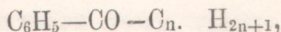


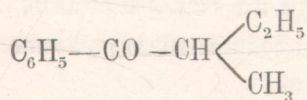
6. 0 пропил-фениль кетонъ *).

А. П о п о в а.

Исзлѣдуя реакцію окисленія надъ изобутил-фениль кетономъ, полученнымъ мною сухой перегонкой смѣси солей бензойной и изопропилоуксусной кислоты, я нашелъ въ продуктахъ окисленія бензойную, изомасляную и уксусную кислоты (¹). Образование первыхъ двухъ кислотъ изъ упомянутаго кетона вполнѣ понятно и идетъ согласно съ расщепленіемъ другихъ кетоновъ ряда



гдѣ постояннымъ продуктомъ является бензойная кислота на счетъ C_6H_5-CO , а жирный радикаль C_nH_{2n+1} , окисляясь самъ по себѣ, даетъ, смотря по строенію, соответственные продукты. Что-же касается уксусной кислоты, то, какъ мнѣ кажется, происхожденіе ея вѣриѣ всего объясняется дальнѣйшимъ окисленіемъ изомасляной кислоты (²). Другое объясненіе на этотъ счетъ едва ли будетъ справедливымъ. Такъ напр. возможно было бы предположить въ изслѣдованномъ кетонѣ примѣсь изомера, отвѣчающаго такой формулѣ



который могъ образоваться на счетъ метил-этил-уксусной кислоты, если только дѣйствующая оптически валеріановая кислота отвѣчаетъ этой послѣдней по своему строенію. Такой кетонъ, при окисленіи, долженъ былъ бы распадаться на бензойную кислоту и метил-этильный кетонъ, который въ свою очередь далъ бы двѣ частицы уксусной кислоты. Но пока нѣтъ достаточныхъ основаній приписывать оптически дѣйствующей валеріановой кислотѣ стро-

(*) См. Ж. Р. Х. О. 5, 27.

(¹) Ж. Р. Х. О. 4, 70; Ann. 162, 151; Ber. 5, 38.

(²) Стр. 1.

ніе метил-этил-уксусной кислоты, а слѣдовательно, нельзя допустить образованіе упомянутого кетона. Но еще можно было бы предположить въ изслѣдованномъ мною кетонѣ присутствіе простѣйшаго изопропил-фениль кетона, который могъ бы образоваться на счетъ изопропилоуксусной кислоты, тѣмъ болѣе, что небольшая примѣсь этого кетона едва-ли могла быть обнаружена рѣзко при анализѣ полученнаго мною препарата. Изопропил-фениль кетонъ точно также могъ бы дать въ конечномъ результатѣ, кромѣ бензойной, уксусную кислоту. Образованіе такого кетона нельзя было отрицать въ виду прежнихъ изслѣдованій другихъ химиковъ (Фиттиха, Лимприхта, Фриделя), указывавшихъ на происхожденіе простѣйшихъ кетоновъ при сухой перегонкѣ солей нѣкоторыхъ жирныхъ кислотъ. Если такимъ образомъ образованіе изопропил-фениль кетона имѣло мѣсто при сухой перегонкѣ смѣси солей бензойной и изопропилоуксусной кислоты, то можно думать, что смѣсь солей бензойной и масляной кислотъ можетъ дать, кромѣ пропил-фениль кетона, еще простѣйшій этил-фениль кетонъ. Само собою разумѣется, что кетоны эти трудно было бы отдѣлить вполне другъ отъ друга, но въ такомъ случаѣ примѣсь этил-фениль кетона обнаружилась бы легко въ видѣ уксусной кислоты въ продуктахъ окисленія. При такихъ условіяхъ предположеніе о присутствіи изопропил-фениль кетона въ изслѣдованномъ мною изобутил-фениль кетонѣ получило бы значительную долю вѣроятія. На этомъ основаніи я считалъ излишнимъ готовить путемъ сухой перегонки солей соответствующихъ кислотъ пропил-фениль кетонъ и обслѣдовать продукты его окисленія. Изложенные далѣе результаты устраняютъ предположеніе о присутствіи простѣйшаго этил-фениль кетона въ полученномъ мною продуктѣ, такъ какъ уксусной кислоты, по окисленіи этого послѣдняго, не оказалось, а это даетъ право пренебречь предположеніемъ о присутствіи изопропил-фениль кетона въ видѣ примѣси въ изобутил-фениль кетонѣ. Да и вообще едва-ли можно допустить образованіе низшихъ кетоновъ при условіи, если кислоты, употребляемыя для этого, берутся въ возможно чистомъ состояніи.

Для полученія пропил-фениль кетона была взята смѣсь известковыхъ солей бензойной и масляной кислотъ. Послѣдняя кис-

лота, полученная броженіемъ сахара, предварительно была очищена дробной перегонкой съ Линнемановскимъ дефлегматоромъ и взята только та порція, которая кипѣла между $158^{\circ},5$ — 161° . Въ чистотѣ этой кислоты я убѣдился анализомъ серебряной соли, приготовленной дробнымъ осажденіемъ изъ раствора известковой соли; при этомъ получалось количество серебра въ каждомъ осадкѣ, отвѣчающее содержанію серебра въ соли масл. кисл. Смѣсь соли, состоящая изъ 200 гр. $(C_3H_7COO)_2Ca$ и 166 гр. $(C_6H_5CO_2)_2Ca$, была сложена въ 10-ть небольшихъ ретортъ и затѣмъ подвергалась сухой перегонкѣ. Получено было 164 гр. сырого продукта, отдѣленного отъ воды настаиваніемъ на хлористомъ кальціѣ. При перегонкѣ съ термометромъ большая часть продукта, состоящего изъ бензола, динпропил-кетона, бензофенона и другаго, высококипящаго вещества, кипѣла между 200° — 230° . При фракціонированіи была отдѣлена часть продукта съ точкой кипѣнія 218° — $221^{\circ},5$.

Для анализа взято 0,1635 гр. вещества, которые, при сжиганіи съ окисью мѣди и въ струѣ кислорода, дали 0,4410 гр. угольной кислоты и 0,1207 гр. воды.

Что въ процентахъ выразится такъ:

вычислено:	найдено:
C — 81,08	—80,91.
H — 8,10	— 8,13.

Кетонъ этотъ по свойствамъ своимъ представляется въ видѣ безцвѣтной жидкости съ весьма пріятнымъ ароматическимъ запахомъ; со временемъ онъ принимаетъ слегка желтоватый оттѣнокъ. При продолжительномъ взбалтываніи и настаиваніи съ двусѣрнistoкислыми щелочами кетонъ этотъ не образуетъ двойнаго соединенія; удѣльный вѣсъ его 0,992 при 15° ; при охлажденіи смѣсью снѣга и соли, кетонъ этотъ не затвердѣваетъ.

Для окисленія 5 гр. кетона было взято 30 гр. двухромокислаго калия, 10 гр. сѣрной кислоты и 100 гр. воды. Послѣ пятичасоваго нагреванія, смѣсь была разбавлена 100 куб. с. воды и подвергнута перегонкѣ. Собранные сначала 63 к. с. (а) кислаго перегона, содержавшаго небольшое количество неизмѣненнаго кето-

на, были насыщены углекислымъ кальціемъ. Потомъ отдѣлено еще около 100 к. с. (б) перегона и также нейтрализованы. По прибавленіи къ смѣси 100 к. с. воды, былъ собранъ, при дальнѣйшей перегонкѣ, третій перегонъ (в) и обработанъ углекислымъ кальціемъ. Изъ остатка отъ перегонки, послѣ обработки углекислымъ натріемъ, потомъ соляной кислотой, выдѣлена была бѣлая творожистая масса, которая послѣ высушиванія и возгона, оказалась по всѣмъ признакамъ бензойной кислотой; точка плавленія ея найдена при 120°,5. Точно также наибольшая часть известковой соли, полученной изъ третьяго перегона (в) состояла изъ бензойной кислоты: присутствіе жирной летучей кислоты въ этой порціи соли легко обнаружилось: во 1-хъ, по виду кристалловъ известковой соли; во 2-хъ, по запаху, напоминавшему отчасти уксусную, отчасти пропионовую кислоту, когда соль была обработана соляной кислотой; наконецъ, въ 3-хъ, по отдѣленіи свободной бензойной кислоты, къ фильтрату было прибавлено нѣсколько капель алкоголя и смѣсь при кипяченіи давала запахъ нѣсколько отличавшійся отъ уксуснаго эфира. Чтобы обнаружить натуру жирной летучей кислоты въ известковыхъ соляхъ перегонныхъ (а) и (б), я бралъ маточные растворы отъ закристаллизовавшихся частію солей для осажденія азотнокислымъ серебромъ и кристаллы отъ перегона (а).

Полученные осадки, послѣ промыванія и высушиванія, дали при прокаливаніи слѣдующія числа:

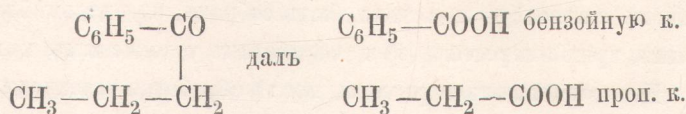
- 1) 0,2288 гр. серебряной соли отъ перегона (а) дали 0,1365 гр. металлическаго серебра.
- 2) 0,2102 гр. серебряной соли отъ перегона (б) дали 0,1253 гр. металлическаго серебра.
- 3) 0,1905 гр. серебряной соли отъ кристалловъ перегона (а) дали 0,1121 гр. металлическаго серебра.

Или въ процентахъ:

найдено:			вычислено для
1	2	3	$C_3H_5AgO_2$
Ag — 59,65%	59,61%	58,84%	59,66%

Судя по этимъ анализамъ, слѣдуетъ заключить, что жирной кислотой является здѣсь пропионовая и, слѣдовательно, распаденіе

самого кетона идетъ аналогично другимъ членамъ этого ряда, по такой схемѣ:



Хотя Эрнстъ Шмидтъ и Фибергъ^(*), спустя нѣсколько мѣсяцевъ послѣ появленія въ печати моей статьи объ этомъ изслѣдованіи, указываютъ, что при окисленіи полученнаго ими тѣмъ же путемъ пропила-фенилъ кетона, главными продуктами является бензойная и пропионовая кислоты, но вмѣстѣ съ тѣмъ „auch geringe Mengen von Essigsäure und Kohlensäure;“ но я склоненъ думать, что уксусная кислота явилась у нихъ вслѣдствіе нечистоты препарата.

1872 г.

7. 0 дибензилъ кетонъ *)

А. П о п о в а.

Для кетоновъ ароматическихъ, содержащихъ карбониль CO, связанный съ одной стороны съ бензиломъ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$, а съ другой съ жирнымъ или жирно-ароматическимъ радикаломъ, являются возможными слѣдующіе общіе случаи строенія:

- 1) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$
- 2) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$
- 3) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH} <$
- 4) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C} <$

(*) Ernst Schmidt und E. Fieberg Втр. 6, 498.

(*) См. Ж. Р. Х. О. 5, 24.

Руководясь нѣкоторыми теоретическими соображеніями ⁽¹⁾, я высказалъ предположеніе, что при окисленіи такихъ кетонъ бензилъ будетъ отщепляться отъ карбонила и перейдетъ въ бензойную кислоту; между тѣмъ какъ остальная группа вмѣстѣ съ карбониломъ превратится въ соотвѣтствующую кислоту.

