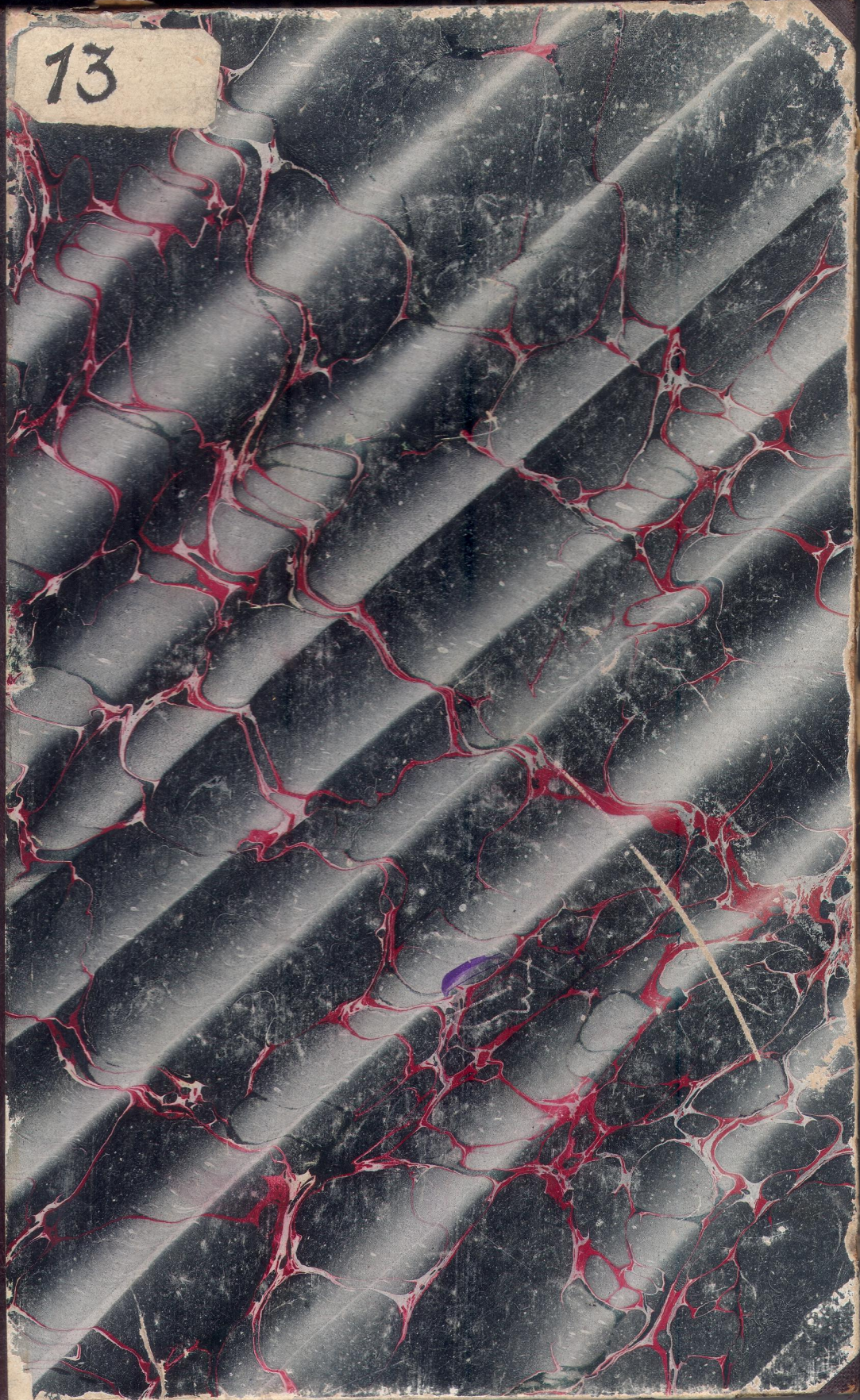


13





13 II

250

М
1

ВНИКЪ РЕС

МИЧЕС

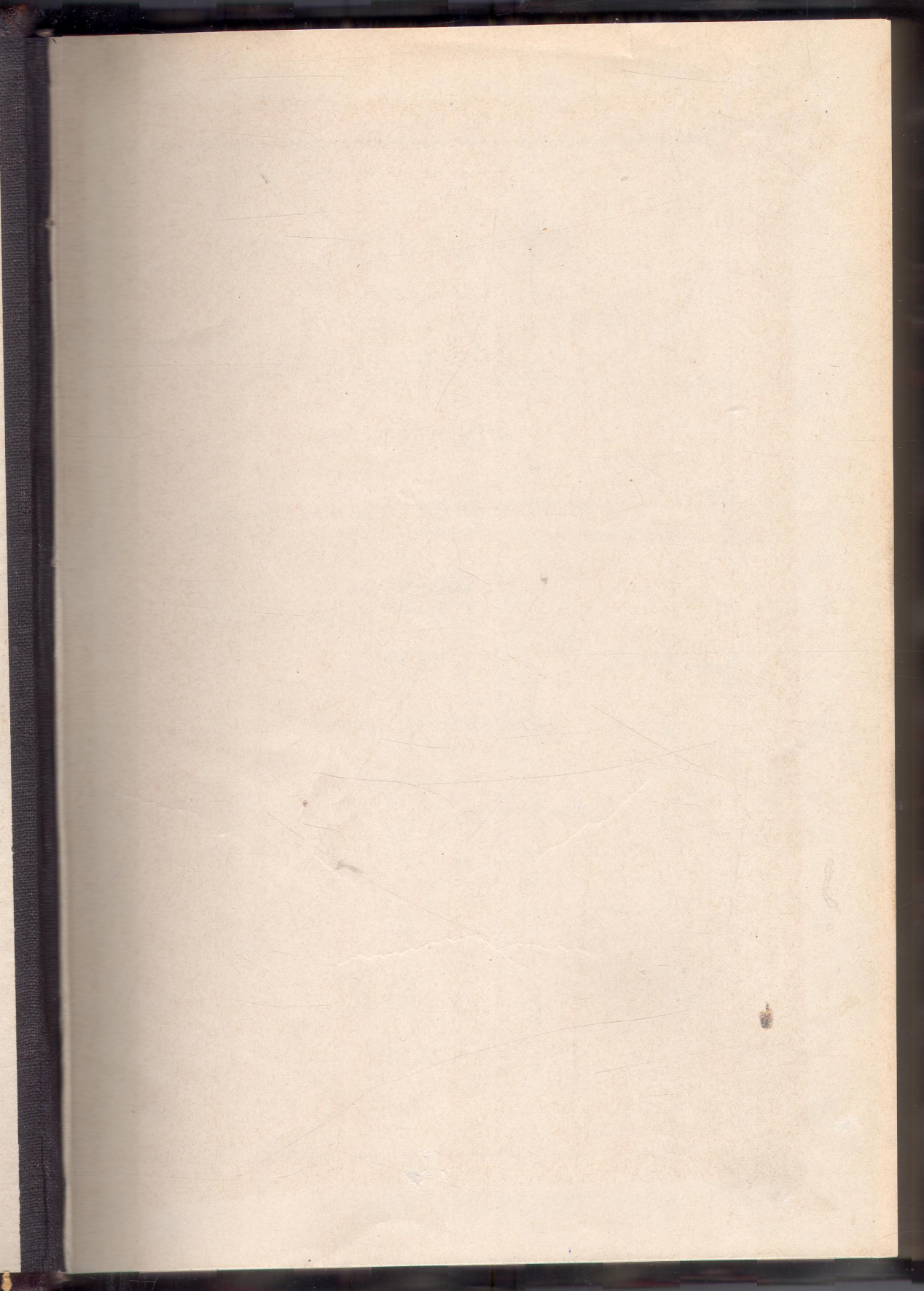
БОРАТО

РШАВО

ИВЕРИТЕ

1870-71

08



СБОРНИКЪ РАБОТЪ
ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРІИ

ИМПЕРАТОРСКАГО

ВАРШАВСКАГО УНИВЕРСИТЕТА,

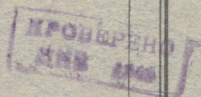
(1870—1876 г.)

