

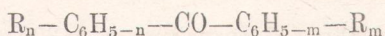
рѣзко отличающъ отъ своего ближайшаго изомера пропил-фениль кетона, который даетъ, при окисленіи, бензойную и пропионовую кислоты *).

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.

въ ряду п а р а (1—4). Для полученія такого кетона я прибѣгнулъ къ сухой перегонкѣ известковой соли толуиловой кислоты. Сама толуиловая кислота была приготовлена окисленіемъ цимола (изъ камфоры) и, слѣдовательно, принадлежала къ п а р а (1—4) ряду. Сырой продуктъ сухой перегонки известковой соли этой кислоты былъ подвергнутъ фракціонированной перегонкѣ. Летучая часть (100—140°) перегона состояла главнымъ образомъ изъ толуола. По отгонѣ послѣдняго, температура быстро повышалась до 300° и даже выше. Фракціонируя высококипящую порцію, были получены слѣдующія фракціи:

1-я, переходившая при	320—330°
2-я „ „	330—355°
3-я „ „	335—340°

Большая часть продукта находилась въ 1-й и 2-й фракціяхъ. Всѣ онѣ представлялись въ видѣ жидкости съ ароматическимъ своеобразнымъ запахомъ и желтоватаго цвѣта; не измѣнялись при дѣйствіи раствора ѣдкаго кали и не соединялись съ двусѣрнистыми щелочами. Элементарный анализъ далъ слѣдующіе результаты:

- 1) 0,10975 гр. вещества 1-й фракціи съ т. к. 320—330° при сжиганіи дали 0,3593 гр. угольной кислоты и 0,0728 гр. воды.
- 2) 0,1672 гр. продукта 2-й фракціи съ т. к. 330—335° при сжиганіи дали 0,5538 гр. угольной кислоты и 0,1023 гр. воды.
- 3) 0,1891 гр. продукта 3-й фракціи съ т. к. 335—340° при сжиганіи дали 0,6028 гр. угольной кислоты и 0,111 гр. воды.
- 4) 0,1628 гр. того же продукта при сжиганіи съ окисью мѣди и въ струѣ кислорода дали 0,518 гр. угольной кислоты и 0,0999 гр. воды.

Переводя эти данныя на процентное содержаніе, получимъ

опытъ				теорія требуетъ для
1	2	3	4	$C_{15}H_{14}O$
C—89,20	90,31	86,94	86,79	85,71
H—7,36	6,81	6,50	6,81	6,66.

Слѣдовательно, только 3-й фракціи данины приближаются къ составу искомаго кетона. Попытки очистить этотъ продуктъ новой фракціонировкой не увѣчались желаемымъ успѣхомъ: новыя анализы давали тѣ же почти результаты.

Для окисленія было взято 3 гр. кетона. Реакція производилась при помощи азотной кислоты (1 объемъ), разбавленной водой (3 объема), и продолжалась непрерывно, при нагрѣваніи на песчаной банѣ, въ продолженіи 6 сутокъ. Тогда только исчезъ масляобразный слой кетона и въ баллонѣ, при охлажденіи окисляющей смѣси, появилось кристаллическое вещество. Для выдѣленія продукта реакціи, смѣсь была нейтрализована содой, при чемъ кристаллическое вещество растворилось; растворъ соли сгущенъ и затѣмъ разложенъ азотной кислотой; твердая масса отдѣлена фильтрованіемъ, промыта водой и, послѣ высушиванія и кристаллизаціи изъ спиртоваго раствора, получалась въ видѣ бѣлыхъ, весьма мелкихъ кристалловъ. Кристаллы этого вещества обнаруживали слабыя кислотныя свойства.

Второй опытъ окисленія былъ произведенъ при помощи хромовой кислоты (3 части двуххромового калія, $1\frac{1}{2}$ части сѣрной кислоты и 10 частей воды). Смѣсь нагрѣвалась на песчаной банѣ въ продолженіи 15 сутокъ. Продуктъ окисленія оказался по всемъ своимъ свойствамъ совершенно одинаковымъ съ продуктомъ окисленія кетона азотной кислотой. Тотъ и другой трудно растворимы въ холодной водѣ, легче въ кипящей и алкогольѣ. Амміачные растворы ихъ, при двойномъ разложеніи азотносеребряной солью, дали творожистые бѣлые осадки, которые, послѣ осторожнаго высушиванія, были сожжены и дали 32,93 металлическаго серебра (отъ перваго опыта) и 30,64 металлическаго серебра (отъ втораго опыта); серебряная соль монокарбоновой кетон-кислоты, образованіе которой можно было предвидѣть, $C_{15}H_{11}O_3 Ag$ должна содержать 31,02 металлическаго серебра.

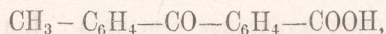
Чтобы болѣе убѣдиться въ составѣ полученной кислоты, сдѣлано было сжиганіе ея.

0,0447 гр. кислоты дали 0,1310 г. угольной кислоты и 0,0214 гр. воды.

Что въ процентахъ:

найдено	вычислено для $C_{15}H_{12}O_3$
C—79,86	78,26
H— 5,36	5,22

Хотя аналитическія данныя какъ самаго кетона, такъ и полученной при окисленіи его кетонно-кислоты, строеніе которой можетъ быть выражено такой формулой:



заставляютъ желать лучшаго, но съ одной стороны недостаточное количество матеріала, а съ другой—трудность полученія кетона, заставили остановиться на этихъ результатахъ, которые тѣмъ не менѣе вполне оправдываютъ заключенія проф. П о п о в а о постоянствѣ этого ряда кетоновъ при окисленіи.

1873 г.

13. Объ общности закона окисленія третичныхъ алкогелей. (*)

А. П о п о в а.

Принимая во вниманіе съ одной стороны легкость, съ которою третичные алкоголи теряютъ элементы воды, переходя такимъ образомъ въ соответствующіе олефины, а съ другой — постоянное присутствіе такихъ олефиновъ въ большемъ или меньшемъ количествѣ, смотря по продолжительности реакціи, въ то время, когда третичные алкоголи подвергаются окисленію, не невѣроятнымъ становится заключеніе, что продукты окисленія

*) См. протоколы химической секціи 4-го съѣзда русскихъ естествоиспытателей въ Казани, 1873; а также отчетъ его о командировкѣ на этотъ съѣздъ.

третичныхъ алкогелей представляютъ ничто иное, какъ продукты окисленія олефиновъ, являющихся тотчасъ же подъ вліяніемъ окисляющей смѣси, въ которой всегда присутствуетъ сѣрная кислота, она-то и служитъ, по всей вѣроятности, причиной такихъ превращеній. Положимъ даже, что такіе переходы во время реакцій совершаются несполна и что третичный алкоголь, оставшійся частію безъ измѣненія, и образовавшійся изъ него олефинъ окисляются сами по себѣ; въ такомъ случаѣ законъ окисленія третичныхъ алкогелей, данный Бутлеровымъ ⁽¹⁾, вполне примѣнимъ къ объясненію хода окисленія происходящихъ изъ нихъ олефиновъ и для насъ становится безразлично — которое изъ двухъ соединеній подвергается окисленію, такъ какъ продукты окисленія ихъ совершенно одинаковы.

При объясненіи хода окисленія олефиновъ необходимо только руководствоваться тѣмъ правиломъ, что разщепленіе частицы углеводорода происходитъ въ мѣстѣ двойной связи; при чемъ отдѣлившіяся углеводородныя группы, смотря по степени ихъ гидrogenизаціи, переходятъ

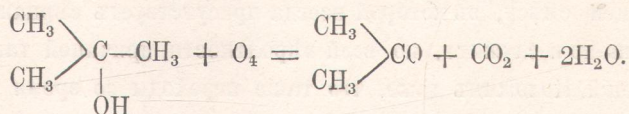
- 1) $= \text{CH}_2$ въ CO_2 или сначала въ HCOOH
- 2) $-\text{CH} =$ „ $-\text{COOH}$, въ карбоксиль.
- 3) $> \text{C} =$ „ $> \text{CO}$, въ карбониль, въ видѣ кетона.

Всѣ эти соображенія представляютъ ничто иное, какъ выводъ изъ извѣстныхъ до сихъ поръ фактовъ. Простѣйшій представитель третичныхъ алкогелей, триметилъ карбиноль, подвергаясь окисленію, даетъ, какъ показалъ Бутлеровъ ⁽²⁾, изобутиленъ, ацетонъ, уксусную кислоту и угольный ангидридъ. Исключивъ пока изобутиленъ, образованіе остальныхъ продуктовъ объяснится по закону Бутлерова, состоящему въ томъ, что „что изъ числа радикаловъ выдѣляется, въ видѣ кислоты, одинъ (болѣе сложный, если радикалы неодинаковы), между тѣмъ какъ два остальные, вмѣстѣ съ паемъ угля, образуютъ кетонъ. Этотъ послѣдній оки-

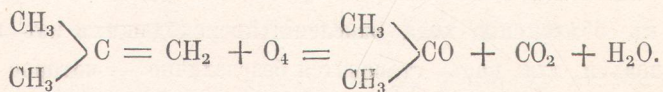
⁽¹⁾ Ж. Р. Х. О. 3, 277.

⁽²⁾ Ibid.

сляется потомъ по общему закону окисленія кетоновъ“. Поэтому для триметиль карбинола имѣемъ:

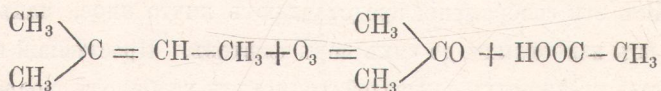
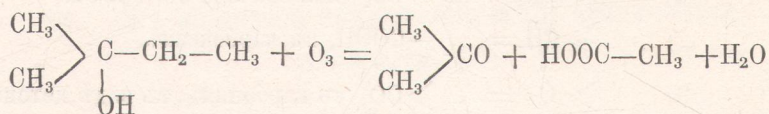


Но вѣдь тѣже самые продукты получимъ и для изобутилена:



Далѣе, въ томъ и другомъ случаѣ образованіе уксусной кислоты происходитъ на счетъ распада диметильнаго кетона.