Мои изслѣдованія надъ окисленіемъ простѣйшихъ представителей этого ряда, метил-бензильнымъ и этил-бензильнымъ кетонами, вполне оправдали высказанное предположеніе. Для большаго доказательства малой устойчивости бензила по сравненіи съ другими радикалами, я изслѣдовалъ окисленіе дибензильнаго кетона. Опытные результаты этого изслѣдованія составляютъ предметъ настоящей статьи.

Для полученія этого кетона было взято 150 гр. известковой соли фенилоуксусной кислоты и подвергались сухой перегонкѣ небольшими порціями. Сырого продукта, отдѣленнаго отъ воды, получено 55 граммъ. Большая часть при перегонкѣ съ термометромъ переходила между 318'—321°. Очищенный перегонкой продуктъ, вѣроятно, вслѣдствіе перегрѣванія не застывалъ сначала при охлажденіи даже до—5°; между тѣмъ по наблюденіямъ Радзисевскаго ⁽²⁾ сырой продуктъ весьма легко кристаллизуется. Обработывая часть продукта двуѣрнистою щелочью, мнѣ удалось получить кристаллы, но они по изслѣдованіи оказались чистымъ кетономъ, а не двойнымъ соединеніемъ. Прибавка одного кристалла къ всему количеству полученнаго жидкаго продукта заставила тотчасъ-же закристаллизоваться всю массу. Послѣ этого легко уже было очистить продуктъ сначала повторенной кристаллизацией изъ алкогольнаго или эфирнаго растворовъ, потомъ полученные кристаллы были сплавлены и при медленномъ охлажденіи снова получились въ видѣ длинныхъ прозрачныхъ призмъ, расположенныхъ звѣздообразно. Въ чистотѣ продукта я убѣдился слѣдующимъ анализомъ:

⁽¹⁾ Ж. Р. Х. О. 4,64; Ann. II6,302.

⁽²⁾ Br. Radziszewski. Ber. 3,198

1) 0,2150 гр., при сжиганіи съ окисью мѣди и въ струѣ кислорода, дали 0,6744 грам. угольной кислоты и 0,1363 гр. воды.

Что въ процентахъ:

вычислено:	найдено:
C—85,71.	85,53.
H— 6,66.	7,02.

Эти числа отвѣчаютъ формулѣ $C_{12}H_{10}O$.

Свойства его вполне согласуются съ указаніями Радзиги и Шейфера³⁾. Точка плавленія кетона найдена мною при 30°; онъ кипитъ при 320°—321°.

Для окисленія 5 гр. кетона было взято 15 гр. двуххромового калия, 5 гр. сѣрной кислоты и 100 куб. сент. воды. Реакція окисленія была ведена при слабомъ нагреваніи въ баллонѣ, соединенномъ съ обратно-поставленнымъ холодильникомъ, верхній конецъ котораго сообщался съ шаровымъ аппаратомъ, наполненнымъ растворомъ хлористаго барія и амміака; угольная кислота выдѣлялась въ довольно значительномъ количествѣ, чего незамѣчалось въ другихъ случаяхъ окисленія кетоновъ. Когда окисляющая смѣсь приняла зеленое окрашиваніе, окисленіе было остановлено. Смѣсь издавала тогда запахъ бензойнаго альдегида; однакоже мнѣ не удалось выдѣлить его въ свободномъ видѣ. По охлажденіи баллона со смѣсью, замѣчены были въ жидкости кристаллы весьма похожіе на бензойную кислоту. По отдѣленіи этихъ послѣднихъ фильтрованіемъ, жидкость была разведена 100 куб. сент. воды и подвергалась перегонкѣ до полученія 150 куб. сент. перегона, который былъ нейтрализованъ известковой водой и выпаренъ до образования кристалловъ.

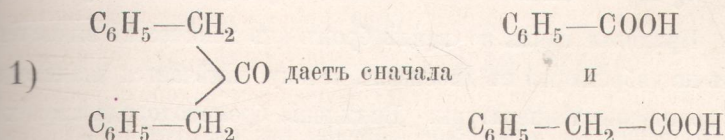
Съ остаткомъ отъ перегонки было поступлено подобно тому, какъ это я дѣлалъ во всѣхъ описанныхъ прежде случаяхъ окисленія ароматическихъ кетоновъ.

Изслѣдуя кислоту, отдѣленную фильтрованіемъ окисляющей смѣси, а также полученную изъ известковой соли и изъ остатка

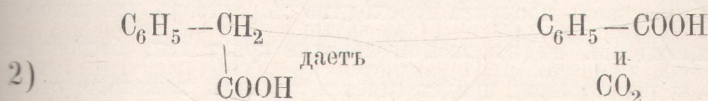
³⁾ Loc. cit.

отъ перегонки я убѣдился по кристаллической формѣ свободной кислоты, по точкѣ плавленія ея ($120^{\circ} - 120^{\circ},5$) и по формѣ кристалловъ известковой соли, что это была кислота бензойная. Между тѣмъ, кромѣ бензойной, ожидалась еще и фенило-уксусная кислота, но всѣ попытки найти эту послѣднюю въ продуктахъ окисленія дибензилъ кетона не увѣнчались успѣхомъ.

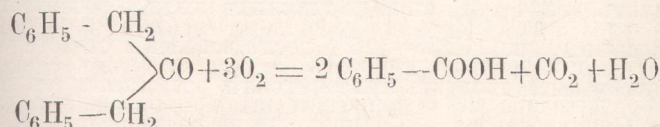
И такъ, при окисленіи дибензилъ кетона образуется только бензойная и угольная кислоты. Значительное количество послѣдней происходитъ, вѣроятно, на счетъ дальнѣйшаго окисленія фенило-уксусной кислоты, которая, какъ извѣстно изъ прежнихъ изслѣдованій Мёллера и Штреккера (¹), не отличается постоянствомъ при дѣйствіи на нее окисляющихъ веществъ. Реакція окисленія изслѣдованнаго кетона идетъ, слѣдовательно, въ двухъ фазахъ:



Далѣе фенило-уксусная кислота распадается на бензойную кислоту и угольный ангидридъ:



Такимъ образомъ разщепленіе дибензилъ кетона можно выразить такимъ уравненіемъ:



(1) Möller und Strecker. Ann. 113, 64.

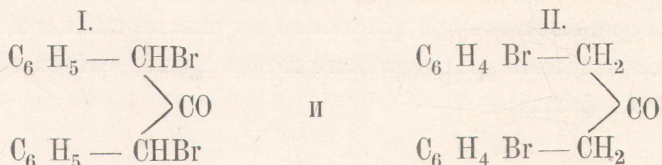
Что касается разщепленія кетоновъ, отвѣчающихъ 3 и 4 случаямъ строенія, то и здѣсь, вѣроятно, обнаружится легкая окисляемость бензила сравнительно съ другими радикалами.

1872 г.

8 0 дибромдипбензиль кетонъ (*)

Студ. О. Богускаго.

Кромѣ продуктовъ прямого присоединенія къ радикалу фенилу, при дѣйствіи брома на дипбензиль кетонъ, возможно ожидать образованія еще двухъ изомерныхъ соединений, въ случаѣ симметрическаго замѣщенія въ каждомъ изъ бензильныхъ:



Приливая капля по каплѣ бромъ (въ количествѣ вычисленномъ на дибромюръ) къ дипбензиль кетону, замѣчается значительное повышеніе температуры. Выдѣленіе бромоводорода происходитъ по прошествіи нѣкотораго времени, уже подъ конецъ реакціи. Сырой продуктъ получается окрашеннымъ въ бурой цвѣтъ; это окрашиваніе, по видимому, является не отъ избытка брома, а въ слѣдствіе осмоленія. При кипяченіи съ разбавленнымъ алкоголемъ, небольшая часть продукта переходитъ въ растворъ, изъ котораго, по охлажденіи, выдѣляются игольчатые кристаллы, большая же часть, нерастворимая представляется въ видѣ тяжелаго густаго масла бурого цвѣта и неспособнаго, какъ кажется, затвердѣвать. При испытаніи на галондъ по Бейльштейну (1) оказалось, что тотъ и другой продуктъ содержатъ бромъ. Кристаллическій продуктъ, полученный въ видѣ длинныхъ иголокъ розоватаго цвѣта, плавился при 112,3'—115', послѣ плавленія отчасти бурѣлъ. Маслообразный продуктъ при перегонкѣ разлагается съ выдѣленіемъ бромоводорода. Оба продукта не растворялись въ холодной и кипящей водѣ.

(*) См. Ж. Р. Х. О. 5,23

(1) Ibid. 4,358.

Анализъ кристаллическаго продукта далъ слѣдующіе результаты:

1) 0,2462 гр. вещества дали при сжиганіи	}	0,4402 гр. CO ₂
		и 0,0819 гр. H ₂ O
2) 0,1966 гр. вещества дали		0,1955 гр. AgBr
3) 0,6478 гр. „ „		0,6446 гр. „

Что въ процентахъ составитъ

теорія	опытъ		
	1.	2	3
C—48,91	48,74	—	—
H— 3,26	8,69	—	—
Br—43,47	—	42,50	42,44

Слѣдовательно, эти анализы приводятъ къ формулѣ дибромдипензилъ кетона C₁₅H₁₂Br₂O.

Съ цѣлю умѣрить реакцію и такимъ образомъ устранить осмоление большей части продукта, дипензилъ кетонъ былъ взятъ въ одномъ случаѣ въ сѣроуглеродномъ растворѣ, а въ другомъ въ хлороформовомъ. Приливая къ такимъ растворамъ бромъ и охлаждая смѣсь реагирующихъ веществъ, получается, по удаленіи растворителей свободнымъ выпариваньемъ, бѣловатая чешуйчатая кристаллическая масса, содержащая тѣмъ не менѣе маслообразное соединеніе, но въ весьма незначительномъ количествѣ. Полученный при такихъ условіяхъ продуктъ плавится при 66—67° (при употребленіи растворителемъ сѣроуглерода) и при 55—56° (когда для растворенія дипензилъ кетона употребляется хлороформъ). Будучи же очищенъ перекристаллизацией изъ алкоголя, продуктъ реакціи является въ длинныхъ иглчатыхъ кристаллахъ, слегка розоватаго цвѣта, и плавится уже значительно выше, чѣмъ сырой продуктъ; точка плавленія повышается по мѣрѣ удаленія маслообразнаго соединенія; что видно изъ слѣдующихъ цифръ, получен-

ныхъ при наблюденіяхъ: 1) 105—106°, 2) 109—110° и 3) 112—113°. Последняя цифра отвѣчаетъ наиболѣе чистому продукту. Аналитическія опредѣленія, какъ и въ первомъ случаѣ, даютъ указанія на составъ $C_{15}H_{12}Br_2O$.

