта. 9. Напишите уравнения окисления иприта. 10. Что является средствами защиты от иприта и дегазации местности? 11. Какой реакцией открывается иприт? Напишите уравнения.

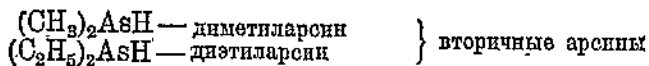
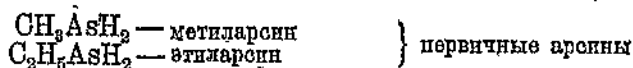
12. По каким таутомерным формулам реагирует роданистоводородная кислота? 13. Что такое горчичные масла? 14. Напишите уравнение гидролиза синигрина. 15. Напишите формулу тиофена. 16. Как его можно рассматривать, в чем выражается его ароматический характер?

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, СОДЕРЖАЩИЕ МЫШЬЯК

271. Арсины. Между органическими соединениями мышьяка особое значение имеют арсины. Арсинами называются органические вещества, представляющие мышьяковистый водород AsH_3 , у которого водородные атомы замещены радикалами. Подобно аминам арсины могут быть первичными, вторичными и третичными.

Например:



CH_3AsH_2 — газ, остальные жидкости; все труднорастворимы в воде, на воздухе не стойки, легко окисляются, некоторые самовозгораются.

Опыт 126. Открытие мышьяка в органическом соединении. Расставьте пробирку в нижней трети (рис. 67). На дно ее поместите 3—5 капель „дика“ $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl}_2$ или 2—3 крупинки „адамсита“ $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$.

Примечание. При обращении с этими веществами, являющимися сильными боевыми отравляющими веществами, необходимо соблюдать некоторые предосторожности: не прикасаться к ним руками, не наклоняться к открытым банкам; майнуляция с ними проводить под тягой!

Над сужением пробирки поместите кусок древесного угля, почти равный по толщине диаметру пробирки. Раскалите уголь докрасна и затем нагревайте вещество, не давая, однако, углю остыть, — выше угля на стенке пробирки появляется блестящий зеркальный налет мышьяка; уголь при красном калении восстанавливает мышьяковистые соединения до мышьяка.

272. Арсины как боевые отравляющие вещества. Соединения пятивалентного мышьяка не обладают токсичностью или обладают очень малой токсичностью. Соединения трехвалентного мышьяка токсичны. Токсичность различных соединений различна по степени и по характеру. AsH_3 и его производные арсины обладают общеядовитым действием; AsCl_3 , обладая слабой общей ядовитостью, обладает

сравнительно небольшим раздражающим действием, т. е. вызывает чихание и раздражает слизистые оболочки глаз; кроме того, AsCl_3 действует на кожу при непосредственном с нею соприкосновении. Между арсинами и треххлористым мышьяком стоят вещества промежуточные, совмещающие в себе свойства того и другого: это — галоидозамещенные арсины, которые можно рассматривать как AsH_3 , у которого часть водорода замещена галоидом, а часть — радикалом; например:

CH_3AsCl_2 — метилдихлорарсин

$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl}_2$ — этилдихлорарсин

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$ — дифенилхлорарсин

$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$ — фенилдихлорарсин и т. д.

Галоидозамещенные арсины совмещают в себе токсические свойства арсинов с токсическими свойствами AsCl_3 , причем в них эти свойства усилены: они обладают общедовитым и сильно раздражающим действием и действуют на кожу; в состоянии дыма или тумана они, как общее правило, не поглощаются активированным углем и проскакивают через респиратор противогаса. Для защиты от них противогас должен быть снабжен специальным противодымным фильтром. Это — чихательные газы, „синий крест“ германцев.

273. Галоидозамещенные предельные арсины. Сюда принадлежат: метилдихлорарсин CH_3AsCl_2 и этилдихлорарсин или дик $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl}_2$. Оба вещества представляют собой бесцветные жидкости (дик при хранении быстро желтеет) с неприятным запахом, растворимые в воде и водою медленно гидролизуемые;

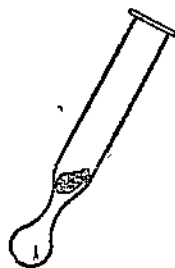
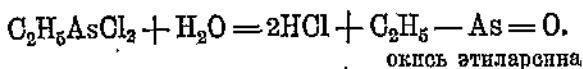
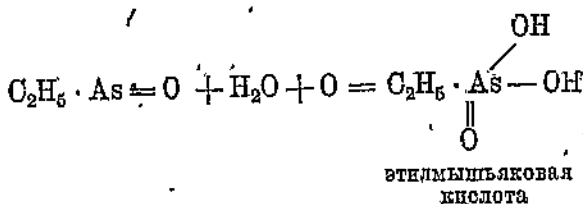
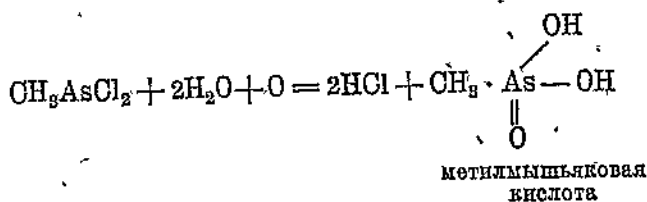


Рис. 67. Открытие мышьяка.



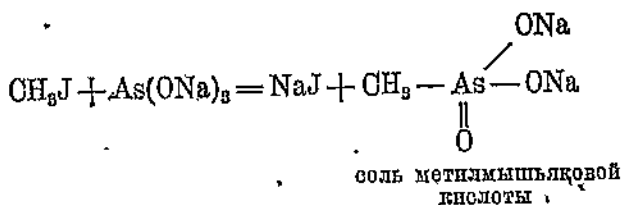
Окись этиларсина — кристаллическое вещество, лишенное запаха, но обладающее токсичностью; поэтому потеря запаха еще не гарантия дегазации местности после заражения диком или метилдихлорарсином. Щелочи усиливают гидролиз. Температура кипения CH_3AsCl_2 равна $+133^\circ$, его удельный вес равен 1,8. Температура кипения $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl}_2$ равна $+156^\circ$; его удельный вес равен 1,7. Физиологическое действие этих веществ состоит в раздражении слизистых оболочек глаз и носа (чихательное), поражении кожи и общедовитом действии. Дик действует сильнее метилдихлорарсина. Оба вещества в виде тумана проскакивают через респиратор противогаса. Применялись в артиллерийских химических снарядах; возможно непосредственное разбрызгивание на местности при помощи механических приспособлений. Средствами дегазации служат окислители (KMnO_4 или хлорная известь), так как повышение валентности мышьяка лишает его токсичности. При окислении хло-

ристые арсины и окиси арсинов переходят в алкилмышьяковую кислоту:

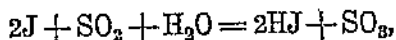
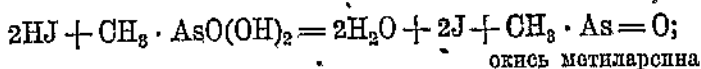
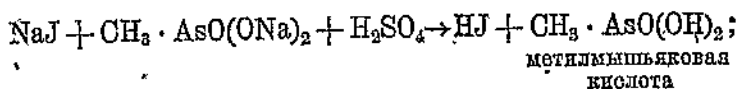


Галогидозамещенные предельные арсины получают по реакции Мейера. Исходным мышьяковистым веществом служит соль мышьяковистой кислоты $\text{As}(\text{ONa})_3$. Реакция проходит в три фазы:

1. Введение к мышьяку радикала, что достигается действием галогид-алкила и сопровождается повышением валентности мышьяка:

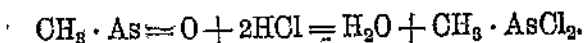


2. Возвращение мышьяка к прежней валентности посредством восстановления подистым водородом и сернистым газом, для чего прибавляется кислота и пропускается SO_2 :

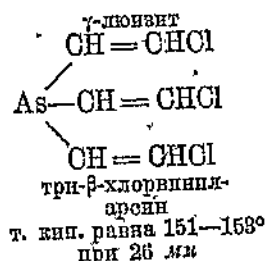
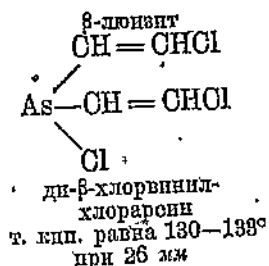
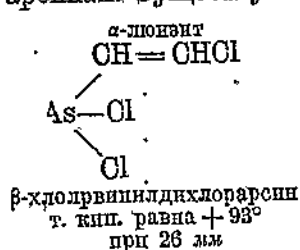


и реакция повторяется с регенерированным HJ.

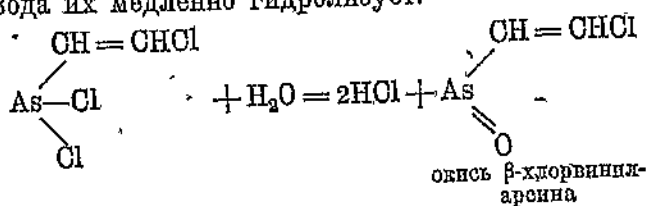
3. Введение к мышьяку хлора, что достигается действием соляной кислоты:



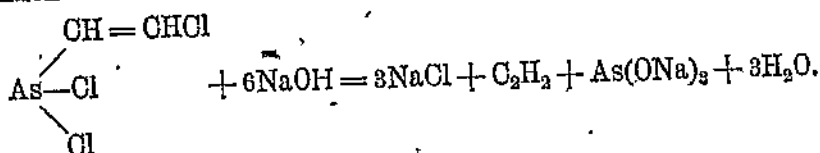
274. Люизиты. Люизитами называют хлорзамещенные виниларсины; следовательно, они принадлежат к непредельным жирным арсинам. Существуют три люизита:



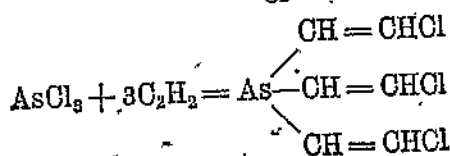
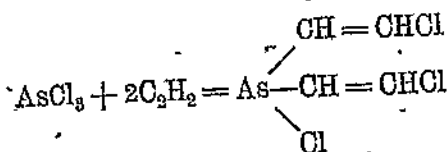
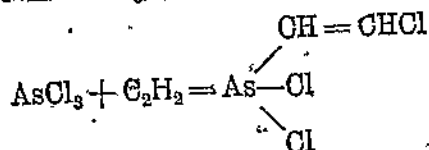
Все три представляют собой бесцветные жидкости с запахом герани, при хранении быстро желтеющие и затем темнеющие, нерастворимые в воде, хорошо растворимые в органических растворителях. Вода их медленно гидролизует:



Щелочи гидролизуют, глубоко разрушая молекулу и выделяя ацетилен:



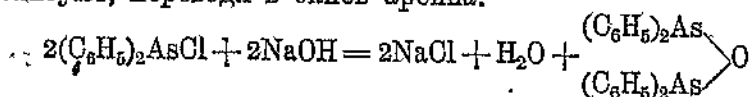
Все три люизита получаются при пропускании ацетилена через AsCl_3 в присутствии AlCl_3 , действующего в качестве катализатора:



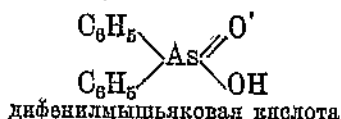
Люизиты подобно иприту действуют на кожу, вызывая образование нарывов; кроме того, они обладают раздражающим действием на слизистые оболочки глаз и носа (чихательное действие) и общедовидным действием.

Наибольшей токсичностью обладает α -люизит. Наименее токсичен γ -люизит; он вовсе не действует на кожу. В отличие от других арсинов, люизиты задерживаются респиратором противогаса. Они относятся к стойким боевым, отравляющим веществам. Люизиты еще не применялись на фронтах. Возможно их применение в артиллерийских химических снарядах, в химических аэробомбах и для разбрызгивания на земле при помощи механических приспособлений. Для дегазации их служат щелочи и окислители (KMnO_4 , хлорная известь), переводящие мышьяк в безвредное пятивалентное состояние.