ИЗДАННЫЙ

Профессоромъ А. Поновымъ.

ВАРШАВА.

1876.



2999.

~~2999~~

15. III
250

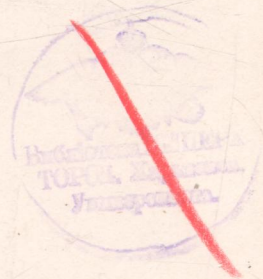
vi

1910
3019^a/2

1934

~~15. III
250~~

**СБОРНИКЪ РАБОТЪ
ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ.**



СБОРНИКЪ РАБОТЪ
ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРІИ

ИМПЕРАТОРСКАГО

ВАРШАВСКАГО УНИВЕРСИТЕТА,

(1870—1876 г.)

изданный

Профессоромъ А. Поповымъ.

~~110
3014 а/х~~

ВАРШАВА.

1876.

Центральна Наукова
БІБЛІОТЕКА при ХДУ
Інв. №

13
Проверено
ЦБ 1939

872 99

Печатано по опредѣленію Совѣта Императорскаго Варшавскаго Университета.

Ректоръ, Тайный Совѣтникъ

П. Благовѣщенскій.

13 Августа 1876 г.

ЦНБ ХНУ ім. В.Н. Каразіна
2010 р.

ПРЕДИСЛОВІЕ.

Издание настоящаго „сборника работъ химической лабораторіи Варшавскаго университета“ имѣетъ цѣлью познакомить читателя съ научной дѣятельностію этой лабораторіи, находящейся въ моемъ завѣдываніи со времени открытія университета въ Варшавѣ, т. е. съ 1869 года. На сколько эта лабораторія выполняла задачу спеціальнаго учрежденія? какое научное значеніе имѣютъ тѣ изслѣдованія, которыя произведены различными лицами въ этой лабораторіи?—рѣшать эти вопросы, конечно, мнѣ не приходится.

Такъ какъ эта лабораторія унаслѣдовала часть своего имущества отъ прежде существовавшихъ въ здѣшнемъ краѣ учебныхъ заведеній, то я считаю небезынтереснымъ предположить историческій очеркъ лабораторій этихъ заведеній и сказать нѣсколько словъ о лицахъ, которыя завѣдывали ими, не смотря на то, что всѣ свѣдѣнія по этому предмету очень неполны и отрывочны. Затѣмъ вкратцѣ сообщу о настоящемъ состояніи лабораторіи.

Кратковременное существованіе въ Варшавѣ Александровскаго университета (1816—1831), при которомъ, безъ сомнѣнія, была устроена химическая лабораторія, не оставило никакихъ слѣдовъ о дѣятельности этой лабораторіи. Перешло-ли имущество этой лабораторіи въ веденіе существовавшей послѣ того фармацевтической школы?—объ этомъ точно также нѣтъ никакихъ свѣдѣній. Изъ историко-статистическаго очерка Варшавской медико-хирургичес-

кой академіи, составленнаго д-ромъ П. Гирштовтомъ *), видно, что имущество химической лабораторіи упомянутой школы передано было въ медико-хирургическую академію, открытую въ 1857 году. Академическая химическая лабораторія помѣщалась въ дворцѣ Сташица, гдѣ нынѣ первая гимназія (противъ памятника Копернику). Завѣдывающимъ этой лабораторіей былъ назначенъ профессоръ бывшей фармацевтической школы, магистръ фармаціи, Лесинскій, ученикъ Дюма, Пелюза и Фреми. Это былъ, какъ говорятъ, одинъ изъ весьма даровитыхъ преподавателей химіи. Однакоже онъ не успѣлъ заявить себя въ химической литературѣ; тяжкая болѣзнь, постигшая его въ началѣ ноября 1860 г., заставила его прекратить занятія наукой, а чрезъ нѣсколько дней „śmierć wydarła go szkole i nauce... Nauka chemii w Polsce straciła w Lesińskim wielkiego rzecznika: z głębokiem pojęciem zadania téj nauki, sam cały jęj oddany, z uczuciem szczęścia gromadził około siebie młodych jęj zwolenników, w nadziei, że w niedługim może czasie wydać zdoła dla kraju choć nieliczny zastęp chemików, których niedostatek tak dotkliwie uczuwać się daje w rozmaitych gałęziach społecznego życia” **). Послѣ него завѣдывающимъ лабораторіей и временнымъ преподавателемъ химіи до самаго открытія главной школы былъ препараторъ при каедрѣ химіи, магистръ фармаціи, Тржебецкій. Обязанность же препаратора при немъ исполнялъ провизоръ Орловскій. Академическая лабораторія получала на свои потребности по 500 руб. ежегодно. Въ 1862 году прекратилось существованіе

*) Rys historyczno-statystyczny Cesarsko-królewskiej Warszawskiej Medyko-Chirurgicznej Akademii, przez D-ra P. Girsztowta. Wykaz Szkoły Głównej Warszawskiej w letniem półroczu roku naukowego 1864—65.

**) L. c.

медико-хирургической академіи: она въ качествѣ медицинскаго факультета вошла въ составъ открытой въ этомъ году Варшавской главной школы. Имущество академической лабораторіи было передано въ новую лабораторію этой школы. Съ открытіемъ главной школы приступлено было въ постройкѣ зданія для кабинетовъ и лабораторій. Планъ этого зданія былъ проектированъ архитекторомъ бывшей комисіи народного просвѣщенія Сулимовскимъ. Работы по спеціальнымъ приспособленіямъ и внутреннему устройству химической лабораторіи, согласно указаніямъ профессора Я. Ф. Натансона, поручены были архитектору Бабинскому. Постройка зданія и устройство химической лабораторіи, занимающей два нижніе этажа этого зданія, выходящаго одной стороной на Обозную улицу, окончились въ началѣ 1864 года. (Расположеніе рабочихъ и другихъ комнатъ видно изъ приложенныхъ плановъ № I и II). Завѣдывавшій химической лабораторіей главной школы, проф. Я. Ф. Натансонъ, одинъ изъ выдававшихся въ то время химиковъ, авторъ замѣчательныхъ изслѣдованій въ направленіи синтеза органическихъ соединений *), въ первое время, по открытіи лабораторіи, былъ занятъ составленіемъ руководства по органической химіи — *Wykład chemii organicznej podług systematu unitarnego*. Съ одной стороны недостатокъ времени, которое поглощалось на изданіе ученаго труда, а также на преподаваніе науки и на руководство студентовъ при практическихъ

*) Вотъ перечень изслѣдованій, произведенныхъ имъ въ 1854—1855 гг. въ химической лабораторіи Дерптскаго университета: 1) Ueber Substitution der Aldehydradikale im Ammoniak, Ann. 92, 48. 2) Ueber zwei neue künstliche Bildungsweisen des Harnstoffs, Ann. 98, 287. 3) Acetylamin, Ann. 98, 291. 4) Anwendung einer Modification der Gay-Lussa'schen Dampfdichtenbestimmungsmethode bei Substanzen mit hohem Siedepunkte, 98, 301.

занятіяхъ, а съ другой незначительность денежныхъ средствъ, отпускавшихся ежегодно (600 руб.) на лабораторію,—хотя Я. Ф. Натансонъ, какъ сообщали мнѣ лица, заслуживающія полного довѣрія, часто жертвовалъ на нужды лабораторіи и занятія студентовъ значительныя суммы изъ собственныхъ средствъ,—не позволяли ему приступить къ научнымъ изслѣдованіямъ; ему удалось опубликовать только небольшую замѣтку о реакціи сѣроціанистаго калия съ солями окиси желѣза (с м. далѣе). Въ 1865 году, вслѣдствіе серьезной болѣзни, онъ долженъ былъ прекратить свои лекціи, которыя отличались изяществомъ и необыкновенной ясностію изложенія, а въ слѣдующемъ затѣмъ году, по той же причинѣ,—удалиться на всегда съ ученаго поприща. При немъ состоялъ препараторомъ Э. И. Лянгеръ, назначенный впослѣдствіи исправляющимъ должность профессора. Послѣ Натансона завѣдывающимъ химической лабораторіей былъ исправляющій должность адъюнкта Р. Ф. Вавникевичъ (нынѣ проф. сельско-хозяйственной школы въ Дублянахъ, около Львова), а препараторомъ съ 2 (14) декабря 1867 г. былъ назначенъ бывшій ученикъ Натансона, магистръ естественныхъ наукъ главной школы, Н. Милицеръ.