	}	0,4774 гр. CO_2
1) 0,2650 гр. вещества дали при сжиганіи		и
		0,0675 гр. H_2O

2) 0,3335 гр. вещества дали 0,3390 гр. $AgBr$

Что въ процентахъ составить:

теорія	опытъ	
	1	2
C—48,91	49,09	—
H— 3,26	2,83	—
Br—43,47	—	43,26

Чтобы опредѣлить мѣста, занимаемыя двумя аями брома въ изслѣдованномъ продуктѣ, и вмѣстѣ съ тѣмъ узнать принадлежность его къ одной изъ приведенныхъ выше формулъ строенія (I—II), необходимо было изслѣдовать продукты окисленія. При окисленіи слѣдовало ожидать образованія или бром-бензойной кислоты $C_6H_4Br-COOH$ (1—2, 1—3, 1—4 ряда), въ такомъ случаѣ получилось бы указаніе на помѣщеніе брома въ фенилѣ и строеніе этого соединенія отвѣчало бы формулѣ (II); или же просто образованія бензойной кислоты C_6H_5-COOH и тогда имѣли бы доказательства въ пользу помѣщенія брома въ жирной группѣ, соотвѣтственно формулѣ (I). Но къ сожаленію, непредвидѣнныя обстоятельства не дали возможности прослѣдить эти опыты и эти вопросы остались безъ рѣшенія.

9. Изслѣдованіе воды колодцевъ Бѣлянскаго лагеря подъ Варшавой въ гигиеническомъ отношеніи *).

Д-ра Аквилева.

Бѣлянскій лагерь расположенъ подъ Варшавой, по Новогеоргіевскому шоссе, въ 7-ми верстахъ отъ города. Въ немъ обыкновенно помѣщаются двѣ пѣхотныя дивизіи, отдѣленные одна отъ другой Бѣлянскою шоссеюною дорогою.

Лагерь граничитъ съ передней стороны съ Новогеоргіевскимъ шоссе, а съ задней съ Бѣлянскимъ лѣсомъ, лежитъ на почвѣ, болѣе или менѣе песчаной; занимаетъ пространство въ длину около трехъ верстъ, а въ ширину около полуверсты и раздѣляется въ военномъ отношеніи на два крыла: правое и лѣвое.

Лагерное время обыкновенно начинается съ іюня мѣсяца и оканчивается августомъ,—слѣдовательно, продолжается три мѣсяца. Во все это время войска исключительно пользуются водою изъ колодцевъ, находящихся въ самомъ лагерѣ, такъ какъ рѣка Висла, расположена отъ него не менѣе, какъ на разстояніи одной версты.

Сколько мнѣ извѣстно, до сихъ поръ еще не было произведено химическаго изслѣдованія воды колодцевъ этого лагеря, да же и съ санитарною цѣлію. Между тѣмъ важность подобнаго изслѣдованія сама собою очевидна съ одной стороны потому, что составныя части водъ колодцевъ обыкновенно представляютъ большія колебанія, а съ другой—еще и потому, что такой, неизвѣстной по своимъ составнымъ частямъ, водою, а слѣдовательно, по здоровости ея или вредности, пользуется ежегодно въ продолженіи трехъ мѣсяцевъ не менѣе 10-ти тысячъ человѣкъ войскъ.

Число колодцевъ. Всѣхъ колодцевъ въ Бѣлянскомъ лагерѣ 16-ть, для праваго крыла 7-мъ, а для лѣваго крыла 9-ть.

*) См. Военно-медиц. журн. Октябрь, 1874 г.

Нумерація колодцевъ. Такъ какъ колодцы расположены вдоль лагеря по одной линіи, то нумерація ихъ идетъ по порядку отъ праваго крыла къ лѣвому. Такимъ образомъ самый дальнѣйшій отъ г. Варшавы колодецъ будетъ н° 1-й, а самый ближайшій къ городу будетъ н° 16-й.

П л а н ъ и з с л ѣ д о в а н і я .

При изслѣдованіи прежде всего имѣлось въ виду опредѣлить сравнительное достоинство воды колодцевъ, чтобы пользоваться ими для гигиеническихъ цѣлей. Для этого я счелъ нужнымъ изучить: 1) физическія свойства и качества воды, какъ то: температуру, цвѣтъ, прозрачность, вкусъ, запахъ и жесткость; 2) при химическомъ изслѣдованіи я обратилъ вниманіе на качественный и количественный составъ воды. Относительно количественнаго анализа я занялся только опредѣленіемъ тѣхъ составныхъ частей, которыя важны для санитарныхъ цѣлей, а именно: 1) опредѣленіемъ количества органическихъ веществъ вообще; 2) неорганическихъ веществъ также вообще; 3) опредѣленіемъ въ неорганическихъ веществахъ количества солей извести въ частности; 4) опредѣленіемъ веществъ, находящихся въ водѣ *in suspensione*.

К о л о д е ц ъ № 1 .

Физическія свойства. При температурѣ -4° Ц. вѣшняго воздуха температура воды была $+5\frac{1}{2}^{\circ}$ Ц. Вода совершенно прозрачна, безцвѣтна, содержала весьма мало взвѣшенныхъ веществъ. Вкусъ ея пріятный, но слегка жестковатый, безъ всякаго запаха. На 100 к. сант. требовала для образованія пѣны $38\frac{1}{2}$ к. сант. мыльно-спиртоваго раствора.

Количественный анализъ. Въ 1000 к. сант. воды содержалось:

Плотныхъ веществъ вообще 0,3210 грм.

Изъ нихъ:

а) Взвѣшенныхъ веществъ 0,0170 „

б) Органическихъ веществъ 0,1610 „

в) Солей извести 0,0924 „

г) Прочихъ неорганическихъ веществъ 0,0506 „

Колодец № 2.

Физическія свойства. При температурѣ -1°Ц. вѣшняго воздуха температура воды была $+6^{\circ}\text{Ц.}$ Вода совершенно безцвѣтна, прозрачна, содержала весьма мало взвѣшенныхъ веществъ. Вкусъ весьма пріятный, безъ всякаго запаха. На 100 к. сант. требовалось для образованія пѣны 35 к. сант. мыльно-спиртоваго раствора.

Количественный анализъ. Въ 1000 к. сант. воды содержалось:

Плотныхъ веществъ вообще 0,255 грм.

Изъ нихъ:

- а) Взвѣшенныхъ веществъ 0,007 „
- б) Органическихъ веществъ 0,123 „
- в) Солей извести 0,084 „
- д) Прочихъ неорганическихъ веществъ 0,041 „

Колодец № 3.

Физическія свойства. При температурѣ $+2^{\circ}\text{Ц.}$ вѣшняго воздуха темпер. воды была $+6^{\circ}\text{Ц.}$ Вода мутновата, съ легкимъ желтымъ оттѣнкомъ, заключала значительное количество взвѣшенныхъ веществъ, изъ которыхъ нѣкоторыя плавали въ ней въ видѣ хлопьевъ. Вкусъ ея жесткій, непріятный, но безъ особеннаго запаха. На 100 к. сант. вода требовала для образованія пѣны $42\frac{1}{2}$ к. сант. мыльно-спиртоваго раствора.

Количественный анализъ. Въ 1000 к. сант. воды содержалось:

Плотныхъ веществъ вообще 0,4140 грм.

Изъ нихъ:

- а) Взвѣшенныхъ веществъ 0,1150 „
- б) Органическихъ веществъ 0,1590 „
- в) Солей извести 0,1018 „
- д) Прочихъ неорганическихъ веществъ 0,0382 „

Колодець № 4.

Физическія свойства. При температурѣ $+6^{\circ}\text{C}$. выш-
него воздуха температура воды была $+6^{\circ}\text{C}$. Вода прозрачна, без-
цвѣтна, содержала немного взвѣшенныхъ веществъ. Вкусъ очень
пріятный, довольно мягкій и безъ всякаго запаха. На 100 к. сант
вода требовала для образованія пѣны 36 к. сант. мыльно-спирто-
ваго раствора.

Количественный анализъ. Въ 1000 к. сант. воды
содержалось:

Плотныхъ веществъ вообще 0,270 грм.

Изъ нихъ:

а) Взвѣшенныхъ веществъ 0,007 „

б) Органическихъ веществъ 0,140 „

в) Солей извести 0,083 „

д) Прочихъ неорганическихъ веществъ 0,040 „

Колодець № 6 ¹⁾.

Физическія свойства. При температурѣ $+5^{\circ}\text{C}$. выш.
воздуха темпер. воды была $+6^{\circ}\text{C}$. Вода мутна, желтоватаго цвѣта,
содержала весьма много взвѣшенныхъ веществъ. Вкусъ непріят-
ный, но мягкій, запахъ нѣсколько затхлый. На 100 к. сант. вода
требовала для образованія пѣны 36 к. сант. мыльно-спиртового
раствора.

Количественный анализъ. Такъ какъ вода была
мутна и содержала весьма много взвѣшенныхъ веществъ въ видѣ
хлопьевъ, то ей дано нѣсколько остояться, и въ такой остоявшейся
водѣ на 1000 к. сант. содержалось:

Плотныхъ веществъ вообще 0,288 грм.

Изъ нихъ:

а) Взвѣшенныхъ веществъ 0,0050 „

б) Органическихъ веществъ 0,1570 „

¹⁾ Колодець №5 былъ пересохшій и потому неизслѣдованъ.

- с) Солей извести 0,0864 грм.
 д) Прочихъ неорганическихъ веществъ 0,0396 „

Колодец № 7.

Физическія свойства. При температурѣ $+3^{\circ}\text{C}$. вѣш-
 няго воздуха температура воды была $+6^{\circ}\text{C}$. Вода прозрачна, без-
 цвѣтна, содержала немного взвѣшенныхъ веществъ. Вкусъ очень
 пріятный, довольно мягкій и безъ всякаго запаха. На 100 к. сант.
 вода требовала для образованія пѣны $37\frac{1}{2}$ к. сант. мыльно-спир-
 того раствора.

Количественный анализъ. Въ 1000 к. сант. воды
 содержалось:

Плотныхъ вообще веществъ 0,298 грм.

Изъ нихъ:

- а) Взвѣшенныхъ веществъ 0,032 „
 б) Органическихъ веществъ 0,131 „
 с) Солей извести 0,090 „
 д) Прочихъ неорганическихъ веществъ 0,045 „

Колодец № 8.

Физическія свойства. При температурѣ $+10^{\circ}\text{C}$. вѣш.
 воздуха темпер. воды была $+6^{\circ}\text{C}$. Вода мутна, съ желтоватымъ
 оттѣнкомъ, заключала довольно значительное количество взвѣшен-
 ныхъ веществъ, изъ которыхъ нѣкоторые плавали въ ней въ видѣ
 хлопьевъ. Вкусъ непріятный, запахъ нѣсколько затхлый. На 100
 к. сант. вода требовала для образованія пѣны 32 к. сант. мыльно-
 спиртового раствора.

Количественный анализъ. Въ 1000 к. сант. воды
 содержалось:

Плотныхъ веществъ вообще 0,285 грм.

Изъ нихъ:

- а) Взвѣшенныхъ веществъ 0,026 „
 б) Органическихъ веществъ 0,154 „

- с) Солей извести 0,082 грм.
 д) Прочихъ неорганическихъ веществъ 0,018 „

Колодець № 9.

Физическія свойства. При температурѣ $+10^{\circ}\text{C}$. внѣшняго воздуха температур. воды была $+6^{\circ}\text{C}$. Вода прозрачна, безцвѣтна, содержала весьма мало взвѣшенныхъ веществъ. Вкусъ пріятный, свѣжій, довольно мягкій и безъ всякаго запаха. На 100 к. сант. вода требовала для образованія пѣны $41\frac{1}{2}$ к. сант. мыльно-спиртового раствора.