275. Замещенные ароматические арсины. Из замещенных ароматических арсинов наибольшее применение имели: дифенилхлорарсин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$ и дифенилцианарсин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCN}$. Дифенилхлорарсин представляет бесцветное (технический — желтоватое) кристаллическое вещество с запахом лука, нерастворимое в воде, растворимое в органических растворителях: спирте, эфире, жирах и др. Температура плавления равна $+44^\circ$; легко переохлаждается. Удельный вес равен 1,4. Вода не гидролизует; щелочи гидролизуют, переводя в окись арсина:



Окислители (KMnO_4 , хлорная известь) переводят в дифенилмышьяковую кислоту с пятивалентным мышьяком и потому лишнюю токсичности:

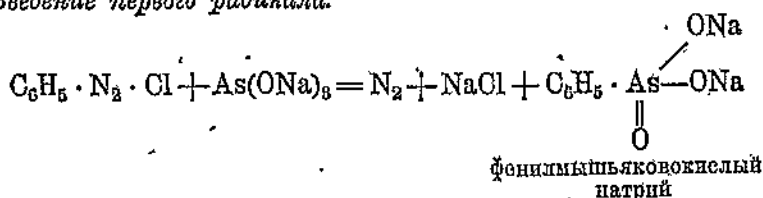


В распыленном состоянии дифенилхлорарсин проходит через респиратор противогаса. Он сильно раздражает слизистые оболочки носа (чихательное вещество) и в меньшей степени — слизистую оболочку глаз и обладает общим ядовитым действием. Дифенилхлорарсин применялся в артиллерийских химических снарядах. Средствами дегазации от него служат окислители: KMnO_4 и хлорная известь.

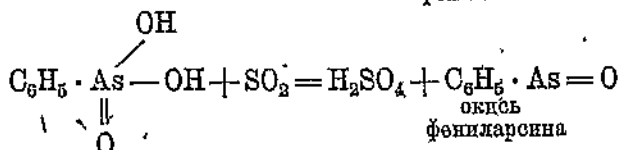
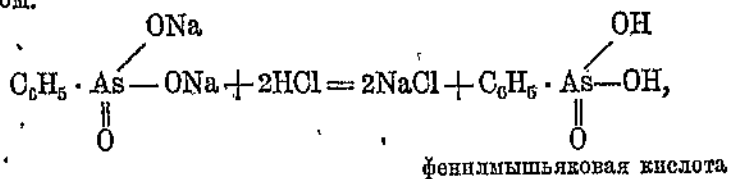
Дифенилхлорарсин получается при помощи реакции Барта, которая отличается от реакции Мейера только своей первой фазой: способом введения радикала к мышьяку; так как галоид в бензольном кольце отличается неподвижностью, то вместо галоидо-замещенного углеводорода берется хлористый диазоний $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$, в котором хлор очень подвижен. В качестве исходного материала берутся анилин и мышьяковистокислый натрий. Анилин диазотируется, и полученный из него хлористый диазоний реагирует с $\text{As}(\text{ONa})_3$. Вся реакция Барта распадается на три фазы: 1) введение к мышьяку первого радикала с последующим восста-

новлением мышьяка сернистым газом; 2) введение второго радикала с последующим восстановлением и 3) введение к мышьяку хлора. Разберем реакцию по фазам:

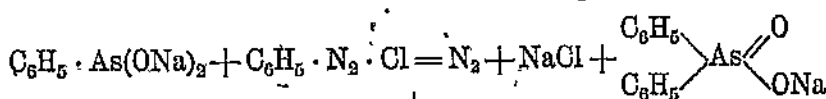
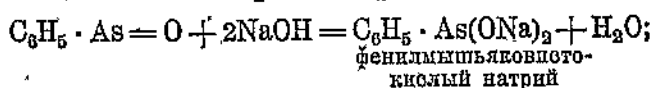
1. Введение первого радикала:



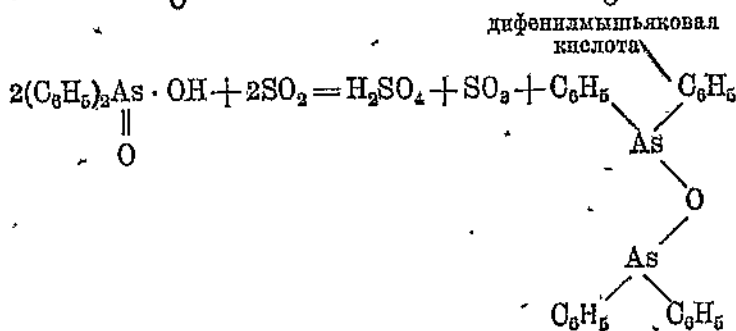
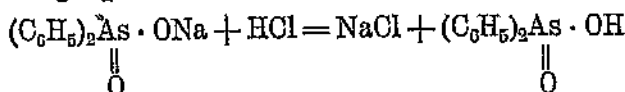
соль переводят в кислоту и последнюю восстанавливают сернистым ангидридом:



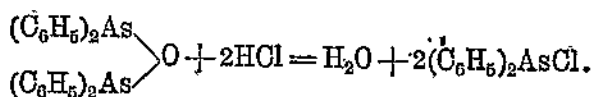
2. Введение второго радикала: окись фениларсина переводится в соль соответствующей кислоты (фенилмышьяковистой) и вновь подвергается действию хлористого фенилдиазония:



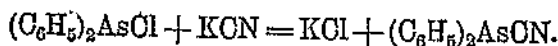
далее — вновь превращение соли в кислоту и вновь восстановление:



3. Введение в мышьяку хлора действием соляной кислоты:

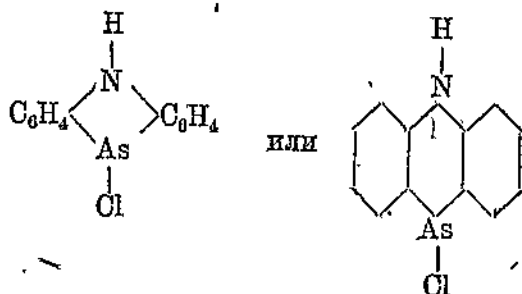


Реакцией с цианистым калием или натрием дифенилхлорарсин превращается в дифенилцианарсин:

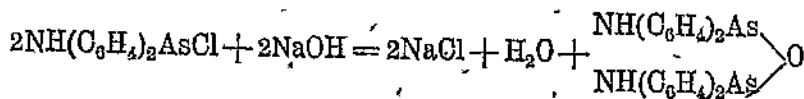


Дифенилцианарсин представляет бесцветное кристаллическое вещество с запахом лука и миндаля. Температура плавления равна $+32^\circ$. Удельный вес равен 1,5. Его растворимость, отношение к воде, щелочам и окислителям, характер токсичности, применение и дегазация, как у предыдущего; степень токсичности больше.

276. Адамсит, или дифениламинхлорарсин. Адамсит — арсин гетероциклического типа; строение его выражается формулами:



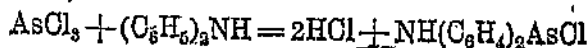
Чистый продукт представляет светложелтые кристаллы без запаха, плавящиеся при $+193^\circ$; технический — темновозеленого цвета. Адамсит в воде нерастворим и водой не разлагается. Он растворяется при нагревании в ксилоле и ледяной уксусной кислоте. Окислители переводят его в кислоты с пятивалентным мышьяком. Щелочи гидролизуют его с образованием окиси дифениламинарина:



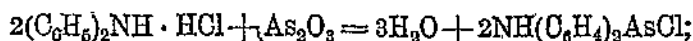
Адамсит разъедает сталь, железо, бронзу и латунь. При нагревании он образует туман, переходящий в тончайший дым, который проходит через респиратор противогаса.

Адамсит обладает сильным раздражающим действием на слизистые оболочки носа и глаз. Он применялся в артиллерийских химических снарядах; благодаря своей стойкости может применяться в дымовых свечах. Средствами дегазации служат окислители: KMnO_4 и хлорная известь.

Адамсит получается двумя способами: 1) нагреванием смеси дифениламина с треххлористым мышьяком:

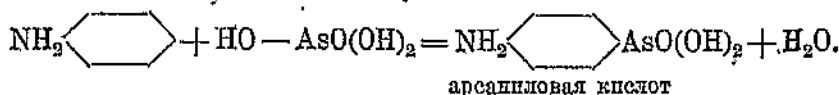


и 2) действием мышьяковистого ангидрида на хлористоводородный дифениламин:



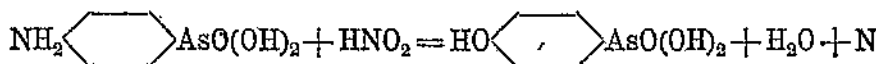
последний способ дает менее чистый продукт, но легче для технического применения, так как As_2O_3 удобнее в обращении, чем AsCl_3 , и продуктом реакции является H_2O вместо HCl .

277. Сальварсан. При действии мышьяковой кислоты на ароматические амины и фенолы происходит реакция, сходная с реакциями нитрования и сульфирования: атом водорода бензольного кольца замещается на остаток мышьяковой кислоты $\text{AsO}(\text{OH})_2$. Так, при действии мышьяковой кислоты на анилин получается *p*-фениларсиновая, или арсаниловая кислота:

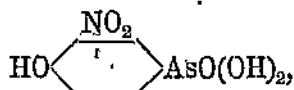


Натриевая соль арсаниловой кислоты известна в медицине под именем атоксила.

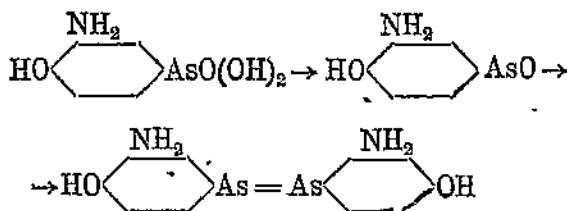
При действии азотистой кислоты на арсаниловую кислоту аминогруппа последней замещается гидроксилем и получается *p*-окси-фениларсиновая кислота:



При нитровании ее получается нитросоединение состава



которое при восстановлении дает следующий ряд продуктов:



Хлористоводородная соль последнего вещества и есть знаменитый сальварсан Эрлиха — незаменимое средство против сифилиса, малярии и сонной болезни. Как видно из формулы, сальварсан является производным арсенобензола, т. е. такого азобензола, в молекуле которого атомы азота заменены атомами мышьяка. Заключая в своей молекуле две аминогруппы и два гидроксила, сальварсан является диамидодиксиарсенобензолом.

1. Каким образом производится отщепление мышьяка в органических соединениях? 2. Какие вещества называются арсинами? Приведите примеры первичных, вторичных и третичных арсинов. 3. Как зависит токсичность соединений мышьяка от его валентности? 4. Чем отличается токсичность арсинов от токсичности треххлористого мышьяка? 5. Что можно сказать о токсичности галогензамещенных арсинов? 6. Поглощаются ли эти вещества активированным углем? 7. Напишите формулы метилдихлорарсина и диэ. 8. Что происходит с хлористыми арсинами при окислении? Напишите уравнения. 9. Каким образом получают галогензамещенные арсины? Напишите уравнения. 10. Напишите формулы люизитов. 11. Каким образом они получают? Напишите уравнения. 12. Напишите уравнения их гидролиза. 13. Напишите формулы дифенилхлорарсина и дифенилдиэ. 14. В чем состоит реакция Барта? Напишите уравнения. 15. Почему хлорная известь служит средством дегазации галогензамещенных арсинов. 16. Напишите формулу адаманта и уравнение его гидролиза. 17. Каким образом получают адамант? Напишите уравнения. 18. Что получается при действии мышьяковой кислоты на ароматические амины и фенолы? 19. Как получается арсениловая кислота? Напишите уравнение. 20. Как от арсениловой кислоты перейти к сальварсану? Напишите схему.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ И ВЫВОД ФОРМУЛЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Количественное определение элементов, входящих в состав органического вещества, может быть произведено после разрушения молекулы последнего путем его сжигания или окисления. Мы рассмотрим только классические методы элементарного количественного анализа, усвоение которых необходимо для каждого химика.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

278. Определение водорода и углерода по Либиху. Сущность этого метода состоит в сжигании вещества с окисью меди и во взвешивании продуктов сгорания углерода и водорода, т. е. углекислого газа и воды. Сжигание производится в печи, которая состоит

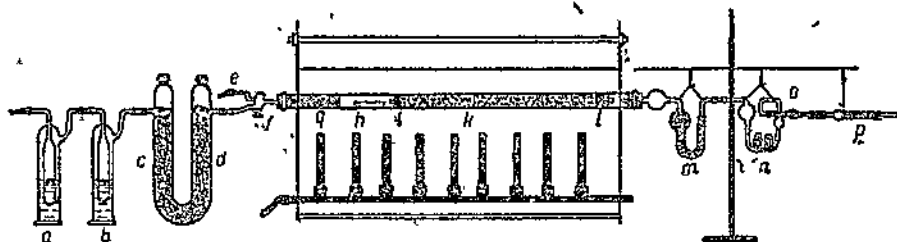


Рис. 68. Анализ по Либиху.

