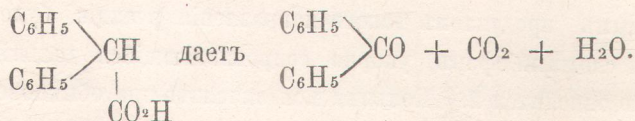


3) Во второмъ случаѣ двугидратъ, по переходѣ въ аналогъ апеталя, даетъ мѣсто образованію ангидридогидратнаго соединенія, разлагающагося, при условіяхъ выдѣленія, на сложный эфиръ и алкоголь.

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 Іена (11) 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

(11) Іена. Ber. 3, 413; Liebig's Ann. 155, 77.

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

простымъ эфирамъ, содержащимъ одинаковые по составу и строенію алкогольные радикалы. Что же касается окисленія смѣшанныхъ эфировъ, въ которыхъ кислородный пай связываетъ два радикала неодинаковаго состава или строенія, то на этотъ счетъ неизвѣстно было никакихъ фактическихъ указаній. Поэтому интересно было провѣрить путемъ опыта — на сколько упомянутое выше правило оправдывается, если производить реакцію окисленія при различныхъ условіяхъ, а также узнать имѣетъ-ли оно примѣненіе по отношенію окисленія смѣшанныхъ эфировъ?

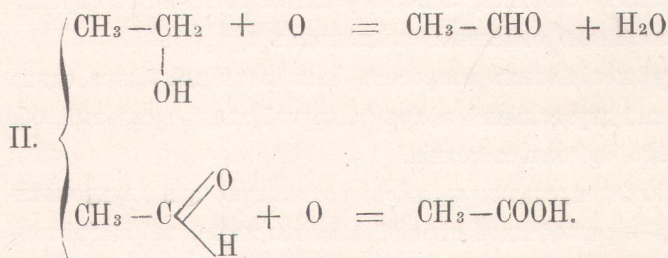
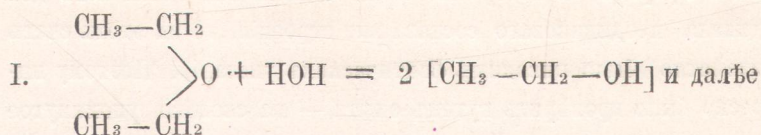
Для рѣшенія этихъ вопросовъ были взяты два эфира, одинъ обыкновенный двуэтильный эфиръ, а другой этиль-амильный, оба въ возможно чистомъ состояніи.

13 Приливая окисляющую смѣсь, состоящую изъ двуххроми-слаго калия и разведенной сѣрной кислоты, къ слабонагрѣтому двуэтильному эфиру, реакція начинается тотчасъ же съ обильнымъ выдѣленіемъ уксуснаго альдегида, который былъ констатированъ при помощи реакціи съ амміакальнымъ растворомъ азотнокислаго серебра. Въ этихъ условіяхъ реакція сопровождается также образованіемъ уксусной кислоты. Но измѣняя условія реакціи, а именно, приливая эфиръ къ окисляющей смѣси, кромѣ только что упомянутыхъ продуктовъ, является еще уксусно-этильный эфиръ, который былъ обнаруженъ по точкѣ кипѣнія, а также реакціей съ амміакомъ, при чемъ полученъ ацетамидъ, и омыленіемъ при помощи ѣдкаго калия; при чемъ калиевая и полученная изъ нея серебряная соли оказались принадлежащими уксусной кислотѣ.

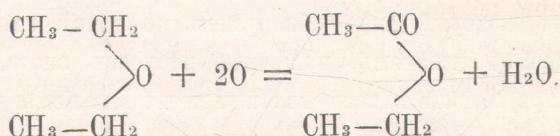
Окисляя этиль-амильный эфиръ при такихъ же условіяхъ какъ двуэтильный, былъ найденъ въ продуктахъ окисленія между прочимъ валеріано-этильный эфиръ, составъ котораго констатированъ былъ подобно уксусному эфиру.