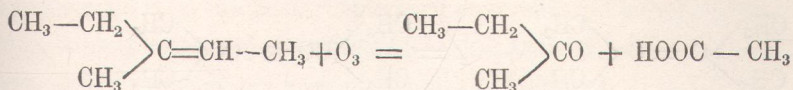
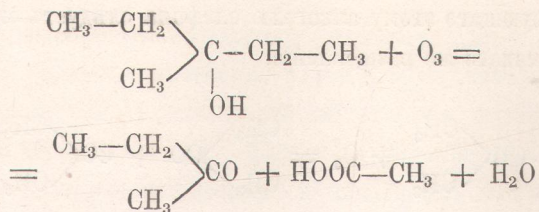
При окисленіи слѣдующаго третичнаго алкохоля, диметил-этиль карбинола, мною ⁽³⁾ получена только уксусная кислота и угольный ангидридъ. Но и при окисленіи олефина C_5H_{10} , происходящаго изъ этого алкохоля, нельзя ожидать иныхъ продуктовъ.



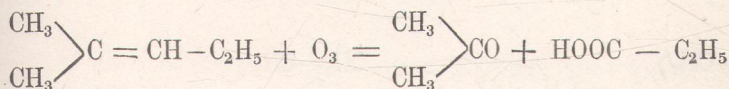
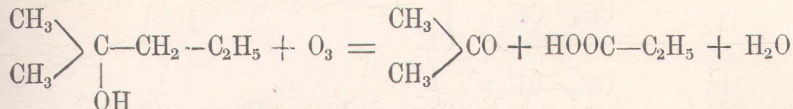
Изъ гексильной группы третичныхъ алкоголей получено три представителя. Изъ нихъ метил-ди-этиль карбиноль, какъ показалъ Б у т л е р о в ъ ⁽⁴⁾ даетъ при окисленіи соответствующій олефинъ и одну только уксусную кислоту, что и требуется для того и другаго:

⁽³⁾ Ann. 145. 292.

⁽⁴⁾ Bull. ch. de Paris, 5, 17; Zeitschr. 1, 614



Другой изомеръ, диметил-пропилъ карбиноль, по изслѣдованіямъ Бутлерова ⁽⁵⁾, точно также переходитъ въ соотвѣтствующій олефинъ, который сопровождается кислотами пропіоновою и уксусной, а также угольнымъ ангидридомъ. Сопоставляя окисленіе того и другаго, имѣемъ совершенное совпаденіе въ продуктахъ окисленія:

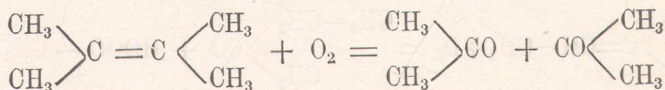
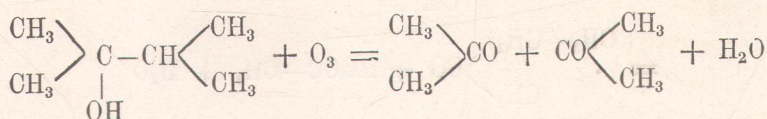


Третій изомеръ изъ этой группы, диметил-изопропилъ карбиноль, окисленъ Прянишниковымъ ⁽⁶⁾; при этомъ онъ получилъ главнымъ образомъ ацетонъ и указываетъ на то обстоятельство, что „количество уксусной кислоты, образовавшейся при окисленіи диметил-изопропилъ карбинола, было очень незначительно сравнительно съ ацетономъ и кажется будетъ естественно принять, что она произошла отъ дальнѣйшаго окисленія ацетона“. Для

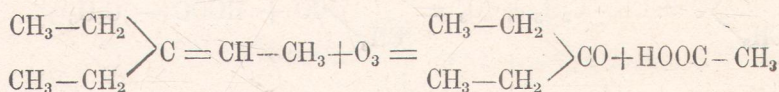
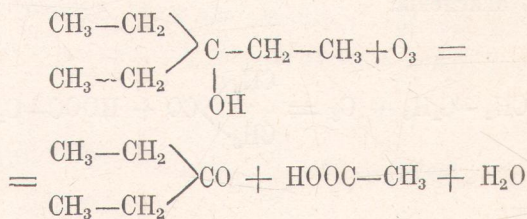
⁽⁵⁾ Ibid.

⁽⁶⁾ Ж. Р. Х. О. 3, 175.

соответствующаго этому алкоголю олефина слѣдуетъ ожидать, по аналогіи, такого же разщепленія:



Изъ гептильной группы третичныхъ алкоголей получены два, изъ которыхъ три-этилъкарбиноль, по изслѣдованію Н а х а п е т ѣ я н а ⁽⁷⁾, при окисленіи легко переходитъ въ гептиленъ, сопровождающійся пропионовою и уксусною кислотами. Для этого алкоголя и олефина получаемъ разщепленіе слѣдующее:



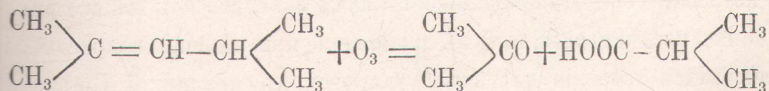
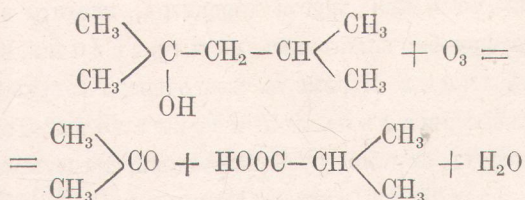
Пропионовая кислота въ этомъ случаѣ, безъ сомнѣнія, является продуктомъ окисленія двуэтильнаго кетона.

Другой алкоголь, диметил-изобутилъкарбиноль, происходящій при разложеніи водой, подкисленной сѣрной кислотой, ди-изопропило-оксиуксусной кислоты, весьма легко подвергается переходу въ соответствующій олефинъ. М а р к о в н и к о в ъ ⁽⁸⁾,

⁽⁷⁾ Ж. Р. Х. О. 3, 178.

⁽⁸⁾ Ж. Р. Х. О. 3, 205.

получившій впервые этотъ алкоголь, говорить „мы можемъ изучать только продукты окисленія углеводорода, такъ какъ, при нагрѣваніи алкоголя съ окисляющей смѣсью, онъ тотчасъ распадается на гептиленъ и воду. Желая имѣть нѣкоторыя данныя для сужденія о строеніи алкоголя я подвергалъ его окисленію, имѣя въ виду, что и здѣсь подобно тому, какъ это извѣстно для амиленгидрата и амилена, продукты окисленія углеводорода будутъ одинаковы съ продуктами окисленія алкоголя.“ Онъ нашелъ при этомъ уксусную кислоту и, по всей вѣроятности, изомасляную. Исходя изъ строенія этого алкоголя и происходящаго изъ него олефина, слѣдуетъ принять, что здѣсь происходитъ такое разщепленіе для того и другаго:



И такъ, во всѣхъ приведенныхъ случаяхъ происходитъ полное совпаденіе по отношенію продуктовъ разщепленія. Совершенно подобное же совпаденіе представляется между вторичными алкоголями и происходящими изъ нихъ олефинами; здѣсь разщепленіе подчиняется вполнѣ закону окисленія кетоновъ. Дальѣйшее развитіе этого послѣдняго возрѣнія составить предметъ другой статьи.

1873 г.

14. Классификація однокарбоновыхъ кислотъ жирнаго ряда вообще и оксикислотъ въ частности (*).

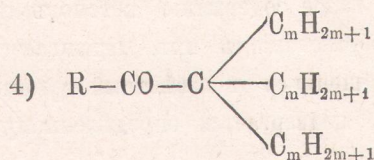
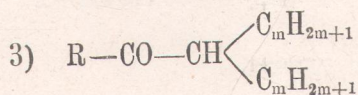
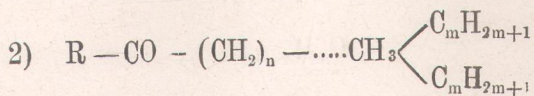
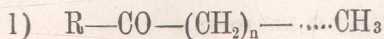
А. П о п о в а.

Однокарбоновыя кислоты жирнаго ряда выражаются такой общей формулой $C_n H_{2n+1} COOH$. Принимая во вниманіе строеніе углеводородныхъ группъ $C_n H_{2n+1}$, входящихъ въ составъ этихъ кислотъ, а также образованіе ихъ изъ алкоголей цѣновымъ способомъ, при чемъ та-же углеводородная группа $C_n H_{2n+1}$ придаетъ кислотѣ тотъ или другой характеръ, кислоты эти можно подраздѣлить, подобно алкоголямъ, на первичныя, вторичныя и третичныя. Первые въ свою очередь могутъ быть подраздѣлены на нормальныя и изокислоты. Такая классификація кислотъ, помимо другихъ доводовъ, представляется необходимой въ виду перехода ихъ въ кетоны и правильности окисленія послѣднихъ, а эта правильность, какъ извѣстно изъ цѣлаго ряда моихъ изслѣдованій, имѣетъ приложеніе при рѣшеніи вопросовъ, касающихся строенія многихъ органическихъ соединений. По этому считаю необходимымъ коснуться нѣсколько подробнѣе такихъ превращеній кислотъ, выясняющихъ ихъ строеніе.

Извѣстно, что кетоны могутъ быть получены синтетическимъ путемъ: или сухой перегонкой солей соотвѣствующихъ кислотъ, или же черезъ обработку хлорангидридовъ кислотъ цинковыми соединениями алкобольныхъ радикаловъ. При этомъ взятая кислота отдаетъ требующійся для кетона карбониль. Если потомъ кетонъ будетъ подвергнутъ окисленію, то карбониль останется соединеннымъ съ однимъ изъ радикаловъ кетона, а другой

*) См. П о п о в а. О законности окисленія кетоновъ и о примѣненіи ея къ опредѣленію строенія алкоголей и кислотъ. Варшава 1872 г. Стр. 42. Ж. Р. Х. О. 4,70; 6,177.