из металлического жолоба, под которым расположены 15 — 20 горелок; на жолоб кладется стеклянная тугоплавкая трубка (рис. 68). Для лучшего нагревания трубка закрывается сверху глиняными кафлями. Работа распадается на пять частей: 1) снаряжение хлоркальциевых трубок, кали-аппарата и сушильного прибора, 2) наполнение трубки для сжигания и ее прокаливание, 3) взвешивание поглотительных приборов и вещества, 4) сжигание и 5) повторное взвешивание поглотительных аппаратов.

1. Получающаяся при сжигании вещества вода поглощается U-образной хлоркальциевой трубкой *m* (рис. 68). Трубка наполняется зерненым хлористым кальцием, который покрывается небольшим слоем ваты. Открытое колено трубки закрывается каучуковой пробкой, через которую проходит изогнутая под прямым углом трубка.

Так как хлористый кальций часто содержит в себе основную соль, поглощающую не только H_2O , но и CO_2 , то через трубку пропускают в течение двух часов струю сухого углекислого газа, переводящую основную соль в среднюю. После этого для удаления из трубки CO_2 просасывают через нее воздушным насосом в течение получаса ток сухого воздуха. Затем трубку закрывают каучуками длиной в 2 см; в другой конец каждого каучука вставляют оплавленную стеклянную палочку длиной в $1\frac{1}{2}$ см. Для удобства взвешивания в трубку прикрепляется платиновая проволока с ушком. Раз снаряженной трубкой можно пользоваться до тех пор, пока хлористый кальций не начнет расплываться. Кроме U-образной трубки нужна

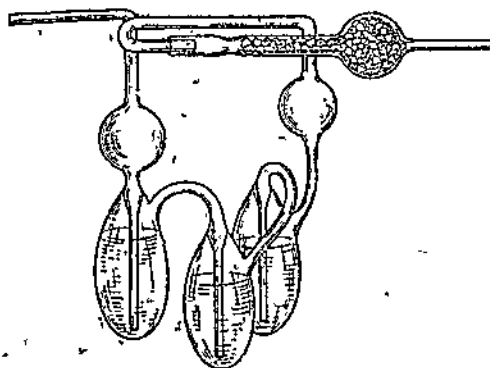


Рис. 69. Кали-аппарат.

еще и прямая трубка *p*, которая снаряжается точно таким же образом, только через нее не пропускают CO_2 .

Для поглощения углекислого газа служит кали-аппарат Гейслера *n*, три шарика которого наполняются на $\frac{3}{4}$ своего объема раствором медного кали (2 ч. КОН на 3 ч. воды). Отдельно он изображен на рис. 69. Аппарат наполняют следующим образом. Снимают трубку *o* и на освободившийся пришлифованный конец аппарата надевают каучуковую трубку. Другой конец аппарата погружают в чашку с раствором КОН и при помощи каучуковой трубки всасывают раствор в аппарат, обязательно включив между ртом и аппаратом промывательную склянку. Затем фильтровальной бумагой очищают конец, который был опущен в раствор, и снаряжают снятую ранее трубку *o*. Для этого перед устьем его кладут немного стеклянной ваты и наполняют половину трубки большими кусками натронной извести, а другую половину — кусками КОН величиной с горошину, а затем снова помещают вату. После этого трубку соединяют с аппаратом при помощи шлифа, покрыв пришлифованную поверхность тонким слоем вазелина. Снаряженный кали-аппарат запирают точно так же, как и U-образную трубку. Кали-аппарат весьма хрупкий; при обращении с ним надо стараться, чтобы расстояние между точками приложения сил было наименьшее. Так, закрывая аппарат каучуковой трубкой, его надо держать не за шарики, а близ того места, на которое надевается трубка. Налитой в кали-аппарат щелочью можно пользоваться для двух анализов.

Для освобождения пропускаемых при сжигании кислорода и воздуха от углекислого ангидрида и паров воды служит сушильный прибор. Он состоит из промывных склянок и U-образных трубок, установленных на подставке таким образом, что на каждой стороне ее находятся по две промывалки и по одной U-образной трубке. Первую промывалку *a* наполняют раствором КОН (1:1), другую *b* —

крепкой H_2SO_4 , а U-образную трубку с одной стороны с — натронной известью, с другой d — хлористым кальцием. Через одну сторону прибора пропускают кислород, а через другую — воздух.

2. Сожжение производится в трубке из тугоплавкого стекла с внешним диаметром 12—15 мм. Она должна быть на 10 см длиннее печи для сжигания. Для наполнения ее надо отвесить 400 г крупнозернистой окиси меди и приготовить медные колбаски: одну — длиною в 12—15 см и две — в 2 см. Для приготовления колбасок накапывают четырехугольный кусок медной сетки в виде спирали на тонкую стеклянную палочку. Колбаски должны плотно прилегать к стенкам трубки, несколько пружиня. К одному из концов большой колбаски приделывается ушко из медной проволоки, за которое колбаску можно вынимать из трубки загнутой крючком проволокой. Затем оплавливают концы трубки, тщательно ее промывают и высушивают и после этого приступают к ее наполнению. Нижеприводимые указания даются для печи длиною в 75 см. В трубку вдвигают на глубину 5 см короткую медную колбаску l и с противоположного конца трубкисыпают слой крупнозернистой окиси меди k в 45 см, а затем снова закладывают короткой медной колбаской. После этого, поместив трубку в горизонтальное положение, вдвигают в нее длинную медную колбаску g так, чтобы расстояние от конца трубки до колбаски равнялось 5 см.

Наполненная трубка помещается в печь для сожжения, причем отверстие трубки, вблизи которого находится длинная колбаска, закрывается каучуковой пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка с краном. Последнюю посредством каучуковой трубки, на которую надет винтовой зажим (не показанный на рисунке), соединяют с сушильным аппаратом. Через трубку из газометра пропускают медленно струю кислорода так, чтобы можно было сосчитать пузырьки газа¹. Для этого открывают стеклянный кран и регулируют ток газа при помощи зажима. Одновременно нагревают трубку по всей ее длине. Для этого сначала пускают самое маленькое пламя, затем постепенно его увеличивают и, наконец, прикрыв трубку кафлями, нагревают окись меди до начинающегося темно-красного каления. Осаждающуюся на холодных стенках трубки воду удаляют фильтровальной бумагой. После того как прекратится выделение воды, т. е. после 20—30-минутного накаливания, закрывают открытый конец пробкой, в которую вставлена прямая хлоркальциевая трубка, тушат огонь под g , h , i и k и через некоторое время над ненагреваемой большей частью трубки открывают кафли; одновременно прекращают ток кислорода.

3. Пока происходит охлаждение этой части трубки, взвешивают анализируемое вещество, для чего берут навеску в 0,15—0,2 г. Малолетучие вещества взвешиваются прямо в фарфоровой лодочке, а легколетучие жидкости — или в стеклянной пробирке, не плотно закрытой стеклянной пробкой, или в ампулке (рис. 70). Для наполнения последней ее шарик слегка нагревают над пламенем и погружают капилляр в жидкость; при охлаждении жидкость

¹ Кислород, полученный электролизом, не годится для этой цели, в нем есть примесь водорода.

всасывается в шарик. Нагреванием удаляют из капилляра следы жидкости. Ампулку запаивают, взвешивают и только перед самым сожжением отрезают капилляр.

Отвесив вещество, его помещают в эксикатор и приступают к взвешиванию кали-аппарата и U-образной хлоркальциевой трубки. Перед взвешиванием их вытирают чистой тряпкой, снимают каучуки и стеклянные палочки и удаляют следы каучука на концах. После взвешивания аппараты снова закрываются трубочками и палочками.

4. Когда указанная выше часть трубки охладится, из нее вынимают медную колбаску и осторожно вдвигают лодочку с веществом почти до слоя окиси меди. Затем вставляют медную колбаску и соединяют трубку с сушильным аппаратом уже описанным способом; стеклянный край должен быть закрыт. Вместо прямой хлоркальциевой трубки вставляется взвешенная U-образная хлоркальциевая

трубка, которая соединяется с кали-аппаратом, а последний — с прямой хлоркальциевой трубкой. Поглотительные аппараты соединяются хорошими каучуками так, чтобы стеклянные трубки соприкасались друг с другом. Особое внимание надо обратить на соединение хлоркальциевой трубки с кали-аппаратом: здесь часто находится причина ошибок в анализе. Надев для предохранения пробок от загорания на выдающиеся концы трубок асбестовые пластинки с вырезом, приступают, наконец, к самому сожжению.

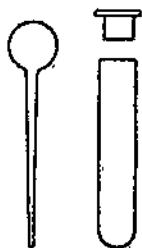


Рис. 70.
Пробирка и
ампулка.

Закрыв винтовой зажим, открывают кран, а затем снова слегка открывают зажим так, чтобы через трубку проходил медленный ток кислорода (два пузырька в секунду). Затем зажигают горелку под *g* и нагревают колбаску сначала малым пламенем, а потом до темнокрасного каления. После этого зажигают горелку под ненагретой еще окисью меди, медленно приближая пламя к тому месту, где находится лодочка с веществом, а затем нагревают самое вещество. Последнее при этом начинает или испаряться, или подвергаться сухой перегонке. Для того чтобы избежать образования трудно сгораемого кокса, надо следить, чтобы это разложение происходило постепенно и при возможно низкой температуре.

Сначала зажигают маленьким огнем одну горелку, затем увеличивают пламя или зажигают следующую горелку; потом накладывают кафель с одной стороны трубки, затем — с другой и, наконец, нагревают полным пламенем. Лучше нагревать медленно, чем быстро — вот правило, которым должны руководствоваться. В кали-аппарате при этом должно появляться в секунду не более 3 — 4 пузырьков. В случае появления на заднем конце трубки воды, ее удаляют, нагревая это место небольшим пламенем. Все сожжение длится 45 — 60 мин. Когда вещество сгорело, пропускают через трубку более сильную струю кислорода до тех пор, пока тлеющая лучинка не будет загораться у отверстия прямой хлоркальциевой трубки. Одновременно с этим перегоняют в хлоркальциевую трубку сгущившиеся на переднем конце трубки для сожжения капельки воды, что достигается накладыванием горячих кафель. Закончив таким

образом сожжение, из трубки вынимают осторожно переднюю каучуковую пробку и медленно просасывают ртом или насосом воздух через поглотительные приборы в течение 1—2 мин.; при этом воздух обыкновенно не сушат. Назначение пропускания воздуха — вытеснение из приборов кислорода.

б. Затем разъединяют поглотительные аппараты, вытирают их, закрывают каучуками и стеклянными палочками, ставят в весовую комнату и через полчаса взвешивают. Прибыль в весе U-образной хлоркальциевой трубки даст вес образовавшейся воды, а прибыль в весе кали-аппарата — вес CO_2 .

Трубку же для сжигания закрывают прямой хлоркальциевой трубкой и постепенно уменьшают пламя и гасят горелки, оставляя трубку закрытой кафлями.

Процентное содержание углерода и водорода вычисляют по следующим формулам:

$$\% \text{C} = \frac{\text{вес } \text{CO}_2 \times 100 \times 12}{\text{навеска} \times 44},$$

$$\% \text{H} = \frac{\text{вес } \text{H}_2\text{O} \times 100 \times 2,016}{\text{навеска} \times 18}.$$

Вычисление производится с помощью четырехзначной таблицы логарифмов.

Таким образом производят определение углерода и водорода в веществах, состоящих только из углерода, водорода и кислорода. Если же в состав вещества входят и другие элементы, то в описанный метод вносят некоторые изменения.

При сожжении веществ, содержащих азот, берут слой окиси меди не в 45, а в 35 см и первую медную колбаску вдвигают на глубину не 5, а 15 см. Прокаливание окиси меди ведут в токе не кислорода, а воздуха, и перед соединением трубки с поглотительными аппаратами в передний конец ее, в том месте, которое освободилось вследствие уменьшения длины слоя окиси меди, помещают восстановленную медную колбаску длиной в 10 см; назначение ее — разлагать окислы азота, образующиеся при сожжении. Самое сожжение ведут при этом при закрытом кране и только в самом конце пропускают кислород, погасив предварительно горелки под восстановленной колбаской. Это делается для того, чтобы избежать возможности ее окисления. Трудно сжигаемые азотсодержащие вещества сжигают в смеси с порошковой окисью меди в медной лодочке.

Вещества, содержащие серу, нельзя сжигать с окисью меди, так как при этом образуется CuSO_4 , при прокаливании разлагающийся на CuO и SO_2 ; последний поглощается наряду с CO_2 щелочью кали-аппарата. Поэтому при сожжении этих веществ слой окиси меди заменяется слоем хромовокислого свинца, а вещество смешивается в медной лодочке с прокаленным порошковым хромовокислым свинцом. Прокаливать хромовокислый свинец надо не так сильно, как окись меди, а переднюю часть его надо нагревать очень

¹ Способ восстановления указан при определении азота.

слабо, во избежание разложения серноокислого свинца, образующегося при сжигании.