Количественный анализъ. Въ 1000 к. сан. воды содержалось:

Плотныхъ веществъ вообще 0,225 грм.

Изъ нихъ:

- а) Взвѣшенныхъ веществъ 0,023 „
 б) Органическихъ веществъ 0,102 „
 с) Солей извести 0,080 „
 д) Прочихъ неорганическихъ веществъ 0,020 „

Колодець № 12¹⁾.

Физическія свойства. При температурѣ $+16^{\circ}\text{C}$. внѣшняго воздуха температура воды была $+7^{\circ}\text{C}$. Вода безцвѣтна, совершенно прозрачна, но содержала довольно значительное количество взвѣшенныхъ веществъ. Вкусъ довольно пріятный, свѣжій и безъ всякаго запаха. На 100 к. сант. вода требовала для образованія пѣны 30 к. сант. мыльно-спиртового раствора.

Количественный анализъ. Въ 1000 к. сант. воды содержалось:

¹⁾ Колодцы n^o 10-й и 11-й были пересохшіе и поэтому оставлены безъ изслѣдованія.

Плотныхъ веществъ вообще 0,302 грм.

Изъ нихъ:

- a) Взвѣшенныхъ веществъ 0,102 „
- b) Органическихъ веществъ 0,072 „
- c) Солей извести 0,099 „
- d) Прочихъ неорганическихъ веществъ 0,020 „

Колодець № 13.

Физическія свойства. При температурѣ $+16^{\circ}\text{C}$. вѣшняго воздуха темпер. воды была $+7\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$. Вода безцвѣтна, слегка мутновата, при отстаиваніи на днѣ сосуда получилось незначительное количество взвѣшенныхъ веществъ въ видѣ хлопьевъ. Вкусъ пріятный, свѣжій, мягкій и безъ всякаго запаха. На 100 к. сант. вода требовала для образованія пѣны 36 к. сант. мыльно-спиртового раствора.

Количественный анализъ. Въ 1000 куб. сант. воды содержалось:

Плотныхъ веществъ вообще 0,287 грм.

Изъ нихъ:

- a) Взвѣшенныхъ веществъ 0,003 „
- b) Органическихъ веществъ 0,157 „
- c) Солей извести 0,093 „
- d) Прочихъ неорганическихъ веществъ 0,093 „

Колодець № 14.

Физическія свойства. При температурѣ $+16^{\circ}\text{C}$. вѣшняго воздуха температура воды была $+7\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$. Вода безцвѣтна, прозрачна и почти не содержала взвѣшенныхъ веществъ. При отстаиваніи ея на днѣ сосуда было весьма мало осадка. Вкусъ пріятный, свѣжій, но слегка жестковатый, безъ всякаго запаха. На 100 к. сант. вода требовала для образованія пѣны 40 к. сант. мыльно-спиртового раствора.

Количественный анализъ. На 1000 к. сант. воды содержалось:

Плотныхъ веществъ вообще 0,340 грм.

Изъ нихъ:

- a) Взвѣшенныхъ веществъ 0,027 „
- b) Органическихъ веществъ 0,188 „
- c) Солей извести 0,102 „
- d) Прочихъ неорганическихъ веществъ 0,023 „

Колодец № 15.

Физическія свойства. При температурѣ $+16^{\circ}\text{C}$. температура воды была $+7^{\circ}\text{C}$. Вода безцвѣтна, слегка мутновата и содержала значительное количество взвѣшенныхъ веществъ. При отстаиваніи на днѣ сосуда образовался незначительной осадокъ въ видѣ хлопьевъ. Вкусъ довольно пріятный, свѣжій, но замѣтно жестковатый, безъ всякаго запаха. На 100 куб. сант. вода требовала для образованія пѣны 44 куб. сант. мыльно-спиртоваго раствора.

Количественный анализъ. Въ 1000 к. сант. воды содержалось:

Плотныхъ веществъ вообще 0.360 грм.

Изъ нихъ:

- a) Взвѣшенныхъ веществъ 0,006 „
- b) Органическихъ веществъ 0,205 „
- c) Солей извести 0,112 „
- d) Прочихъ неорганическихъ веществъ 0,036 „

Колодец № 16.

Физическія свойства. При температурѣ $+16^{\circ}\text{C}$. вѣшняго воздуха темпер. воды была $+7\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$. Вода безцвѣтна, слегка мутновата отъ плавающихъ въ ней взвѣшенныхъ веществъ. Вкусъ нѣсколько жестковатый, безъ всякаго запаха. На 100 к. сант. вода требовала для образованія пѣны 39 к. сант. мыльно-спиртоваго раствора.

Количественный анализъ. Въ 1000 к. сант. воды содержалось:

Плотныхъ веществъ вообще 0,245 грм.

Изъ нихъ:

- а) Взвѣшенныхъ веществъ 0,006 „
- б) Органическихъ веществъ 0,131 „
- в) Солей извести 0,099 „
- д) Прочихъ неорганическихъ веществъ 0,009 „

Качественный анализъ. Такъ какъ опытъ показалъ, что прѣсныя воды чаще всего содержатъ слѣдующія составныя части: кали, натръ, амміакъ, известъ, магнезію, желѣзо, сѣрную кислоту, фосфорную кислоту, кремневую кислоту, угольную, азотную и азотистую кислоты, органическія вещества и постороннія примѣси, то сообразно этому сдѣланъ мною и качественный анализъ, который далъ слѣдующіе результаты:

Изъ каждаго колодца взято 1000 к. сант. воды и выпарено до половины. Выпаренная такимъ образомъ вода подвергнута фильтраціи, при чемъ получились: осадокъ и фильтратъ.

Исслѣдованіе осадка.

Онъ растворенъ на фильтрѣ въ весьма маломъ количествѣ разведенной соляной кислоты, и затѣмъ такой растворъ подвергнутъ слѣдующимъ пробамъ:

1) Къ части раствора прибавлено роданистаго калия, при чемъ въ водѣ всѣхъ колодцевъ получалось окрашиваніе жидкости въ едва замѣтный красный цвѣтъ, указывавшій только на слѣды содержанія въ водѣ желѣза.

2) Другая, предварительно прокипяченная, часть раствора съѣдана съ ѣдкимъ амміакомъ и затѣмъ профильтрована, къ фильтрату прибавлено щавелевокислаго амміака, при чемъ получился бѣлый осадокъ, указывавшій на присутствіе извести. Этотъ осадокъ отдѣленъ фильтраціей и къ фильтрату прибавлено новое количество амміака и нѣсколько фосфорнокислаго натра для опре-

дѣленія присутствія магnezіи. Только въ колодцахъ н° н° 3, 6 и 14 получилось весьма малое количество магnezіи, судя по едва замѣтному бѣловатому помутнѣнію, въ прочихъ колодцахъ были только слѣды ея.

3) Къ третьей части раствора прибавлено хлористаго барія для опредѣленія присутствія сѣрной кислоты, которой однакоже не найдено.

4) Четвертая порція раствора выпарена до суха, остатокъ обработанъ соляной кислотой и водой, затѣмъ жидкость профильтрована и къ фильтрату прибавлено молибденовокислаго амміака для опредѣленія присутствія фосфорной кислоты, которой также не обнаружено въ водѣ всѣхъ колодцевъ.

Исслѣдованіе фильтрата.

1) Прибавлено къ пробѣ соляной кислоты и хлористаго барія для опредѣленія присутствія сѣрной кислоты: получено едва замѣтное помутнѣніе, указывавшее только на малѣйшіе слѣды присутствія сѣрной кислоты въ водѣ всѣхъ колодцевъ.

2) Проба смѣшана съ азотной кислотой и прибавлено азотнокислой окиси серебра, получился значительный бѣлый осадокъ, указывавшій на присутствіе хлора въ водѣ всѣхъ колодцевъ.

3) Взята проба и подкислена соляной кислотой, выпарена до суха и обработана соляной кислотой и водой, профильтрована и фильтратъ подвергнутъ дѣйствію молибденовокислаго амміака для опредѣленія присутствія фосфорной кислоты, которой не найдено и слѣдовъ во всѣхъ колодцахъ.

4) Порція фильтрата подвергнута выпариванію такимъ образомъ, что получился вполне сконцентрированный растворъ, который испробованъ красною реактивною бумажкою; — получилась щелочная реакція, а капля такого сгущеннаго раствора шипѣла на часовомъ стеклѣ при обработкѣ соляной кислотой. Слѣдовательно, въ водѣ всѣхъ колодцевъ содержались углекислыя щелочи.

5) Остальное количество вышеупомянутаго сконцентрированного раствора выпарено до суха, остатокъ прокипяченъ со спиртомъ, спиртный растворъ профильтрованъ, затѣмъ снова вы-

парень до суха, и полученный остатокъ растворень въ небольшомъ количествѣ воды и подвергнутъ вліянію бруцина въ сѣрной кислотѣ для опредѣленія азотной кислоты. Получалось въ водѣ всѣхъ колодцевъ яркочерное окрашиваніе, указывавшее на присутствіе азотной кислоты.

6) Порція фильтрата смѣшана съ хлористымъ амміакомъ, ѣдкимъ и щавелевокислымъ амміакомъ; получился бѣлый, но не обильный осадокъ, указывавшій на небольшое количество извести въ водѣ всѣхъ колодцевъ.

7) Жидкость и осадокъ, полученные при испытаніи (§ 6-й), подвергнуты фильтраціи, къ одной части фильтрата прибавлено амміака и фосфорнокислаго натра для опредѣленія присутствія магnezіи, которой только получены едва замѣтные слѣды въ водѣ всѣхъ колодцевъ. Остальная часть фильтрата выпарена до суха, остатокъ прокаленъ и раздѣленъ на двѣ части: одна для опредѣленія присутствія кали, а другая для опредѣленія присутствія натра. Для опредѣленія кали употреблена хлорная платина, которая показала только на слѣды присутствія кали въ водѣ всѣхъ колодцевъ. Для опредѣленія натра служило пироксьюрминокислое кали, которое указало на присутствіе натра въ водѣ всѣхъ колодцевъ.

8) Порція фильтрата подкислена соляной кислотой и выпарена до сильной концентраціи. Этотъ сконцентрированный растворъ подвергнутъ вліянію гидрата извести для опредѣленія присутствія амміака, при чемъ найдено, что въ водѣ колодцевъ № 1, 2, 4, 7, 13 и 15 были его только малѣйшіе слѣды, а въ водѣ колодцевъ № 3, 6 и 9 было его нѣсколько больше.

9) Къ порціи фильтрата прибавлено небольшое количество крахмального клейстера съ растворомъ іодистаго кали и затѣмъ нѣсколько капель чистой разведенной сѣрной кислоты для опредѣленія присутствія азотистой кислоты. Подъ вліяніемъ этой пробы вода колодцевъ № 3, 6, 9 и 12 окрашивалась въ значительно интенсивный красно-фіолетовый цвѣтъ, указывавшій на замѣтное присутствіе въ водѣ этихъ колодцевъ азотистой кислоты. Въ водѣ же прочихъ колодцевъ при вышеупомянутой пробѣ получа-

лось весьма легкое окрашивание въ розоватый цвѣтъ, указывавшій только на слѣды присутствія азотистой кислоты.

Объ органическихъ веществахъ и механическихъ примѣсяхъ уже сказано при количественномъ анализѣ.