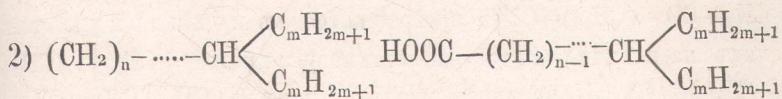
радикаль, прежде бывший въ кислотѣ, самъ по себѣ окисляется. Возьмемъ для примѣра слѣдующіе случаи кетоновъ:



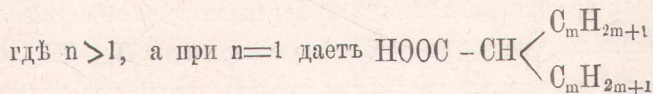
Гдѣ R метиль или фениль или, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, этиль. При окисленіи такихъ кетоновъ во всѣхъ случаяхъ, за исключеніемъ 4-го, R всегда остается соединеннымъ съ карбониломъ; между тѣмъ какъ съ другой стороны



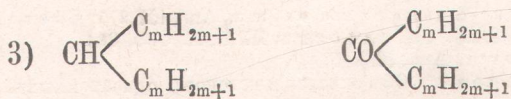
нормальный радикаль даетъ нормальную кислоту,



изо радикаль даетъ изо кислоту;

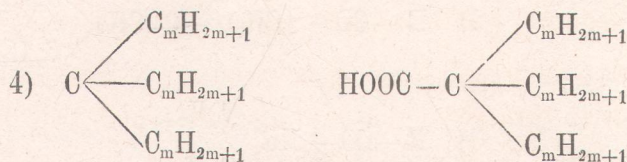


вторичную кислоту,



вторичный радикаль даетъ кетонъ.

При третичномъ радикалѣ (4-й случай) разщепленіе кетоновъ происходитъ въ обратномъ направленіи; этотъ радикалъ, захватывая съ собою карбонильную группу изъ кетона, даетъ третичную кислоту:



Сопоставляя такое содержаніе кетоновъ при окисленіи съ синтетическимъ образованіемъ ихъ, оказывается, что сложная кислота, по превращеніи ея въ извѣстный кетонъ и по окисленіи этого послѣдняго, подвергается опредѣленному упрощенію, исключая 4-го случая.

1. При такихъ превращеніяхъ отъ нормальной кислоты $\text{CH}_3 - \dots - (\text{CH}_2)_n - \text{CO}_2\text{H}$ отщепляется прежняя кислотная группа (CO_2H) и образуется новая на счетъ сосѣдней углеводородной группы CH_2 ; такимъ образомъ въ результатѣ является всегда нормальная же кислота, слѣдующій низшій гомологъ. Упрощеніе ея будетъ зависеть отъ числа переходовъ въ кетонъ и окисленія послѣдняго. Извѣстно, что каприновая кислота $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_8 - \text{COOH}$, пройдя черезъ метил-нонильный кетонъ $\text{CH}_3 - \text{CO} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_3$ превращается въ нонильную или, какъ называютъ иначе, пеларгоновую кислоту $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{HOOC}$ (1). Нормальная масляная кислота $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, по превращеніи въ дипропильный (2), этил-пропильный 3), и фенил-пропильный кетоны (4), переходитъ, вслѣдствіе окисленія этихъ кетоновъ, въ пропіоновую кислоту $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$. Въ свою очередь эта послѣдняя кислота, послѣ перехода въ ме-

1) Gorup-Besanez und Grimm, Ann. 157, 275; Giesecke und Fittig, Zeitschr. 6, 428. Шалфеевъ, Ж. Р. Х. О. 5, 384.

2) Kurtz, Ann. 161, 205.

3) Поповъ. Объ окисленіи кетоновъ одноатомныхъ. Казань 1869. Стр. 16.

4) См. выше стр. 64.

тил-этильный ³⁾ или двуэтильный ⁶⁾ кетоны, даетъ уксусную кислоту $\text{CH}_3\text{—COOH}$.

2. И з о к и с л о т ы $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH—} \dots \text{— (CH}_2)_n \text{—CO}_2\text{H}$ подобно нормальнымъ, точно также переходятъ въ сосѣдніе низшіе гомологи. Изокапроновая кислота, $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH—CH}_2 \text{—CH}_2 \text{—CO}_2\text{H}$, приготовленная синтетически изъ ціанистаго изоамила (алкоголя броженія), по превращеніи въ метил-изоамильный кетонъ, переходитъ въ псевдопропило-уксусную (валеріановую) кислоту $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH—CH}_2 \text{—CO}_2\text{H}$ (⁷), а эта послѣдняя, пройдя черезъ фенил-изобутильный кетонъ, даетъ вторичную изомасляную кислоту $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH—CO}_2\text{H}$ (⁸).

3. Д л я в т о р и ч н ы хъ кислотъ $\begin{smallmatrix} \text{C}_m\text{H}_{2m+1} \\ \text{C}_m\text{H}_{2m+1} \end{smallmatrix} > \text{CH—CO}_2\text{H}$, не содержащихъ группы CH_2 въ сосѣдствѣ съ карбоксилемъ COOH слѣдуетъ ожидать перехода въ соотвѣтствующій кетонъ или въ дальнѣйшіе продукты его окисленія. Такъ, изомасляная кислота, пройдя черезъ метил-изопропильный кетонъ ⁹⁾, даетъ уксусную и угольную кислоты; по всей вѣроятности, здѣсь промежуточнымъ продуктомъ является диметилъ кетонъ, который также даетъ уксусную и угольную кислоты. Но и помимо такого перехода въ кетонъ, свободная изомасляная кислота, при опредѣленныхъ условіяхъ, даетъ ацетонъ и продукты его окисленія ¹⁰⁾.

Такимъ образомъ, отнимая постепенно отъ кислоты неизвѣстнаго строенія карбоксильную группу, можно придти наконецъ къ полученію изъ нея опредѣленныхъ продуктовъ и на основаніи ихъ судить о строеніи первоначально взятой кислоты.

³⁾ П о п о в ъ. Объ окисленіи кетоновъ..... Стр. 8.

⁶⁾ Тамъже, стр. 13.

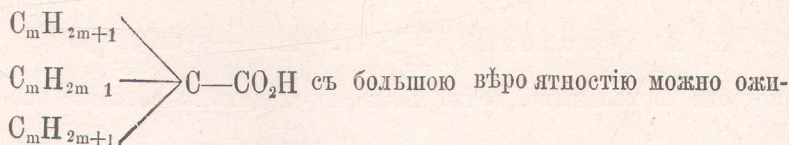
⁷⁾ Тамъже стр. 19.

⁸⁾ П о п о в ъ. О законности окисленія кетоновъ..... Стр. 20.

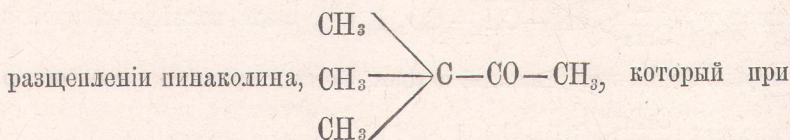
⁹⁾ R. M ü n d e, Ber. 7, 1370.

¹⁰⁾ См. выше стр. 1.

4. Наконецъ въ отношеніи третичныхъ кислотъ



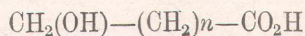
дать, что радикалы ихъ, подобно фенилу, будутъ противостоять дѣйствію окислителей и при разщепленіи кетона будетъ возражаться третичная кислота. Такое заключеніе основывается на



окисленіи даетъ триметило-уксусную кислоту ¹¹⁾.

Переходимъ теперь къ классификаціи оксикислотъ. Замѣщеніемъ водорода гидроксиломъ (ОН) въ радикалъ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ одно-карбоновыхъ кислотъ получаемъ соотвѣтствующія оксикислоты или алкоголо-кислоты, которыя, сообразно съ ихъ строеніемъ и химическими превращеніями, могутъ быть раздѣлены на первичныя, подраздѣляющіяся въ свою очередь на нормальныя и изо, далѣе имѣемъ вторичныя и третичныя оксикислоты.

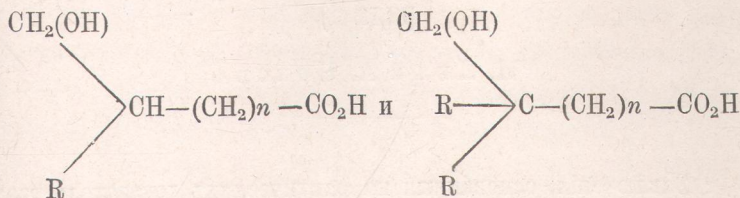
1) Для нормальныхъ оксикислотъ



характеристично присутствіе первичной алкольной группы, $\text{CH}_2(\text{OH})$ и переходъ ихъ при извѣстныхъ превращеніяхъ, съ сохраненіемъ цѣлости частицы, въ нормальныя же одно или двукарбонныя кислоты.

¹¹⁾ Бутлеровъ. Ж. Р. Х. О. 6, 158.

2) И зо-оксикислоты хотя до сихъ поръ неизвѣстны, однакоже съ теоретической точки зрѣнія возможно предвидѣть существованіе такихъ оксикислотъ,

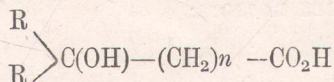


гдѣ также будетъ находиться первичная группа $\text{CH}_2(\text{OH})$; для нихъ возможно ожидать перехода въ одно и двугарбоновыя и з-кислоты.

3) В торичныя оксикислоты, имѣя два подраздѣленія:

1) $\text{R}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$ и 2) $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{H}$ (гдѣ R м. б. различнаго строенія), заключаютъ характеристическую вторичную группу $\text{CH}(\text{OH})$ и переходятъ при нѣкоторыхъ превращеніяхъ, смотря по строенію R , въ кислоты параффиннаго ряда, въ нормальныя или изо, а при окисленіи, теряя цѣлость частицы, распадаются на простѣйшія соединенія. Такое упрощеніе въ составѣ вторичныхъ оксикислотъ подтверждается фактами, изложенными въ слѣдующей статьѣ.

4) Тр ет и ч н ы я оксикислоты



содержать въ своемъ составѣ третичную алкогольную группу $\text{C}(\text{OH})$ и переходятъ въ изо или же во вторичныя кислоты параффиннаго ряда, а при окисленіи даютъ кетоны и угольную кислоту.

Приведенная здѣсь группировка оксикислотъ совпадаетъ съ распредѣленіемъ ихъ, предложеннымъ М а р к о в н и к о в ы мъ ⁴⁾ но только по отношенію нормальныхъ и изо-оксикислотъ.

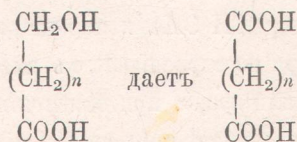
1874 г.

⁴⁾ Матеріалы къ вопросу о взаимномъ вліяніи атомовъ въ хим. соединеніяхъ 1869 г., стр. 25—29.