Вещества, содержащие галоиды, сжигаются так же, как и азотсодержащие вещества, только вместо восстановленной медной колбаски берут колбаску серебряную, удерживающую галоиды. Эти вещества можно сжигать и с хромовокислым свинцом, т. е. точно так, как и вещества, содержащие серу. Серебряная колбаска в этом случае излишня.

279 Определение азота по Дюма. В научных лабораториях для количественного определения азота пользуются почти исключительно методом Дюма. Сущность этого метода заключается в сжигании вещества с окисью меди в токе углекислого газа и измерении объема выделившегося свободного азота. Сжигание производится в токе углекислого газа потому, что от него выделяющийся азот может быть легко и полностью освобожден посредством щелочи. Из нескольких видоизменений этого метода мы рассмотрим только одно, при котором углекислый газ получают разложением бикарбоната натрия:



Работа разбивается на: 1) приготовление раствора КОН, прокаливание меди и восстановление медной колбаски, 2) снаряжение трубки для сжигания и ее прокаливание, 3) составление прибора, 4) отвешивание вещества и смешение его с окисью меди, 5) сжигание, 6) измерение объема выделившегося азота.

1. В фарфоровый тигель насыпают такое количество порошковой окиси меди, которое может поместиться в медной лодочке длиной в 12 см, и прокаливают ее в течение часа, прикрыв тигель неплотно крышкой и несколько раз перемешивая окись меди толстой проволокой.

Пока прокаливается окись меди, готовят в фарфоровой чашке раствор 150 г КОН в 150 см³ воды, который после охлаждения сохраняется в закрытой колбе, и восстанавливают медную колбаску в 10 см длиной. Последняя предназначена для восстановления могущих образоваться окислов азота.

Восстановление колбаски производится следующим образом.

В пробирку, в которую колбаска должна легко входить, наливают 1 см³ метилового спирта и укрепляют в штативе. Затем, захватив колбаску щипцами, сильно ее накаливают и быстро бросают в пробирку.

Пары иногда воспламеняются, а колбаска становится металлически блестящей (сравните опыт 81). Через несколько минут пробирку неплотно закрывают пробкой и оставляют охлаждаться.

2. Трубка для сжигания (рис. 71) снаряжается точно так же, как и при определении С и Н в азотсодержащих веществах, т. е. слой окиси меди сокращается на 10 см, а короткая колбаска г вдвигается на глубину не 5, а 15 см. Снаряженная трубка прокаливается в токе воздуха, как это уже было описано выше (восстановленная колбаска вставляется только перед самым сжиганием), а после прокаливания тушатся горелки.

3. Пока охлаждаются трубка для сжигания и порошковая окись меди, составляют прибор и отвешивают вещество.

Небольшую трубку *a* длиною в 20 см и диаметром в 15—20 мм наполняют неплотно бикарбонатом натрия, закрывают пробкой и соединяют с трубкой для сжигания, вставив между ними шариковую трубку *b*, в которой происходит конденсация воды, образующейся при разложении бикарбоната. Для более равномерного нагревания трубку накрывают проволоочной сеткой. Заднюю часть трубки для сжигания соединяют с поглотительным аппаратом *i* при помощи каучука, на который надет зажим, и изогнутой стеклянной трубки.

4. В небольшую пробирочку помещают около 0,3 г анализируемого вещества и взвешивают вместе с пробирочкой. На дно фарфоровой чашечки насыпают немного порошковой, вполне охлажден-

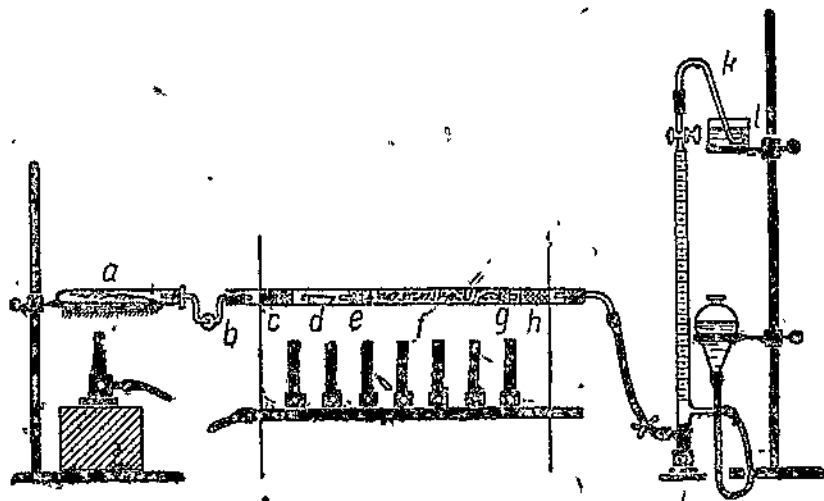


Рис. 71. Определение азота по Дюма.

ной окиси меди, отсыпают из пробирочки на-глаз 0,15—0,2 г вещества и снова взвешивают пробирочку с оставшимся веществом. Разность взвешиваний покажет взятую навеску.

Затем в чашечку снова насыпают порошковой окиси меди и тщательно перемешивают содержимое чашечки стеклянным или платиновым пинцетом. Смесь осторожно переносят в медную лодочку, находящуюся на куске глянцевитой бумаги, и обтирают пинцетом и чашечку новым количеством окиси меди, которую опять переносят в ту же лодочку.

5. Наполняют поглотительный прибор раствором едкого кали и ртутью так, чтобы последняя доходила до верхней боковой трубки (зажим на каучуке должен быть при этом закрыт). Вставляют восстановленную медную колбаску *h* и вносят через передний конец трубки лодочку со смесью вещества с окисью меди *d*.

Открыв стеклянный кран поглотительного аппарата и опустив его шарообразную часть („грушу“) возможно ниже, открывают зажим и начинают нагревать бикарбонат. Когда началось выделе-

ние газа, тогда зажигают горелки под *g* и большей части *f*. После пятнадцатиминутного пропускания сильного тока углекислого газа зажигают огонь и под *h*. Затем грушу поднимают выше стеклянного крана и после того, как трубка поглотительного прибора наполнится раствором едкого кали, закрывают кран и грушу опять ставят в нижнее положение. Если углекислый газ вытеснил весь воздух из трубки для сжигения, то в течение 2 мин. над раствором щелочи не собирается заметного количества газа. Если не соберется заметный объем газа, то открывают стеклянный кран и, когда раствор едкого кали стечет в грушу, еще в течение 5 мин. пропускают углекислый газ, а затем снова пробуют, вытеснен ли воздух.

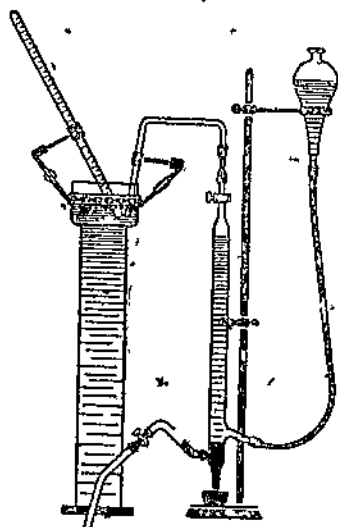


Рис. 72. Переведение азота.

Когда весь воздух вытеснен, конец верхней отводной трубки *k* опускают в чашку с водой *l* и, отрыв кран, поднимают грушу выше самой высокой части этой трубки. После того как щелочь вытеснит весь воздух из трубки, закрывают кран и опускают грушу возможно ниже. Теперь уменьшают ток углекислого газа, зажигают горелки под *c* и медленно начинают приближать пламя от *f* к *d*.

После того как выделение азота прекратилось, т. е. когда выделение газа при продолжительном накаливании незаметно, весь азот вытесняют из трубки, пропуская через нее энергичный ток угольной кислоты. После этого зажимают зажимом поглотительный аппарат и немедленно вынимают из трубки для сжигения соединительную трубочку вместе с пробкой. Постепенно гасят горелки и охлаждают трубку для сжигения.

6. Подняв грушу на такую высоту, чтобы уровни жидкостей в трубке и в груше находились на одной высоте, оставляют аппарат в таком положении на полчаса. Теперь можно непосредственно отсчитать объем азота и вычислить его процентное содержание по нижеприводимой формуле, но обыкновенно азот предварительно переводят в эвдиометрическую трубку. Для этого верхнюю отводную трубку аппарата опускают в специальный цилиндр (рис. 72), наполненный водой, следя за тем, чтобы воздух не попал в трубку; в противном случае отсасывают его дузырьки капиллярной пипеткой.

В цилиндр опускают открытый конец наполненной водою измерительной трубки и закрепляют ее в зажиме цилиндра так, чтобы отверстие отводной трубки аппарата находилось как раз под ней. Установив грушу возможно выше, открывают стеклянный кран: давлением щелочи весь азот переводится в измерительную трубку. Убрав аппарат для поглощения, опускают измерительную трубку совершенно в воду, а в другом зажиме цилиндра закрепляют термометр так, чтобы он возможно глубже находился в воде. Через

10 мин. измеряют температуру и, захватив измерительную трубку особым зажимом, вынимают ее из воды настолько, чтобы уровни воды в ней и в цилиндре находились на одной высоте, и отсчитывают объем азота.

Процентное содержание азота p вычисляется по формуле:

$$p = \frac{v(b-w) \cdot 0,00125 \cdot 100}{760(1 + 0,00367t) \cdot S},$$

S —навеска в граммах; v —объем азота, отсчитанный при t° ; b —высота барометра в миллиметрах; w —упругость водяного пара в миллиметрах при t° ; 0,00125—вес 1 см³ азота.

280. Определение азота по способу Кьельдаля. В товароведных и агрономических лабораториях определение азота ведут по способу

Кьельдаля. Этот метод основан на том, что при нагревании органического вещества с крепкой серной кислотой в присутствии солей ртути, действующих каталитически, происходит разрушение его молекулы. Углерод и водород окисляются в углекислый газ и воду, причем сама серная кислота, отдав кислород, распадается на сернистый газ и воду. Весь же азот органического вещества превращается в аммиак, который без малейшей потери остается в приборе в виде серноокислого аммония. Работа распадается на три части: 1) отвешивание

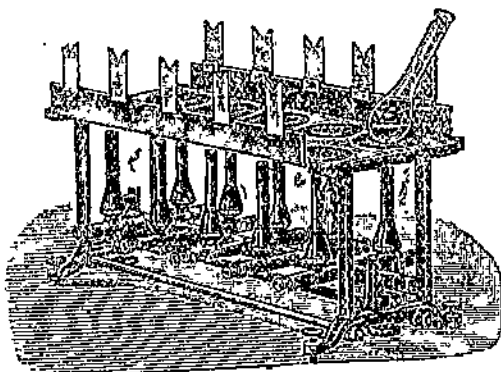


Рис. 73. Сожжение по Кьельдалю.

и сожжение вещества, 2) разложение серноокислого аммония щелочью и отгонка аммиака в определенное количество кислоты и 3) титрование остатка кислоты после нейтрализации ее аммиаком.

1. В предварительно взвешенную пробирку помещают от 0,3 до 1 г вещества с таким расчетом, чтобы в нем содержалось 20—40 мг азота. Взяв пробирку с веществом за доннышко левой рукой и, держа ее вертикально, вводят ее возможно глубже в колбу Кьельдаля (рис. 73), которую держат правой рукой отверстием вниз. Не выпуская пробирки из руки, переворачивают пробирку и, колбу так, чтобы содержимое пробирки попало на дно колбы, не пристав к ее стенкам. Ввешивают пробирку с остатком вещества и по разности определяют навеску.

Прилив в колбу 10 см³ чистой серной кислоты и прибавив одну каплю ртути, помещают колбу в наклонном положении на особую подставку, в асбестовом дне которой сделаны круглые отверстия с таким расчетом, чтобы пламя нагревало только заполненную часть колбы (рис. 73). Колбу сверху прикрывают легкой стеклянной пробкой в виде поплавка. Нагревать вначале надо очень осторожно,

так как вещество иногда сильно пенится. При первых же признаках вспенивания необходимо колбу удалить с огня. Когда образование пены ослабевает и при нагревании в колбе появляются белые пары, то можно усилить нагревание настолько, чтобы серная кислота почти кипела.

Таким образом продолжают нагревание до тех пор, пока содержимое колбы обесцветится, на что требуется 2—3 часа. Если содержимое колбы долго не обесцветивается, то можно прибавить один небольшой кристаллик марганцевокалиевой соли. Иногда в колбе появляются белые кристаллы сернокислого ртутиаммония $(\text{NH}_2\text{Hg})_2\text{SO}_4$.