Эти опыты показываютъ, 1) что, кромѣ альдегидовъ и кислотъ, при окисленіи эфировъ какъ простыхъ, такъ и смѣшанныхъ, образуются еще сложные эфиры; или, говоря другими словами, частица эфира въ одномъ случаѣ распадается, а такъ какъ при этомъ распаденіи образуется алкоголь, то про-

дукты окисленія отвѣчаютъ этому послѣднему; такъ напр. при двуэтильномъ эфирѣ имѣемъ



Въ другомъ случаѣ, отвѣчающемъ образованію сложнаго эфира, можно допустить, что при окисленіи эфира не имѣетъ мѣсто разпаденіе, а прямо происходитъ замѣщеніе двухъ атомовъ водорода атомъ кислорода въ одномъ изъ радикаловъ; т. е.



Но это послѣднее допущеніе требуетъ еще дальнѣйшей опытной провѣрки, такъ какъ при простыхъ эфирахъ, въ случаѣ ихъ разщепленія, возможно образованіе сложнаго эфира при прямомъ окисленіи алкоголя.

2. Далѣе опытъ показываетъ, что изъ двухъ различныхъ по составу радикаловъ, связанныхъ при посредствѣ кислорода, окисляется наиболѣе сложный; а образованіе валеріано-этильнаго эфира подтверждаетъ допущеніе объ окисленіи эфировъ безъ разщепленія, если реакція ведется въ опредѣленныхъ условіяхъ.

4. Обь окисленіи метил-фенильнаго и этил-фенильнаго кетонѡвъ. (*)

А. П о п о в а.

I. Метил-фенилъ кетонъ, получаемый обыкновенно сухой перегонкой смѣси солей уксусной и бензойной кислотъ, былъ приготовленъ мною синтетическимъ путемъ, чтобы имѣть большее ручательство въ чистотѣ препарата.

Дѣйствіе хлористаго бензоила на цинк-метилъ такъ энергично, что происходитъ взрывъ. При употребленіи цинк-метила въ эфирномъ растворѣ, реакція сопровождается все-таки значительнымъ выдѣленіемъ теплоты, заставляющей быстро испаряться эфиръ. Лучшіе результаты достигаются при разведеніи цинк-метила чистымъ бензоломъ. Послѣдній я предпочелъ всякимъ другимъ растворяющимъ средствамъ на томъ основаніи, чтобы избѣжать образованія уксусной кислоты на счетъ постороннихъ примѣсей при опытѣ окисленія кетона.

Метил-фенилъ кетонъ, отдѣленный отъ хлористаго цинка и свободного бензола, представляетъ собою безцвѣтную жидкость (**), нерастворимую въ водѣ и легче ея; онъ обладаетъ ароматическимъ запахомъ, напоминающимъ бензойный эфиръ, кипитъ при $199-200^{\circ}$ и не соединяется съ двухлористоукислымъ натріемъ.

Для окисленія взяты 2 ч. кетона, 4 ч. двуххромокислаго калия, $5\frac{1}{2}$ ч. сѣрной кислоты и 20 ч. воды. Смѣсь эта кипятилась

(*) Эти изслѣдованія начаты были въ Казанской химической лабораторіи, но закончены въ Варшавской. См. Ж. Р. Х. О. 1869; Ber. 4, 720.

(**) Позднѣйшія изслѣдованія другихъ химиковъ, имѣвшихъ въ рукахъ болѣе чистый препаратъ, показали, что этотъ кетонъ можетъ получаться въ кристаллическомъ видѣ.