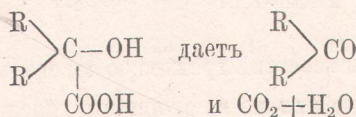
15. Къ вопросу объ окисленіи оксикислотъ жирнаго ряда *).

Н. Лея и А. Попова.

Заключенія, основанныя на фактическихъ доказательствахъ, о правильности окисленія оксикислотъ, касаются только нормальныхъ и третичныхъ. Первые изъ нихъ, какъ извѣстно, окисляются въ нормальныя дикарбоновыя кислоты, такъ напр. оксигусная кислота переходитъ въ щавелевую, этилено-малочная— въ малоновую, нормальная оксibuтириновая въ янтарную:



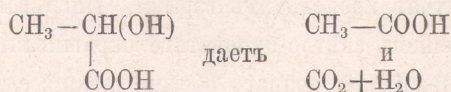
Окисленіе третичныхъ оксикислотъ сопровождается всегда разщепленіемъ ихъ въ мѣстѣ связи негидрогенизированнаго углерода съ карбоксильной группой, причемъ является соотвѣтствующій кетонъ и угольная кислота:



Правильность эта въ томъ и другомъ случаѣ, безъ сомнѣнія, весьма важна, такъ какъ она даетъ вѣрныя указанія относительно строенія не только самихъ оксикислотъ, но и производящихъ ихъ галоидо-жирныхъ кислотъ.

*) См. Ж. Р. Х. О. 6,177.

Что же касается хода окисленія вторичныхъ оксикислотъ, содержащихъ вторичную группу $\text{CH}(\text{OH})$, находящуюся въ ближайшемъ сосѣдствѣ съ карбоксилемъ, то по настоящее время въ химической литературѣ извѣстенъ, какъ намъ кажется, всего только одинъ фактъ ¹⁾ по отношенію окисленія простѣйшаго члена изъ этого ряда, метил-оксипропановой (этиленомолочной) кислоты, распадающейся на уксусную и угольную кислоты:



Хотя и возможно сдѣлать въ настоящее время на основаніи одиночнаго факта общее представленіе о ходѣ окисленія вторичныхъ оксикислотъ, но въ виду отсутствія дальнѣйшаго фактическаго подтвержденія это апріористическое заключеніе не будетъ имѣть должнаго значенія. Желая съ одной стороны пополнить недостатокъ въ этомъ отношеніи и съ другой — осуществить переходъ отъ кислоты сложнаго состава къ простѣйшей сосѣдней кислотѣ того же параффиноваго ряда, мы предприняли изслѣдованіе и нѣкоторые законченные результаты сообщаемъ въ настоящей статьѣ.

Исходнымъ матеріаломъ для предположенной цѣли мы избрали изопропилоуксусную или изовалеріановую кислоту, которую, предварительно превративъ въ монобромокислоту, перевели въ оксикислоту и затѣмъ эту послѣднюю окисляли, предполагая отщепить карбоксильную группу, а остатокъ получить въ видѣ изомасляной кислоты, если предвидѣнный заранѣе ходъ окисленія вторичныхъ оксикислотъ справедливъ. Дѣйствительно опыты оправдали наши ожиданія.

Чистая изопропилоуксусная кислота, взятая для нашихъ опытовъ, была почти недѣйствующая, кипѣла между $173-175^\circ$.

¹⁾ Въ протоколѣ 13 мая 1871 г. Ж. Х. О. (3, 173) находится сообщеніе Марковникова объ окисленіи α оксипропионовой кислоты, которая даетъ уксусную (?) и пропионовую кислоты; но, къ сожалѣнію, до сихъ поръ не появилось еще подробнаго описанія этихъ опытовъ.

Для превращенія ея въ бромокислоту, мы измѣнили нѣсколько тотъ путь, которому слѣдовали Фиттигъ и Кларкъ ²⁾ Смѣсь, состоящая изъ кислоты и брома, въ частичныхъ отношеніяхъ, помѣщенная въ нѣсколько запаянныхъ трубокъ, отъ 60 до 70 гр. въ каждой, нагрѣвалась въ водяной банѣ 12—15 часовъ. Черезъ каждые 3—4 часа нагрѣванія необходимо было открывать трубки для выпуска обильно выдѣляющагося бромоводорода, въ противномъ случаѣ происходятъ взрывы. Нагрѣваніе прекращалось съ появленіемъ свѣтло-буроваго окрашиванія жидкости въ трубкахъ, не дожидаясь полного обезцвѣчиванія ея, что однакоже достигается, но съ значительной потерей времени и безъ замѣтнаго увеличенія выхода бромокислоты. Для удаленія бромоводорода пропускался въ сырой продуктъ обромленія углекислый газъ. Часть продукта пробовали перегонять, но при этомъ происходило разложеніе, что впервые было замѣчено Бородины ³⁾ и затѣмъ другими химиками; точно также не удалось очистить перегонкой, по превращеніи небольшого количества въ этильный эфиръ. Поэтому для полученія оксикислоты мы прямо приступили къ обработкѣ влажной окисью серебра сыраго продукта обромленія (360 гр.), къ которому предварительно было прибавлено около 3 объемовъ воды. Превращеніе совершается легко и скоро, при нагрѣваніи смѣси въ водяной банѣ. Водяной растворъ, отдѣленный фильтрованіемъ отъ бромистаго серебра и неизмѣннаго маслообразнаго, почти безцвѣтнаго продукта, подверглся отгонкѣ, для удаленія неподвергшейся обромленію изопропилоуксусной кислоты, до тѣхъ поръ, пока въ пріемникъ переходили маслообразныя капли съ водой; затѣмъ насыщался сѣроводородомъ, профильтровывался для удаленія сѣрнистаго серебра и обрабатывался угленизвестковой солью. Сгущенный выпариваніемъ растворъ известковой соли смѣшивался съ нейтральнымъ растворомъ хлористаго цинка, причемъ тотчасъ же происходилъ бѣлый

²⁾ Fittig und Clark. Ann. 139, 199.

³⁾ Ibid. 119, 121.

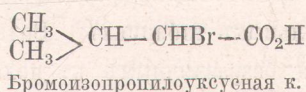
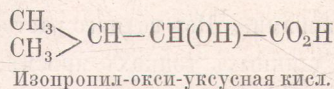
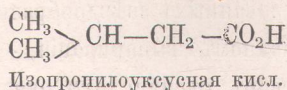
осадокъ нерастворимой цинковой соли оксикислоты. Цинковая соль собиралась на фильтрѣ, промывалась тщательно водой и затѣмъ была разложена разведенной сѣрной кислотой; для выдѣленія оксикислоты смѣсь обрабатывалась эфиромъ. Изъ эфирной вытяжки была получена выпариваніемъ кристаллическая масса, состоящая изъ безцвѣтныхъ правильныхъ табличекъ между которыми находилось нѣсколько нелетучей маслообразной жидкости. Эта послѣдняя была удалена отъ кристалловъ фильтрованіемъ при помощи пульсирующаго насоса. Полученные такимъ образомъ кристаллы и высушенные надъ сѣрной кислотой вѣсили 36 граммъ, что составляетъ около 10%, если весь сырой продуктъ обромленія принять за монобромкислоту; но на самомъ дѣлѣ, этотъ выходъ гораздо болѣе, потому что въ сыромъ продуктѣ находилось еще болѣе обромленная кислота (80 гр.) При обработкѣ воднымъ баритомъ сыраго продукта обромленія также получается оксикислота, но выходъ ея при этомъ еще меньшій.

Для большей увѣренности въ чистотѣ оксикислоты, мы нѣсколько разъ перекристаллизовывали ее изъ эфирнаго раствора; причемъ намъ удалось получить большіе прозрачные кристаллы (болѣе $\frac{1}{2}$ дюйма въ длину) въ видѣ призмъ съ различными комбинаціями. Изъ воднаго раствора оксикислота получается въ видѣ длинныхъ тонкихъ призмъ, сгруппированныхъ звѣздообразно, а изъ алкогольнаго раствора при свободномъ выпариваніи, — въ правильныхъ таблицахъ. Водный растворъ оксикислоты оказывается безразличнымъ къ поляризованному лучу свѣта. Точка плавленія перекристаллизованной нѣсколько разъ изъ эфира оксикислоты найдена нами 86° , что нѣсколько выше, чѣмъ наблюдали Фиттигъ и Кларкъ (80°); менѣе чистая порція плавилась всегда $84-85^{\circ}$, но никогда ниже этой температуры. Мы пробовали получить различныя соли этой оксикислоты, но ни одна изъ нихъ не даетъ хорошо образованныхъ кристалловъ. Серебряная соль, приготовленная насыщеніемъ воднаго раствора оксикислоты углекислымъ серебромъ, получается, при охлажденіи горячаго раствора, въ видѣ довольно большихъ бородавчатыхъ кристалловъ, образованныхъ изъ дендритовъ. Чтобы убѣдиться въ составѣ полученной нами оксикислоты, мы сдѣлали опредѣленіе серебра въ

серебряной соли, результаты которого вполне согласуются съ формулой $C_5H_9AgO_3$.

0,4155 гр. серебряной соли дали 0,2001 гр. Ag. что отвѣчаетъ 48,04, вычислено 48,00; для $C_5H_9AgO_3$.

Полученная нами оксикислота согласуется по всѣмъ своимъ свойствамъ, за исключеніемъ точки плавленія, съ оксивалеріановой кислотой Ф. и К. Что касается строенія ея, а также и бромокислоты $C_5H_9BrO_3$, то прямыхъ указаній въ этомъ отношеніи до сихъ поръ не было; но тѣмъ не менѣе, на этотъ счетъ, дѣлали вѣроятное заключеніе, въ силу того общаго положенія, что галоидъ, дѣйствуя на углеродистое соединеніе, замѣщаетъ тотъ водородъ, который находится въ ближайшемъ соосѣдствѣ съ находящимися уже въ частицѣ отрицательными элементами (O, Br, Cl) или группами (CO_2H, NO_2). Такъ какъ строеніе изопропилоуксусной кислоты хорошо доказано, то, принимая во вниманіе упомянутое только что заключеніе о дѣйствіи галоида, можно выразить слѣдующими формулами строеніе бром- и оксикислоты, происходящихъ изъ изопропилоуксусной,



Изопропил-окси-уксусная кислота является такимъ образомъ тождественной съ кислотой того же состава, полученной Марковниковымъ²⁾ при дѣйствіи смѣси іодистаго изопропила и цинка на щавелевый эфиръ.