Дают содержимому колбы совершенно охладиться, а тем временем составляют аппарат для отгонки аммиака (рис. 74). Для этого отгонную колбу емкостью в 500 см³, соединяют при помощи про-

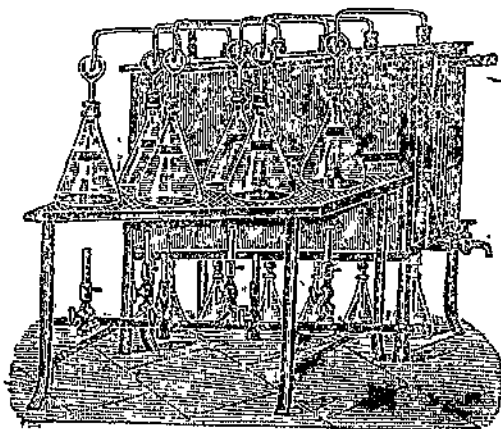


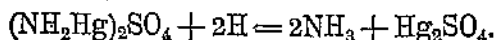
Рис. 74. Отгонка аммиака.

бирки через каплеуловитель с трубкой вертикального холодильника, нижний конец которого слегка погружен в 0,1 N раствор серной кислоты, налитой в стаканчик в количестве 50 см³, в последнюю прибавляют несколько капель метилоранжа. Расширение в нижнем конце трубки холодильника сделано для избежания всасывания кислоты.

2. К прозрачному совершенно охлажденному содержимому колбы крайне осторожно, очень малыми порциями, держа отверстие колбы от себя, прибавляют небольшое количество воды. Жид-

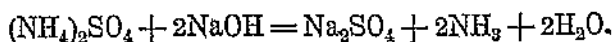
кость сливают в отгонную колбу, промывают несколько раз колбу Кьельдаля водой, приливая последнюю в отгонную колбу. Общее количество воды должно равняться 200 см³.

Затем приливают по стенкам в отгонную колбу 50 см³ 33%-ного раствора едкого натра, предварительно прокипяченного для освобождения от аммиака; при этом раствор едкого натра располагается в нижнем слое колбы под более легким раствором кислоты. Поэтому если бы произошло выделение аммиака, то последний поглотился бы кислотой. Для разрушения сернокислого ртутиаммония прибавляют в колбе с кончика перочинного ножа немного цинковой пыли. Цинк при действии на щелочь выделяет из нее водород. Последний восстанавливает сернокислый ртутиаммоний с выделением свободного аммиака:



Всыпав цинковую пыль, быстро закрывают колбу пробкой, соединенной с холодильником, а затем забальтывают содержимое, — про-

исходит сильное разогревание вследствие нейтрализации серной кислоты едким натром. После этого приступают к отгонке аммиака нагревая колбу горелкой:



Выделяющийся аммиак нейтрализует серную кислоту, налитую в стаканчике. Отгонять следует до $\frac{2}{3}$ содержимого колбы, а затем промыть холодильник водой, сливая эту воду в стаканчик с кислотой.

3. Серная кислота в стаканчике нейтрализуется аммиаком не полностью, так как она берется в избытке. Определив количество серной кислоты, нейтрализованной аммиаком, вычисляют количество азота, входившее в состав анализируемого вещества. Это определение лучше всего выполнить следующим образом.

Дтитровывают серную кислоту приемника до нейтральной реакции децинормальным едким натром. Предположим, что для этой цели было затрачено 12 см^3 децинормального едкого натра, поправка титра которого равна 0,95. Налив в другой стаканчик 50 см^3 децинормальной серной кислоты, титруют ее тем же раствором едкого натра. Предположим, что для нейтрализации пошло 48 см^3 . Следовательно, количество кислоты, нейтрализованной аммиаком, эквивалентно 36 см^3 взятого раствора едкого натра, т. е. $36 \cdot 0,95 \text{ см}^3$ точного 0,1N раствора. Для нейтрализации литра нормальной кислоты требуется 17 г аммиака, в котором находится 14 г азота. Следовательно, количество азота в анализируемом веществе равно $36 \cdot 0,95 \cdot 0,0014 \text{ г}$. Обозначив взятую навеску через p , находят содержание азота в процентах:

$$N = \frac{36 \cdot 0,95 \cdot 0,0014 \cdot 100}{p}.$$

Метод Кьельдаля весьма прост и в то же время точен. Однако он неприменим к веществам, содержащим азот в виде нитрогруппы, так как этот азот в условиях анализа по Кьельдалю только частично переходит в аммиак.

281. Определение галогидов по Кариусу. Сущность этого метода состоит в нагревании вещества в запаянной стеклянной трубке вместе с дымящейся азотной кислотой и азотнокислым серебром. Галогид при этом переходит в галогидное серебро, которое определяется обычным способом. Работа сводится: 1) к наполнению трубки, 2) ее запаиванию, 3) нагреванию, 4) вскрытию трубки и выливанию содержимого и 5) определению галогидного серебра.

1. Трубку для запаивания, которая сделана из тугоплавкого стекла имеет в длину около 50 см при внешнем диаметре 18 — 20 мм и толщине стенок около 2 мм , промывают дистиллированной водой и высушивают. Для высушивания ее закрепляют в штативе, вводят в нее стеклянную трубку, которая одним концом доходит почти до дна ее, а другим соединена с воздушным насосом. Равномерно нагревая трубку, отсасывают водяные пары воздушным насосом. Кроме трубки для запаивания необходимы воронка с шейкой в 40 см длины и пробирка из тугоплавкого стекла длиной в 7 см

и внешним диаметром в 6—8 мм. Воронка и пробирка должны быть чисты и сухи.

Взвешивают точно пробирку, всыпают в нее узким шпателем около 0,15—0,2 г истолченного в порошок вещества, очищают открытый конец пробирки от следов последнего и снова точно взвешивают. После этого вставляют в трубку для запаивания воронку с длинной шейкой, всыпают через нее около 0,5 г AgNO_3 и приливают $1\frac{1}{2}$ —2 см³ дымящейся азотной кислоты. Затем, придав трубке несколько наклонное положение, спускают на дно ее пробирку с веществом и приступают к запаиванию. Необходимо тщательно следить за тем, чтобы при опускании пробирки, при запаивании и после него, вплоть до помещения трубки в печь, азотная кислота не приходила в соприкосновение с веществом.

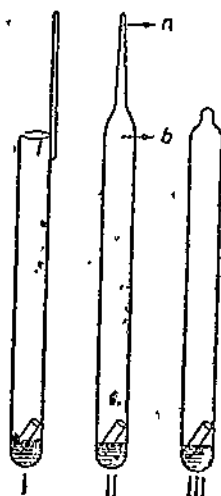


Рис. 76. Запаивание трубок.

2. Держа трубку под углом в 45° , нагревают, все время вращая, ее открытый конец сначала на малом светящемся пламени паяльной горелки, а затем сильным несветящимся пламенем, до размягчения стекла. К размягченному стеклу приплавливают нагретую стеклянную палочку (рис. 75 I), начинают греть несколько ниже и размягченное стекло сразу вытягивают в узкую трубочку II. Отрезав капилляр около *a*, нагревают вблизи *b*, снова вытягивают, нагревают несколько ниже *b*, опять вытягивают и т. д. В результате получается ровный переход трубки в острый конец. Производя короткое вращательное движение то в одну, то в другую сторону, нагревают узкий конец небольшим пламенем. Мягкое стекло спадает при этом в толстостенный капилляр, который потом запаивают (рис. 76).

3. Взяв в левую руку толстостенную железную муфту, закрытую с одной стороны, держа ее в несколько наклонном положении, осторожно вводят в нее запаянную стеклянную трубку так, чтобы узкая часть последней была обращена к открытому концу муфты. После этого помещают предохранительную муфту с трубкой в особую печь открытым концом вперед (рис. 77). В тубус печи предварительно должен быть вставлен при помощи обыкновенной пробки, завернутой в асбестовую бумагу, термометр, шарик которого должен быть на 1 см ниже основания тубуса. Теперь, зажигая горелки, приступают к нагреванию.

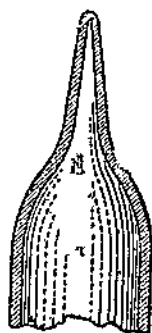


Рис. 76. Верхняя часть запаянной трубки.

4. Температуры и продолжительность нагревания зависят от легкости разложения вещества. Соединения жирного ряда и некоторые ароматические соединения нагревают 2—4 часа при 150 — 200° ; трудно окисляемые вещества.—8—10 час. доводя в конце процесса температуру до 250 — 300° . Первый час нагревают до 100° ,

второй и третий — до 150 и 200°, следующие 3 часа — до 250° и последние три часа — до 300°.

5. Работа с запаянными трубками, а особенно вскрывание их, принадлежит к числу опаснейших операций органического практикума. Поэтому при вскрывании их не следует делать отступлений от нижеказанного.

Запаянные трубки следует вскрывать только после полного охлаждения. Сневыми еще трубками надо обращаться чрезвычайно осторожно; никогда не следует вынимать их, например для осмотра, из железной муфты. При вскрывании их надо держать таким образом, чтобы в случае взрыва никто не пострадал.

Вынимают муфту вместе с трубкой из печи так, чтобы во время вынимания капилляр лежал выше доннышка, и обертывают муфту несколько раз полотенцем. Посредством слабого толчка заставляют узкую часть трубки высунуться из муфты, слабым нагреванием отгоняют жидкость из капилляра назад и нагревают капилляр до размягчения так,

чтобы газы, раздувая стекло, вышли из трубки. Вынув трубку из муфты, осматривают, нет ли в трубке неразложенного вещества. Если это имеет место, то запаивают капилляр и снова нагревают трубку в печи; если же все вещество разложилось, то обламывают коническую часть трубки.

Для этого на месте перехода цилиндрической части в конце проводят напильником глубокую черту, которая, однако, не должна идти вокруг всей трубки; на расстоянии $1\frac{1}{2}$ см от нее обкладывают трубку двумя полосками смоченной водой фильтровальной бумаги в 1 см шириной, сложенной в несколько слоев, и нагревают трубку между ними на маленьком пламени при постоянном вращении, придерживая конус рукой. Если конус не отлетает, то нагретую часть смачивают каплей воды. Смывают вещество в конусе дистиллированной водой в стакан. Прилив в трубку немного воды, сливают жидкость вместе с пробиркой в тот же стакан, повторяя промывание трубки несколько раз. Приставшее к стенкам трубки галогидное серебро стирают стеклянной палочкой с надетой на нее каучуковой трубкой. После этого, подняв палочкой или платиновой проволокой со дна стакана пробирку так, чтобы она касалась дна, промывают ее выступающую часть, а затем, вынув ее, промывают всю. Галогидное серебро, находящееся в стакане, определяется по правилам количественного анализа.

В том случае, если в стакан попали осколки стекла, хлористое серебро можно отделить от них и тем избежать ошибки, воспользовавшись его растворимостью в аммиаке. Для этого промытое водой хлористое серебро помещают на фильтр и промывают несколько

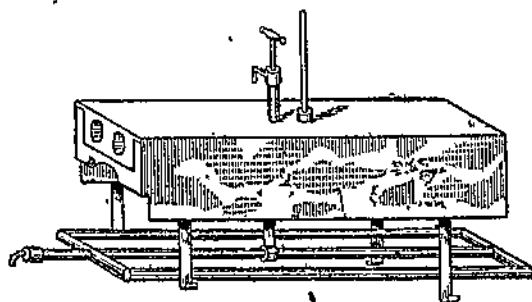


Рис. 77. Печь для нагревания трубок.

раз нагретым слабым раствором аммиака. Затем фильтр промывают водой. Из фильтрата снова осаждают хлористое серебро разбавленной соляной кислотой.

В случае бромистого и иодистого серебра приходится прибегать к другим приемам.

ВЫВОД ФОРМУЛЫ

282. Установление простейшей эмпирической формулы. Предположим, что при анализе вещества было найдено, что в его состав входит 58,5% С, 4,1% Н и 11,4% N и не было обнаружено присутствия других элементов. Так как сумма процентного содержания С, Н и N сильно отличается от 100%, то недостающее, т. е. 26%, составляет процентное содержание кислорода, количество которого невозможно определить прямым опытом.

Для определения того, в каком отношении находятся в молекуле вещества атомы указанных элементов, необходимо процентное содержание каждого из них разделить на его атомный вес. Тогда получим следующие числа:

$$\frac{58,5}{12} = 4,9 \text{ С}; \frac{4,1}{1} = 4,1 \text{ Н}; \frac{11,4}{14} = 0,8 \text{ N}; \frac{26}{16} = 1,60.$$

Молекула вещества не может содержать меньше одного атома каждого элемента, и поэтому необходимо выразить ее состав в целых числах. Этого мы достигаем, если разделим вышеприведенные числа на меньшее из них. Выполнив деление, получим: 6,1 С, 5,1 Н, 1 N и 2 О, что весьма близко подходит к формуле $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$, т. е. к формуле нитробензола.