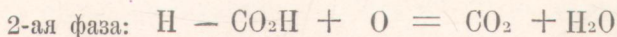
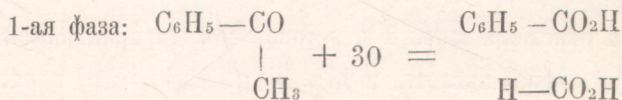
въ продолженіи трехъ часовъ въ колбѣ, снабженной обратно-поставленнымъ холодильникомъ. Реакція сопровождалась выдѣленіемъ угольной кислоты, которая, выходя изъ верхняго конца холодильника, поглощалась баритовой водой. Окисленіе не было полно: при отгонѣ окисляющей смѣси первыя капли перегона содержали неизмѣненный кетонъ. Въ концѣ перегонки замѣчены были на внутренней трубкѣ холодильника кристаллы, оказавшіеся, при ближайшемъ изслѣдованіи, чистой бензойной кислотой; точка плавленія возгнанныхъ кристалловъ была найдена 122° . Кислый перегонъ былъ насыщенъ углекислымъ кальціемъ и, по выпариваніи, далъ длинные игольчатые кристаллы известковой соли.

0,4012 гр. серебряной соли, приготовленной осажденіемъ раствора этихъ кристалловъ, оставили при прокаливаніи 0,1893 гр. серебра, что отвѣчаетъ $47,18\%$ Ag; для $C_7H_5AgO_2$ требуется $46,16\%$ Ag.

Другихъ кислотъ ни въ перегонѣ, ни въ остаткѣ окисляющей смѣси не было найдено.

Продуктами окисленія метил-фенилъ кетона являются, слѣдовательно, бензойная и угольная кислоты; первая — на счетъ фенила и карбонила кетона, вторая происходитъ, вѣроятно, вслѣдствіе дальнѣйшаго окисленія муравьиной кислоты, образовавшейся въ свою очередь на счетъ метила кетона.

Реакція окисленія поэтому можетъ быть выражена слѣдующими уравненіями:



II. Этил-фенилъ кетонъ былъ полученъ при дѣйствіи хлористаго бензоила на цинк-этилъ, разбавленный бензоломъ.

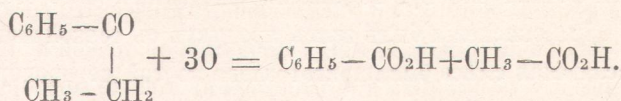
Настоянный на хлористомъ кальціе, онъ кипѣлъ при 208—212°, обладалъ ароматическимъ запахомъ, не растворялся въ водѣ и былъ легче ея; съ двусѣрнистойкислымъ натріемъ, подобно метил-фенилъ кетону, не давалъ кристаллическаго соединенія.

Для окисленія былъ взятъ продуктъ съ точкой кипѣнія 210°. Окисляющая смѣсь была приготовлена въ той же пропорціи, какъ и при вышеописанномъ опытѣ. Послѣ трехчасоваго кипяченія, при чемъ замѣчено было выдѣленіе угольной кислоты, окисляющая смѣсь была подвергнута перегонкѣ. Кислый перегонъ, заключавшій незначительное количество неизмѣненнаго кетона, былъ насыщенъ углекислымъ баріемъ и сгущенный растворъ соли осажденъ въ два раза азотнокислымъ серебромъ.

1) 0,3329 гр. и 2) 0,3870 гр. серебряной соли оставили при прокаливаніи 1) 0,1729 гр. и 2) 0,2151 гр. серебра, что отвѣчаетъ 1) 51,93% и 2) 55,58%; между тѣмъ для $C_7H_5AgO_2$ требуется 47,16% Ag, а для $C_2H_5AgO_2$ — 64,67% Ag.