Съ открытіемъ Варшавскаго университета, въ 1869 году, химическая лабораторія бывшей главной школы, въ числѣ другихъ учебно-вспомогательныхъ завѣденій, перешла въ вѣденіе университета. Имущество этой лабораторіи, считая подъ нимъ снаряды, коллекціи препаратовъ, различныя химическія приспособленія и даже мебель, по своей цѣнности, не превышало даже 4000 рублей. Помѣщеніе лабораторіи и самыя приспособленія для преподаванія науки и научныхъ занятій заставляли желать многого. Такъ напр. всѣ тяги въ рабочихъ комнатахъ и аудиторіи весьма слабо дѣй-

ствовали, вслѣдствіе чего крайне затруднительно, а иногда и совершенно невозможно было производить опыты и наблюденія, сопровождающіеся выдѣленіемъ непріятно-пахучихъ или вредныхъ газовъ и паровъ; на всю лабораторію устроенъ былъ только одинъ водостокъ; слѣдовательно являлись большія затрудненія при работахъ, требующихъ притока и стока воды; многія рабочія мѣста не были снабжены ни газовыми кранами, ни достаточнымъ числомъ реактивовъ; для опытнаго преподаванія чувствовался значительный недостатокъ въ снарядахъ; коллекція препаратовъ, состоявшая изъ 150 экземпляровъ, не заключала въ себѣ весьма многихъ главнѣйшихъ представителей. Однимъ словомъ, вся обстановка лабораторіи далеко не отвѣчала университетскому преподаванію и изученію химіи, что обусловливалось крайне недостаточными средствами, получаемыми лабораторіей на всѣ ея нужды. При недостаткѣ средствъ для опытнаго преподаванія науки, не могло быть и рѣчи о выполненіи научныхъ работъ, напр. по органической химіи. Если и возможно было что нибудь сдѣлать, такъ развѣ только въ направленіи чисто аналитическомъ. И дѣйствительно, преподаватели химіи бывшей главной школы съ нѣкоторыми изъ своихъ учениковъ за все время существованія этой школы, едва могли исполнить нѣсколько аналитическихъ работъ. Такъ въ химической литературѣ находимъ слѣдующія изслѣдованія, произведенныя въ химической лабораторіи бывшей главной школы:

1) Empfindlichste Reaction auf Eisen. Von Prof. J. Natanson. Ann. 130, 246; Zeitschr. f. Ch. I, 444.

2) Rozbiór jakościowy wody mineralnej z Olxniany. R. Wawnikiewicza. Gaz. Lekarska, № 28, 1868.

3) Способъ количественнаго опредѣленія борной кислоты. Р. Вавникевича. Труды 2-го съѣзда русскихъ естествоиспытателей въ Москвѣ, часть 1-я, стр. 135.

4) Количественное опредѣленіе борной кислоты въ присутствіи соединений фтора и кремнія. Казимира Козловскаго, студента Варшавской главной школы. Труды 2-го съѣзда русск. естествоисп. въ Москвѣ, часть 1-я, стр. 139.

5) Woda mineralna słono-siarczano-alkaliczna Solecka, jej własności fizyczne i skład chemiczny. R. Wawnikiewicza. Gaz. Lek. № 45, 47, 49 z r. 1869.

6) Ueber die Aequivalentbestimmung des Albumins. Von Stud. A. Fuchs. Ann. **151**, 372.

Хотя со времени преобразованія главной школы въ университетъ, химическая лабораторія стала получать вдвое болѣе денежныхъ средствъ, но тѣмъ не менѣе онѣ оказываются далеко недостаточными для удовлетворенія всѣхъ потребностей современнаго преподаванія и изученія химіи, а также научныхъ работъ. Не говоря уже о лабораторіи С.-Петербургскаго университета, получающей ежегодно довольно значительную сумму (6000 руб.), здѣшняя лабораторія по своимъ средствамъ не сравнена даже съ остальными лабораторіями русскихъ университетовъ; между тѣмъ здѣсь число студентовъ и фармацевтовъ, которымъ слѣдуетъ дать доступъ въ лабораторію для практическихъ занятій по химіи, гораздо болѣе, чѣмъ въ нѣкоторыхъ другихъ русскихъ университетахъ. По общему университетскому уставу 1863 г. на каждую химическую лабораторію съ кабинетомъ отпускается ежегодно по 1500 руб.; на практическія занятія по химіи студентовъ физико-математическаго и медицинскаго факультетовъ,—по 1000 руб., всего, слѣдовательно, по 3500 руб. Но

и этой штатной суммы оказывается недостаточно для тѣхъ лабораторій, гдѣ производятся научныя изслѣдованія, вызывающія значительные расходы. Если бы временныя вспомошествованія изъ спеціальныхъ суммъ, или изъ остатковъ отъ смѣтныхъ расходовъ по всему университету, не покрывали такихъ издержекъ то научныя изслѣдованія, появляющіяся у насъ не очень часто, были бы черезъ-чуръ рѣдки. По уставу Варшавскаго университета, на всѣ кабинеты и лабораторіи положено 7,650 руб., изъ которыхъ на химическую лабораторію отчисляется только по 1200 руб. Этой суммой невозможно, безъ постоянныхъ недочетовъ, покрывать всѣ издержки, требуемыя, напр., а) опытами, подготавливаемыми для лекцій двухъ преподавателей, б) приобрѣтеніями необходимыхъ препаратовъ, коллекцій для демонстрацій и прочихъ цѣнныхъ инвентарныхъ предметовъ, в) практическими занятіями студентовъ и г) научными изслѣдованіями самихъ преподавателей. Хотя и было отпущено на лабораторію одинъ разъ 2600 р., изъ остатковъ отъ суммъ на личный составъ (1870 г.), а другой—435 р., изъ спеціальныхъ суммъ университета (1873 г.), недочеты все таковы являются, и для уничтоженія ихъ приходится сѣуживать, а иногда прекращать опытное преподаваніе, замѣняя его теоретическимъ, прерывать практическія занятія студентовъ на нѣкоторое время, а преподавателямъ отказываться отъ участія въ разработкѣ науки собственными изслѣдованіями.

При всѣхъ химическихъ лабораторіяхъ другихъ русскихъ университетовъ находится по два лаборанта и по одному консерватору; но этихъ лицъ въ такомъ количествѣ достаточно только при маломъ числѣ практикантовъ. Здѣш-

няя лабораторія не имѣетъ и такого числа лаборантовъ, при ней нѣтъ консерватора, не смотря на значительное число занимающихся въ лабораторіи. Здѣсь всего только одинъ лаборантъ, получающій незначительное содержаніе (500 р. въ годъ) и квартиру при лабораторіи.

И такъ, средства Варшавской химической лабораторіи, при сравненіи съ таковыми прочихъ лабораторій русскихъ университетовъ, оказываются очень скудны. А если сравнить ихъ съ средствами заграничныхъ лабораторій, то разнища въ этомъ отношеніи окажется еще рѣзче. Такъ напр. въ *Etat für das Ministerium der geistlichen, Unterrichts-und Medizinal-Angelegenheiten für das Jahr 1875*, S. 132—140, находимъ слѣдующія указанія относительно суммъ *), получаемыхъ прусскими химическими лабораторіями:

Königsberg, Chemisches Laboratorium		7,158	марокъ
Berlin	„ „	20,367	„
Greifswald	„ „	12,483	„
Breslau	„ „	7,079	„
Halle	„ „	12,174	„
Kiel	„ „	11,430	„
Göttingen	„ „	17,820	„
Marburg	„ „	7,695	„
Bonn	„ „	23,783	„

Но эти суммы далеко еще не выражаютъ всѣхъ средствъ, получаемыхъ заграничными лабораторіями. Подъ марками слѣдуетъ подразумѣвать русскіе рубли, или же эти цифры, по крайней мѣрѣ, необходимо удвоить. Для объясненія этого приводимъ слѣдующія обстоятельства. 1) Заграницей,

*) Въ эти суммы не входитъ жалованье служащимъ при лабораторіяхъ.