Чтобы окончательно констатировать строеніе полученной оксикислоты, намъ оставалось только подвергнуть ее окисленію. Для этого 5 гр. кристаллической оксикислоты, разведенной 50 куб.

²⁾ Ж. Х. О. 2,92.

сант. воды, были прилиты въ окисляющую смѣсь, приготовленную изъ 15 гр. двуххромокалиевой соли, 5 гр. сѣрной кислоты и 150 куб. сант. воды. Реакція начинается тотчасъ же по прилитіи раствора, смѣсь разогрѣвается сама собой, принимаетъ зелено-бурое окрашиваніе и выдѣляетъ газъ, который, будучи пропущенъ въ баритовую воду, давалъ бѣлый осадокъ, оказавшійся при ближайшемъ изслѣдованіи углекислой солью. Подвергнувъ перегонкѣ зелено-бурюю жидкость, сначала было собрано около 75 куб. сант. перегона (а), имѣвшаго кислую реакцію; затѣмъ собранъ перегонъ (б); по мѣрѣ перегонки его въ перегонный сосудъ добавлялась вода до тѣхъ поръ, пока переходившая въ пріемникъ жидкость окрашивала синюю лакмусовую бумажку въ красный цвѣтъ. Кислые перегоны (а) и (б) были насыщены углекислой солью, при кипяченіи; затѣмъ сгущены выпариваніемъ и, при охлажденіи, дали массу прозрачныхъ кристалловъ, которые легко вывѣтривались на воздухѣ. Концентрированные растворы этихъ известковыхъ солей не мутились при нагреваніи и были употреблены для осажденія азотносеребряной солью. Опредѣленіе серебра въ осадкахъ и кристаллическая форма известковой соли, а также отдѣльно выкристаллизованной серебряной, полученной въ видѣ блестящихъ широкихъ листочковъ, показали, что всѣ эти соли принадлежали изомасляной кислотѣ.

1) 0,3273 гр. серебряной соли (а) дали 0,1815 гр. Ag или 55,45%.

2) 0,2360 гр. серебряной соли (б) дали 0,1308 гр. Ag или 55,41%.

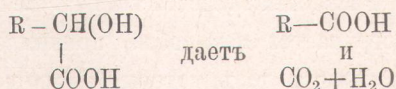
3) 0,2965 гр. серебряной соли (б) дали 0,1645 гр. Ag или 55,48%.

Для $C_4H_7AgO_2$ теорія требуетъ 55,38% Ag.

Слѣдовательно, продуктами окисленія изопропил-окси-уксусной кислоты являются изомасляная и угольная кислоты.

Сопоставляя съ одной стороны изложенные результаты съ фактомъ окисленія метил-окси-уксусной кислоты, мы имѣемъ право утверждать, что окисленіе вторичныхъ оксикислотъ этого ряда идетъ правильно, сопровождаясь разщепленіемъ оксикислоты въ мѣстѣ связи карбоксила съ остальной углеродной группой; причемъ кар-

боксиль переходитъ въ угольную кислоту, а углеродная группа — въ кислоту параффиннаго ряда:



Если съ другой стороны обратить вниманіе на образующіеся при этомъ разщепленіи параффинныя кислоты и на первоначально взятая для превращенія въ оксикислоту, то нельзя не замѣтить правильнаго упрощенія первоначально взятыхъ кислотъ: пропіоновая кислота переходитъ въ уксусную, изопропило-уксусная въ изомасляную кислоту. То же самое упрощеніе, по всей вѣроятности, будетъ происходить при всѣхъ другихъ кислотахъ аналогичнаго строенія.

1874 г.

16. Замѣтка по поводу сообщенія В. Марковникова объ окисленіи оксибутириновой кислоты *).

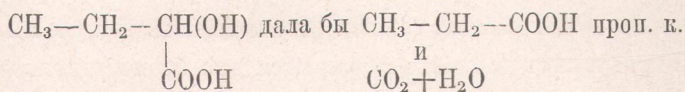
А. П о п о в а.

Въ протоколѣ засѣданія химическаго общества 5 декабря 1874 г. ¹⁾ находится сообщеніе отъ имени Марковникова объ окисленіи α оксибутириновой кислоты. Въ этомъ сообщеніи говорится, что положительное образованіе уксусной кислоты и вѣроятное пропіоновой кислоты при окисленіи вторичной α оксибутириновой кислоты, „противорѣчитъ правиламъ для окисленія вторичныхъ оксикислотъ, даннымъ А. Поповымъ и Н. Леемъ.“ На это нужнымъ нахожу со своей стороны замѣтить,

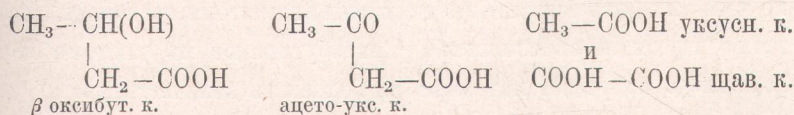
*) См. Ж. Р. Х. О. 7, 231.

¹⁾ Ibid, 7, 9.

что такое же противорѣчіе было замѣчено Н. Леемъ и мною ²⁾ изъ прежняго сообщенія Марковникова, напечатаннаго въ протоколѣ засѣданія химическаго общества 13 мая 1871 г. Основываясь на доказанныхъ фактахъ разщепленія метил-оксиукусной и изопропил-оксиукусной кислотъ, слѣдуетъ допустить что вообще окисленіе вторичныхъ оксикислотъ α ряда будетъ подчиняться опредѣленному правилу, по которому α оксибутириновая кислота



При окисленіи же β оксибутириновой кислоты возможно ожидать, опираясь вообще на превращенія алкогольныхъ группъ, образованія ацето-укусной кислоты и далѣе кислотъ укусной и щавелевой или продуктовъ разложенія послѣдней, угольной и воды:



Въ виду такого представленія объ окисленіи вторичныхъ оксикислотъ Н. Лей и я объяснили совместное образованіе укусной и пропіоновой кислотъ, при прежнихъ опытахъ Марковникова на счетъ смѣси α и β оксибутириновыхъ кислотъ. Но не довольствуясь этимъ объясненіемъ и, съ другой стороны, желая прочно установить правило для окисленія вторичныхъ оксикислотъ, Н. Лей ^{**}) предпринялъ рядъ изслѣдованій въ этомъ направленіи, не только по отношенію къ оксибутириновымъ, но и высшимъ оксикислотамъ. Эти изслѣдованія, какъ сообщаетъ мнѣ Н. Лей,

²⁾ См. выше сноску на стр. 121.

^{**}) Такъ какъ Н. Лей перенесъ свои занятія въ другую лабораторію то я не считаю удобнымъ принимать участіе въ этихъ изслѣдованіяхъ.

далеко еще закончены, но тѣмъ не менѣе имъ получены уже нѣкоторые результаты, имѣющіе связь съ настоящей замѣткой; поэтому я упомяну объ нихъ въ нѣсколькихъ словахъ.

Изучая условія образованія бромобутириновой кислоты, Н. Лей нашелъ, что бромирование нормальной бутириновой кислоты происходитъ не только при такой, сравнительно, высокой температурѣ, на которую указываютъ Г о р у п ъ-Б е з а н е ц ъ, Ш н е й д е р ъ, Ф р и д е л ь, а также и М а р к о в н и к о в ъ ³⁾, но можно довольствоваться нагреваніемъ смѣси брома и бутириновой кислоты въ водяной банѣ, согласно наблюденіямъ Н а у м а н а ⁴⁾. Но и при такихъ условіяхъ образуются двѣ бромобутириновыхъ кислоты, которыя, при дальнѣйшей обработкѣ по извѣстному способу, даютъ смѣсь жидкой и кристаллической оксикислотъ, трудно раздѣляющихся вымораживаніемъ. Точно также кальціевыя и цинковыя соли, полученные насыщеніемъ не вполне раздѣленной смѣси свободныхъ оксикислотъ соответствующими углекислыми солями, хотя и отличаются неодинаковой растворимостью, но не могли быть совершенно отдѣлены въ чистомъ состояніи. По этому и реакціи окисленія α и β оксibuтириновыхъ кислотъ отложены до полученія матеріала въ большихъ количествахъ.

1875 г.

17. Анализы минеральныхъ водъ и соли изъ Цехоцинка.

Доц. Ф. Вредена и А. Фукса.

Цехоцинекъ—мѣстечко въ Царствѣ Польскомъ, Варшавской губерніи, на Вислѣ, въ шести часахъ ѣзды по Варшавско-Вѣнской желѣзной дорогѣ отъ Варшавы; цехоцинскія минеральныя воды

³⁾ Ann. 153, 243.

⁴⁾ Ann. 119, 115.

пользуются довольно значительною извѣстностію по своимъ цѣлебнымъ свойствамъ; изъ нихъ изслѣдованныя нами принадлежатъ къ разряду соляныхъ хлорныхъ водъ, содержащихъ бромъ и іодъ и бѣдныхъ по содержанію углекислотой.

І. Такъ-называемая „пятипроцентная солянка“. Совершенно прозрачная у источника вода выдѣляетъ при стоянiи незначительный желтобурый осадокъ, содержащій глиноземъ, органическія вещества, углекислыя соли и слѣды окиси желѣза и фосфорной кислоты. Свободныхъ газовъ въ водѣ нѣтъ. Температура 13°Ц. Уд. вѣсъ 1,0281 (22°Ц.). Реакція на лакмусъ сначала нейтральная, черезъ нѣкоторое время слабо щелочная.