По всей вѣроятности полученные мною осадки состояли изъ смѣси, почти эквивалентной, бензойнаго и уксуснаго серебра. Присутствіе этихъ кислотъ еще яснѣе было обнаружено слѣдующимъ образомъ. По окисленіи небольшого количества кетона, перегонъ, полученный въ началѣ перегонки, былъ насыщенъ поташемъ и выпаренный досуха, по смѣшеніи съ мышьяковистой кислотой, далъ при нагрѣваніи характеристическій запахъ какадила. Перегонъ же, полученный на послѣднихъ порахъ перегонки, былъ обработанъ эфиромъ; эфирный растворъ, отдѣленный отъ водной жидкости, былъ свободно выпаренъ и далъ игольчатые кристаллы, которыхъ точка плавленія найдена была равной 121°,5. Кромѣ того, бензойная кислота была получена изъ остатка отъ перегонки. Этотъ остатокъ, заключавшій хромовыя соединенія, былъ прокипяченъ съ углекислымъ натріемъ, профильтрованъ, затѣмъ фильтратъ осажденъ соляной кислотой. Бѣлый осадокъ бензойной кислоты былъ собранъ на фильтрѣ и, по высушиваніи, возгонялся между часовыми стеклами въ видѣ блестящихъ тонкихъ листочковъ. Точка плавленія полученной такимъ путемъ бензойной кислоты найдена 121°,5.

Найденныя въ продуктахъ окисленія бензойная и уксусная кислоты показываютъ, слѣдовательно, что этил-фениль кетонъ распадается при окисленіи по слѣдующему уравненію:



Этому кетону изомерны: 1) метил-бензиль кетонъ $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---CO---CH}_3$, полученный ⁽¹⁾ при сухой перегонкѣ солей фенилоуксусной и уксусной кислотъ; и 2) три (1—2, 1—3, 1—4) метил-толильных кетона $\text{CH}_3\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CO---CH}_3$ пока еще не полученныхъ. При окисленіи метил-бензиль кетонъ, будетъ, вѣроятно, распадаться подобно этил-фениль кетону на бензойную и уксусную кислоты, при чемъ бензойная произойдетъ на счетъ $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2$, а уксусная изъ CO---CH_3 . Что же касается окисленія метил-толильных кетоновъ, то съ значительной вѣроятностію можно предсказать, принимая во вниманіе окисленіе двузамѣщенныхъ бензоловъ, что эти кетоны будутъ возраждать соотвѣтствующія толуиловыя кислоты, а при болѣе энергическомъ окисленіи дикарбоновыя кислоты (1—2, 1—3, 1—4), на счетъ группы $\text{CH}_3\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CO}$; метиль же, находящійся въ сосѣдствѣ съ CO, будетъ переходить въ угольную кислоту, подобно метилу кетона $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---CH}_3$.

Изложенныя въ этой статьѣ результаты окисленія двухъ простѣйшихъ представителей особаго ряда ароматическихъ кетоновъ ясно указываютъ на своеобразность разщепленія ихъ, чѣмъ въ ряду жирныхъ кетоновъ ⁽²⁾. Тѣ изъ послѣднихъ, которые содержатъ нормальные радикалы, обыкновенно разщепляются такъ, что карбониль выдѣляется съ болѣе сложнымъ радикаломъ, а простѣйшій окисляется самостоятельно. Здѣсь же карбониль уходитъ въ соединеніи не съ простѣйшимъ, а съ болѣе устойчивымъ радикаломъ, не смотря на его сложность.

⁽¹⁾ Ber. 3 198.

⁽²⁾ Поповъ. Объ окисленіи кетоновъ одноатомныхъ. Казань 1869.

5. Обь электролизѣ нѣкоторыхъ органическихъ соединенийъ. (*)

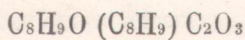
Проф. Э. Лянгера.

Первыя наблюденія надъ электролизомъ органическихъ веществъ принадлежатъ Кольбе ('). Онъ подвергалъ электролизу калиевыя соли кислотъ валеріановой и уксусной.