283. Определение молекулярного веса. Количественный анализ позволяет определить только простейшую эмпирическую формулу вещества, так как если увеличить количества всех атомов в молекуле в одно и то же число раз, то процентное содержание каждого элемента не изменится. Так, формулы ацетилен C_2H_2 и бензола C_6H_6 отвечают одному и тому же процентному содержанию водорода и углерода. Точно так же анализ формальдегида CH_2O , уксусной кислоты $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ и глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ даст одни и те же числа. Следовательно, для определения истинного количества атомов, входящих в состав молекулы вещества, необходимо определение молекулярного веса последнего, что достигается физическими методами.

Первый по времени метод определения молекулярного веса основан на законе Авогадро-Жерара. Так как в равных объемах всех газов при одинаковых температуре и давлении находится равное количество молекул, а молекулярный вес водорода равен 2, то молекулярный вес вещества мы получим, определив его плотность по водороду и умножив ее на два: $M = 2D$. Определение молекулярного веса веществ по плотности пара сыграло исключительную роль в истории химии. Только этим методом были доказаны и утверждены в науке те формулы, которыми мы теперь пользуемся, так как до того химия была почти совершенно лишена возможности правильного определения молекулярных и атомных весов. Метод

определения молекулярного веса по плотности паратребует, чтобы вещество было газообразно или превращалось в пар без разложения, на что способны далеко не все вещества. Поэтому в органической химии большое значение имеют методы определения молекулярного веса, основанные на свойствах разведенных растворов.

Свойства веществ в разведенных растворах во многом напоминают свойства газов, и весьма часто, не завися от природы вещества, определяются только количеством молекул, находящихся в определенном объеме данного растворителя. Так, растворы кипят при более высокой температуре, а замерзают при более низкой, чем чистые растворители, причем повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания зависят только от вещества растворителя и молекулярной концентрации раствора.

Другими словами, если в 100 г растворителя растворить граммолекулу любого вещества, то все растворы покажут одинаковое повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания. Эти величины называются молекулярным повышением температуры кипения и молекулярным понижением температуры замерзания. Определить эти величины непосредственным опытом нельзя, так как указанные отношения справедливы только для разведенных растворов. Но их можно вычислить, определив изменение температур кипения и замерзания для 1%-ного раствора и умножив их на молекулярный вес, так как количество молекул в растворе, а тем самым и изменение температур кипения и замерзания прямо пропорционально количеству растворенного вещества. С другой стороны, при одних и тех же количествах растворенных веществ эти величины должны быть обратно пропорциональны их молекулярным весам. Обозначим молекулярное понижение температуры замерзания (кипения) через k , наблюдаемую разность температур замерзания (кипения) растворителя и раствора через Δ , количество вещества через m , молекулярный вес через M , а вес растворителя через p . Так как количество граммолекул равно количеству граммов; деленному на вес граммолекул, то, следовательно, $\frac{m}{M}$ граммолекул растворенного вещества находится в p г растворителя.

Раствор одной граммолекулы в 100 г растворителя дает понижение температуры замерзания равное K . Следовательно, раствор одной граммолекулы в p г растворителя даст понижение температуры замерзания, равное $\frac{K \cdot 100}{p}$, так как понижение температуры замерзания обратно пропорционально весу растворителя. Если же имеется не одна граммолекула, а $\frac{m}{M}$ граммолекул растворенного вещества, то понижение температуры замерзания выразится так: $\Delta = K \cdot \frac{100 \cdot m}{p \cdot M}$, откуда $M = K \cdot \frac{100 \cdot m}{\Delta \cdot p}$.

Мы не останавливаемся на этих вопросах более подробно, так как теория их излагается в курсах физической химии, а усвоение самих методов определения молекулярного веса относится к практическому этой дисциплины.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автогенная сварка 20
 Автоклав 143, 219
 Адамсит 230
 Адсорбция 44
 Адъективный краситель 232
 Азеланиновая кислота 133
 Азобензол 225
 Азокраситель 225
 Азоксibenзол 225
 Азосоединения 225
 Акриловая кислота 131
 Акроза 104
 Акролен 111
 Активированный уголь 44
 Аланин
 Ализарин 241
 Алкилциклические углеводороды 54
 Алкалоид 254
 Алкил 217
 Алкоголят 71
 Аллиловый спирт 88
 Алюминийтриметил 68
 Альбумин 261
 Альбуминоид 262
 Альбумоза 266
 Альдегид 103, 104
 Альдегид-аммиак 109
 Альдегидокислоты 162
 Альдогексоза 175
 Альдоза 175
 Альдопентозы 130
 Альдозы 105, 112
 Амигдалин 243
 Амиды 237
 Амид 11
 Амилеи 11, 17
 Амилловый спирт 81, 86
 Амин 216
 Аминоазобензол 226
 Аминоазосоединения 237
 Аминокислота 240
 Аминофенол 230
 Ангидрид 147
 Апельсина 212, 213, 214
 Английская желтая 226
 Английские краски 232
 Антрахинон 119
 Антрахинонсulfоxикислота 119
 Антрацен 53, 54, 119
 Антраценовое масло 38
 Аппарат Брюля 164
 Ароматизация нефти 81
 Ароматические альдегиды 113
 — алифатические 218
 — кетоны 117
 — кислоты 153
 — оксикислоты 160
 — спирты 89, 96
 — углеводороды 31, 32
 — эфиры 99
 Арсановая кислота 281
 Арсин 274
 Асимметрический атом 63
 Аспарамин 241
 Аспарагиновая кислота 241
 Аспирин 261
 Ассоциация 195
 Асфальт 59, 60
 Атропин 258
 Аукохром 231
 Ацетамид 237
 Ацетат 127
 Ацетатный шелк 203
 Ацетилен 18, 19
 Ацетиленистая медь 19
 Ацетиленистое серебро 19
 Ацетиленовая лампа 19
 Ацетиленоксидаза 203
 Ацетон 116, 117
 Ацетонитрил 241
 Ацетоуксусный эфир 162
 Ацетофенон 117
 Бакелит 89, 104
 Бездымный порох 198
 Белковые вещества 259
 Белок 259
 Бензил 42
 Бензиловый спирт 96, 113
 Бензин 60
 Бензойная кислота 113, 154
 Бензонокислотный калий 113
 Бензойнофениловый эфир 154
 Бензойный альдегид 113
 Бензол 28, 29
 Бензолазотолуол 225
 Бензоксультроновокислотный натрий 50
 Бензонитрил 242

- Бензофенон 117
 Визурет 239
 Визуретовая реакция 261
 Военные отравляющие вещества 43
 Волотный газ 9
 Борнеол 120
 Брожение 75
 Броманеток 120
 Бромбензальцианид 246
 Бромбензол 39, 42
 Бромистый амиллен 21
 — бензил 40, 42
 — бутилен 21
 — ксиллил 42
 — ксиллилен 42
 — метил 20
 — метиллен 20
 — диметиллен 80
 — этил 27
 — этилен 16, 20
 Бромформ 20
 Бромтолуол 42
 Бруцин 259
 Бумага 191
 Буровая скважина 60
 Бутадиен 54
 Бутан 10, 11, 12
 Бутил 11
 Бутилен 11, 17
 Бутилловый спирт 80

 Вазелин 60
 Вазелиновое масло 60
 Валериановая кислота 127, 128
 Веретенное масло 60
 Винил 88
 Винилсульфид 271
 Винная кислота 159
 Винный камень 159
 Винный спирт 74
 Виноградная кислота 159
 Виноградный сахар 171
 Вискоза 200
 Вителлин 263
 Водоструйный насос 114
 Водяной газ 68
 Воск 148
 Вторичный спирт 81, 115
 Высыхающие масла 142

 Газгольдер 37
 Газовый бензин 61
 Газовый завод 36
 Газолен 60
 Галактоза 184
 Галловая кислота 162, 179
 Галонидные цинны 245
 Галокдзамещенные ароматические углеводороды 39
 Галокдзамещенные предельные углеводороды 20, 28
 Гарное масло 60
 Гексаметилен 30, 54
 Гексан 11
 Гексахлорбензол 29
 Гексил 11
 Гексиллен 11, 17
 Гексит 88
 Геллантин 237
 Гематин 263
 Гемин 248, 263
 Гемоглобин 263
 Гетероциклические соединения 249
 Гидравлика 36
 Гидразобензол 225
 Гидразон 112
 Гидратцеллюлоза 186
 Гидрогенизация жиров 143
 Гидроксиламин 112
 Гидролиз белков 265
 Гидролиз клетчатки 194
 Гидрохинон 95
 Гидроцеллюлоза 194
 Глюциамин 258
 Гипнон 117
 Гипнуровая кислота 241
 Гистон 262
 Глиадин 262
 Гликоген 190
 Гликоколь 240
 Гликолевая кислота 157
 Гликоль 85
 Гликолят 86
 Глицерат 88
 Глицерид 136
 Глицерин 87, 136
 Глицин 240
 Глюбулин 239, 241
 Глутамин 241
 Глутаминовая кислота 241
 Глюкоза 171, 177
 Глюкозид 178
 Глюконовая кислота 172
 Глюкопротеид 263
 Гомологический ряд 10
 — ацетиленов 20
 — бензола 31
 Горный воск 59
 Горчичное масло 273
 Горчичный газ 270
 Грибные грибы 98
 Градус Траллеса 75
 Гуттаперча 56

 Двубромистый ацетилен 19
 Двухатомные фенолы 95
 Дегазация 46
 Декалин 65
 Декстрин 190
 Делительная воронка 14
 Денатурированный спирт 70
 Дефекация 182
 Дефлегматор 154
 Диазоний 221
 Диазосоединение 221
 Диазотирование 223
 Диастаз 76
 Дибромбензол 41

Дибромтолуол 41
 Дибромэтилсульфид 272
 Дивинил 65
 Дигалловая кислота 179
 Динодэтилсульфид 272
 Дик 275
 Дикетон 118
 Диметиламиноазобензол 223
 Диметиламинил 219
 Диметиларсин 274
 Диметилалетилсин 20
 Диметилбутадиеи 54
 Диметилкетон 115
 Диметилсульфат 144
 Динамит 145
 Динитробензол 46
 Диоксим 118
 Дипентид 266
 Дисахарид 181
 Дисульфобензойловая кислота 50
 Дифенил 51
 Дифениламин 199
 Дифениламинхлорарсин 280
 Дифенилметан 51
 Дифенилмышьяковая кислота 278
 Дифенилцианарсин 278
 Дифенилхлорарсин 278
 Дихлорбензол 41
 Дихлортолуол 41
 Дихлорэтилсульфид 279
 Диэтиларсин 274
 Диэтилкетон 115
 Диэтилсульфат 144
 Додекан 61
 Древесный спирт 72
 Дробная перегонка 154
 Дрожжи 75
 Дубильные вещества 179
 Дымящая серная кислота 49

 Желатина 262
 Желтый крест 271
 Живца 57
 Жир 136
 Жирные кислоты 131
 — углеводороды 31

 Изосамилловый спирт 82
 Изобутан 11
 Изобутиловый спирт 81
 Изовалериановая кислота 128
 Изокроотоновая кислота 131
 Изомасляная кислота 128
 Изомерия 12
 — положения 33
 Изонитрил 243
 Изопентан 12
 Изопропиловый спирт 81, 115
 Изопиановая кислота 245
 Имид 239
 Имидогруппа 239
 Инверсия 174
 Инвертаза 190
 Инвертированный сахар 175

 Индиго 250
 Индигоидная группировка 251
 Индиготин 250
 Индикан 250
 Индозол 250
 Индол 249
 Ингулин 190
 Инулаза 190
 Иодаль 110
 Иодбензол 223
 Иодистый амил 21
 — бензил 48
 — этил 48
 — метил 20, 23
 — метилен 21
 — этил 21
 Иодная реакция 110
 Иодол 247
 Иодоформ 21, 22, 110
 Иприт 270
 Искусственный шелк 197—204

 Кавелин 262
 Казеннат 262
 Кали-аппарат 26
 Каменноугольная смола 37
 Камфан 59
 Камфора 119
 Канифоль 37, 143
 Каприловая кислота 130
 Каприновая кислота 130
 Капроновая кислота 130
 Карбамид 238
 Карбид кальция 18, 246
 Карбиламин 243
 Карбинол 73
 Карболиз 89, 104
 Карболовая кислота 89
 Карболовое масло 38
 Карбоновые кислоты 123
 Каучук 54
 Кератин 262
 Керосин 60
 Кетогексоза 175
 Кетоза 176
 Кетон 115
 Кетоникислота 162
 Клеевое мыло 240
 Кленка 143
 Клейковина 261, 262
 Клетчатка 190, 194
 Кокцин 258
 Кокосовое масло 142
 Коксобензоновый завод 38
 Коксывальный газ 38
 Колба Вюрца 22
 Коллаген 262
 Коллодий 198
 Коллоидонная вата 198
 Конго красная 231
 Конинин 233
 Конопляное масло 142
 Контакт Петрова 138
 Коффеин 240