каждый практикантъ платитъ за право работъ въ лабораторіи; такъ напр. въ германскихъ лабораторіяхъ—отъ 65 до 70 марокъ въ семестръ; а такъ какъ въ германскихъ лабораторіяхъ работаетъ не менѣе 60, а въ иныхъ и болѣе 100 чело-
 вѣкъ, то въ годъ нѣкоторыя лабораторіи получаютъ изъ этого источника отъ 7,800 до 8400 марокъ, а другія—отъ 13,000 до 14,000 марокъ. 2) Каждый практикантъ, не смотря на это, все необходимое для своихъ работъ закупаетъ на свои средства; лабораторія предоставляетъ для его пользованія только дешевые реагенты *). 3) Заграничныя лабораторіи почти всѣ приобрѣтенія дѣлаютъ на мѣстѣ, слѣдовательно, безъ расходовъ за транспортъ или съ весьма незначительными расходами и, кромѣ того, не теряютъ на курсѣ. Такимъ образомъ оказывается, что германская лабораторія, самая послѣдняя по количеству получаемыхъ ею суммъ, имѣетъ гораздо большія средства, чѣмъ самая богатая изъ русскихъ лабораторій (Петербургская университетская) не говоря уже о Варшавской. Несомнѣнно, что высокій уровень университетскаго преподаванія и изученія химіи, а также и самостоятельная разработка этой науки зависятъ прямо отъ богатства экспериментальныхъ средствъ; скудность же послѣднихъ ведетъ къ весьма понятнымъ послѣдствіямъ, нетребующимъ разъясненія.

Только благодаря единовременнымъ выдачамъ изъ остатковъ отъ личнаго состава и специальныхъ средствъ университета, о чемъ уже было упомянуто выше, лабораторія могла сдѣлать весьма существенныя приобрѣтенія въ видѣ

*) Въ здѣшней, какъ и во всѣхъ прочихъ русскихъ лабораторіяхъ, практиканты не вносятъ никакой платы за право работъ и пользуются даромъ всѣмъ необходимымъ при своихъ занятіяхъ.

аппаратовъ и приборовъ, необходимыхъ при научныхъ изслѣдованіяхъ; а довольно обширныя ремонтировочныя работы, произведенныя въ 1873 году,—по устройству различныхъ приспособленій для газопроводовъ, водостоконъ при рабочихъ мѣстахъ, новыхъ тягъ, асфальтовыхъ половъ въ рабочихъ комнатахъ, повильона для работъ съ сѣроводородомъ и тому подобными выдѣленіями, наконецъ работы по отдѣлкѣ заново рабочихъ комнатъ въ нижнемъ этажѣ,—поставили лабораторію въ такое состояніе, что, по своимъ удобствамъ для производства научныхъ изслѣдованій, она сравнялась съ лучшими русскими лабораторіями и нѣкоторыми заграничными. Но за то, съ другой стороны, по ограниченному размѣру получаемой ежегодно суммы, является самой бѣдной изъ всѣхъ университетскихъ лабораторій.

Въ заключеніе считаю пріятнымъ долгомъ принести самую глубокую благодарность г-ну ректору Варшавскаго университета, Н. М. Благовѣщенскому, за то просвѣщенное вниманіе, съ которымъ онъ относился всегда къ моимъ заявленіямъ о разныхъ нуждахъ лабораторіи, и который своимъ личнымъ вліяніемъ весьма много способствовалъ приведенію ея въ настоящее состояніе.

А. Поповъ.

Варшава, 13 Іюня 1876 года.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	Стр.
1. Обь окисленіи изомасляной кислоты. Проф. А. Попова . . .	1
2. Дополненія къ предыдущей статьѣ. А. Попова	5
3. Обь окисленіи эфировъ Студ. Ю. Грабовскаго	16
4. Обь окисленіи метил-фенильнаго и этил-фенильнаго кетоновъ. А. Попова	19
5. Обь электролизѣ нѣкоторыхъ органическихъ соединеній. Проф. Э. Лянгера	23
6. О пропил-фенилѣ кетонѣ. А. Попова	64
7. О дибензилѣ кетонѣ. А. Попова	68
8. О дибромдибензилѣ кетонѣ. Студ. О. Богускаго	72
9. Изслѣдованіе воды колодцевъ Бѣлянскаго лагеря подъ Вар- шавой въ гигиеническомъ отношеніи. Д-ра Аквилева . . .	75
10. Обь оптическихъ свойствахъ нѣкоторыхъ пентановыхъ соеди- неній Маг. Лея	88
11. Обь окисленіи нѣкоторыхъ кетоновъ, содержащихъ вторич- ные радикалы. А. Попова	98
12. Обь окисленіи парадитолильнаго кетона. Лаб. А. Фукса . . .	105
13. Обь общности закона окисленія третичныхъ алкогелей. А. Попова	108
14. Классификація однокарбоновыхъ кислотъ жирнаго ряда вооб- ще и оксикислотъ въ частности. А. Попова	114
15. Къ вопросу обь окисленіи оксикислотъ жирнаго ряда. Н. Лея и А. Попова	120
16. Замѣтка по поводу сообщенія В. Марковникова обь окисленіи оксипутириновой кислоты. А. Попова	126
17. Анализы минеральныхъ водъ и соли изъ Цехоцинка. Доц. Ф. Вредена и А. Фукса	128
18. Къ исторіи окисленія несимметрическихъ кетоновъ. А. По- пова	135

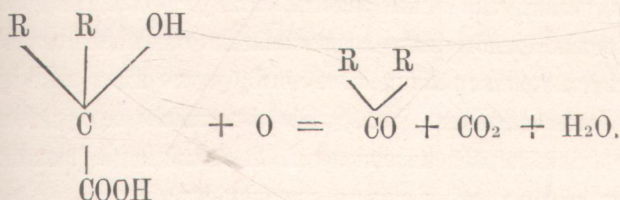
XII

19. Объ изопропил-гексильномъ кетонѣ. А. Фукса 136
 20. Химическое изслѣдованіе минеральной воды (трехпроцентной солянки) и шлама изъ Цехоцинка. Ф. Вредена и А. Фукса 142
 21. О продуктахъ гидрогенизаціи и о строеніи нафталина. Ф. Вредена 149
 22. О гидрогенизаціи бензола и его гомологовъ. Ф. Вредена . 173
 23. Объ окисленіи вторичныхъ оксикислотъ α ряда. Проф. Н. Лея . 191
-

1. Обь окисленіи изомасляной кислоты. (*)

Проф. А. Поповъ.

Исслѣдованіе надъ окисленіемъ нѣкоторыхъ окисилотъ жирнаго ряда, произведенное сначала Ч а п м а н о мъ и С м и т-с о мъ ⁽¹⁾ и затѣмъ вскорѣ М а р к о в н и к о в ы мъ ⁽²⁾, а также и общіе выводы въ отношеніи хода окисленія этихъ кислотъ, высказанные Б у т л е р о в ы мъ ⁽³⁾, все это говоритъ въ пользу общаго закона вліянія паевъ, заключающагося въ томъ, что окисленію должны подвергаться тѣ углеродные пай, кото-рые уже частію находятся подъ вліяніемъ кислорода. Окисленіе окенизокислотъ (собственно *пара*) такимъ образомъ должно вы-разиться слѣдующимъ уравненіемъ:



Изъ этого видно, что окисленію подвергается тотъ углерод-ный пай, который связанъ частію съ гидроксилонъ (ОН) и частію

(*) Статья эта была напечатана въ Журн. Русск. хим. общества, 2, 310 и въ Zeitschr. für Ch. N. F. 7, 4.