Дѣйствуя электрическимъ токомъ на валеріано-калиевую соль, Кольбе получилъ два химическія соединенія. Для одного онъ предлагаетъ формулу:

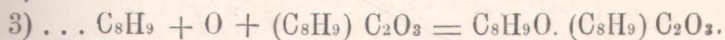
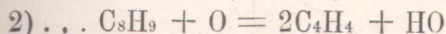
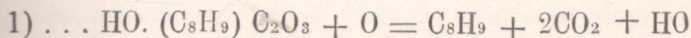


а для другаго,



Кромѣ этого, при электролизѣ сказанной соли выдѣляются газы, именно: при отрицательномъ полюсѣ водородъ, а при положительномъ смѣсь угольной кислоты и C_8H_8 .

Разложеніе валеріано-калиевой соли Кольбе объясняетъ такимъ образомъ:



Основываясь на аналогіи, существующей между членами гомологическаго ряда кислотъ, Кольбе предположилъ, что уксусная кислота, подъ вліяніемъ электрическаго тока, должна

(*) Напечатано въ видѣ отдѣльной брошюры.

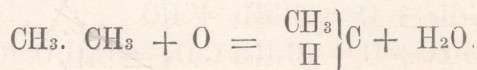
(') Апп. 69, 257.

подвергнуться совершенно подобному же разложению, какъ и кислота валериановая. Уксусная кислота должна присоединить одинъ пай кислорода и разложиться такъ:



Опыты сдѣланные въ этомъ направленіи совершенно подтвердили предположеніе К о л ъ б е. Уксусно-каліевая соль разлагалась именно такъ, какъ обозначено въ вышеприведенной формулѣ. Кромѣ этихъ соединений получились еще въ небольшихъ количествахъ и другія, а именно: метиль-оксидъ, уксусно-метильный эфиръ и кислородъ. Количество угольной кислоты, выдѣлявшейся при электролизѣ уксуснокаліевой соли, было всегда больше того количества, которое слѣдуетъ получить по теоріи. Последнее обстоятельство К о л ъ б е объясняетъ окисленіемъ извѣстнаго количества диметила на счетъ кислорода, получающагося разложениемъ воды. При разсматриваемомъ разложеніи на отрицательномъ полюсѣ, конечно, всегда выдѣлялся водородъ.

Въ послѣднее время К е м п ф ъ и К о л ъ б е ⁽²⁾, повторяя электролизъ уксусно-каліевой соли и охлаждая трубку, отводящую газы отъ положительнаго полюса, получили летучую жидкость, состоящую изъ смѣси трехъ сложныхъ эфировъ: уксуснокислаго, муравейнокислаго и углекислаго метила. Кромѣ того, въ выдѣляющихся газахъ нашли они этиленъ, происходящій отъ окисленія диметила:



Изъ этого этилена они получили значительное количество бромистаго этилена.

Въ 1860 году К о л ъ б е ⁽³⁾ подвергалъ дѣйствию электрическаго тока янтарнонатріевую соль въ концентрированномъ рас-

⁽²⁾ J. f. pr. Ch. n. F. 4, 46.

⁽³⁾ Ann. 3, 244.

творѣ и указываетъ, что при положительномъ полюсѣ получается смѣсь угольной кислоты и метильнаго эфира; электролизъ же молочнокалиевой соли показалъ, что она разлагается на угольную кислоту и альдегидъ.

Въ 186½ году Кекуле (*) указалъ, что до этого времени были наблюдаемы слѣдующія разложенія органическихъ солей:

1. Соли уксусной кислоты и кислотъ гомологическихъ ей, разлагающіяся на диметилъ и гомологическіе углеводороды.
2. Янтарнонатріевая соль.
3. Молочнокалиевая соль, которая разлагается на угольную кислоту и альдегидъ.

Описанію опытовъ Кекуле предшествуетъ изложеніе его гипотезы, сообразно которой разлагаются, какъ онъ думаетъ, органическія соли. Онъ принимаетъ, что гальваническій токъ, проходя черезъ водный растворъ органической соли, выдѣляетъ металлъ. Если этотъ металлъ калий или натрій, то онъ разлагаетъ воду, выдѣляя водородъ; а гидратъ окиси собирается на отрицательномъ полюсѣ. Остатокъ органической соли, можетъ подвергаться, по Кекуле, измѣненіямъ въ двухъ направленіяхъ, а именно: если частица соли находится въ непосредственномъ соприкосновеніи съ электродомъ, то она можетъ разложиться на болѣе простыя соединенія; если же она отдѣлена частицею воды, то остатокъ можетъ разложить воду, при чемъ возстановляются кислота и выдѣляется свободный кислородъ.