Крапп 119
Крахмал 137, 138
Крезолит 94
Крезол 95, 94
Креозотовое масло 38
Кристаллы-иколет 236
Кристаллиты 195
Кристаллоза 239
Кровяная сыворотка 282
Кротоновая кислота 131
Кротоновый альдегид 112
Крекинг-процесс 61
Ксантин 240
Ксантогенат 199
Ксантопротениновая реакция 281
Ксилит 42
Ксилитен 42
Ксилоса 186
Ксилол 31, 33
Куб 250
Кубовое крашение 251
Кубовые красители 251
Курапин 259

Лакризатор 43, 122, 246
Лактоза 488
Лактон 158
Лампа Дэви 9
Лейдин 241
Лидодит 92
Лизол 94
Лизоформ 94
Лимонен 58
Лимонная кислота 160
Линолевая кислота 134
Линоленовая кислота 134
Линголеум 443
Льняное масло 142
Люкаит 277

Матильезодипропил 68
Матильорганические соединения 69
Мазут 60
Мактурны 180
Малеиновая кислота 152
Малоновая кислота 149
Малоновый эфир 149
Мальтаза 180
Мальтоза 185
Маргарин 241
Марсда 119
Мартонит 121
Маслород 143
Масляная кислота 130, 128
Масляная краска 143
Масляноэтиловый эфир 136
Машинное масло 60
Медноаммиачный шель 204
Мезовинная кислота 159
Мелинит 92
Ментан 57
Меркаптан 270
Меркурийдидетил 93
Мерсеризация 197

Метаксилол 33
Металенона 9, 20
Металлорганические соединения 68
Метальдегид 105
Метан 7, 8
Метанитроанилин 219
Метанол 72
Метафенилендиамин 200, 219
Метил 11
Метиламин 216
Метиланилин 219
Метиларсин 274
Метилат 71
Метилацетилен 20
Метилдихлорарсин 275
Метилен 11
Метилкарбиол 74
Метилмышьяковая кислота 276
Метиловый спирт 72
— эфир 98
Метилоранж 227
Метилсульфид 270
Метилфениловый эфир 99
Метилэтиленокс 115
Метилэтиловый эфир 98
Метилэтилендиуксусная кислота 128, 150
Миндальное масло 142
Мирициловый спирт 84
Мицеллы 495
Молочная кислота 158
Молочнокислород брожение 158
Молочный сахар 183
Моноксим 118
Молосахарид 170
Морфин 259
Мочевая кислота 240
Мочевина 5, 237
Мультиротация 176
Муравьиная кислота 124, 180
Муравьиный альдегид 404
Мутаротация 176
Мыло 128
Мыловарение 139
Мыльный клей 140
Масомолочная кислота 158
Натриймалоновый эфир 150
Натрийметил 68
Натронная известь 7
Нафталин 52, 53, 155
Нафталинсульфокислота 52
Нафтен 54
Нафтол 94
Нафтолоранж 229
Невысыхающие маэла 142
Непредельные спирты 88
— углеводороды 16
Нефть 59
Нефтяной газ 59
Никотин 256
Нитрил 241
Нитробензол 48, 48
Нитрование 48
Нитроглицерин 144

Нитрогруппа 46
Нитрозоамин 217
Нитрозогруппа 217
Нитрооклетчатка 197
Нитрометан 46
Нитросоединения 46, 48
Нитрошам 198
Нитроэтан 46
Нормальный бутан 11
— пентан 12
Нуклеин 263
Нуклеиновая кислота 263
Нуклеопротеид 263

Обыкновенный эфир 98
Ожженное угля 64
Озавон 172
Озокерит 59
Оксис метиларсина 276
— фениларсина 279
— этиларсина 275
Оксизобензол 230
Оксидосоединения 229
Оксигемоглобин 263
Оксимидрохлорид 90
Оксидифты 157
Оксим 112, 116
Оксимасляная кислота 157
Оксиметилен 104
Оксидцеллюлоза 206
Олеиновая кислота 132
Олефин 17
Оливковое масло 142
Олифа 143
Олиум 259
Оптические изомеры 84
Ортоцитол 33
Осмоление 109

Пальмитиновая кислота 128
Пальмовое масло 142
Параказин 263
Параксилол 33
Паральдегид 105
Парафенилин 235
Парафуксин 235
Парафин 10, 60
Парниль Пенца 77
Патола 188
Пектиновые вещества 187
Пеларгоновая кислота 138
Пентаметилен 54
Пентан 17, 48
Пентозан 186
Пепсин 265
Пептон 266
Первичный спирт 81
Пергамент 192
Перегонка с водяным паром 211
Пикрат 92
Пикриновая кислота 91
Пивен 58
Пиперидин 253
Пиридин 253

Пирогаллол 96
Пирокатехин 95
Пироксилин 198
Пирром 247
Пластик 129
Подсолнечное масло 142
Полиметиленовые углеводороды 54
Полисахариды 161
Полувывисающие масла 142
Полукос 64
Предельные одноатомные спирты 85
Предельные многоатомные спирты 85
Предельные углеводороды 10
Проламин 263
Пропан 10
Процелиллоза 194
Пропил 11
Пропиламин 216
Пропиладетиден 20
Пропилен 11, 17
Пропилтеплический 80
Пропиловый спирт 81
— эфир 98
Пропионитрил 242
Пропионовая кислота 127, 130
Простые эфиры 58
Протамин 262
Протенд 261, 263
Противогаз 44

Радикал 11
Растительные жиры 142
Рацемат 158, 160
Рвотный камень 159
Реактив Гриньяра 272
— Миллона 261
— Фелинга 124, 171
— Швейцера 192
Реакция Варта 278
— Вюрца 10
— Мейера 276
— Фриделя и Крафта 35
Резорцин 95, 156
Ректифицированный спирт 79
Ротатый форитос 23
Роданистоводородная кислота 272
Роданистый калий 272
Розалилин 235
Рудничный газ 9

Салициловая кислота 160
Сало 137
Салол 162
Саломас 143
Салонин 143
Сальварсан 281
Сатурация 182
Сахарин 239
Сахарная кислота 176
Сахароза 181
Светильный газ 37
Свинцететраметил 68
Сегнетова соль 159, 171
Серный эфир 98

Сивушиное масло 73
 Сиккатив 143
 Сильвестрен 58
 Синигрин 273
 Синильная кислота 243
 Синий крест 275
 Синтез белков 266
 — Фитинга 34
 — Фриделя и Крафта 35
 Скато 249
 Склиндар 57
 Скруббер 37
 Слизевая кислота 176
 Сложный эфир 134
 Смазочное масло 60
 Смешанные амины 219
 — кетоны 117
 Смолоотделитель 37
 Сокод 76
 Соляровое масло 60
 Опермацет 146
 Спиртоукислота 157
 Спиртометр Траллеса 74
 Спирты 70
 Способ Пофмана 217
 Стеарин 128
 Стеариновая кислота 128
 Стеариновое производство 138
 Стереизомеры 84
 Стереохимия, теория 83
 Стрихнин 259
 Субстантивные красители 231
 Сульфаниловая кислота 219, 220
 Сульфид 270
 Сульфобензойная кислота 49
 Сульфогруппа 49
 Сульфокислоты 49
 Сульфоксиды 271
 Сульфон 271
 Сухая перегонка каменного угля 37
 Сычуг 262
 Талпин 179
 Таутомерия 167, 176, 178
 Тани 240
 Теобромин 240
 Теория Витта 231
 Терпен 57
 Терпентины 57
 Тетралин 65
 Тетраметилметан 12
 Технология сахара 182
 Тиодимитил 271
 Тиоспирт 270
 Тиофен 273
 Тиоциановая кислота 273
 Тиоэфир 270
 Тирозин 241
 Толь 38
 Толуидин 218
 Толуол 31, 32
 Третичный спирт 81
 Трехатомный фенол 96
 Трибромфенол 91

Триметиларсин 253
 Триметилден 54
 Триметилентглицоль 86
 Триметилуксусная кислота 128
 Триолеин 187
 Тринальмитин 137
 Трипептид 266
 Трипсин 265
 Триптофан 249
 Тристеарин 137
 Трисульфобензойная кислота 50
 Трифениламин 199
 Трифенилметан 51
 Тропан 257
 Тропин 258
 Троповая кислота 258
 Тростниковый сахар, 174, 181
 Тротил 48
 Углеводы 170
 Углеродород 7
 Угольная кислота 218
 Уксусная кислота 125, 126, 127
 Уксусное брожение 126
 Уксусноизоамилловый эфир 135
 Уксуснокислая медь 126
 Уксуснокислое железо 126
 Уксуснокислый кальций 126
 — натрий 126
 — свинец 126
 Уксусноуксусный эфир 134
 Уксусный альдегид 105
 Уротропин 109
 Фелингова жидкость 171
 Фенил 42
 Фениларсиповая кислота 281
 Фенилидразин 112, 225
 Фенилидразон 112, 116
 Фенилидразоний 221
 Фенилдиаларсин 275
 Фенилдиэтиловый эфир 279
 Фениловый эфир 99
 Фенол 89
 Фентфталени 156
 Фенолят 90
 Фибрин 262
 Фибриноген 262
 Фибронин 262
 Фитол 248
 Флоролюцин 96
 Флуоресценция 156
 Флюорен 52
 Формалин 104
 Формалиновые лепешки 104
 Формальдегид 104
 Формазид 237
 Формула Амстронга и Байера 31
 — Кекуле 30
 — Клауса 31
 — Толленса 177
 Формитос 23
 Фосфоропротени 262
 Фракционированная перегонка 154

Фруктоза 175, 180
Фталевая кислота 155
Фталевый ангидрид 155, 156
Фурасный оксид 92
Фукусин 235
Фумаровая кислота 152
Фурфурол 187

Химбензин 81
Хинин 257
Хинолин 254
Хинон 118
Хлопковое масло 142
Хлораль 110
Хлоральгидрат 110
Хлорангидрид 146
Хлорацетон 121
Хлорацетофенон 121
Хлорбензол 41
Хлористоводородный аммиак 215
Хлористая сера 271
Хлористый ацетил 146
Хлористый бензол 41
— бензол 153
— метил 20
— метилден 20
— тройник 21
— этил 21

Хлорокальциевая трубка 283
Хлорофилл 248
Хлороформ 22, 110
Хлорпиррин 92, 93
Хлортолукс 41
Холодильник 23
Хризидин 226
Хромоксеп 281

Цвет лука 250
Целлит 203
Целлабисоза 194
Целлоза 194
Целлолоид 198
Цетиловый спирт 84
Цианамид 246
Цианистый калий 244
Циановодородный аммоний 245
Цилиндровое масло 60
Цимаза 78
Цимол 34
Цинкдипропил 68
Цинкводметил 68

Цинкорганические соединения 68
Цистин 265
Четырехбромистый ацетилен 19
— углерод 20
Четыреххлористый углерод 22

Швейнфуртская зелень 127
Шимоза 92

Щавелевая кислота 148
Щавелевокальций 148

Эверитова соль 243
Экгонин 253
Экразит 94
Экстаустер 87
Эноккалор 28
Элаидиновая кислота 133
Эластин 262
Эмульсия 47
Этикомформные кристаллы 62
Энантовая кислота 130
Энант 76
Энол 167
Эосин 157
Эрелсин 265
Этан 9
Этерификация 136
Этил 11
Этиламин 216
Этиларсин 274
Этилат 71
Этилацетилен 20
Этилбензол 81, 34
Этилдихлорарсин 275
Этилен 13, 14, 15, 16
Этиленгликоль 86
Этилмалоновая кислота 150
Этилмышьяковая кислота 276
Этиленитрат 144
Этиленитрат 144
Этиловый спирт 56, 57, 58
— эфир 97
Этилпропиловый эфир 98
Этилсульфат 144
Этилсульфид 270
Эфир 96

Яблочная кислота 158
Ядровое мыло 140
Янтарная кислота 181, 247
Янтарный ангидрид 161

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
<i>Предисловие к первому изданию</i>	3
<i>Предисловие к четвертому изданию</i>	4
<i>Введение</i>	5
Органическое вещество и органическая химия	—