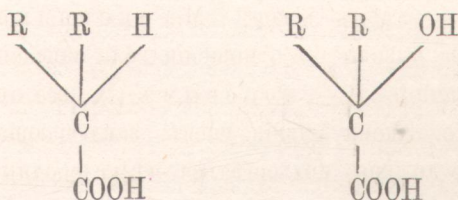
(1) Ch a r m a n und S m i t h. Zeitschr. f. Ch. 2 (1867) 2, 308.

(2) М а р к о в н и к о в ъ. Матеріалы по вопросу о взаимномъ вліяніи атомовъ въ химическихъ соединеніяхъ. Казань. 1869.

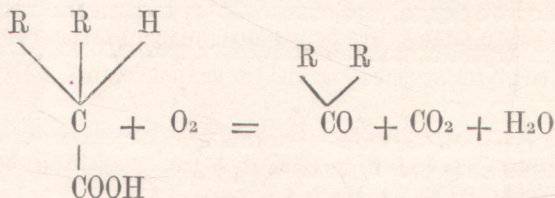
(3) B u t l e r o w. Lehrbuch der organischen Chemie zur Einführung in das specielle Studium derselben. Leipzig. 1868. 339—340.

съ углеродомъ вполне окисленнымъ (COOH), и что при этомъ частица оксизокислоты распадается на кетонъ и угольную кислоту.

Нѣкоторые изъ изокислотъ жирнаго ряда, которые можно назвать параизокислотами (*), имѣютъ совершенно аналогичное строеніе съ параокеникислотами. Различіе ихъ состоитъ только въ томъ, что послѣднія заключаютъ въ своей частицѣ углеродъ, связанный съ группою COOH и уже частью окисленный, слѣдовательно, находящійся подъ вліяніемъ кислорода (гидроксила); въ первыхъ же подобныхъ углеродъ соединенъ только съ водородомъ, что видно изъ сравненія слѣдующихъ формулъ строенія:

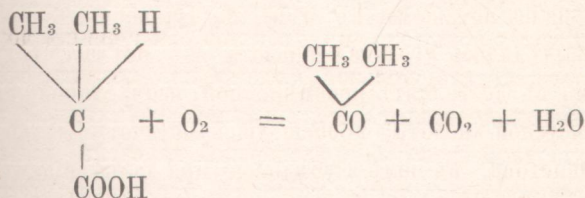


Принимая въ соображеніе такую аналогію въ строеніи, а также и упомянутый выше законъ, слѣдуетъ ожидать для параизокислотъ и аналогичнаго содержанія къ окисляющимъ веществамъ, съ тою только разницею, что онѣ будутъ нѣсколько труднѣе подвергаться окисленію, вслѣдствіе содержанія водорода неокисленнаго, чѣмъ параокенизоокислоты. А самый ходъ реакціи выразился бы поэтому слѣдующимъ уравненіемъ:



(*) Названіе это весьма неудобно; рядъ такихъ кислотъ названъ мною въслѣдствіи вторичнымъ.

Желая проверить высказанное заключение путем опыта, я исследовалъ содержаніе изомасляной кислоты къ окисляющимъ веществамъ. Полученные мною результаты этихъ опытовъ, какъ мнѣ кажется, подтвердили ожиданіе: изомасляная кислота, при окисленіи, распадается на двуметильный кетонъ и угольную кислоту согласно слѣдующему уравненію:



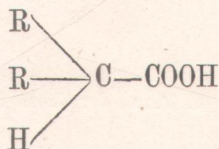
Изомасляная кислота, взятая для этихъ опытовъ, была приготовлена синтетически тѣмъ же способомъ, какъ получилъ ее впервые Марковниковъ⁽¹⁾, т. е. изъ іодистаго изопропила ціановымъ способомъ. Для опытовъ употреблялась кислота совершенно чистая, о чемъ можно было судить по постоянной точкѣ кипѣнія въ предѣлахъ 153—154° и по сжиганію серебряной соли.

При употребленіи окисляющей смѣси изъ чистаго двухромово-кислаго калия и разведенной сѣрной кислоты въ различныхъ пропорціяхъ, изомасляная кислота при многихъ опытахъ почти не окислялась. По крайней мѣрѣ, при всѣхъ попыткахъ, я не могъ найти замѣтнаго количества ацетона въ продуктахъ перегонки смѣси, даже послѣ продолжительнаго окисленія. При нагреваніи до кипѣнія смѣси въ продолженіи 20 часовъ замѣчено было только весьма незначительное выдѣленіе угольной кислоты и при томъ окисляющая смѣсь слегка принимала буроватый цвѣтъ. Поэтому я измѣнилъ условія опыта. Для окисленія бралъ чистую хромовую кислоту въ водяномъ растворѣ и избытокъ изомасляной кислоты. Смѣсь этихъ кислотъ нагревалась въ запаянной

⁽¹⁾ Markownikoff. Ann. der Chem. 138, 361.

трубокъ 18—20 часовъ при температурѣ 140—150°. При этихъ условіяхъ замѣчалось, что значительное количество взятой хромовой кислоты переходило въ окись хрома. При открываніи охлажденной трубки выдѣлялся газъ угольной кислоты; въ чемъ я убѣдился, пропуская струю выдѣляющагося газа въ баритовую воду; получаемый при этомъ нерастворимый бѣлый осадокъ состоялъ начисто изъ углебаріевой соли. Затѣмъ содержимое трубокъ подвергалось перегонкѣ. Полученный при этомъ водный дистиллятъ насыщался поташомъ въ избыткѣ. На первыхъ порахъ насыщенья выдѣлялись угольная кислота изъ поташа, вълѣдствіе присутствія въ дистиллятѣ неизмѣненной изомасляной кислоты, а также уксусной кислоты, происшедшей на счетъ дальнѣйшаго окисленія ацетона, въ чемъ я убѣдился при дальнѣйшемъ изслѣдованіи кислаго дистиллята, полученнаго при другихъ опытахъ окисленія. По отстаиваніи поташнаго раствора, получалась на поверхности его маслообразная летучая жидкость, обладавшая запахомъ свойственнымъ ацетону. По высушиваніи сплавленнымъ поташемъ, она кипѣла между 55—60°. При обработкѣ ея двусѣрнистокислымъ натріемъ, получались чешуйчатые кристаллы, которые, при сравненіи съ нарочно приготовленными изъ чистаго ацетона, оказались совершенно тождественными. Находя такіе признаки — какъ легкая растворимость въ водѣ, запахъ, точка кипѣнія въ близкихъ предѣлахъ и наконецъ характерное содержаніе къ двусѣрнистокислой щелочи — достаточнымъ доказательствомъ, что маслообразная жидкость, получаемая при окисленіи изомасляной кислоты, представляетъ ничто иное какъ думетильный кетонъ, я не дѣлалъ пока анализа, частію и за недостаткомъ этого вещества, такъ какъ для окисленія бралъ сравнительно не большія количества изомасляной кислоты.

Оправдавшееся путемъ опыта заключеніе о ходѣ окисленія изомасляной кислоты, даетъ въ свою очередь право ожидать, что всѣ изоокислоты жирнаго ряда, имѣющія строеніе



будутъ при окисленіи разщепляться на соотвѣтствующіе кетоны и угольную кислоту, подобно параоксизокислотамъ и согласно съ общимъ закономъ, по которому окисленію долженъ подвергаться углеродъ наименѣе гидрогенизированный, связанный съ углеродомъ уже вполне окисленнымъ.

27 Октября (8 Ноября) 1870 г.

2. Дополненія къ предыдущей статьѣ.

А. П о п о в а

Одновременно съ описаннымъ мною изслѣдованіемъ опытами надъ окисленіемъ изомасляной кислоты занимался Е р л е н мей е р ь ^(*) съ цѣлю дальнѣйшаго доказательства въ пользу изостроенія бутильнаго алкоголя броженія и, вмѣстѣ съ тѣмъ, для опытной провѣрки данныхъ, указанныхъ М и х а е л ь с о н о мъ ^(**). Последний въ 1864 г., когда еще неизвѣстны были хорошіе способы очищенія изобутильнаго алкоголя броженія, нашелъ, что при окисленіи смѣсью хромокислого калия и сѣрной кислоты, этотъ алкоголь образуетъ масляную, пропіоновую и угольную кислоты, а также летучіе продукты, не обладающіе кислой реакціей. Изъ послѣднихъ М и х а е л ь с о нъ выдѣлилъ жидкость съ точкой кипѣнія 59—61°. Анализъ и опредѣленіе плотности пара привели его къ формулѣ состава C_3H_6O :

Найдено:		Вычислено:
C — 61,90	62,24	62,07
H — 10,55	10,62	10,37.