Во всякомъ случаѣ, говоритъ Кекуле, разложеніе органической кислоты можно разсматривать какъ реакцію, производимую кислородомъ, который выдѣляется въ свободномъ состояніи въ случаѣ, если вещество не можетъ окисляться.

Основываясь на этихъ предположеніяхъ, Кекуле указываетъ, что можно въ извѣстной степени предвидѣть à priori родъ

(*) Bull. ch. de Paris. I, 242.

продуктовъ, образующихся при электролизѣ. При этомъ необходимо принять во вниманіе слѣдующее:

Такъ какъ количество кислорода должно быть эквивалентно количеству металла находящагося въ соли, то оно опредѣляется основностью кислоты. Если частица воды окисляетъ два атома металла, то въ двусловныхъ кислотахъ разложеніе совершается между одною частицею соли и одною частицею воды, тогда какъ въ одноатомныхъ — эта реакція происходитъ между двумя частицами соли и одною частицею воды.

Изъ сказаннаго сейчасъ видно, что основность кислотъ позволяетъ предвидѣть:

1. Число частицъ соли и воды входящихъ въ реакцію.
2. Количество водорода, который выдѣляется, и
3. Число частицъ образующейся угольной кислоты и количество кислорода, могущаго реагировать. Изъ этихъ данныхъ можемъ вычислить составъ главнаго продукта.

Кекуле свою гипотезу выражаетъ двумя формулами, которыя показываютъ разложеніе кислотъ съ четной и нечетной атомностью. Формулы эти суть:

$$1) \dots M^n C^{m+n} H^o O^{p+n} + \frac{n}{2} H^2O = \\ = C^m H^o O^{p-n} + n CO^2 + \frac{n}{2} M^2O + \frac{n}{2} H^2.$$

$$2) \dots 2 C^{+n} H^o M^n O^{p+n} + n H^2O = \\ = 2 \{ C^m H^o O^{p-n} \} + 2n CO^2 + n M^2O + n H^2 (*).$$

Если $p = n$, въ такомъ случаѣ долженъ образоваться углеводородъ.

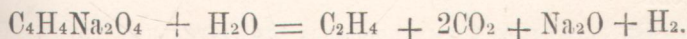
(*) Въ трудѣ Кекуле а. в. $C = 12$; $O = 16$.

Кекуле прибавляетъ, что вышеуказанныя реакціи происходятъ только при самыхъ благоприятныхъ условіяхъ и что онѣ могутъ измѣняться, сообразно различнымъ обстоятельствамъ. Какъ примѣръ можно указать на то, что окисленіе прекращается при значительномъ разведеніи растворовъ и, особенно при двукислотныхъ кислотахъ, когда растворъ при положительномъ полюсѣ сдѣлался слишкомъ кислымъ. Можетъ быть и такой случай, что образующійся продуктъ окисляется легче, чѣмъ употребленное для электролиза вещество, то тогда получаютъ продукты вторичныхъ реакцій.

Относительно водорода, выделяющагося при отрицательномъ полюсѣ, нужно замѣтить, что онъ дѣйствуетъ отчасти на употребленное вещество только въ такомъ случаѣ, если оно способно прямо соединиться съ водородомъ или же, если оно будетъ соединеніемъ нитрированнымъ, способнымъ подвергаться дѣйствию водорода *in statu nascendi*.