При анализѣ получены слѣдующія числа:

- 1) а. 25 куб. центим. воды дали 2,3500 гр. $\text{AgCl} + \text{AgBr} + \text{AgJ} = 91,4263$ гр. р. М.
- б. 10,2934 гр. воды дали 0,9405 гр. $\text{AgCl} + \text{AgBr} + \text{AgJ} = 91,3692$ гр. р. М.
- 2) а. 617,0 гр. воды дали 0,001207 гр. $\text{J} = 0,0020$ гр. р. М. (по Б у н з е н у: 104 к. ц. хлорной воды = 0,05342 гр. J).
- б. 617,0 гр. воды дали 0,002058 гр. $\text{J} = 0,0033$ гр. р. М. (100 к. ц. хлорной воды соотвѣтствовали: 0,04995 гр. J).
- 3) 6170 гр. воды дали 0,04319 гр. $\text{Br} = 0,0700$ гр. р. М. (по Б у н з е н у: 104 к. ц. хлорной воды = 0,05342 гр. J).
- 4) а. 400 к. ц. воды дали 0,8295 гр. $\text{BaSO}_4 = 0,6924$ гр. SO_3 р. М.
- б. 50 к. ц. воды дали 0,1077 гр. $\text{BaSO}_4 = 0,7178$ гр. SO_3 р. М.
- 5) 5,6058 гр. остатка (при 180°) дали 0,0033 $\text{SiO}_2 = 0,0230$ гр. SiO_2 р. М.
- 6) Въ фильтратѣ отъ 5) найдено 0,0005 гр. $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,0035$ гр. $\text{Al}_2(\text{HO})_6$ р. М.
- 7) а. Въ фильтратѣ отъ 6) найдено 0,2140 гр. $\text{CaO} = 1,4693$ гр. р. М.
- б. 39,9244 гр. воды дали 0,0621 гр. $\text{CaO} = 1,5053$ гр. р. М.
- 8) 899,0 гр. воды дали послѣ часоваго кипяченія (по Ф р е з е н и у с у) растворенной извести 1,2497 гр. = 1,3752 гр. CaO р. М.
- 9) а. Въ фильтратѣ отъ 7) а. найдено 0,3760 гр. $\text{P}_2\text{Mg}_2\text{O}_7 = 0,9288$ гр. MgO р. М.
- б. Въ фильтратѣ отъ 7) б. найдено 0,0976 гр. $\text{P}_2\text{Mg}_2\text{O}_7 = 0,8816$ гр. MgO р. М.
- 10) а. 50 куб. ц. воды дали 1,7375 гр. $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{LiCl} = 33,7987$ гр. р. М.

6. 50 куб. ц. воды дали 1,7305 гр. $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{LiCl} = 33,6212$ гр.
р. М.

11) 50 куб. ц. воды дали 0,0428 гр. $\text{K}_2\text{PtCl}_6 = 0,1603$ гр. K_2O р. М.

12) 1096,5 гр. воды дали 0,0443 гр. $\text{Li}_3\text{PO}_4 = 0,0157$ гр. LiO_2 р. М.

13) 39,9244 гр. воды дали 1,5366 гр. остатка (при 180°) = 38,4878 гр.
р. М.

II. Вода артезианскаго источника. Вода, совершенно прозрачная у источника, даетъ по простествіи нѣкотораго времени незначительный свѣтлобурый осадокъ (въ 1000 гр. воды найдено 0,04 гр. осадка), состоящій изъ углекислыхъ солей, глинозема, органическихъ веществъ и слѣдовъ окиси желѣза и фосфорной кислоты. Свободныхъ газовъ не содержится въ водѣ. Температура $14,5^\circ \text{Ц.}$, уд. вѣсъ 1,0034 (20°Ц.). Реакція на лакмусъ сначала нейтральная, чрезъ нѣкоторое время слабощелочная.

Числа, полученные при анализѣ:

1) 100 к. ц. воды дали 0,7895 гр. AgCl (слѣды AgBr).

2) 1000 к. ц. воды дали 0,1400 гр. BaSO_4 .

3) 500 к. ц. воды дали 1,5410 гр. $\text{KCl} + \text{NaCl}$.

4) 500 к. ц. воды дали 0,0300 гр. K_2PtCl_6 .

5) 2,1540 гр. остатка дали 0,1303 гр. CaO .

6) Въ фильтратѣ отъ 5) найдено 0,1497 гр. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

7) 6,1692 гр. остатка дали 0,0201 гр. SiO_2 .

8) Въ фильтратѣ отъ 7) найдено 9,0104 гр. Al_2O_3 .

9) 1000 к. ц. воды дали 0,3812 гр. CO_2 (по Бунзену: углекислый газъ поглощался въ растворѣ ѣдкаго кали и опредѣлялся прямымъ взвѣшиваніемъ).

10) 766,5 гр. воды содержали послѣ часоваго кипяченія 0,0521 гр. CaO въ растворѣ.

11) 1000 гр. воды оставляли въ среднемъ выводѣ 3,8999 гр. остатка (180°).

III. Соль изъ „пятипроцентной солянки“. Не вполне растворима въ водѣ (1,005% остатка—соль высушена при 100°). Водный растворъ имѣетъ слабо щелочную реакцію. Въ слабой соляной кислотѣ соль вполне растворяется съ шипѣніемъ.

Числа, полученные при анализѣ (соль высушена при 110°):

1) 2,5201 гр. соли дали 5,6858 гр. AgCl (слѣды Br и J).

2) 16,6330 гр. соли дали 0,6200 гр. BaSO_4 .

- 3) 3,1292 гр. соли дали 0,0137 гр. CO_2
 4) 8,5851 гр. соли дали 0,0043 гр. SiO_2 .
 5) Въ фильтратѣ отъ 4) найдено 0,0027 гр. Al_2O_3 .
 6) Въ фильтратѣ отъ 5) найдено 0,2559 гр. CaO .
 7) Въ фильтратѣ отъ 6) найдено 0,4371 гр. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
 8) 2,5201 гр. соли дали 2,1710 гр. NaCl (слѣды KCl).
 9) 1,1945 гр. соли дали 0,0597 гр. воды и органическихъ веществъ.

Слѣдовательно найдено:

	Въ 1000 граммахъ.		Въ 100 граммахъ.
	I. Пятипроцент- ной солянки.	II. Воды артезианскаго источника.	III. Соли.
Cl	22,5692	1,9465	55,8145
SO_3	0,7051	0,0478	1,2799
Na_2O	17,7053	1,6180	91,3015
K_2O	0,1603	0,0122	слѣды
Li_2O	0,0157	—	—
CaO	1,4873	0,2359	2,9726
CaO (растворимой)	1,3752	0,0693	—
MgO	0,9052	0,0974	1,8346
J	0,0027	—	слѣды
Br	0,0700	слѣды	слѣды
$\text{Al}_2(\text{HO})_6$	0,0035	0,0066	0,0314
SiO_2	0,0230	0,0123	0,0501
CO_2 (общее содержан.)	не определено	0,3708	0,4400
	Слѣды Ba, Si, Fe фосфорной кислоты и ор- ганическихъ веществъ.	Слѣды Ba, Fe, азотной, фос- форной кислотъ и органиче- скихъ вещ.	Слѣды окиси железа и орга- ническихъ вещ.

Если вычислить составъ сухихъ остатковъ, группируя осно-
ванія и кислоты въ соли по послѣдовательному выдѣленію по-
слѣднихъ при произвольномъ испареніи воды, то получимъ слѣ-
дующую таблицу:

	Въ 1000 граммахъ.		Въ 100 граммахъ.
	I. Пятипроцент- ной солянки.	II. Воды артезіанскаго источника.	III. Соли.
CaSO_4	1,1987	0,0813	2,1758
MgBr_2	0,0805	слѣд.	слѣды
MgJ_2	0,0030	—	слѣды
CaCl_2	1,7480	0,0710	3,0061
NaCl	33,4116	3,0534	86,1474
KCl	0,2539	0,0193	слѣды
LiCl	0,0444	—	—
MgCl_2	1,3618	0,0522	2,1598
CaCO_3	0,2002	0,2975	1,0000
MgCO_3	0,6590	0,1581	$\text{MgO} - 0,9253$
SiO_2	0,0230	0,0127	0,0501
$\text{Al}_2(\text{HO})_6$	0,0035	0,0101	0,0314
Сумма твердыхъ частей	38,9876	3,7556	100,4959
CO_2 полусвязанной	неопредѣлено	0,1571	—

Приведенныя свойства и составъ минеральной части, растворенной въ водѣ изъ артезіанскаго источника и изъ другого источника (т.—н. „пятипроцентная солянка“), показываютъ, что вода названныхъ источниковъ принадлежитъ къ категоріи соляныхъ водъ, характеризуемыхъ присутствіемъ большихъ относительно количествъ поваренной соли и отсутствіемъ углекислыхъ щелочей. Соляныя воды раздѣляются по относительному содержанию галоидныхъ соединений на хлорныя, бромныя и іодныя.

Въ этомъ смыслѣ изслѣдованныя нами цехоцинскія воды стоятъ въ срединѣ между хлорными и настоящими бромо-іодными соляными водами. Впрочемъ вода изъ артезіанскаго источника не должна тутъ входить въ разсмотрѣніе, потому что послѣдній ис-

точникъ слабо минерализованный, едвали обладающій цѣлебными свойствами. Характерна для цехоцинскихъ минеральныхъ водъ бѣдность ихъ углекислымъ газомъ. Но мы должны приэтомъ оговориться, что для точнаго вывода желательны были бы подробные и обстоятельные анализы водъ другихъ болѣе слабыхъ цехоцинскихъ солянокъ, такъ какъ очень вѣроятно, что эти источники содержатъ тѣ же минеральныя части въ растворѣ, какъ анализируемая нами „пятипроцентная“ солянка. Для лучшаго сравненія съ имѣющимися въ Россіи другимъ соляными источниками приводимъ анализы Старо-русскихъ минеральныхъ водъ и Друсенинскихъ (въ Гродненской г.).

	Друсеники ¹⁾ .		Цехоцинскъ.	Старая Русса ²⁾ .	
	Ист. № 2, въ одномъ литрѣ воды.	Источн. Константиновскій: въ 1 литрѣ воды.	Пятипроп. солянка въ 1000 грам. воды.	Источникъ Директорскій: въ 1000 грам. воды.	Источникъ Муравьевскій: въ 1000 грам. воды.
NaCl	4,604	4,771	33,4116	13,657	11,3720
CaCl ₂	1,594	2,733	1,7480	2,200	1,6380
MgCl ₂	0,653	0,852	1,3618	1,749	1,3930
KCl	0,003	0,009	0,2539	0,128	0,4975
CaSO ₄	0,350	0,187	0,1987	2,000	1,6661
LiCl	слѣды	слѣды	0,0444	—	—
MgBr ₂	—	—	0,0805	0,0264	0,0177
MJ ₂	—	—	0,0030	—	—
CaCO ₃	0,254	0,257	0,2002	0,8007	0,0610
MgCO ₃	0,117	0,130	0,6596	0,0101	0,0046
FeCO ₃	0,007	0,009	слѣды	0,0072	0,0009
Al ₂ O ₃	0,007	0,009	0,0035 (гидр.)	слѣды	слѣды
SiO ₂	0,025	0,027	0,0230	слѣды	0,0054
Уд. вѣст.	1,0069	1,0078	1,0281 (22)	1,0155 (15°)	1,0131 (10,8)

¹⁾ Björklund n. Casselmann. Jahresb. f. Chemie 1867, p. 1042.