ГЛАВА ПЕРВАЯ

Углеводороды

<i>Углеводороды жирного ряда</i>	7
1. Открытие углерода и водорода в органическом соединении. 2. Метан, или болотный (рудничный) газ. 3. Свойства метана. 4. Предельные углеводороды. 5. Гомологический ряд. 6. Радикал. 7. Изомерия предельных углеводородов. 8. Свойства предельных углеводородов. 9. Этилен. 10. Особенности органических реакций. 11. Свойства, строение и применение этилена. 12. Олефины. 13. Ацетилен. 14. Свойства и применение ацетилена. 15. Гомологический ряд ацетилена	7—20
<i>Галогензамещенные предельные углеводороды</i>	20
16. Металлеция. 17. Свойства галогензамещенных предельных углеводородов. 18. Открытие галогена в органическом соединении. 19. Получение галогензамещенных предельных углеводородов. 20. Способы получения галогензамещенных предельных углеводородов.	20—28
<i>Ароматические углеводороды</i>	28
21. Бензол. 22. Гомологический ряд бензола. Жирные и ароматические углеводороды. Изомерия положения. 23. Получение ароматических углеводородов. Синтез Фиттига. Синтез Фриделя и Крафта. 24. Сухая перегонка каменного угля. 25. Коксбензольная промышленность. 26. Галогензамещенные ароматические углеводороды. 27. Влияние положения галогена и молекулы на свойства галогензамещенных ароматических углеводородов. 28. По нятие о боевых отравляющих веществах. 29. Свойства и применение галогензамещенных ароматических углеводородов в качестве лакирующих. 30. Нитросоединения. 31. Ароматические нитросоединения. 32. Ароматические нитросоединения как взрывчатые вещества. Тротил. 33. Нитросоединения предельных углеводородов. 34. Различия в способах нитрования ароматических и жирных углеводородов. 35. Сульфокислоты	28—50
<i>Многоядерные ароматические углеводороды</i>	50
36. Определение и классификация. 37. Дифенил. 38. Дифенилметан и трифенилметан. 39. Нафталин и антрацен	50—54
<i>Алициклические углеводороды</i>	54
40. Определение. 41. Полиметиленовые углеводороды. 42. Каучук и гуттаперча. 43. Резиновая промышленность. 44. Терпены	54—59

<i>Углеводороды в технике</i>	59
45. Нефть. 46. Газовый бензин и крекинг-процесс. 47. Нефтяная промышленность. 48. Ожигание угля	59—66
Вопросы для повторения	66

ГЛАВА ВТОРАЯ

Металлоорганические соединения

49. Значение металлоорганических соединений. 50. Цинкорганические соединения. 51. Магнийорганические соединения	68—69
Вопросы для повторения	69

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

Спирты

<i>Предельные одноатомные спирты</i>	70
52. Введение. 53. Метиловый спирт. 54. Техническое получение метилового спирта. 55. Этиловый спирт. 56. Брожение. 57. Энзимы. 58. Техническое получение этилового спирта. 59. Винокуренная промышленность. 60. Пропиловые спирты. 61. Бутиловые спирты. 62. Амиловые спирты. 63. Вращение плоскости поляризации света. 64. Стереохимическая теория. 65. Спирты цетиловый и миристиловый. 66. Предельные одноатомные спирты	70—85
<i>Предельные многоатомные спирты</i>	85
67. Глицоли. 68. Глицерины. 69. Спирты высшей атомности	85—88
<i>Непредельные спирты</i>	88
70. Аллиловый спирт	—
<i>Ароматические спирты и фенолы</i>	89
71. Фенол, или карболовая кислота. 72. Пикриновая кислота. 73. Хлорпикрин. 74. Крезолы. 75. Нафтолы. 76. Двухатомные фенолы. 77. Трехатомные фенолы. 78. Ароматические спирты	89—96
<i>Простые эфиры</i>	96
79. Этиловый эфир. 80. Строение, свойства и применение этилового эфира. 81. Строение и способы получения простых эфиров. 82. Общие свойства простых эфиров. 83. Ароматические эфиры	96—100
Вопросы для повторения	100

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

Альдегиды и кетоны

<i>Альдегиды</i>	102
84. Получение и строение альдегидов. 85. Муравьиный альдегид. 86. Уксусный альдегид. 87. Свойства альдегидов. 88. Хлораль и хлорацеталь. 89. Иодная реакция этилового спирта. 90. Непредельные жирные альдегиды. 91. Кротоновый альдегид. 92. Гидразоны и оксимы. 93. Ароматические альдегиды. 94. Свойства ароматических альдегидов	102—115

Кетоны	115
95. Получение, строение и свойства кетонов. 96. Жирные предельные кетоны. 97. Ацетон. 98. Смешанные и ароматические кетоны. 99. Хинон. 100. Антрахинон. 101. Камфора. 102. Галондозамещенные кетоны. 103. Бромацетон. 104. Хлорацетон. 105. Хлорацетофенон	115—122
Вопросы для повторения	122

ГЛАВА ПЯТАЯ

Карбоновые кислоты

Одноосновные предельные кислоты	123
106. Введение. 107. Муравьиная кислота. 108. Уксусная кислота. 109. Пропионовая, масляная и валериановая кислоты. 110. Пальмитиновая и стеариновая кислоты. 111. Гомологический ряд предельных одноосновных кислот	123—131
Одноосновные непредельные кислоты	131
112. Акриловая кислота. 113. Кротоновые кислоты. 114. Олеиновая кислота. 115. Гомологический ряд кислот $C_nH_{2n-1}COOH$. 116. Кислоты линолевая и линоленовая	131—134
Сложные эфиры	134
117. Получение и строение сложных эфиров. 118. Свойства сложных эфиров. 119. Этерификация. 120. Общее понятие о жирах. 121. Расщепление жиров. 122. Стеариновое производство. 123. Мыловарение. 124. Мыловаренная промышленность. 125. Маргарин. 126. Маргаритовая промышленность. 127. Растительные жиры. 128. Маслобойная промышленность. 129. Олифа. 130. Гидрогенизация жиров. 131. Сложные эфиры минеральных кислот. 132. Нитроглицерин. 133. Воска	134—146
Хлорангидриды и ангидриды кислот	146
134. Хлорангидриды. 135. Ангидриды. 136. Производные кислот и кислотный остаток	146—148
Двухосновные предельные кислоты	148
137. Щавелевая кислота. 138. Малоновая кислота. 139. Янтарная кислота. 140. Общая характеристика предельных двухосновных кислот	148—152
Непредельные двухосновные кислоты	152
141. Фумаровая и малеиновая кислоты	—
Ароматические кислоты	153
142. Бензойная кислота. 143. Дробная (фракционированная) перегонка. 144. Фталевые кислоты	153—157
Оксикислоты	157
145. Общие свойства оксикислот. 146. Молочные кислоты. 147. Яблочная кислота. 148. Винная кислота. 149. Лимонная кислота	157—160
Ароматические оксикислоты	160
150. Салициловая кислота. 151. Аспирин. 152. Салол. 153. Галловая кислота	160—162

<i>Альдегидо- и кетонкислоты</i>	
154. Определение. 155. Ацетоуксусный эфир. 156. Строение и свойства ацетоуксусного эфира	162
Вопросы для повторения	162—167
	167

ГЛАВА ШЕСТАЯ

Углеводы

157. Определение	170
<i>Моносахариды</i>	
158. Определение. 159. Реактив Фелинга. 160. Строение и свойства глюкозы. 161. Реакция гидролиза. 162. Строение и свойства фруктозы. 163. Строение и свойства моносахаридов. 164. Альдогексозы. 165. Таутомерия глюкозы. 166. Мультиротация. 167. Формулы Толленса. 168. Сложные и простые эфиры моносахаридов. 169. Танины. 170. Дубильные вещества. 171. Кетогексозы	170—180
<i>Сахароподобные полисахариды</i>	181
172. Определение. 173. Тростниковый сахар. 174. Технологии сахара. 175. Сахарная промышленность. 176. Лактоза или молочный сахар. 177. Мальтоза	181—186
<i>Несахароподобные полисахариды</i>	186
178. Определение. 179. Пентозаны. 180. Крахмал. 181. Картофельная патока. 182. Крахмал в природе и его строение. 183. Крахмалопаточная промышленность. 184. Передвижение углеводов по растению. 185. Гидролизующие ферменты. 186. Декстрины. 187. Гликоген. 188. Инулин. 189. Клетчатка. 190. Лигнин. 191. Бумага. 192. Свойства целлюлозы. 193. Осахаривание целлюлозы. 194. Гидролиз целлюлозы. 195. Структура целлюлозы. 196. Алкалицеллюлоза и гидратцеллюлоза. 197. Мерсеризация тканей. 198. Сложные эфиры целлюлозы. 199. Азотнокислые эфиры целлюлозы. 200. Пироксалин. 201. Бездымный порох. 202. Коллоидная вата. 203. Нитрошелк. 204. Вискозный шелк. 205. Уксуснокислые эфиры клетчатки. 206. Медноаммиачный шелк. 207. Промышленность искусственного шелка. 208. Простые эфиры целлюлозы. 209. Окисление целлюлозы	186—207
Вопросы для повторения	209

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

Органические вещества, содержащие азот

210. Открытие азота в органических соединениях	209
<i>Амины</i>	210—220
211. Анилин. 212. Понятие об аминах. 213. Амины жирного ряда. 214. Получение жирных аминов по способу Гофмана. 215. Ароматические и смешанные амины. 216. Отличие ароматических аминов от жирных	221
<i>Диазосоединения</i>	221—225
217. Диазосоединения как соли диазония. 218. Реакция диазосоединений	225
<i>Азокрасители</i>	225—232

219. Азосоединения. 220. Аминоазосоединения. 221. Оксидазосоединения. 222. Красители и крашение	225—232
<i>Красители ряда трифенилметана</i>	232
223. Введение. 224. Парафуксин и фуксин. 225. Лейкооснования. 226. Псевдооснования красителей. 227. Красители. 228. Фуксин и парафуксин в технике. 229. Анилино-красочная промышленность	232—237
<i>Амиды кислот</i>	237
230. Свойства амидов. 231. Общие реакции получения амидов. 232. Мочевина. 233. Свойства бипурета	237—239
<i>Имиды</i>	239
234. Строение и свойства имидов. 235. Сахарин. 236. Мочевая кислота. 237. Ксантин, теобромин и кофеин	239—240
<i>Аминокислоты</i>	240
238. Общая характеристика	—
<i>Нитрилы и изонитрилы</i>	241
239. Нитрилы. 240. Изонитрилы или карбихамины. 241. Синильная кислота. 242. Циановая кислота. 243. Галогидные цианы. 244. Цианамид. 245. Бромбензилцианид	241—246
<i>Азотсодержащие гетероциклические соединения</i>	247
246. Пиррол. 247. Пиррол в природе. 248. Хлорофилл. 249. Индол. 250. Индиго. 251. Пиридин. 252. Хинолин. 253. Общая характеристика алкалоидов. 254. Алкалоиды группы пиридина. 255. Алкалоиды группы хинолина. 256. Алкалоиды группы тропана. 257. Алкалоиды группы индола. 258. Алкалоиды опиума	249—259
<i>Белковые вещества</i>	259
259. Общая характеристика. 260. Собственно белки. 261. Протеиды. 262. Сложность белковой молекулы. 263. Гидролиз белков. 264. Синтез белков	259—267
<i>Вопросы для повторения</i>	267

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

Органические вещества, содержащие серу

265. Меркаптаны, или тиоспирты. 266. Сульфиды, или тиоэфиры. 267. Иприт, или горчичный газ. 268. Роданистоводородная, или тиоциановая кислота. 269. Горчичные масла. 270. Тиофен	270—273
<i>Вопросы для повторения</i>	273

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

Органические вещества, содержащие мышьяк

271. Арсенны. 272. Арсены как боевые отравляющие вещества. 273. Галогенозамещенные предельные арсенны. 274. Люизиты. 275. Замещенные ароматические арсенны. 276. Адамсит, или дифениламинхлорарсин. 277. Сальварсан	274—281
<i>Вопросы для повторения</i>	282

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ

Количественный анализ и вывод формулы органического вещества

Количественный анализ	283
278. Определение водорода и углерода по Либиху. 279. Определение азота по Дюма. 280. Определение азота по способу Кьельдаля. 281. Определение галогенов по Карпусу	283—295
Вывод формулы	296
282. Установление простейшей эмпирической формулы. 283. Определение молекулярного веса	296—297
Предметный указатель	299



Редактор Е. Чепракова.

Сдана в набор I/XI 1932 г.

Формат 62×94 $\frac{1}{10}$.

Уполн. Главлита № В-59792.

Технический редактор Ф. Закатов.

Подписана к печати 10/VI 1933 г.

Тип. зн. в 1 л. л. 51.584.

Заказ № 4064.

ГЛТИ № 239.

Тираж 40.000—19 $\frac{1}{2}$ л.