

А ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. АЛЕКСѢЕВА,

ПРОФЕССОРА УНИВЕРСИТЕТА СВ. ВЛАДИМИРА.

ТРЕТЬЕ

ИЗМѢНЕННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ ИЗДАНИЕ.

1322

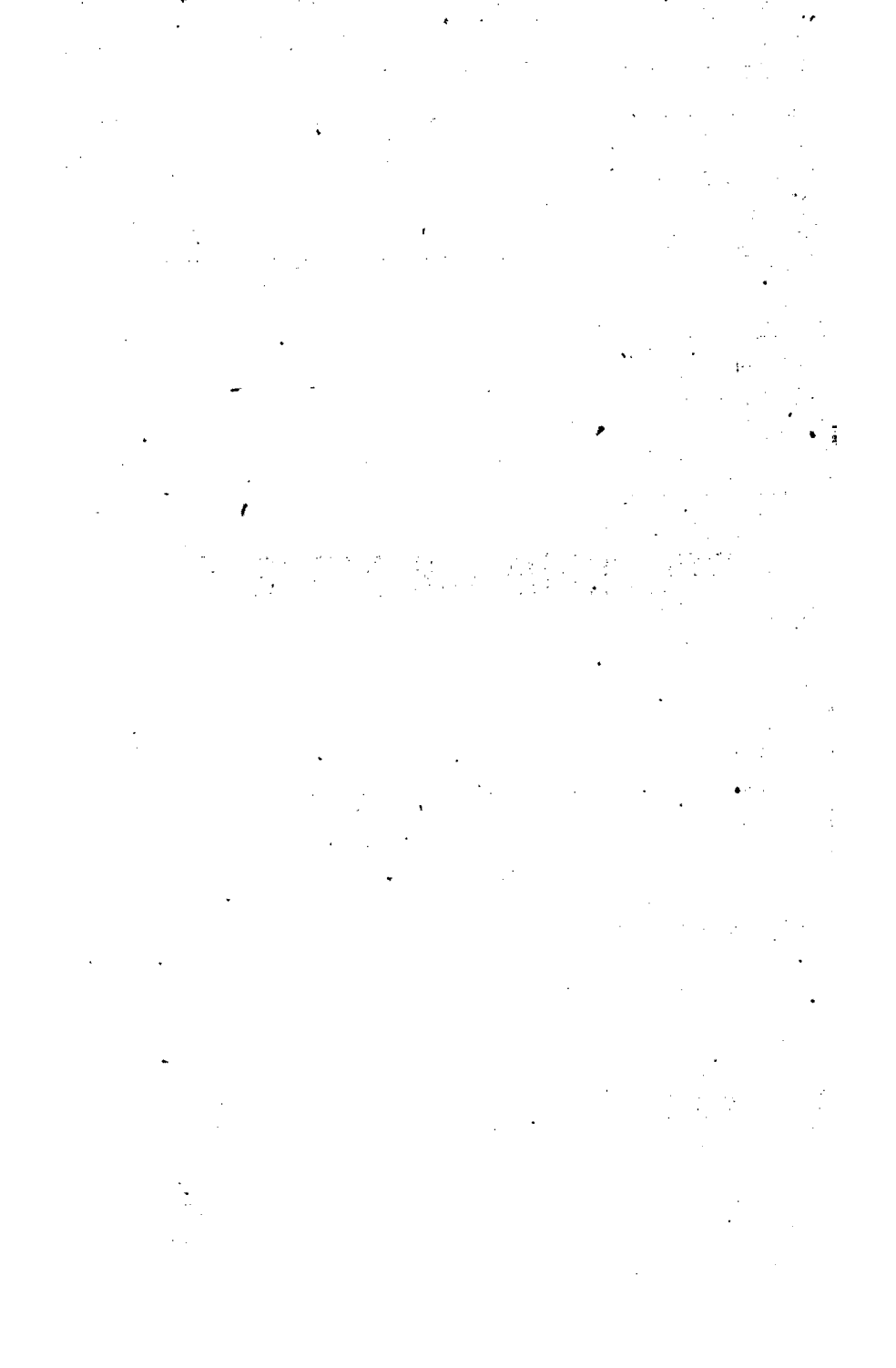
КІЕВЪ.