²⁾ Анализы Шмидта и Бека. См. Гельтовекій—Старорусскія минеральныя воды. С. Петербургъ, 1869.

Не говоря уже про значительно большой процентъ твердыхъ составныхъ частей въ „пятипроцентной солянкѣ“ изъ Цехоцинка по сравненіи съ другими приведенными минеральными водами, первая еще тѣмъ выше стоитъ, что содержитъ бромъ, іодъ и литіевыя соли, которыхъ не найдено въ другихъ упомянутыхъ водахъ. Въ Старорусскихъ источникахъ содержится бромъ, но въ относительно меньшихъ количествахъ. Впрочемъ, одного сравненія минеральныхъ водъ по вычисленному содержанію солей недостаточно, потому что всякому знакомому съ химіею извѣстно, сколько произвольнаго заключается въ подобныхъ вычисленіяхъ. Такъ напр. вычисляя составъ твердаго остатка „пятипроцентной“ солянки изъ Цехоцинка, основываясь на принципѣ послѣдовательнаго выдѣленія солей при испареніи, мы находимъ, что въ разсматриваемой водѣ содержится гипсъ, а нѣтъ сѣрнокислыхъ щелочей. Если же при вычисленіи группировать основанія и кислоты, принимая, что сильное основаніе сперва соединится съ сильною кислотою, то оказывается, что въ названной водѣ должны содержаться при обыкновенной температурѣ и плотности сѣрнокислыя щелочи и ни слѣда гипса. А между тѣмъ балнеологу важно знать, есть ли въ данной минеральной водѣ глауберова соль и хлористый кальцій, напр., или сѣрная кислота связана въ видѣ гипса, а натрій въ видѣ поваренной соли. Должно предполагать, что всѣ четыре соли находятся въ растворѣ, хотя въ неизвѣстныхъ относительныхъ количествахъ. Но мы не можемъ тутъ входить въ подобное разсмотрѣніе этого сложнаго вопроса; мы его коснулись только для того, чтобъ показать, насколько необходимо многостороннее сравненіе при сужденіи о достоинствѣ той или другой минеральной воды. Намъ кажется, что при этомъ болѣе вниманія должно быть обращено на содержаніе найденныхъ при анализѣ элементарныхъ составныхъ частей.

Сравнивая процентный составъ сухихъ остатковъ цехоцинскихъ водъ съ остатками другихъ русскихъ соляныхъ водъ, мы приходимъ къ тому заключенію, что цехоцинскія воды содержатъ болѣе чистую поваренную соль. Для того приводимъ табличку, показывающую содержаніе главныхъ составныхъ частей въ 1000 ч. остатка:

	Цехоцанокъ.		Старая Русса Директорскій источникъ.	Друскеники источникъ № 2
	Пятипроц. солянки.	Артезіанскій источникъ.		
NaCl	859	820	688	603
CaSO ₄	31	20	100	46
CaCl ₂	46	20	110	209
MgCl ₂	31	10	85	85
MgCO ₃	18	50	—	18
CaCO ₃	5	80	5	35

Эта табличка ясно показываетъ близость состава сухихъ остатковъ двухъ цехоцинскихъ водъ и относительно меньшее содержание въ нихъ известковыхъ и магнезіальныхъ солей по сравнению съ остатками Старо-русскихъ и Друскенинскихъ водъ.

1874 г.

18. Къ исторіи окисленія несимметрическихъ кетоновъ (*)

А. П о п о в а.

Для несимметрическихъ кетоновъ жирнаго ряда мыслимы слѣдующіе общіе случаи строенія:

- | | |
|---|--|
| 1) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{R}$ | 4) $\text{CH}_3\text{COC} : \text{R}_3$ |
| 2) $\text{CH}_3\text{COCH} : \text{R}_2$ | 5) $\text{RCH}_2\text{COC} : \text{R}_3$ |
| 3) $\text{RCH}_2\text{COCH} : \text{R}_2$ | 6) $\text{R}_2\text{CHCOC} : \text{R}_3$ |

Излагая теоретическія соображенія о ходѣ окисленія различныхъ кетоновъ, я пришелъ между прочимъ къ такому выводу по отношенію несимметрическихъ представителей: „если два углеродные пая, находящіеся въ сосѣдствѣ съ карбонилемъ, не-

(*) Ж. Р. Х. О. 7,333.

одинаково гидрогенизированы, то окисленію подвергается одновременно карбониль и одинъ изъ наименѣе гидрогенизированныхъ соседнихъ съ нимъ углеродовъ, въ этомъ же мѣстѣ происходитъ и разщепленіе кетона⁽¹⁾. Выводъ этотъ не можетъ считаться общимъ, такъ какъ разщепленіе кетоновъ, отвѣчающихъ 4-му и 5-му случаямъ, какъ показали сначала Бутлеровъ⁽²⁾ и затѣмъ подтвердилъ Вышнеградскій,⁽³⁾ идетъ въ другомъ направленіи совпадающемъ съ разщепленіемъ фенильных кетоновъ, общей формулы C_6H_5-CO-R , гдѣ R жирный радикалъ; вѣроятно, и разщепленіе кетоновъ, отвѣчающихъ 6-му случаю, пойдетъ въ такомъ же точно направленіи. Но зато многочисленные и хорошо доказанные факты разщепленія кетоновъ 1-го случая и одинъ фактъ, относящійся къ 2-му случаю и обследованный недавно Мюнде⁽⁴⁾, вполне подтверждаютъ сдѣланный мною выводъ. Съ цѣлію провѣрить путемъ опыта—насколько этотъ выводъ оправдывается при разщепленіи кетоновъ 3-го случая—предприняты были работы въ здѣшней лабораторіи и такъ какъ г. Фуксомъ окончено изслѣдованіе продуктовъ окисленія изопропил—гексильнаго кетона, то я счелъ возможнымъ сообщить въ настоящей статьѣ результаты этого изслѣдованія. Остальные изслѣдованія, по мѣрѣ полученія результатовъ, будутъ описаны въ другихъ статьяхъ.

19. Объ изопропил-гексильномъ кетонѣ. (*)

А. Фукса.

Для полученія этого кетона я подвергалъ сухой перегонкѣ магніевыя и кальціевыя соли изомасляной и энантовой кислотъ. Причемъ соль первой кислоты употреблялась въ значи-

(¹) Ibid. O. 4, 64.

(²) Ibid. 6, 158.

(³) Ibid. 7, 226.

(⁴) M ü n d e Ber. 7, 1370.

(*) Ж. Р. Х. O. 7, 334.

тельномъ избыткѣ, чтобы избѣжать большаго выхода высшаго симметрическаго кетона. Энантовая кислота для этихъ операций была приготовлена, согласно указаніямъ Гримшау и Шорлеммера ¹⁾, окисленіемъ энантола, полученнаго сухой перегонкой рициноваго масла. Смѣсь, состоявшая изъ 30 гр. изомасляной кислоты и 30 гр. энантовой, съ т. к. 220—227°, была насыщена углекислотою. Изъ этой смѣси солей, при сухой перегонкѣ, получено 50 гр. сыраго, высушеннаго хлористымъ кальціемъ, продукта, и послѣ многократной, дробной перегонки выдѣлено, кромѣ днзопропильнаго и дигексильнаго кетонъ, нѣсколько промежуточныхъ фракцій, которыя, при сжиганіи съ окисью мѣди и въ струѣ кислорода, дали слѣдующіе результаты:

	найдено				вычислено
	1	2	3	4	5 для C ₁₀ H ₂₀ O
C%.	74,13	75,63	75,45	75,52	76,32
H%.	12,29	12,43	12,48	12,47	12,62
					76,92.
					12,82.

Недостатокъ углерода въ болѣе летучихъ фракціяхъ, по видимому, происходилъ отъ примѣси днзопропильнаго кетона. Такимъ образомъ, только фракція съ высшей точкой кипѣнія, 200—210°, болѣе отвѣчаетъ составу изопропил-гексильнаго кетона, между тѣмъ, вычисляя по способу Флавицкаго ²⁾, слѣдовало бы ожидать для этого кетона температуру кипѣнія близкую къ 180°. Это заставило меня обратиться къ полученію изопропил-гексильнаго кетона изъ кальціевыхъ солей. Употребивъ 100 гр. энантовой кислоты съ т. к. 220—227° и избытокъ изомасляной кислоты для приготовленія кальціевыхъ солей, было получено сухой перегонкой только 75 гр. сыраго, высушеннаго хлористымъ кальціемъ, продукта. Послѣ многочисленныхъ перегонокъ, большая часть

¹⁾ Ann. 170, 137.

²⁾ Ж. Р. Х. О. 3, 115.

продукта оказалась въ фракціи, кипящей между 200—210°. Сожиганіе дало довольно близкія цифры къ составу $C_{10}H_{20}O$.

Найдено °):

C°/о 77,48

H°/о 12,30

вычислено для $C_{10}H_{20}O$:

76,92.

12,82.

Небольшой избытокъ углерода, обнаруженный анализомъ въ этой части продукта, зависитъ, по всей вѣроятности, отъ примѣсидигексильнаго кетона, который не вполне удалось отдѣлить вымораживаньемъ и дробной перегонкой.

И такъ, фракціи, кипящія между 200—210° и полученныя какъ изъ магніевыхъ, такъ изъ кальціевыхъ солей, представляютъ изопропил-гексильный кетонъ, что подтверждается также образованіемъ одинаковыхъ продуктовъ окисленія. Кетонъ этотъ представляетъ собою безцвѣтную прозрачную жидкость съ пріятнымъ ароматическимъ запахомъ; онъ мало растворимъ въ водѣ и смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ со спиртомъ и эфиромъ.