Такимъ образомъ при изслѣдованіи помощію качественного анализа мы нашли слѣдующія составныя части: желѣзо (слѣды) кали (слѣды), натръ, амміакъ (слѣды), известь, магнезію (слѣды), сѣрную кислоту (слѣды), азотную кислоту, азотистую кислоту, хлоръ.

Для наглядности представляемъ таблицу, въ которой сопоставлены цифры, добытыя количественнымъ анализомъ.

Колодцы.	Плотныя вещества	Взвѣшенные вещества.	Органическія вещества.	Соли извести	Прочія неорганическія вещества
n ^o 1	0,321	0,017	0,161	0,0924	0,0506
n ^o 2	0,255	0,007	0,123	0,0840	0,0410
n ^o 3	0,414	0,115	0,159	0,1018	0,0382
n ^o 4	0,270	0,007	0,140	0,0830	0,0400
n ^o 6	0,288	0,005	0,157	0,0864	0,0369
n ^o 7	0,298	0,032	0,131	0,0900	0,0450
n ^o 8	0,285	0,026	0,154	0,0820	0,0180
n ^o 9	0,225	0,023	0,102	0,0800	0,0200
n ^o 12	0,302	0,102	0,072	0,0990	0,0200
n ^o 13	0,286	0,003	0,157	0,0930	0,0330
n ^o 14	0,340	0,027	0,188	0,1020	0,0230
n ^o 15	0,360	0,007	0,205	0,1120	0,0360
n ^o 16	0,245	0,006	0,131	0,0990	0,0090

З а к л ю ч е н і я.

Такъ какъ главною задачею изслѣдованія было опредѣлить сравнительное достоинство воды колодцевъ въ гигиеническомъ отношеніи, то, принимая во вниманіе результаты, добытыя при изученіи физическихъ свойствъ, количественнаго и качественного анализомъ, мы сдѣлали слѣдующіе выводы относительно употребленія воды колодцевъ въ гигиеническомъ отношеніи:

1) Такъ какъ всѣ колодцы, за исключеніемъ весьма немногихъ, заключали болѣе или менѣе значительное количество меха-

нических примѣсей, то они должны быть передъ каждымъ приходомъ войскъ въ лагерь тщательно вычищаемы.

Очистка колодцевъ всего проще и лучше можетъ быть произведена такимъ образомъ, что за три или четыре дня передъ употребленіемъ воды войсками должно быть сдѣлано ежедневное и въ значительномъ количествѣ отчерпываніе воды. Этимъ способомъ съ одной стороны удаляются накопившіяся нечистоты, а съ другой дается возможность набѣжать болѣе свѣжей и чистой водѣ, содержащей наименьшее количество взвѣшенныхъ веществъ. Особенно нужно это имѣть въ виду относительно колодцевъ н^о 3, 6 и 8, изъ которыхъ вода въ томъ видѣ, въ какомъ она теперь находится, ни въ какомъ случаѣ не должна быть употребляема для питья и для пищи безъ вреда для здоровья.

2) По доброкачественности, свѣжести, мягкости и меньшему содержанію неорганическихъ веществъ оказались колодцы н^о 2, 4, 7, 9, 12, 13 и 16, которыми можно пользоваться для употребленія на чай, питье въ сыромъ видѣ и для варки пищи. Вода колодцевъ н^о 1, 14 и 15 по чистотѣ своей, свѣжести и прозрачности можетъ быть употребляема безъ вреда для питья въ сыромъ видѣ, но по значительному содержанію неорганическихъ веществъ, особенно солей извести, слѣдовательно, и по своей жесткости, едва-ли будетъ хороша для варки пищи. Относительно колодцевъ н^о 6 и 8 нужно сказать, что вода ихъ при весьма значительномъ содержаніи органическихъ веществъ въ растворѣ и взвѣшенныхъ веществъ содержала относительно незначительное количество неорганическихъ веществъ, особенно солей извести. Слѣдовательно, если бы вода ихъ при отчерпываніи и очисткѣ не улучшилась, то она съ пользою могла бы быть употребляема для стирки бѣлья, какъ мягкая и мылкая.

Относительно колодца н^о 3 нужно сказать, что, если мы даже и допустимъ улучшеніе воды его отъ механическихъ примѣсей при отчерпываніи, всё-таки употребленіе ея внутрь, особенно для варки пищи, едва ли будетъ хорошо по весьма значительному содержанію въ ней неорганическихъ веществъ, особенно солей извести.

10. Обь оптическихъ свойствахъ нѣкоторыхъ пентановыхъ соединений.

Мат. Н. Л е я.

Вопросъ о строеніи различныхъ изомеровъ пентаннаго ряда, не смотря на работы многихъ химиковъ, можно считать еще до сихъ поръ неполнѣ рѣшеннымъ; еще менѣе объяснена зависимость оптическихъ свойствъ нѣкоторыхъ изъ этихъ соединений отъ химическаго строенія, такъ что въ настоящее время нельзя съ точностью сказать — зависятъ ли оптическія свойства химическихъ соединений отъ различія въ строеніи или представляютъ особенный видъ чисто физической изомеріи, неимѣющей ничего общаго съ ученіемъ о химическомъ строеніи.

Работы, сдѣланныя въ этомъ направленіи многими химиками, какъ то: Франк лан домъ и Дуппа ¹⁾, Педлеромъ ²⁾, Ерленмейеромъ и Геллемъ ³⁾, Піеромъ и Пушо ⁴⁾, большею частью незаконченны, недостаточно полны и касаются главнымъ образомъ только описанія физическихъ свойствъ полученныхъ ими продуктовъ.

Занимаясь въ настоящее время разьясненіемъ зависимости между оптическими свойствами и строеніемъ пентановыхъ соединений, мнѣ пришлось сдѣлать наблюденія надъ нѣкоторыми изъ нихъ, о результатахъ которыхъ считаю небезполезнымъ изложить въ настоящемъ краткомъ сообщеніи.

Прежде всего для моихъ работъ необходимо было имѣть два вида амильнаго алкоголя, изъ которыхъ бы одинъ былъ опти-

¹⁾ Ann. 145, 92.

²⁾ Ibid. 147, 243.

³⁾ Ibid. 150, 257.

⁴⁾ Compt. r. 76, 1332.

чески дѣйствующій, съ возможно большимъ вращеніемъ, другой же оптически недѣйствующій. Для раздѣленія алкоголей я употребилъ способъ П а с т е р а, пользуясь различной растворимостью баритовыхъ солей амилосѣрной кислоты. Амилный алкоголь, взятый для полученія кислоты, былъ выдѣленъ изъ большого количества сивушнаго масла (около 40 килограм.) фракціонированіемъ, высушенъ на поташѣ и затѣмъ еще два раза ректифицированъ. Эта порція кипѣла при 128° , имѣла удѣльный вѣсъ $0,817^{\circ}$ и вращала плоскость поляризаціи въ трубкѣ въ 20 ц. на 16° *) вѣдво по Венцке-Солейля.

Не смотря на то, что смѣсь сѣрной кислоты и алкоголя стояла 10 дней въ тепломъ мѣстѣ при температурѣ отъ 30° до 35° , этеризація произошла далеко не вполне; значительная часть алкоголя не вступила въ реакцію и была потеряна при выпариваніи баритовой соли амилосѣрной кислоты. Самую утомительную часть работы при раздѣленіи алкоголей, по способу П а с т е р а, представляетъ фракціонированная перекристаллизація баритовой соли. Чтобы достигнуть удовлетворительнаго результата, я былъ принужденъ употребить болѣе трехъ мѣсяцевъ времени, при чемъ мнѣ удалось получить порцію баритовой соли съ растворимостію равной $12,1^{\circ}$ въ 100 частяхъ воды и маточный растворъ, который заключалъ на 100 ч. воды 92,5 ч. соли ²⁾, изъ которыхъ разложениемъ можно было получить два рода алкоголя, рѣзко отличающихся по своимъ оптическимъ свойствамъ. Порціи же соли, имѣвшія промежуточную растворимость, при разложеніи давали алкоголь, оптическія свойства котораго очень мало отличались отъ свойствъ алкоголя, взятаго для переработки ³⁾. Алкоголь, выдѣ-

*) При опредѣленіи вращательной способности оптически-дѣйствующихъ веществъ химикъ употребляли различные аппараты при трубкахъ различной длины. Такъ напр., П і е р ъ и П у ш о производили свои наблюденія съ сахариметромъ Солейля въ трубкѣ въ 20 ц. Ерленмейеръ и Гелль съ аппаратомъ Венцке-Солейля въ трубкахъ различной длины, при чемъ для удобства сравненія переводили свои наблюденія для трубки въ 50 ц. Производя свои опыты съ сахариметромъ Венцке-Солейля и проверяя ихъ затѣмъ по аппарату Вильда, я также буду обозначать градусы Венцке-Солейля для трубки въ 50 ц., хотя мнѣ кажется, что для удобства сравненія всего лучше было бы обозначать вращательную способность оптически-дѣйствующихъ веществъ, относя ее къ сахарному раствору известной концентраціи,

ленный изъ маточнаго раствора, вращалъ плоскость поляризаціи, въ трубкѣ въ 20 ц. по сахариметру Венцке-Солейля, на $18^{\circ},5$ влево, что соотвѣтствуетъ вращенію сахарнаго раствора, въ которомъ на 100 гр. воды заключается 4,71 гр. чистаго сахара. Проверка по аппарату Вильда дала цифру 4,70. Алкоголь кипѣлъ при 128° , по запаху нисколько не отличался отъ другаго видоизмѣненія и имѣлъ плотность равную 0,808 при 15°Ц. Алкоголь, полученный отъ разложенія малорастворимой соли, кипѣлъ при 131° , удѣльный вѣсъ его былъ 0,816 при 15° и имѣлъ вращеніе въ 4° влево въ сахариметрѣ Венцке-Солейля, при трубкѣ въ 20 ц., что соотвѣтствуетъ сахарному раствору, въ которомъ на 100 гр. воды заключаются 1,04 гр. сахара. Проверка по аппарату Вильда дала цифру 1,08. Алкоголь же, полученный отъ разложенія соли, растворимость которой равнялась 13,8 ч. соли въ 100 ч. воды (слѣдовательно отличалась только на 1,7 отъ малорастворимой соли), имѣлъ вращеніе при трубкѣ той же длины влево на 20° Венцке-Солейля. Такимъ образомъ полнаго раздѣленія алкоголей, не смотря на всю тщательность работы, мнѣ не удалось произвести, да его врядъ-ли возможно достигнуть по способу Пастера, если для переработки будетъ взятъ амилный алкоголь со среднимъ вращеніемъ. По крайней мѣрѣ, дѣйствующій амилный алкоголь Ерленмейера и Гелля

какъ это дѣлаютъ Піеръ и Пушо въ своемъ сообщеніи. Цифры, обозначающія вращеніе, представляютъ среднее арифметическое отъ 4 до 8 наблюдений.

⁶⁾ 5,2093 гр. раствора при 20°Ц. дали 0,2778 гр. BaSO_4 , что соотвѣтствуетъ 0,5615 гр. соли.

⁷⁾ 6,0840 гр. маточ. раствора дали 1,4467 гр. BaSO_4 , что соотвѣтствуетъ 2,9244 гр. соли.