Тип. С. П. Кузьменко, Ново-Евксавет. уз., собств. д.

1894.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.

1322



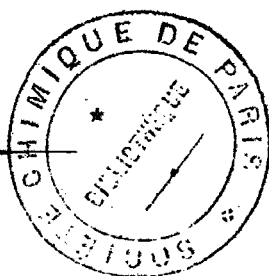
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. АЛЕКСѢЕВА,

ПРОФЕССОРА УНИВЕРСИТЕТА СВ. ВЛАДИМИРА.

ТРЕТЬЕ

ИЗМѢНЕННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ ИЗДАНИЕ.



КІЕВЪ.

Тип. С. В. Кульженко, Ново-Евксавет. ул., собств. д.

1894.



208992

Печатано по опредѣленію Совѣта Университета Св. Владимира.

Ректоръ Университета *Н. Рениенкамифъ.*

Корректуру держали: Н. Володимовичъ и П. Алексѣевъ 2-й.

ПРЕДИСЛОВІЕ

КЪ ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНІЮ.

Въ основаніе перваго изданія (1877 г.) настоящей книги положены были мои **Лекціи Органической Химіи** (1-й вып. вышелъ въ 1868 г.), особенность которыхъ составляло послѣдовательное проведеніе понятія о дигидратахъ и тригидратахъ и примѣненіе его къ объясненію нѣкоторыхъ реакцій и состава нѣкоторыхъ соединений.

При второмъ изданіи я старался устранить указанные мнѣ въ первомъ изданіи недостатки, главнымъ же образомъ то предпочтеніе, которое въ немъ было оказано кислороднымъ соединеніямъ въ ущербъ соединеніямъ другихъ элементовъ.

Относительно втораго изданія мнѣ замѣчали, что гораздо удобнѣе было бы излагать отдѣльно жирныя и ароматическія соединенія. Но я думаю, что подобное раздѣленіе трудно провести вполне послѣдовательно, и что оно влечетъ за собой необходимость повторяться, чтобы выставить на видъ аналогіи и различія, существующія между тѣми и другими. Оставивъ поэтому въ третьемъ изданіи систему изложенія неизмѣненной, я ввелъ въ него всѣ тѣ новыя пріобрѣтенія науки, которыя мнѣ казались наиболѣе существенными. Не смотря на все стараніе, я не могъ избѣжать

значительнаго увеличенія объема моего учебника (почти на $\frac{1}{5}$) сравнительно съ первымъ изданіемъ.

По примѣру втораго изданія, въ нѣкоторыхъ случаяхъ у меня сдѣланы ссылки на журналъ нашего Химическаго Общества *), преимущественно съ цѣлью познакомить учащихся съ этимъ журналомъ, дающимъ возможность слѣдить за развитіемъ химіи. Между прочимъ, въ немъ, въ ежегодныхъ «Обзорахъ русской химической литературы», находятся указанія на различные руководства и пособия.

П. Алексѣевъ.

24 февраля
1884 г.

*) Журналъ Физико-Химическаго Общества при И. Спб. Университетѣ, или сокращенно Х. Ж.; непосредственно возлѣ стоящая цифра означаетъ томъ; цифра 2 въ скобкахъ—второй отдѣлъ; послѣдняя цифра—страницу. Журналъ этотъ выходитъ выпусками: 9 въ годъ (въ нынѣшнемъ году томъ 16) цѣна съ пересылкой и доставкой 5 р. въ годъ. Подписчики обращаются въ Спб. Университетъ, въ химическую лабораторію.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	СТРАН.
Введение	1
Углеводороды	11
Спирты (моногидраты)	91
1. Спирты одноатомные	94
2. Спирты двуатомные	130
3. Спирты трехатомные	144
4. Спирты четырехатомные	152
5. Спирты пятиатомные	—
6. Спирты шестиатомные	153
Дигидраты	156
Альдегиды	160
1. Альдегиды одноатомные	—
2. Альдегиды двуатомные	184
а) Альдегидоспирты	—
б) Альдегиды собственно двуатомные	190
3. Альдегиды трехатомные	195
Углеводы	198
Тригидраты	219
Кислоты	220
А. Кислоты одноатомные	—
Б. Кислоты многоатомные	268
1. Кислоты двуатомные одноосновные	—
а) Спиртоукислоты	—
б) Ангидридо- и альдегидокислоты	290
2. Кислоты двуатомные двуосновные	293
3. Кислоты трехатомные одноосновные	315