Удѣльный вѣсъ, фракціи съ т. к. 200—210°, найденъ равнымъ 0,841 при 17°. Съ однонатріевой солью сѣристой кислоты кетонъ этотъ не даетъ кристаллическаго соединенія и отъ ѣдкаго калия не измѣняется.

1-й опытъ окисленія. Для окисленія было взято 4 гр. кетона, полученнаго изъ магніевыхъ солей. Въ прокипяченную окисляющую смѣсь, приготовленную по А. Зайцеву и Вагнеру ¹⁾ (10 гр. $Cr_2O_7K_2$ (8°/о) и 15 гр. SO_4H_2), послѣ охлажденія, прилить кетонъ. Реакція начинается тотчасъ-же, но безъ нагреванія не идетъ до конца. Нагрѣвая смѣсь на водяной банѣ въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ, я все-таки не достигъ полного окисленія всего количества взятаго кетона. По охлажденіи, верхній маслообразный слой былъ отдѣленъ отъ нижней зеленой жидкости и промытъ нѣсколько разъ небольшими количествами воды, причемъ промывныя воды присоединялись къ зе-

¹⁾ Ibid. 6, 305.

ленной жидкости. Затѣмъ маслообразная жидкость обработана растворомъ соды; по отстаиваньи, въ верхней части собрался неизмѣненный кетонъ, который вновь былъ окисленъ съ соотвѣтственнымъ количествомъ окисляющей смѣси. Натронная соль была выпарена почти до-суха, разложена разведенной сѣрной кислотой и затѣмъ выдѣлена маслообразная жидкость со всѣми свойствами энантовой кислоты, хотя несовершенно чистой, какъ показали ниже приведенный анализъ серебряной соли. Такъ какъ маслообразная кислота получена была при этомъ въ небольшомъ количествѣ, то всю смѣсь я подвергнулъ перегонкѣ съ цѣлью отдѣлить эту кислоту; полученный при этомъ отгонъ я обозначу черезъ А. Въ свою очередь измѣненная окисляющая смѣсь въ видѣ зеленой жидкости, была перегнана и отгонъ раздѣленъ на двѣ части; одну изъ нихъ я уравнивалъ содой и къ полученному раствору прибавилъ вторую часть отгона; затѣмъ снова перегналъ эту смѣсь до получения сухаго остатка; перешедшій при этомъ отгонъ обозначаю черезъ букву В. Сухой же остатокъ по обработкѣ сѣрной кислотой и перегонкѣ, далъ отгонъ В; онъ содержалъ, кромѣ кислот, водянистой жидкости, маслообразныя капли. Отгонъ В былъ въ свою очередь раздѣленъ на двѣ части, изъ которыхъ одна уравнивалась содой и, по присоединеніи ко второй необработанной, перегонялась снова; полученный при этомъ отгонъ обозначимъ черезъ Г, а изъ сухаго остатка, обработаннаго сѣрной кислотой и перегнаннаго черезъ D. Такое дробленіе привело къ полученію высшей кислоты въ отгонахъ А, Б и Г; а низшая болѣе энергичная кислота находилась въ отгонѣ D, что и подтвердилось сожиганіемъ серебряныхъ солей, приготовленныхъ обработкою этихъ отгоновъ углесеребряной солью.

Вычислено:
 для $C_7H_{13}O_2Ag$.
 Ag. 45,57
 для $C_2H_3O_2Ag$
 Ag. 64,67

Найдено:
 въ отгонѣ А⁽⁷⁾ Б⁽⁸⁾ Г потеряно.
 48,42 48,23 —
 въ отгонѣ D.
 (9) (10)
 61,86 62,90

Такъ какъ эти опредѣленія уклоняются отъ теоретическаго состава серебряныхъ солей энантовой и уксусной кислотъ, то опытъ окисленія былъ еще разъ продѣланъ.

2-й опытъ окисленія. Для этого взято также какъ и въ первомъ случаѣ 4 гр. кетона, но другаго происхожденія, а именно, полученнаго изъ кальціевыхъ солей. Реакція окисленія ведена подобно предыдущему случаю. При отдѣленіи продуктовъ окисленія обращено было особое вниманіе на первый отгонъ А и послѣдній D. Изъ перваго приготовлена баріевая соль, изъ втораго сначала кальціевая, которая потомъ была превращена въ серебряную. Баріевая соль изъ горячихъ растворовъ кристаллизовалась въ характеристическихъ для энантовой кислоты призирующихъ пластинкахъ, а изъ холодныхъ растворовъ, стущая подъ колоколомъ надъ сѣрной кислотой, получена была въ видѣ длинныхъ звѣздообразно расположенныхъ иголокъ. Кальціевая соль, полученная изъ послѣдняго отгона D, и серебряная давали игольчатые кристаллы, свойственные уксуснымъ солямъ.

Анализъ баріевой и серебряной солей, высушенныхъ при 65° привелъ къ слѣдующимъ результатамъ:

вычислено:	найдено:	вычислено:	найдено:
для $(C_7H_{13}O_2)_2 Ba$	A ⁽¹¹⁾	для $C_2H_3O_2 Ag$.	D ⁽¹²⁾
Ba. 34,68	34,99	Ag. 64,67	64,00

Считая эти результаты достаточными для доказательства образованія энантовой и уксусной кислотъ при окисленіи изопропил-гексильнаго кетона, я перешелъ еще къ одному опыту окисленія съ цѣлю испытать—не образуется-ли другихъ болѣе летучихъ продуктовъ окисленія. И дѣйствительно, эта попытка увѣнчалась успѣхомъ.

3-й опытъ окисленія. При этомъ реакція окисленія велась наоборотъ, т. е. къ кетону, немного разбавленному водой, приливалась мало-по-малу окисляющая смѣсь (8%). Баллонъ, въ которомъ производилась реакція, соединенъ былъ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, верхній конецъ внутренней трубки послѣдняго былъ соединенъ въ свою очередь съ согнутою подъ

угломъ газоотводною трубкою, погруженную въ слабый растворъ іода въ іодистомъ калиѣ. Реакція окисленія поддерживалась, при слабомъ нагрѣваніи, въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ. Когда окисляющая смѣсь приняла зеленое окрашиваніе, я прекращалъ реакцію. Растворъ іода обрабатывалъ осторожно ѣдкимъ калиемъ до обезцвѣчиванія жидкости; почти тотчасъ же, даже безъ нагрѣванія получалась муть, а при отстаиваньи появлялся желтоватый осадокъ іодоформа (реакція Либена, видоизмѣненная Гагеромъ).

Такъ какъ изслѣдованный мною кетонъ могъ уноситься въ видѣ пара въ продолженіе реакціи и попадать въ растворъ іода въ іодистомъ калиѣ и такимъ образомъ самъ по себѣ давать реакцію на іодоформъ, то я сдѣлалъ параллельный опытъ, нагрѣвая кетонъ съ водою при тѣхъ же условіяхъ, но при этомъ не получалъ никакихъ слѣдовъ іодоформа. Слѣдовательно, образованіе послѣдняго происходило на счетъ ацетона, происшедшаго въ свою очередь окисленіемъ изопропильной группы, находившейся въ составѣ изслѣдуемаго кетона. Кромѣ ацетона, въ числѣ летучихъ продуктовъ окисленія найдена угольная кислота, которая обнаружена пропусканіемъ газообразныхъ продуктовъ окисленія въ баритовую воду, при 1 и 2 опытѣ окисленія.

И такъ, изопропил-гексилъный кетонъ, при окисленіи, даетъ энантовую и уксусную кислоты, ацетонъ и угольную кислоту. Такое разщепленіе вполне согласуется съ заключеніемъ Поннова объ окисленіи несимметрическихъ кетоновъ, не содержащихъ въ своемъ составѣ третичныхъ радикаловъ.

Аналитическія данныя.

- 1) 0,2164 гр. кетона съ т. к. 185—193° дали $\text{CO}_2=0,5883$ и $\text{H}_2\text{O}=0,2395$.
- 2) 0,2052 гр. кетона съ т. к. 188—191° дали $\text{CO}_2=0,5691$ и $\text{H}_2\text{O}=0,2296$.
- 3) 0,18915 гр. дали $\text{CO}_2=0,5233$ и $\text{H}_2\text{O}=0,2124$.
- 4) 0,2353 гр. съ т. к. 193—201° дали $\text{CO}_2=0,6516$ и $\text{H}_2\text{O}=0,2640$.

- 5) 0,20645 гр. съ т. к. 210—210° дали $\text{CO}_2=0,5777$ и $\text{H}_2\text{O}=0,2346$.
- 6) 0,2051 гр. дали $\text{CO}_2=0,5827$ и $\text{H}_2\text{O}=0,2270$.
- 7) 0,0886 гр. соли дали $\text{Ag}=0,0429$.
- 8) 0,0255 гр. соли дали $\text{Ag}=0,0123$.
- 9) 0,1311 гр. соли дали $\text{Ag}=0,0811$.
- 10) 0,4901 гр. соли дали $\text{Ag}=0,3083$.
- 11) 0,1975 гр. соли дали $\text{CO}_3\text{Ba}=0,0994$.
- 12) 0,3056 гр. соли дали $\text{Ag}=0,1956$.

1875 г.

20. Химическое изслѣдованіе минеральной воды („трех-процентной солянки“) и шлама ¹⁾ изъ Цехоцинка ^{*)}.

Ф. ВРЕДЕНА и А. ФУКСА.

I. Трехпроцентная солянка. Качественными реакціями обнаружено въ этой водѣ присутствіе тѣхъ же составныхъ частей, какъ и въ анализированной нами прежде пятипроцентной солянкѣ ²⁾.

Реакція воды на лакмусовый растворъ сначала нейтральная, черезъ нѣсколько времени слабо щелочная. Температура воды у источника 10° Ц. (сентябрь 1874). Удѣльный вѣсъ найденъ равнымъ 1,0224 (19° Ц.), а именно:

Вѣсъ пикнометра одного	18,0486
Вѣсъ пикнометра съ дистиллированной водою	72,5185
Вѣсъ пикнометра съ минеральной водою . .	73,7380

¹⁾ Шламомъ называютъ въ Цехоцинкѣ сухую соляную массу, получаемую при выпариваніи до-суха матечнаго разсола отъ увариванія градированныхъ рассоловъ на чистую поваренную соль.

^{*)} Ж. Р. Х. О. 8, 119.

²⁾ См. выше стр. 128.