⁸⁾ Опредѣленіе растворимости различныхъ порцій баритовой соли амилосѣрной кислоты, сдѣланное Ерленмейеромъ и Геллемъ (Ann. 160, 276) не соотвѣтствуетъ приводимымъ ими числовымъ даннымъ. Если продолжать вычисленіе, то оказывается, что 100 ч. воды растворяютъ не 9,5, а 11 ч. малорастворимой соли (17,078 гр. раствора дали 0,8395 BaSO_4). Затѣмъ 100 ч. воды растворяютъ не 17, а 18 ч. легко растворимой соли (17,657 гр. раств. дали 1,3775 гр. BaSO_4) и наконецъ 100 ч. маточнаго раствора содержатъ въ себѣ не 46,8, а 57 ч. соли (15,0135 гр. маточнаго раствора дали 2,71 гр. BaSO_4), но и эти цифры (11, 18 и 57) ниже дѣйствительныхъ, какъ мнѣ пришлось въ этомъ убѣдиться изъ моихъ работъ. Впрочемъ, на стр. 292 Ерленмейеръ и Гелль приводятъ другія цифры растворимости баритовой соли амилосѣрной кислоты, изъ которыхъ видно, что 100 ч. воды растворяютъ 13,0 ч. соли (вѣроятно 13,9, такъ какъ цифра 13,0 опять не соотвѣтствуетъ числовымъ даннымъ).

имѣлъ также слабое вращеніе влево ⁹⁾. Практически удобнымъ этотъ способъ можно считать только тогда, когда будутъ взяты алкогولى или съ очень сильнымъ, или съ очень слабымъ вращеніемъ; когда, примѣняя первый изъ нихъ, можно очистить отъ небольшой примѣси недѣйствующей модификаціи, а второй — отъ небольшого количества активного алкогولى. Для удобства сравненія оптическихъ и физическихъ свойствъ полученной мною дѣйствующей модификаціи амильнаго алкогولى съ дѣйствующимъ же алкоголемъ, бывшимъ въ рукахъ другихъ химиковъ, я представляю ихъ въ слѣдующей таблицѣ:

Алкоголь	Аппаратъ неизвѣст. тр. 30 ц.	Солейль тр. 20 ц.	Венкес- Солейль тр. 50 ц.	Сахарный раств. на 100 гр. воды	Точка кип.	Уд. вѣс.
Пастера . . .	—20°	—	—	—	127° — 128°	На 1% плот- нѣ недѣйств. модификаціи.
Педлера . . .	—17°	—	—	—	128°	—
Ерл. и Гел. .	—	—	—23'	2,4 гр.	125° — 130° наиб. ч. 127°,5	0,812 при 19°Ц
Піера и Пушо	—	— 8°	—	1,4 гр.	130°	0,825 при 0°Ц
Лея	—	—	—46,8	4,7 гр.	126° — 130° наиб. ч. 128°	0,808 при 15°Ц

Изъ этой таблицы видно, что вращательная способность бывшихъ до сихъ поръ въ рукахъ дѣйствующихъ модификацій амильнаго алкогولى далеко неодинакова, что легко можетъ быть объяснено тѣмъ, что до сихъ поръ никому еще не удавалось вполне раздѣлить обѣ разновидности. Нельзя предположить, что вращательная способность амильнаго алкогولى можетъ измѣняться при манипуляціяхъ, подобно тому, какъ это можетъ случиться съ

⁹⁾ Педлеръ хотя и говоритъ, что изъ видоизмѣненій его алкогولى было оптически недѣйствующее, но онъ самъ наблюденіе надъ вращательной способностью амильнаго алкогولى не производилъ, а Фрадкландъ, который ихъ дѣлалъ, не указываетъ съ какимъ аппаратомъ были производимы наблюденія. По этому показаніи Педлера о вращеніи амильнаго алкогولى теряютъ всякое значеніе, такъ какъ нельзя знать, что они выражаютъ.

дѣйствующей валеріановой кислотой, такъ какъ большинство работавшихъ съ активнымъ алкоголемъ указываетъ на особенную прочность его оптическихъ свойствъ. Не смотря на то, что алкоголь, съ которымъ мнѣ пришлось работать, обладалъ наибольшимъ до сихъ поръ извѣстнымъ вращеніемъ, всетаки нельзя сдѣлать никакого заключенія о максимумѣ вращенія дѣйствующей модификаціи. Этотъ максимумъ можетъ быть опредѣленъ только тогда, когда будетъ сдѣлано нѣсколько послѣдовательныхъ переработокъ одного и того-же алкоголя въ амилосѣрную кислоту, до тѣхъ поръ, пока вращательная способность его перестанетъ увеличиваться; что врядъ-ли выполнимо, принимая въ расчетъ потерю матеріала и времени.

Точка кипѣнія дѣйствующей модификаціи приблизительно на 3° менѣе недѣйствующей. Въ противоположность мнѣнію Пастера¹⁰⁾, удѣльный вѣсъ дѣйствующей модификаціи менѣе удѣльного вѣса недѣйствующаго алкоголя, что легко можно усмотрѣть изъ слѣдующей таблицы:

Вращ. показано въ проц. сахарн. раствора.	Алкоголь съ вращ. =	1,04	0,816	при 15° Ц.
	" " " =	1,17	0,816	тоже.
	" " " =	1,4	0,825	при 0° (Піеръ и Пушо)
	" " " =	2,2	0,815	при 15° Ц.
	" " " =	2,4	0,812	при 19° Ц.
	" " " =	4,71	0,808	при 15° Ц.

Такимъ образомъ, за исключеніемъ одного только опредѣленія Піера и Пушо, сдѣланнаго при 0° , съ увеличеніемъ вращенія удѣльный вѣсъ алкоголя правильно уменьшается.

По физическимъ свойствамъ недѣйствующій алкоголь, или точнѣе малодѣйствующій, очень мало отличается отъ дѣйствующей модификаціи. Точка кипѣнія лежитъ на 3° выше (продуктъ

¹⁰⁾ Ann. 99, 256.

кипитъ отъ 128° до 131° , наибольшая часть при 131°), удѣльный вѣсъ при 15° Ц., по наблюденіямъ Ерленмейера и Гелля, былъ равенъ 0,814, по моимъ наблюденіямъ, при той же температурѣ 0,816. Касательно различія строенія этихъ двухъ модификацій мѣтнія химиковъ различны. Тѣ изъ нихъ, которые принимаютъ для дѣйствующей модификаціи строеніе отличное отъ недѣйствующей, основываются главнымъ образомъ на различіи въ свойствахъ, получаемыхъ изъ нихъ валеріановыхъ кислотъ, всего рѣзче выступающихъ въ ихъ баритовыхъ соляхъ, на различіи въ ходѣ окисленія алкоголей, и наконецъ, на различіи продуктовъ конечнаго окисленія валеріановыхъ кислотъ ¹¹⁾. Въ настоящее время я не могу сдѣлать заключенія по этому поводу, такъ какъ мною сдѣлано до сихъ поръ только окисленіе дѣйствующихъ модификацій.

По указаніямъ Педлера, при окисленіи недѣйствующей модификаціи алкоголя, образуются исключительно только недѣйствующая валеріановая кислота и амиловалеріановый эфиръ, съ едва замѣтнымъ выдѣленіемъ угольной кислоты, тогда какъ при окисленіи дѣйствующаго алкоголя рядомъ съ дѣйствующей валеріановой кислотой происходитъ большое количество кислоты уксусной и выдѣленіе CO_2 . По наблюденіямъ Ерленмейера и Гелля, образованіе уксусной кислоты происходитъ въ обоихъ случаяхъ, но я думаю, это разногласіе можетъ быть объяснено тѣмъ, что недѣйствующій алкоголь Ерленмейера и Гелля имѣлъ всетаки замѣтное вращеніе и, слѣдовательно, уксусная кислота могла образоваться на счетъ дѣйствующей модификаціи. Для окисленія дѣйствующаго алкоголя, мною была взята 5% окислительная смѣсь *), при употребленіи которой, по словамъ Ерлен-

¹¹⁾ Ерленмейеръ и Гелль окисляли въ запаянныхъ трубкахъ какъ дѣйствующую, такъ и недѣйствующую модификацію валеріановой кислоты, и хотя и не получили тѣхъ количествъ угольной кислоты, которыхъ надо было ожидать, еслибы ихъ предположеніе о строеніи этихъ кислотъ оправдалось, тѣмъ не менѣе они убѣдились, что количество углекислоты, получаемой при окисленіи, въ обоихъ случаяхъ различно: окисленіе недѣйствующей модификаціи дало 120,4% CO_2 ; при окисленіи же дѣйствующей кислоты получилось только среднимъ числомъ 97,60% CO_2 . 1. с.

*) На 350 гр. алкоголя было взято: 10,000 гр. H_2O , 1050 гр. H_2SO_4 и 780 гр. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

м е й е р а происходит только незначительное количество амило-валеріановаго эфира и CO_2 ; тѣмъ не менѣе при моихъ опытахъ, я могъ убѣдиться въ совершенной справедливости наблюдений П е д л е р а надъ окисленіемъ дѣйствующей модификаціи. Не смотря на большую разведенность окислительной смѣси и осторожное веденіе реакціи, окисленіе идетъ весьма энергично съ большимъ выдѣленіемъ CO_2 . Какъ продукты окисленія получаются: дѣйствующая валеріановая кислота, значительное количество уксусной, валеріаноамильный эфиръ и небольшое количество амильнаго алдегида. 1400 гр. алког. дали 380 гр. чистой валеріановой кислоты, кипѣвшей отъ 171° до 174° , наибольшая порція при 173° , и вращавшая плоскость поляризаціи вправо въ трубкѣ въ 20 ц. на $24,05$ по сахариметру В е н ц к е - С о л е й л я, что соотвѣтствуетъ вращенію сахарнаго раствора, въ которомъ на 100 гр. воды заключается 6,3 гр. сахара. Повѣрка по аппарату В и л ь д а дала цифру 6,5 гр. Небольшая часть продукта кипѣла нѣсколько выше (отъ 174° до 175°), но вращательная способность ея была менѣе. Въ трубкѣ той же длины вращеніе было равно только $+18^\circ$ В е н ц к е - С о л е й л я, что соотвѣтствуетъ вращенію сахарнаго раствора, въ которомъ на 100 гр. воды заключается 4,8 гр. сахара. При непостоянствѣ вращательной способности валеріановой кислоты ¹²⁾ (отличіе отъ таковой же амильнаго алкоголя), я объясняю себѣ это уменьшеніе вращенія частію фракціонировкою, къ которой мнѣ пришлось прибѣгать для возможно большаго очищенія продукта и слѣдовъ фосфорнаго ангидрида, на которомъ кислота сушилась. Это обстоятельство, по моему мнѣнію, нѣсколько усложняетъ опредѣленіе строенія дѣйствующей валеріановой кислоты, такъ какъ является вопросъ—будетъ-ли кислота съ уничтоженнымъ вращеніемъ тождественна или только изомерна съ кислотою недѣйствующей. Если же окажется, что эти кис-

¹²⁾ По наблюденіямъ Е р л е н м е й е р а и Г е л л я для полнаго уничтоженія вращенія дѣйствующей валеріановой кислоты достаточно нагреванія ея до 250° въ запаянной трубкѣ съ небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты.