	СТРАН.
4. Кислоты трехатомныя двусосновныя . . .	321
5. Кислоты трехатомныя трехосновныя . . .	325
6. Кислоты четырехатомныя одноосновныя . . .	328
7. Кислоты четырехатомныя двусосновныя . . .	331
8. Кислоты четырехатомныя трехосновныя . . .	337
9. Кислоты пятиатомныя	339
10. Кислоты шестиатомныя	342
Производныя угольной кислоты	348
Органическія соединенія, содержащія сѣру	351
Тиосоединенія	—
Сульфокислоты	358
Органическія соединенія, содержащія азотъ	388
Аммины	—
Гидрациновыя соединенія	389
Азосоединенія	392
Аммиачныя производныя альдегидовъ	401
Амиды	404
Производныя гидроксиламина	426
Цианистыя соединенія	427
Амидныя производныя угольной кислоты	431
Мочевая кислота	437
Алкалоиды	464
Бѣлковыя вещества	481
Органическія соединенія, содержащія элементы	
группы фосфора	488
Металлоорганическія соединенія	492
Алфавитный указатель	497
Опечатки	516

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.

ВВЕДЕНІЕ

Предметъ химіи — изслѣдованіе состава, тѣлъ и процессовъ, происходящихъ при измѣненіи состава.

Обыкновенно химію дѣлятъ на неорганическую и органическую. Дѣленіе это осталось еще съ того времени, когда полагали, что органическія вещества могутъ образоваться только въ организмахъ, подъ вліяніемъ единственной жизненной силы. Мы знаемъ теперь, что, подобно тому, какъ неорганическія вещества, такъ и огромное число органическихъ веществъ могутъ быть получены въ лабораторіяхъ, и что при образованіи ихъ дѣйствуютъ тѣже самыя силы, и имѣютъ нѣчто тѣже самыя законы. Въ настоящее время, поэтому, подъ именемъ органической химіи разумѣютъ тотъ отдѣлъ общей химіи, который занимается изученіемъ соединений углерода. Изученіе этихъ соединений отдѣляютъ собственно, удобства ради, потому что число ихъ весьма велико, и такъ какъ они представляютъ нѣкоторыя особенности.

Тогда какъ другіе элементы даютъ съ водородомъ небольшое число соединений, такъ напр. хлоръ — одно, сера — два, число соединений углерода съ водородомъ безчисленно. Въ числѣ этихъ соединений есть газы, жидкости и твердыя тѣла разнаго вкуса и запаха. Даже, соединения эти отличаются своей легкой плавкостью.

Нѣкоторые соединения углерода, какъ напр. спиртъ, уксусная кислота, были извѣстны уже весьма давно; тѣмъ не менѣе органическая химія начала развиваться только съ начала настоящаго столѣтія. Но въ этотъ краткій періодъ времени она сдѣлала замѣчательно быстрые успѣхи; при изученіи органическихъ соединений выработано весьма много важныхъ положеній и интересныхъ обобщеній.

Соединенія углерода находятся обыкновенно въ смѣси съ другими; первое, поэтому, къ чему слѣдуетъ приступить при ихъ изученіи, это—полученіе ихъ въ чистомъ состояніи, затѣмъ—опредѣленіе ихъ состава. Съ методами полученія тѣмъ въ чистомъ состояніи мы познакомимся въ курсѣ. Для опредѣленія же состава мы должны узнать, во-первыхъ, качество, а во-вторыхъ—количество элементовъ.