^(*) Erlenmeyer. Ber. (1870), 3, 897.

^(**) Michaelson. Ann. d. Ch. 134, 68; Compt. r. 59, 442. Zeit. f. Ch. (1864), 573.

Определение плотности пара дало число 2,06;
теоретически вычисленная плотность пара 2,01.

Эти цифры не оставляли никакого сомнѣнія относительно состава. На основаніи реакціи этого вещества съ окисью серебра и водой, при нагреваніи въ запаянной трубкѣ, и анализа полученной при этомъ серебряной соли, оно принято было за пропіоновый альдегидъ:

Ag найдено 59,55, вычислено 59,66.

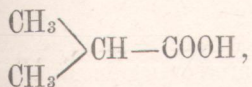
Но не смотря на всѣ эти данныя, невозможно допустить въ этомъ случаѣ образованіе пропіоноваго альдегида. По всей вѣроятности, жидкій летучій продуктъ былъ ничто иное какъ ацетонъ съ небольшою примѣсью изомаслянаго альдегида и поэтому, при окисленіи окисью серебра, образовалась такая смѣсь серебряныхъ солей уксусной и изомасляной кислотъ, которая при анализѣ дала цифры совершенно сходящія съ пропіоновою солью. Что же касается способности ацетона окисляться, при дѣйствіи окиси серебра, въ уксусную и угольную кислоты, то на это указывалъ прежде Линнеманъ ⁽⁷⁾ и недавно подтвердилъ Герчъ, работавшій въ лабораторіи Либена ⁽⁸⁾.

Заключение Михальсона о присутствіи пропіоновой кислоты въ продуктахъ окисленія бутильнаго алкоголя броженія было точно также ошибочно, хотя и основывалось на аналитическихъ данныхъ серебряной соли (57,35), которая по процентному содержанію серебра близко подходила къ пропіоновому (59,66), а разница на — 2,31% могла быть приписана примѣси серебряной соли $C_4H_7O_2Ag$ (55,38). На самомъ же дѣлѣ Михальсонъ имѣлъ при своихъ изслѣдованіяхъ серебряную соль послѣдняго состава, въ которой находилась примѣсь уксусной соли $C_2H_3O_2Ag$ (64,67), чѣмъ и объясняется разница на + 4,28%.

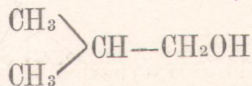
⁽⁷⁾ Linnemann. Ann. d. Ch. 138, 122.

⁽⁸⁾ Lieben. Ber. 8, 1021.

Что же касается натуры масляной кислоты, происходящей при этомъ, то еще въ 1868 г. Е р л е н м е й е р ь ⁽⁹⁾ показалъ, что она не представляетъ собою нормальной кислоты, а по всѣмъ своимъ свойствамъ является изомасляной кислотой, тождественной съ синтетической М а р к о в н и к о в а, на чемъ и основывалъ справедливое заключеніе о строеніи самаго алкоголя:



изомасляная кислота



изобутильный алкоголь

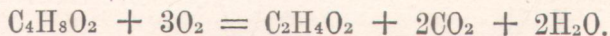
Кромѣ того, между продуктами окисленія этого алкоголя онъ указываетъ еще на уксусную кислоту, но доказательства присутствія ея приведены имъ въ статьѣ „Ueber die Säuren, welche bei der Oxydation des Gährungsbutylalkohols entstehen“ ⁽¹⁰⁾ появившейся въ печати одновременно съ моею „Объ окисленіи изомасляной кислоты.“

Е р л е н м е й е р ь, изслѣдуя кислый дестиллятъ, полученный послѣ окисленія алкоголя, фракціонированно насыщалъ углекислымъ серебромъ и полученныя серебряныя соли перекристаллизовывалъ. Такимъ образомъ, въ одномъ случаѣ, когда опытъ окисленія алкоголя совершался безъ содѣйствія теплоты, онъ получилъ пять фракцій соли, которыя по содержанію серебра оказались изомаслянымъ серебромъ. Въ другихъ случаяхъ, когда окисленіе алкоголя производилось при нагрѣваніи, полученныя многочисленныя фракціи солей оказывались по кристаллической формѣ и содержанію серебра, одні изомаслянымъ серебромъ, другія уксуснымъ серебромъ, наконецъ въ одной фракціи, представлявшей смѣсь первыхъ двухъ солей, содержаніе серебра весьма близко отвѣчало пропионовой соли.

⁽⁹⁾ E r l e n m e y e r. Ann. d. Ch. Suppl. 5, 337.

⁽¹⁰⁾ Ber. 3, 897.

Устраняя возможность перехода изомасляной кислоты въ пропионовую, Е р л е н м е й е р ь допускалъ, на основаніи прежнихъ своихъ наблюдений, превращеніе ея, при окисленіи, въ уксусную кислоту, угольный ангидридъ и воду по уравненію:

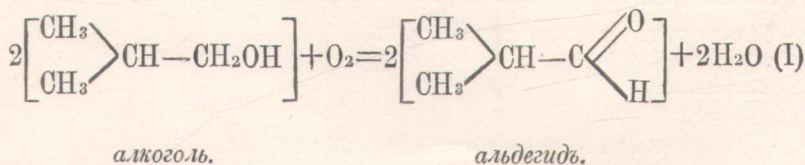


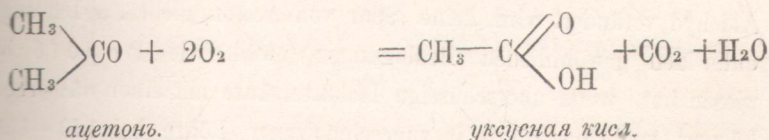
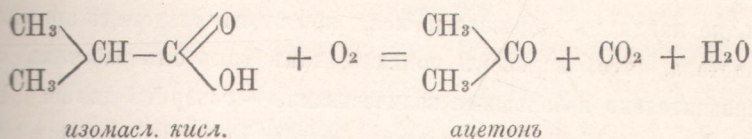
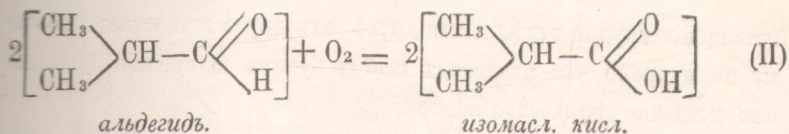
По этому уравненію 88 частямъ по вѣсу изомасляной кислоты ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) отвѣчаетъ 88 частей по вѣсу угольного ангидрида (2CO_2) или 100 на 100; что и подтвердилось при опытѣ: найдено въ одномъ случаѣ 98,4 в. ч. CO_2 , въ другомъ 100,4 в. ч. CO_2 ; кромѣ того, найдена еще уксусная кислота.

Такимъ образомъ, изслѣдованіе Е р л е н м е й е р а, будучи направлено къ болѣе точному опредѣленію натуры кислотъ, происходящихъ при окисленіи изобутильнаго алкоголя броженія, устраняло пропионовую кислоту, ошибочно принятую М и х а е л ь с о н о м ь, и въ тоже время объясняло конечный результатъ распаденія изомасляной кислоты подъ вліяніемъ окисляющей среды. Цѣль же моихъ опытовъ, какъ видно изъ предыдущей статьи, была констатировать промежуточную фазу разщепленія этой кислоты.

Сопоставляя результаты этихъ двухъ изслѣдованій, легко объяснить совмѣстное присутствіе изомаслянаго альдегида, изомасляной кислоты, ацетона и уксусной кислоты въ продуктахъ окисленія изобутильнаго алкоголя броженія.