лоты (недѣйствующая и кислота съ уничтоженнымъ вращеніемъ) будутъ между собою только изомеры, то уменьшеніе вращенія кислоты при различныхъ манипуляціяхъ должно непремѣнно вліять на результаты изслѣдованія. Удѣльный вѣсъ обѣихъ порцій дѣйствующей валеріановой кислоты при 15° Ц. былъ равенъ 0,917. Сравнивая оптическія и физическія свойства полученной мною кислоты съ дѣйствующей валеріановой кислотой, полученной другими химиками, находимъ:

Дѣйствующая валеріановая кислота.	Аппар. неизвѣст. тр. 50 ц.	Соедѣли тр. 20 ц.	Вещче-Содѣли тр. 50 ц.	Сахарнаго раствора на 100 гр. Н ₂ O.	Точка кип.	Уд. вѣсъ.
Педлера . .	+43	—	—	—	170°	—
Ерл. и Гелля.	—	—	+48,7 +40	5,0 гр. 4,1 „	172°,5 — 173°,5 171°	0,9331 при 19° Ц —
Піераи Пушо	—	+5	—	0,8 „	178°	0,947 при 0°
Лея	—	—	+61,2 +45	6,3 „ 4,8 „	173° 174° — 175°	} 0,917 при 15° Ц

Изъ этой таблицы легко усмотрѣть, что вращательная способность бывшихъ до сихъ поръ въ рукахъ дѣйствующихъ модификацій валеріановой кислоты точно также различна, какъ и вращательная способность дѣйствующаго алкоголя. Хотя Ерленмейеръ и Гелль указываютъ на то, что полученная ими кислота въ 2½ раза болѣе вращала, чѣмъ взятый ими для окисленія алкоголь, но это отношеніе есть чисто случайное, какъ легко можно видѣть изъ слѣдующаго сравненія *):

*) Такъ какъ при этомъ сравненіи важно лишь отношеніе между вращеніемъ кислоты и соотвѣтствующаго алкоголя, то вращеніе показано только въ градусахъ.

	Алк.	Кислота.
Педлера	-17°	+43°
Ерленмейера и Гелля.	-23°	+40+48°
Піера и Пушо	- 8°	+5°
Лея	-4°,5	+16°,5
	-16°	+24°,5

Эти числа показываютъ, что никакого простаго отношенія между вращеніемъ кислоты и соотвѣтствующаго ей алкоголя нѣтъ, да и быть не можетъ, такъ какъ, независимо отъ возможнаго измѣненія вращенія кислоты при различныхъ способахъ окисленія алкоголя, самый алкоголь, взятый для окисленія заключаетъ въ себѣ различное количество недѣйствующей модификаціи, которая, окисляясь въ недѣйствующую кислоту, необходимо замаскировывала вращеніе. При окисленіи 700 гр. дѣйствующаго алкоголя мною было получено, какъ побочный продуктъ, около 150 гр. нечистато амиловалеріановаго эфира, изъ котораго, послѣ отдѣленія отъ небольшого количества альдегида и сушенія на хлористомъ кальціѣ, я получилъ около 80 гр. чистаго продукта, кипѣвшаго при 186° и вращавшаго плоскость поляризаціи въ трубкѣ въ 20 ц. на 44° вправо по аппарату В.-С, что соотвѣтствуетъ вращенію сахарнаго раствора, гдѣ на 100 гр. H_2O — 11,4 гр. сахара. Повѣрка по Вильду дала цифру 11,6 до 12,0.

	Солейля тр. 20 ц.	В.-Солейля тр. 50 ц.	Сахарнаго раствора въ 100 гр. H_2O .	Точка кип.	Уд. вѣсь.
Эф. Піера и Пушо .	+40	—	6,6	190°	0,874 при 0°
„ Ерлен. и Гелля.	—	+33 д. +34	8,8	187°—190°	— —
„ Лея	—	+44	11,4	186°	0,869 при 15°

Что касается наблюдений Піера и Пушо надъ вращательной способностью различныхъ амильныхъ и валеріановыхъ соединений¹³⁾, то легко замѣтить, что наблюденія ихъ трудно согласить съ наблюденіями другихъ химиковъ. По краткости ихъ сообщений, нельзя судить, какимъ образомъ они производили свои работы, а также неизвѣстно, съ какимъ вращеніемъ были взяты ими валеріановая кислота и амильный алкоголь, служившіе матеріаломъ для приготовленія препаратовъ. Но если допустить, что алкоголь и кислота, изъ которыхъ они приготовили амиловалеріановый эфиръ, имѣли вращеніе показанное въ приведенной ими таблицѣ (алкоголь — 8, кислота + 5), то трудно объяснить себѣ почему полученный ими эфиръ имѣлъ такое большое вращеніе (+ 40). Далѣе, всѣ химики при окисленіи дѣйствующаго алкоголя получали валеріановую кислоту съ вращеніемъ, превышавшимъ вращеніе взятаго алкоголя, а валеріановая кислота, полученная Піеромъ и Пушо, имѣла вращеніе менѣе, чѣмъ амильный алкоголь, если только взятый для окисленія алкоголь имѣлъ показанное въ таблицѣ вращеніе. Что касается до замѣченнаго ими факта, что водный дѣйствующій амильный алкоголь обладаетъ вращательною способностію большею, чѣмъ безводный, а именно: алкоголь содержащій 7% H_2O имѣлъ вращеніе — 11, тогда какъ безводный вращалъ только на — 8, то для повѣрки этого я сдѣлалъ наблюденіе надъ вращеніемъ водныхъ и безводныхъ порцій амильнаго алкоголя съ различнымъ вращеніемъ, но, къ сожалѣнію, не пришелъ къ тѣмъ же результатамъ. Водная порція вращала всегда менѣе, чѣмъ соответствующая ей безводная порція, хотя разница была очень мала и въ нѣкоторыхъ случаяхъ едва замѣтна какъ легко можно видѣть изъ сравненія чиселъ въ слѣдующей таблицѣ:

¹³⁾ Isid. Pierre et Ed. Puchot. Etude sur l'action de principaux dérivés de l'alcool amylique sur la lumière polarisée. Compt. r. 76, 1332.

	Алкоголь безводный.	Алкоголь водный.
Вращеніе показано въ	5,2	5,2
градусахъ дуги по аппа -	2,2	2,1
рату Вильда.	2,6	2,4
	2,2	2,2

Тотъ же самый фактъ они замѣтили и для амильнаго альдегида, найдя, что сырой продуктъ имѣлъ вращеніе $+18^\circ$, тогда какъ чистый альдегидъ—только $+6^\circ$, приписывая это увеличеніе вращенія присутствію воды. Но въ нечистомъ альдегидѣ могла быть небольшая примѣсь эфира, который, по ихъ же показанію, имѣлъ сильное вращеніе,—слѣдовательно, естественнѣе приписать увеличеніе вращенія сыраго продукта примѣси эфира, чѣмъ присутствію воды. По всѣмъ этимъ обстоятельствамъ желательно было бы, чтобы Піеръ и Пушо сдѣлали болѣе подробное описаніе своихъ работъ.

1873 г.

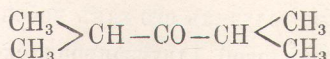
11. Объ окисленіи нѣкоторыхъ кетоновъ, содержащихъ вторичные радикалы *).

А. П о п о в а.

Въ прежнихъ своихъ статьяхъ объ окисленіи кетоновъ, между прочимъ, я высказалъ предположеніе о разщепленіи тѣхъ изъ нихъ, которые содержатъ въ своемъ составѣ вторичные радикалы ¹⁾. Отсутствіе фактическихъ данныхъ въ пользу этого предположенія заставило меня произвести опыты окисленія съ кетонами двунзопропильнымъ и изопропил-фенильнымъ.

(*) См. краткое сообщеніе въ трудахъ IV съѣзда русскихъ естествоиспытателей въ Казани; секція химіи. 1873 г.

(¹) Ж. Р. Х. О. 4,64; Вер. 4,720.

I. Двупропиловъ кетонъ, $C_7H_{14}O$.

Для полученія его я исходилъ отъ изомасляной кислоты, предварительно очищенной фракціонированной перегонкой съ дефлегматоромъ Л и н н е м а н а. Кислота, съ точкой кипѣнія $151-152^\circ$, была превращена въ известковую соль, часть которой отдѣлена была для другаго кетона. Подвергая небольшія порціи этой соли сухой перегонкѣ, получается дестиллятъ буроватаго цвѣта, состоящій по преимуществу изъ искомаго кетона и небольшой примѣси изомаслянаго альдегида. Сырой продуктъ былъ обработанъ двусѣрнистокислымъ натріемъ, при чемъ незначительное количество продукта дало кристаллическое соединеніе. По отдѣленіи отъ послѣдняго фильтрованіемъ, несоединившаяся съ упомянутымъ реагентомъ жидкая часть была настоена на сплавленномъ поташѣ и подвергнута повторенной перегонкѣ. При чемъ оказалось, что большая часть продукта кипѣла между $120-130^\circ$. Хотя кетонъ этотъ малорастворимъ въ водѣ, но небольшія количества послѣдней довольно сильно удерживаются имъ; вотъ почему, вѣроятно, получаютъ такіе широкіе предѣлы точки кипѣнія. Послѣ продолжительнаго настаиванія на часто возобновляемомъ сплавленномъ поташѣ, получается однакоже довольно значительное количество кетона съ точкой кипѣнія $124-126^\circ$ (Марковниковъ *) для этого кетона даетъ т. к. $123-125^\circ$. Удѣльный вѣсъ при 17° найденъ 0,824. При анализѣ продукта съ точкой кипѣнія 125° получены слѣдующія числовыя данныя, отвѣчающія формулѣ $C_7H_{14}O$:

- 1) 0,1960 гр. вещества дали 0,5285 гр. CO_2 и 0,2164 гр. H_2O .
- 2) 0,2051 гр. „ „ 0,5538 гр. „ 0,2265 гр. „

Или въ процентахъ:

теорія	опытъ	
	1	2
C—73,68	73,52	73,62
H—12,28	12,24	12,26

*) Ж. Р. Х. О. 2,99.

Двуизопропильный кетонъ описанъ отчасти Марковни-
ковымъ⁵⁾, который получилъ его какъ побочный продуктъ при
окисленіи оксипропилово-уксусной (двуизопропилоксиуксусной) кисло-
ты. Изъ характерныхъ свойствъ этого кетона слѣдуетъ упомя-
нуть, что онъ обладаетъ способностію давать съ двуэристокис-
лыми щелочами кристаллическое соединеніе, но только послѣ про-
должительнаго настаиванья съ этимъ реагентомъ и на холоду^{**)}.

Для окисленія съ пятипроцентнымъ растворомъ двуххро-
мислаго калия было употреблено 3 гр. кетона. Продукты окисле-
нія обследованы точно также, какъ и при другихъ случаяхъ. При-
сутствіе въ нихъ угольной кислоты обнаружено при помощи рас-
твора хлористаго барія и амміака. Попытки найти въ продуктахъ
окисленія ожидаемый съ теоретической точки зрѣнія двуметиль-
ный кетонъ не увѣнчались успѣхомъ.