Много органическихъ соединений содержатъ только углеродъ и водородъ; въ нѣкоторыхъ же, кромѣ того, находится и кислородъ, азотъ и т. д. Наконецъ, искусственно мы можемъ получить соединенія углерода, содержащія почти всѣ элементы.

Открытие углерода въ органическихъ соединеніяхъ не представляетъ никакой трудности, такъ какъ ни въ одномъ органическомъ соединеніи нѣтъ столько кислорода, чтобы его было достаточно для образованія угольной кислоты съ углеродомъ; воды съ водородомъ и азотноватой кислоты съ азотомъ; поэтому-то при накаливаніи безъ доступа воздуха, или же при незначительномъ его доступѣ, въ остаткѣ постоянно получается уголь. Извѣстны только весьма немногія органическія вещества, богатые кислородомъ, которые при разложеніи вполне превращаются въ газообразные продукты: муравьиная кислота ($\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$), щавелевая кислота ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$). Но и въ нихъ легко открыть углеродъ при прокалываніи ихъ съ какою нибудь легко-окисляющимъ веществомъ, напр. окисью мѣди. Образование въ этомъ случаѣ угольной кислоты не трудно доказать обыкновеннымъ способомъ.

При послѣднемъ опытѣ образованіе воды укажетъ на содержаніе водорода.

О присутствіи азота можно судить уже по тому, что органическія вещества, его содержащія, обыкновенно при прокалываніи распространяютъ особенный запахъ, напоминающій запахъ горящихъ волосъ. Можно пользоваться также и тѣмъ, что многія вещества, содержащія азотъ, при прокалываніи со щелочами, отдаютъ его въ видѣ амміака.

Болѣе однако общій и весьма чувствительный способъ открытія азота основывается на томъ, что, при прокалываніи органическаго вещества, содержащаго азотъ, съ металлическимъ калиемъ или натріемъ, образуется соединеніе металла съ синеродомъ. Образованіе послѣдняго можетъ быть доказано

прибавленіемъ къ раствору остатка отъ прокаливанія нѣсколькихъ капель жезлѣзнаго купороса и затѣмъ соляной кислоты. Синій осадокъ или зеленовато-синее окрашиваніе, въслѣдствіе образованія берлинской лазури, указываетъ на содержаніе азота.

Сѣра и фосфоръ могутъ быть открыты въ видѣ сѣрной и фосфорной кислотъ при нагреваніи въ запаянной трубкѣ органическаго вещества, содержащаго эти элементы, съ азотной кислотой; или, при прокаливаніи со смѣсью селитры и углекислаго натрія.

Если вещество содержитъ галогиды, то послѣдніе, послѣ прокаливанія вещества съ ѣдкими щелочами, могутъ быть открыты обыкновеннымъ способомъ.

Мы не будемъ входить въ описаніе методовъ, служащихъ для количественнаго опредѣленія составныхъ частей органическаго вещества, а свяжемъ только нѣсколько словъ о сущности ихъ.

Руководствомъ для органическаго анализа можетъ служить составленный мною „*Органическій анализъ*“ („Аналитическая химія“, изд. подъ редакціей Д. Менделѣева. Колич. анализъ, вып. II, Спб. 1886. Стр. 153—227), а также Мейшуткина. Аналитическая химія. 5-е изд. 1883, стр. 473—526. Особенности приемы анализа газовъ изложены въ статьѣ г. *Густавсона*. Газовый анализъ (Аналитич. химія изд. подъ ред. Д. Менделѣева. Колич. анализъ, вып. II стр. 228—290).

Углеродъ и водородъ обыкновенно опредѣляютъ за-разъ, для чего взвѣшенное количество органическаго вещества прокаливаютъ, сжигаютъ съ окисляющими веществами (окисью мѣди, хромистосвинцовой солью) въ стеклянной трубкѣ и продукты сгоранія пропускаютъ первоначально чрезъ трубку съ хлористымъ кальціемъ, гдѣ поглощается вода, и затѣмъ чрезъ приборъ съ ѣдкимъ кали, гдѣ удерживается угольная кислота. Взвѣсивая эти приборы до и послѣ опыта, найдемъ количество образовавшейся углекислоты и воды. А такъ какъ въ 44 ч. первой находится 12, или въ 11 частяхъ—3 части углерода, а въ 9 частяхъ воды одна часть водорода, то понятно, что изъ количества образовавшихся углекислоты и воды легко узнать количество углерода и водорода, находящихся во взятомъ для анализа вѣсѣ органическаго вещества.