Постепенное образованіе всѣхъ этихъ соединений можетъ быть выражено слѣдующими уравненіями:





Но такое самое естественное и вытекающее само собою изъ доказанныхъ фактовъ представление о ходѣ окисленія изобутильнаго алкоголя не было принято во вниманіе Барбалья (11), который какъ бы въ недоумѣніи спрашиваетъ: „Woher kommt nun die angeführte grosse Masse Aceton? Kommt sie aus dem Isobutylalkohol her oder aus andern Substanzen? Mit andern Worten—kann der Isobutylalkohol in Berührung mit der oxydirenden Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Aceton direct sich verändern? Oder kommt das Aceton aus Isopropylalkohol?“

Къ чему тутъ другія вещества и изопропиловый алкоголь, когда и безъ нихъ ацетонъ является какъ неизбѣжный продуктъ дальнѣйшаго окисленія изомасляной кислоты. Присутствіе же ацетона въ происходящемъ, при окисленіи изобутильнаго алкоголя, альдегидъ почти также неизбѣжно. Изъ смѣси продуктовъ окисленія могутъ быть легко выдѣлены изомасляная и уксусная кислоты въ видѣ солей; между тѣмъ какъ альдегидъ, кипящій при 61°, и ацетонъ, кипящій при 56°, представляютъ въ этомъ

(11) Barbaglia. Ber. 6, 910.

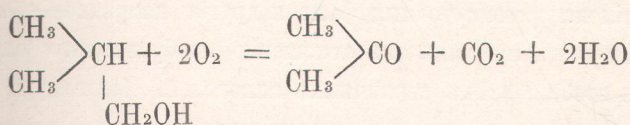
отношеніи трудно отдѣляемыя другъ отъ друга вещества; поэтому не мудрено, что альдегидъ всегда будетъ содержать большее или меньшее количество ацетона.

Для рѣшенія поставленныхъ вопросовъ, Барбалья сдѣлалъ опытъ окисленія абсолютно-чистаго изобутильнаго алкоголя и, не найдя въ образовавшемся, при этомъ альдегидѣ примѣси ацетона, — что, впрочемъ понятно, такъ какъ онъ работалъ съ сравнительно небольшими количествами, — говоритъ далѣе: „Es scheint mir hierdurch bewiesen, dass der Isobutylalkohol unter den gewöhnlichen Bedingungen, unter denen er in Aldehyd verändert wird, keine Spur von Aceton giebt... Ich sage, unter den gewöhnlichen Bedingungen, weil, wie Popoff bewiesen hat, wenn überschüssige Isobuttersäure mit einer wässerigen Lösung von Chromsäure in zugeschmolzener Röhre bei 140—150° während 18—20 Stunden erhitzt wird, sich eine gewisse Menge Aceton bildet.“ Наконецъ онъ приходитъ къ заключенію, что продажный изобутильный альдегидъ, при его опытахъ, состоялъ изъ смѣси этого вещества и ацетона, объясняя образованіе послѣдняго на счетъ изопропильнаго алкоголя, который находился въ видѣ примѣси въ подвергавшемся окисленію изобутильномъ алкоголѣ.

Но при опытной проверкѣ Кремеромъ⁽¹²⁾, заключенія Барбалья не оправдались. Превращеніе продажнаго изобутильнаго алкоголя въ броміуръ указало на положительное отсутствіе въ немъ изопропильнаго алкоголя. Затѣмъ окисленіе изобутильнаго алкоголя, сдѣланное въ весьма большомъ размѣрѣ (19,3 кило) смѣсью двуххромокислаго калия и сѣрной кислоты, привело къ полученію изомасленныхъ кислоты и альдегида, соответствующаго сложнаго эфира, а также уксусной и угольной кислотъ. При разнообразіи условій реакціи, эти вещества являются постоянными продуктами окисленія изобутильнаго алкоголя. Что же касается присутствія ацетона въ этихъ продуктахъ, то

(12) Крамер. Ber. 7, 252.

оно Кремеромъ не обнаружено, по всей вѣроятности, потому, что при его опытахъ окисляющая смѣсь была въ избыткѣ и происходящій ацетонъ разрушался, но образованіе его при этой реакціи онъ считаетъ все-таки возможнымъ. По его мнѣнію, ацетонъ непосредственно образуется на счетъ изопропильной группы, входящей въ составъ изобутильнаго алкоголя, что и выражаетъ слѣдующимъ уравненіемъ:



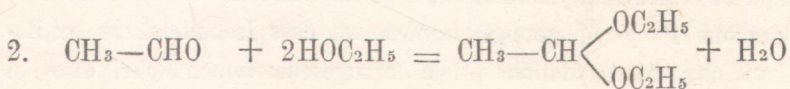
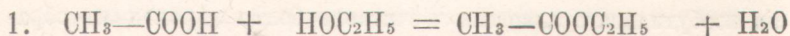
Постоянное присутствіе уксусной кислоты, составляющей значительный процентъ продуктовъ окисленія, прибавляетъ онъ далѣе, доказываетъ лучше всего, что разщепленіе происходитъ въ указанномъ выше направленіи, потому что образованіе ея на счетъ группы CH₂OH не мыслимо; что, наконецъ, она представляетъ собою дальнѣйшій продуктъ разщепленія ацетона. Съ послѣднимъ объясненіемъ нельзя не согласиться, но трудно допустить, чтобы ацетонъ являлся продуктомъ непосредственнаго разщепленія изобутильнаго алкоголя. Съ такимъ объясненіемъ Кремера не соглашается и Эрнстъ Шмидтъ ⁽¹⁵⁾ который произвелъ въ свою очередь нѣсколько опытовъ окисленія изобутильнаго алкоголя и считаетъ болѣе вѣроятнымъ образованіе ацетона на счетъ изомасляной кислоты, происходящей при этой реакціи, упоминая при этомъ „umsomehr als bereits früher von Popoff gezeigt worden ist, dass Isobuttersäure bei Behandlung mit Oxydationsmitteln im zugeschmolzenen Rohr, also bei erhöhtem Druck, Aceton liefere.“ Повторяя опытъ при указанныхъ мною условіяхъ, Шмидтъ пришелъ къ подтвержденію найденныхъ мною результатовъ. Кромѣ того, имъ найдено, что

⁽¹⁵⁾ Ernst Schmidt. Ber. 7, 1351

ацетонъ является и при обыкновенныхъ условіяхъ реакціи, какъ изъ изомасляной кислоты, такъ и при превращеніи изобутильнаго алкоголя въ альдегидъ и кислоту.

И такъ, совокупность всѣхъ приведенныхъ мною изслѣдованій подтверждаетъ вполнѣ ходъ окисленія изобутильнаго алкоголя, который выраженъ уравненіями (I и II) на стран. 8 и 9. Но эти уравненія выражаютъ, однакоже, только конечный результатъ и одно направленіе реакціи, между тѣмъ опытные данныя даютъ указанія на промежуточные фазы и другія направленія въ процессахъ окисленія какъ по отношенію изобутильнаго алкоголя, такъ и вообще всѣхъ первичныхъ алкоголей. Поэтому я считаю не лишнимъ высказать въ заключеніе этой статьи нѣкоторыя соображенія по этому вопросу.

Необходимость рассмотреть ходъ окисленія подробнѣе, чѣмъ это обыкновенно дѣлается, вызывается тѣмъ обстоятельствомъ, что при реакціи всѣхъ вообще первичныхъ алкоголей образуются, кромѣ альдегидовъ и соотвѣствующихъ имъ кислотъ, еще такіе продукты, которые не обнимаются приведенными выше уравненіями, а именно, сложные эфиры, а при окисленіи ниспихъ членовъ, — метильнаго и этильнаго алкоголей, находятъ всегда въ продуктахъ окисленія ангидридные тѣла—метилаль и ацеталь, которые представляютъ собою ничто иное, какъ эфиры дву-гидратовъ. Хотя на основаніи слѣдующихъ уравненій:

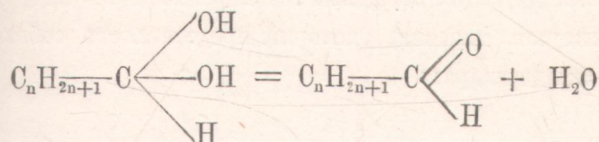


и возможно объяснить образованіе сложнаго эфира и ацетала безъ посредства окисленія, но это нисколько не устраняетъ другаго взгляда на ходъ образованія этихъ веществъ при самомъ процессѣ окисленія и, скажу болѣе, даже подъ вліяніемъ окислителя:

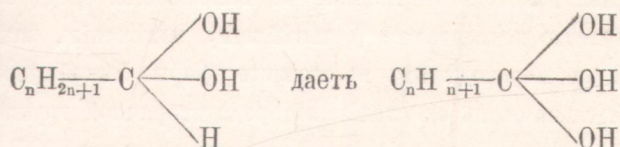
по моему мнѣнію, сложные эфиры суть продукты окисленія ангидридныхъ тѣлъ, аналогичныхъ ацеталю.