При перегонкѣ смѣси реагировавшихъ веществъ, на первыхъ
торахъ переходилъ неизмѣненный кетонъ. Водный кислый де-
стиллятъ по мѣрѣ перегонки дробился на нѣсколько отдѣльныхъ
порцій и каждая изъ нихъ подвергалась насыщенію углекислотно-
вой солью, при кипяченіи, и изъ концентрированныхъ растворовъ
приготавливались порціи серебряныхъ солей дробнымъ осажденіемъ.
Слѣдующія аналитическія данныя указываютъ на присутствіе изо-
масляной и уксусной кислотъ въ продуктахъ окисленія изслѣдо-
ваннаго кетона.

1) Известковая соль, полученная изъ отгона, перешедшаго
на первыхъ порахъ, кристаллизовалась, при медленномъ охлажде-
ніи сгущеннаго раствора, въ тонкихъ прозрачныхъ иголкахъ, лег-
ко выѣтривающихся на воздухѣ. Сгущенный водный растворъ
этой соли, при нагреваніи до 100°, не давалъ кристаллическаго
осадка. По осажденіи этого раствора азотнокислымъ серебромъ,
получена серебряная соль, которая, будучи перекристаллизована
изъ горячаго раствора, получила въ видѣ тонкихъ широкихъ ли-

⁵⁾ Loc. cit.

^{**)} На это свойство кетона указалъ мнѣ частнымъ образомъ В. В.
Марковниковъ.

сточковъ. 0,1918 гр. этой соли дали, послѣ прокаливанія, 0,1107 гр. металлическаго серебра.

2) Слѣдующая фракція известковой соли, сгущенная до начала кристаллизаціи, застыла, при охлажденіи, въ массу прозрачныхъ иголокъ. Полученная изъ нея серебряная соль, при охлажденіи сгущеннаго раствора, кристаллизовалась въ характеристическихъ матовыхъ, бѣлыхъ, весьма тонкихъ иголкахъ, соединенныхъ въ пучки. 0,1558 гр. серебряной соли дали, послѣ прокаливанія, 0,0884 гр. металлическаго серебра.

3) Затѣмъ изслѣдованы только двѣ фракціи соли, полученныя изъ дестиллята, переходившаго въ концѣ перегонки. Промежуточный перегонъ не изслѣдованъ, такъ какъ въ немъ предполагалась смѣсь кислотъ, составъ которыхъ не могъ быть обнаруженъ при анализѣ. Известковая соль послѣднихъ фракцій отличалась легкой растворимостію въ водѣ и кристаллизовалась въ блестящихъ призматическихъ иголкахъ. Серебряная соль получалась въ мелкихъ иголкахъ. 0,1122 гр. (а) серебряной соли дали, послѣ прокаливанія, 0,0708 гр. металлическаго серебра и 0,1011 гр. (б) серебряной соли дали 0,0651 гр. серебра.

Сводя приведенные выше результаты на процентное содержаніе, получимъ

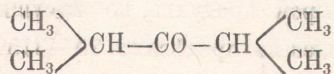
опытъ

1) 55,40 2) 56,73 3) (а) 63,10 3) (б) 64,39.

Вычислено для $C_4H_7O_2Ag$ —55,38 и для $C_2H_3O_2Ag$ 64,67.

Такимъ образомъ эти данныя ясно указываютъ на присутствіе въ продуктахъ окисленія изслѣдованнаго кетона изомасляной и уксусной кислотъ ¹⁾.

На этомъ основаніи слѣдуетъ принять, что двуизопропильный кетонъ

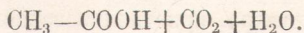


4) Спустя полтора года послѣ того, какъ я сообщилъ эти результаты на 4-мъ съѣздѣ русскихъ естествоиспытателей въ Казани, Мюнхенѣ, незнавшій объ этихъ изслѣдованіяхъ, пришелъ къ тѣмъ же результатамъ. См. Ber. 7,1370.

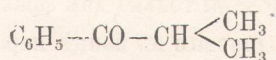
окисляется въ изомасляную кислоту и ацетонъ



послѣдній въ свою очередь, окисляясь, даетъ уксусную и угольную кислоты



II. Изопропил-фенилъ кетонъ, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$.



Рядъ ароматическихъ кетоновъ, содержащихъ карбониль, связанный съ одной стороны съ фениломъ C_6H_5 , а съ другой съ жирнымъ радикаломъ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, по отношенію большей или меньшей гидрогенизаціи углеродныхъ паевъ, находящихся въ соствѣ съ карбониломъ, можетъ имѣть всего четыре случая строенія:

- 1) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_3$
- 2) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_2 -$
- 3) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- 4) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Правильность разщепленія этихъ кетоновъ достаточно доказана прежними моими изслѣдованіями надъ метил-, этил-, пропил-*) и изобутил-') фенильными кетонами, отвѣчающими, слѣдовательно, 1 и 2 случаямъ строенія. Изслѣдованіе реакціи окисленія надъ изопропил-фенильнымъ кетономъ имѣло цѣлію провѣрить эту правильность по отношенію 3 случая.

Для полученія этого кетона, смѣсь известковыхъ солей бензойной и изомасляной кислотъ малыми порціями подвергалась сухой перегонкѣ. Сырой продуктъ, по высушиваніи хлористымъ кальціемъ, перегонялся въ предѣлахъ $75 - 315^\circ$, оставляя черный смолистый остатокъ. При повторенныхъ дробныхъ перегонкахъ

*) См. стр. 64.

') Ж. Р. Х. О. 4,70; Ber. 5,38; Ann. 162,151.

получено сравнительно небольшое количество жидкости, перегонявшейся между 80—135°; точно также немного получено было жидкости, кипевшей в предѣлахъ 230—315°. Первая изъ этихъ фракцій состояла изъ смѣси бензола и двуизопропильного кетона, а вторая главнымъ образомъ содержала бензофенонъ. Изъ продукта, перегонявшагося в предѣлахъ 155—230° и составлявшаго главную порцію первоначальнаго перегона, выдѣлена фракція, кипящая между 209—217°, которая и была принята за искомый кетонъ. При анализѣ этой фракціи получены слѣдующіе результаты, указывающіе на составъ $C_{10}H_{12}O$:

0,2020 гр. вещества при сжиганіи съ окисью мѣди дали 0,6012 гр. CO_2 и 0,1477 гр. H_2O , или въ процентахъ:

теорія	опытъ
C—81,08	81,18
H — 8,10	8,12

Кетонъ этотъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость (при сохраненіи однакоже, со временемъ, принимаетъ желтоватое окрашиваніе), съ пріятнымъ ароматическимъ запахомъ; нерастворяется въ водѣ, смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ съ алкоголемъ, эфиромъ, бензоломъ и другими растворителями; при охлажденіи не затвердѣваетъ. Удѣльный вѣсъ его при 17° найденъ 0,989. При продолжительномъ взбалтываніи съ двусѣрнистокислымъ натріемъ не даетъ кристаллическаго соединенія.

Для окисленія съ пятипроцентнымъ растворомъ двухромовокислаго калия употреблено около 6 граммъ кетона. Реакція окисленія шла медленно, даже при кипяченіи смѣси, точно также какъ и при другихъ членахъ этого ряда кетоновъ. Во время реакціи замѣчено выдѣленіе угольной кислоты. Послѣ шестичасоваго нагреванія, смѣсь была разбавлена водой и подвергнута перегонкѣ.

1) Отгонъ, собранный на первыхъ порахъ перегонки и содержавшій небольшое количество неизмѣннаго кетона, былъ насыщенъ углекислостной солью. По достаточномъ сгущеніи раствора, получена легко-растворимая въ водѣ известковая соль, кристаллизовавшаяся въ длинныхъ игольчатыхъ кристаллахъ. Сере-

бряная соль, подученная осажденіемъ известковой соли, при перекристаллизаціи получена въ характерныхъ для уксусно-серебряной соли блестящихъ кристаллахъ. 0,2428 гр. этой соли дали, послѣ прокаливанья, 0,1571 гр. металлическаго серебра.

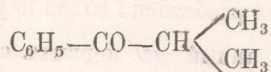
2) Слѣдующая порція отгона точно также была насыщена углеизвестковой солью. Послѣ сгущенія, часть раствора испытана хлорнымъ желѣзомъ на содержаніе бензойной кислоты; при чемъ появился едва замѣтный осадокъ, состоявшій, вѣроятно, изъ бензойнокислаго желѣза. Къ другой части сгущеннаго раствора известковой соли прибавленъ алкоголь и соляная кислота; при кипяченіи этой смѣси обнаруженъ запахъ свойственный уксусному эфиру. Остатокъ сгущеннаго раствора известковой соли превращенъ осажденіемъ въ серебряную и 0,1611 послѣдней, послѣ прокаливанія, дали 0,1013 гр. металлическаго серебра.

Сводя эти результаты на процентное содержаніе, получимъ

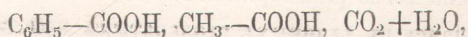
Ag—1) 64,70; 2) 62,88. Для $C_2H_3O_2Ag$ теорія требуетъ 64,67.

3) Затѣмъ испытаны были дальнѣйшіе отгоны, которые, по насыщеніи углеизвестковой солью и сгущеніи, давали очень замѣтные осадки при пробѣ съ хлорнымъ желѣзомъ. Эти осадки по цвѣту отвѣчали бензойно-кислomu желѣзу. Отгонъ собранный послѣднимъ, послѣ насыщенія и сгущенія былъ обработанъ соляной кислотой; причемъ получился бѣлый творожистый осадокъ, оказавшійся бензойной кислотой; точка плавленія вышеуказаннаго осадка найдена равной 120° . Въ остаткѣ отъ перегонки окисляющей смѣси точно также найдена бензойная кислота.

Найденные результаты показываютъ, что изопропил-фенилъ кетонъ



окисляется въ бензойную, уксусную и угольную кислоты.



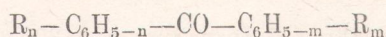
рѣзко отличающъ отъ своего ближайшаго изомера пропил-фениль кетона, который даетъ, при окисленіи, бензойную и пропіоновую кислоты *).

1873 г.

12. Объ окисленія парадитолильнаго кетона **).

Лаб. А. Фукса.

Теоретическія соображенія относительно окисленія ароматическихъ кетоновъ, высказанныя проф. Поповымъ въ его докторской диссертации „о законности окисленія кетоновъ и примѣненіи ея къ опредѣленію строенія алкогелей и кислотъ” ¹⁾, а также въ статьѣ „о ходѣ окисленія кетоновъ” ²⁾, были побудительнымъ поводомъ предпринять опытную провѣрку надъ однимъ изъ простѣйшихъ кетоновъ, содержащихъ замѣщенный фениль



Не смотря на разнообразіе членовъ этого ряда кетоновъ, разнообразіе легко предвидимое съ теоретической точки зрѣнія, представлялись однако-же значительныя затрудненія въ выборѣ экспериментальнаго матеріала, такъ какъ до сихъ поръ не выработаны еще хорошіе способы полученія ихъ въ чистомъ состояніи. Стѣсненный этими условіями, я остановился однако-же на кетонѣ такого состава



гдѣ метильныя группы по отношенію къ бензоловому ядру стоятъ

*) См. стр. 64.

**) См. протоколы химической секціи 4-го съѣзда русскихъ естествоиспытателей въ Казани. 1873.

1) Стр. 38—42.

2) Ж. Р. Х. О. 4, 64.