Если вещество, взятое нами для анализа, состояло только изъ углерода и водорода, то понятно, что сумма найденныхъ

вѣсовыхъ количествъ углерода и водорода должна быть равна взятому вѣсу вещества; слѣдовательно, мы имѣемъ средство для контроля нашего анализа. Въ случаѣ же если вещество содержитъ кроме того и кислородъ, который прямо определить не можемъ, а находимъ изъ разности, — мы лишаемся возможности контролировать нашъ анализъ. Этотъ недостатокъ элементарнаго органическаго анализа вовсе нечувствителенъ для насъ, благодаря той точности, съ которою могутъ быть определены другіе элементы. Такъ напр. вѣроятная погрѣшность въ определѣніи углерода $= - 0,24\%$, а водорода $+ 0,125\%$. Тѣмъ не менѣе, такъ какъ кислородъ мы определяемъ изъ разности, элементарному анализу должны предшествовать качественныи анализъ, чтобы не принять по ошибкѣ какой-либо другой элементъ за кислородъ.

Исторія науки представляетъ намъ примѣры подобной ошибки. Долгое время составъ таурина выражали формулой $C^2H^7NO^5$, пока не оказалось, что въ немъ находится $25,8\%$ сѣры. Ошибка эта произошла отъ того, что, найдя въ немъ $19,3\%$ углерода, $5,0\%$ водорода, $11,2\%$ азота, остальные 64% сочли за кислородъ.

Предложенные способы прямого определѣнія кислорода не вошли въ употребленіе по своей сложности. Предложено напр. прокаливать органическое вещество въ атмосферѣ азота съ окисью ртути; при этомъ получаются вода, углекислота и ртуть. Изъ количества последней вычисляется количество потребленнаго кислорода, а вычитая его изъ количества кислорода, находящагося въ углекислотѣ и водѣ, узнаютъ количество кислорода, содержащееся въ изслѣдуемомъ веществѣ.

Для определѣнія каждаго изъ другихъ элементовъ производятъ отдѣльный опытъ.

Азотъ определяют или въ видѣ газа, или въ видѣ амміака. Въ первомъ случаѣ вещество сжигаютъ съ окисляющими веществами, какъ напр. съ окисью мѣди, стараясь предотвратить образованіе окисловъ азота, и собираютъ выделяющійся азотъ; во второмъ же случаѣ вещество разлагаютъ прокаливаніемъ со щелочами, напр. съ такъ-называемой натристой известью, образующійся амміакъ поглощаютъ соляной кислотой и определяют въ видѣ нашатырной платины.

Сѣру, фосфоръ и металлы, находящіеся въ органическомъ соединеніи, переводятъ въ сѣрную и фосфорную кислоты и азотнокислые соли и определяют обыкновеннымъ способомъ.

Галогиды определяют, нагревая органическое вещество съ азотной кислотой въ присутствіи азотновислого серебра, при чемъ и получаются галогенныя серебряныя соединения.

Погрѣшность въ опредѣленіи азота въ видѣ амміака отъ 0,1 до 0,2%, серы отъ 0,03 до 0,1%, галогеновъ отъ 0,03 до 0,2%.

Приведемъ слѣдующій примѣръ вычисленія результатовъ элементарнаго анализа:

При сжиганіи 0,31 грам. уксусной кислоты получено 0,31 гр. угольной кислоты и 0,31 воды. На основаніи сказаннаго выше, 0,31 гр. угольной кислоты содержатъ $0,31 \times 3 = 0,93$ углерода, а 0,31 воды — $\frac{0,31}{9}$ водорода.