Разсмотримъ сначала промежуточные фазы для уравненій (I) и (II), такъ какъ онѣ составляютъ основу для объясненія образованія сложныхъ эфировъ. Уравненіе (I) показываетъ намъ, что первичная группа CH_2OH , при окисленіи, переходитъ въ альдегидную $\text{H}-\text{C}=\text{O}$; при чемъ мы замѣчаемъ, что въ первомъ случаѣ углеродъ былъ связанъ съ двумя атомами водорода и одной единицей сродства съ кислородомъ гидроксила $\text{H}_2=\text{C}-\text{O}-\text{H}$. При переходѣ же въ альдегидъ, этотъ углеродъ уже теряетъ одинъ атомъ водорода и вмѣсто этого два сродства его насыщаются кислородомъ. Но такое перемѣщеніе сродствъ углерода совершается, по всей вѣроятности, не вдругъ, а послѣдовательно, т. е. сначала одинъ изъ водородовъ группы $\text{H}_2=\text{C}-\text{O}-\text{H}$ окисляется въ гидроксиль и мы получаемъ группу $\text{H}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ двугидрата,

который вслѣдствіе своей неустойчивости въ окисляющей средѣ 1) или претерпѣваетъ выдѣленіе элементовъ воды на счетъ гидроксиль и тогда, слѣдовательно, мы получаемъ альдегиды

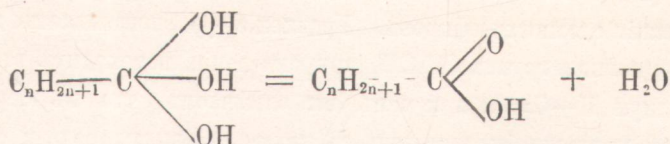


2) или же окисляется далѣе на счетъ остатка водорода, при чемъ происходитъ тригидратъ

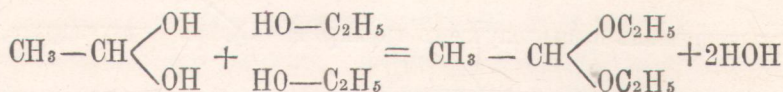


который, при условіяхъ отдѣленія отъ окисляющей смѣси и другихъ продуктовъ реакціи, разлагается подобно двугидрату, выдѣ-

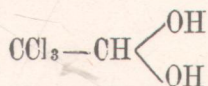
ляя элементы воды, вследствие чего получаемъ обыкновенную кислоту:



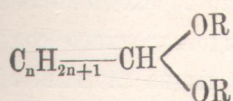
Допущеніе образованія двугидрата весьма вѣроятно въ виду полученія ацетала, при окисленіи этильнаго алкоголя, по уравненію:



или вполне аналогичнаго метилаля, происходящаго при тѣхъ же условіяхъ изъ метильнаго алкоголя; наконецъ возможность существованія двугидратовъ дѣлается вѣроятной въ виду существованія гидрата хлораля, который представляетъ собою нечто иное какъ двугидратъ

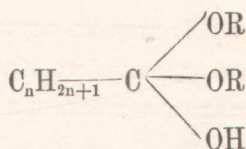


Вѣроятно, при окисленіи высшихъ алкоголей имѣетъ мѣсто образованіе аналоговъ ацетала, но въ окисляющей средѣ эти соединенія легко подвергаются дальнѣйшему измѣненію, заключающемуся въ переходѣ ихъ въ сложные эфиры. Такой переходъ совершается на счетъ окисленія водорода вторичной группы CH , уже находящагося подъ вліяніемъ кислородовъ группъ OR . Вмѣстѣ съ образованіемъ гидроксила OH наступаетъ и выдѣленіе частицы алкоголя, при чемъ происходитъ сложный эфиръ:

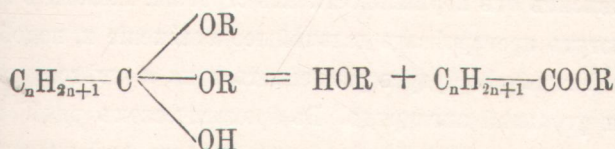


аналогъ ацеталъ

м. дать



ангидридо-гидратъ



алкоголь

сложный эфиръ

При этомъ выдѣлившійся алкоголь подвергается въ свою очередь дальнѣйшему окисленію и реакція въ такомъ направленіи можетъ идти до полного истощенія взятаго алкоголя. И такъ, конечнымъ продуктомъ такого направленія реакціи будетъ являться сложный эфиръ, упорно сопротивляющійся дальнѣйшему вліянію окислителей. Попытки мои окислить при обыкновенныхъ условіяхъ сложные эфиры кислотъ уксусной, масляной и валеріановой никакъ не удавались и привели меня къ заключенію, что въ этихъ условіяхъ окисленія сложные эфиры являются вполне устойчивыми тѣлами, точно также какъ и самыя кислоты, представляющіяся конечными продуктами другаго направленія реакціи окисленія.

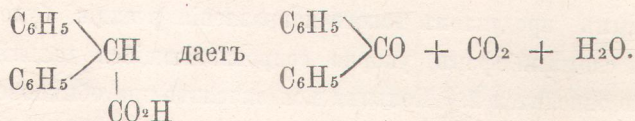
Въ заключеніе этой статьи считаю не лишнимъ сдѣлать слѣдующія выводы:

1) При окисленіи первичныхъ алкоголей реакція идетъ въ двухъ направленіяхъ: одно результируетъ образованіе альдегида и соотвѣтствующей ему кислоты, другое даетъ аналоги ацеталъ и сложные эфиры.

2) Въ первомъ случаѣ мы допускаемъ образованіе малопостоянныхъ двуhydrатовъ, разлагающихся на альдегидъ и воду, и триhydrатовъ, разлагающихся на кислоту и воду, при условіяхъ выдѣленія изъ окисляющей среды.

3) Во второмъ случаѣ двугидратъ, по переходѣ въ аналогъ апеталя, даетъ мѣсто образованію ангидридогидратнаго соединенія, разлагающагося, при условіяхъ выдѣленія, на сложный эфиръ и алкоголь.

4) Кислоты и сложные эфиры являются конечными продуктами этихъ двухъ направленій реакціи. Однакоже постоянство кислотъ зависитъ отъ нормальности ихъ строенія: кислоты в т о р и ч н ы я могутъ претерпѣвать дальнѣйшее измѣненіе и, подобно изомасляной кислотѣ, будутъ разщепляться на соответствующій кетонъ и угольный ангидридъ. Въ ароматическомъ рядѣ кислотъ мы находимъ подтвержденіе этому выводу: дифенило-уксусная кислота, полученная І е н а ⁽¹⁾ при реакціи іодоводорода на дифенилооксиксусную кислоту, при окисленіи, содержитъ вполне аналогично диметило-уксусной (изомасляной) кислотѣ, т. е. даетъ дифенилъ кетонъ и угольный ангидридъ:



3. Объ окисленіи эфировъ (*)

Студ. Ю. Грабовскаго.

Вообще принималось за правило, что эфиры, окисляясь, производятъ тѣ же альдегиды и кислоты, которыя образуются изъ ихъ алкоголей. Это правило относилось къ такъ называемымъ

⁽¹⁾ І е н а. Ber. 3, 413; Liebig's Ann. 155, 77.

(*) Смотри краткое сообщеніе въ Ber. 3, 988.