Въ 100 частяхъ уксусной кислоты, слѣдовательно, находится $\frac{0,93 \times 3 \times 100}{11 \times 0,31} = 39,8\%$ углерода и $\frac{0,31 \times 100}{9 \times 0,31} = 6,8\%$ водорода. Остальные 53,4% составляютъ кислородъ, такъ какъ, при качественномъ анализѣ не открыто никакого другаго элемента. Отношеніе между частицами водорода, кислорода и углерода мы находимъ при дѣленіи % на най. такъ:

для углерода: $\frac{39,8}{12} = 3,3$
 водорода: $\frac{6,8}{1} = 6,8$
 кислорода: $\frac{53,4}{16} = 3,3$

Т. е., что най углерода, водорода и кислорода относятся какъ 3,3:6,8:3,3 или, принявъ 3,3 за единицу, какъ 1:2:1 и потому простѣйшая формула для уксусной кислоты будетъ $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}$. Процентный составъ, вычисленный изъ этой формулы, $\text{C} = 40\%$, $\text{H} = 6,8\%$ и $\text{O} = 53,4\%$, отличается отъ найденнаго въ предѣлахъ погрѣшностей опыта.

Элементарный анализъ, позволяя намъ опредѣлить отношенія между найми элементовъ входящихъ въ составъ органическаго соединенія, не даетъ возможности сдѣлать какое-либо заключеніе о величинѣ частицы соединенія, т. е. о величинѣ того наименьшаго количества, въ которомъ соединеніе вступаетъ въ реакцію.

Опредѣлить величину частицы соединенія, такъ напр. опредѣлить—выражается-ли частица уксусной кислоты формулой $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}$, или $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2$, или $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^3$ и т. д., можно только изучая реакціи уксусной кислоты и ея производныя (соеди-

ненія изъ нея образующіся). Существуетъ однако болѣе краткій и болѣе вѣрный путь къ рѣшенію этого вопроса.

Основной законъ физики и химіи—законъ Авогадро и Ампера гласитъ, что всѣ тѣла въ газообразномъ и парообразномъ состояніи въ равныхъ объемахъ, при одинаковыхъ условіяхъ температуры и давленія, заключаютъ равное число частицъ. Отсюда слѣдуетъ, что въса частицъ пропорціональны плотностямъ пара или газа. А такъ какъ за 1, къ которой относятъ всѣхъ частицъ, принимаютъ всѣхъ половины частицы водорода, то ясно, что всѣхъ частицы какаго-либо тѣла равняется удвоенной плотности его, въ парообразномъ состояніи, по отношенію къ водороду.

Очень часто плотность пара относятъ не къ водороду, что естественно, а къ воздуху, и тогда, для того чтобы перейти отъ плотности пара къ вѣсу частицы, нужно умножить ее на удвоенное отношеніе плотности воздуха къ плотности водорода— $2 \times \frac{1}{0,0032} = 28,8$.

Для опредѣленія плотности пара какаго-либо соединенія мы имѣемъ два способа: или измѣряемъ объемъ, занимаемый извѣстнымъ вѣсомъ пара (способъ Гь-Люссака, Гофмана, В. Мейера, Менделѣева и т. д.^{*)}), или опредѣляемъ вѣсъ извѣстнаго объема пара (способъ Дюма), записывая какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ температуру и показаніе барометра.

Подробности объ опредѣленіи плотности пара см. Аналитическая химія, изд. подъ редакціей Д. Менделѣева, статья Д. И. Менделѣева „*Опредѣленіе плотности газовъ и паровъ*“. Колич. анализъ. Вып. II, стр. 291—365. См. также Х. Ж. 9 (2) 55, 11 (2) 189 и 15, 60.

Плотность пара уксусной кислоты по отношенію къ водороду 30,6, отсюда всѣхъ ея частицы 61,2. А такъ какъ всѣхъ частицы ея, вычисленный изъ формулы $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, равенъ 30, то и понятно, что частица уксусной кислоты выражается формулой $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, а не $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$.

Всѣхъ частицы можетъ быть опредѣленъ еще легче по способу Ландольта, если взять два одинаковой длины и толщины

*) При этомъ объемъ, занимаемый паромъ, измѣрится, или непосредственно, или же опредѣляется изъ объема вытѣсненной ртути, легкоплавнаго сплава, или воздуха.