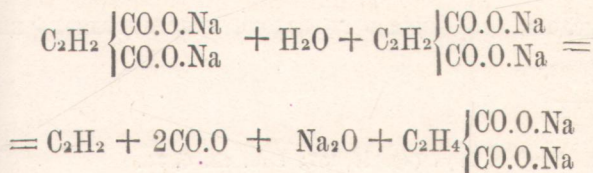
Опыты, сдѣланные Кекуле, на соляхъ янтарной кислоты, а равно фумаровой и малеиновой, совершенно соотвѣтствуютъ его воззрѣніямъ. Реакціи, происходящія здѣсь, онъ представляетъ такъ:

Для янтарной кислоты:



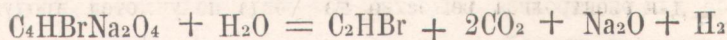
При этомъ Кекуле объясняетъ почему у Кольбе произошли погрѣшности въ наблюденіяхъ. Онъ говоритъ, что въ газометрическомъ анализѣ трудно отличить метильный эфиръ отъ этилена.

Для фумаровой кислоты, способной соединяться съ двумя атомами водорода, реакція происходитъ слѣдующимъ образомъ:

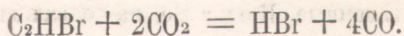


Количество янтарной кислоты, получающейся здѣсь очень мало, водородъ же при отрицательномъ полюсѣ выдѣляется очень обильно. При разложеніи малеиновой кислоты, реакція идетъ такимъ же образомъ.

Опыты, произведенные съ однобромомалеиново-натріевою солью, которая должна подвергаться разложенію соотвѣтственно формулѣ:



не дали хорошихъ результатовъ; газъ, выдѣлявшійся при положительномъ полюсѣ, состоялъ изъ угольной кислоты и окиси углерода. Присутствіе окиси углерода К е к у л е объясняетъ предположеніемъ, что можетъ быть реакція произошла между:



Кромѣ этихъ кислотъ, К е к у л е подвергалъ дѣйствию электрическаго тока еще слѣдующія: итаконовую, виннокаменную; однако опыты съ этими кислотами не дали хорошихъ результатовъ.

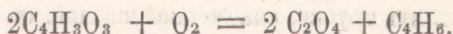
Въ послѣднее время появился замѣчательный трудъ Б у р г у а н а ⁽⁵⁾, который основываясь на многочисленныхъ опытахъ, представляетъ дѣйствіе электрическаго тока на всѣ кислоты и соли, какъ неорганическія такъ и органическія, такимъ образомъ, что при отрицательномъ полюсѣ всегда отдѣляется основной элементъ, между тѣмъ какъ остатки кислоты или соли собираются всегда при положительномъ полюсѣ. Въ неорганическихъ соляхъ, гдѣ окисленіе невозможно, кислородъ выдѣляется въ свободномъ состояніи при положительномъ полюсѣ; между тѣмъ какъ ангидридъ кислоты, соединяясь съ водою, возстановляетъ кислоту.

(5) Ann. ch. Phys. (4), 14, 157; Bull. ch. 4, 34.

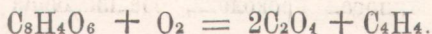
Въ органическихъ соляхъ главная реакція остается тождественной, но кислородъ, при извѣстныхъ условіяхъ, можетъ дѣйствовать или на углеродъ и водородъ въ отдѣльности, или же на оба эти элемента вмѣстѣ.

Если съ другой стороны кислородъ находится съ углеродомъ кислоты въ отношеніи, опредѣленномъ составомъ и основностью ея, то можетъ произойти правильное окисленіе, которое Бурганъ называетъ характеристической реакціей органической кислоты. При этомъ онъ замѣчаетъ, что дѣйствіе такого рода есть вторичная реакція, совершенно независящая отъ дѣйствіятока. Такого рода нормальное окисленіе можно представить слѣдующимъ образомъ:

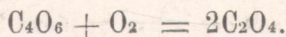
Въ уксусной кислотѣ:



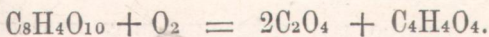
Въ янтарной кислотѣ:



Въ щавелевой кислотѣ:



Въ винной кислотѣ:



Всѣ результаты электролиза органическихъ солей Бурганъ подводитъ подъ эти реакціи. Кромѣ этихъ нормальныхъ окисленій, могутъ происходить окисленія болѣе глубокия, которыя легко объясняются слѣдующими обстоятельствами:

Если электролизу подвергается органическая соль въ присутствіи щелочей, какъ это бываетъ обыкновенно; то тогда, дѣйствуя на послѣднюю, выдѣляетъ кислородъ при положительномъ полюсѣ; окисленіе можетъ произойти болѣе глубокое, чѣмъ при обыкновенныхъ условіяхъ, гдѣ только органическая соль подвергается разложенію. Можно даже сказать, что происходитъ въ нѣ-

которых случаях совершенное сгорание кислоты под влиянием кислорода, выделяющегося при обѣихъ реакціяхъ (разложенія кислоты и щелочи); водородъ даетъ воду, углеродъ же — угольную кислоту и окись углерода.

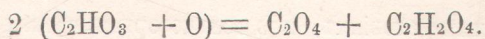
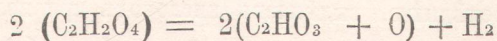
Бургуанъ прибавляетъ еще, что эти три рода окислений—именно: главное дѣйствіе электрическаго тока, нормальное окисленіе органической кислоты и окисленіе второстепенное, болѣе глубокое, которое совершается сообразно тѣмъ условіямъ, при которыхъ производится опытъ,—можно заставить совершаться по произволу; главная же реакція тока остается неизмѣнной.

Теорія высказанная Бургуаномъ основывается на цѣломъ рядѣ опытовъ, произведенныхъ имъ надъ органическими солями и свободными кислотами.

Аппаратъ, употребляемый Бургуаномъ при его опытахъ, состоялъ изъ трубки, снабженной шкалой, съ отверстіемъ въ низу ($\frac{3}{10}$ — $\frac{1}{10}$ мм. діам.) и запертой въ верху корковою пробкою, сквозь которую приходило: газоотводная трубка, тонкій сифонъ и платиновая проволока, соединяющая положительный полюсъ электрическаго тока съ платиновою пластинкою, служащею какъ электродъ.

Эта первая трубка была окружена второю такого объема, что при наполненіи каждой изъ этихъ трубокъ 30° жидкости, поверхность наружная возвышалась надъ поверхностью внутренней трубки на 40 миллиметровъ приблизительно, отрицательный полюсъ окружалъ внутреннюю трубку.

Первый электролизъ, сдѣланный надъ муравьино-натріевою солью, показалъ, что при положительномъ полюсѣ собирается только угольная кислота; при электролизѣ же свободной муравьиной кислоты — угольная кислота и небольшое количество кислорода, отъ 1% до 7%. Отсутствіе водорода, который долженъ здѣсь выделяться, объясняется второстепенною реакціею, которая происходитъ соотвѣтственно слѣдующимъ уравненіямъ:

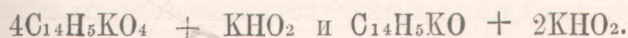


Основываясь на этомъ опытѣ, Б у р г у а н ъ опровергаетъ известную теорію К о л ъ б е, но онъ не объясняетъ здѣсь, почему является кислородъ, при электролизѣ свободной кислоты.

Средняя уксусно-каліевая соль, подвергнутая электролизу, давала при положительномъ полюсѣ угольную кислоту и окись углерода. Кромѣ этого, Б у р г у а н ъ употреблялъ еще соль эту съ избыткомъ ѣдкаго калия въ слѣдующихъ отношеніяхъ: $C_2H_3KO_2 + KNO_2$ и $2 C_2H_3KO_2 + KNO_2$; въ первомъ случаѣ при положительномъ полюсѣ собирался только кислородъ, во второмъ—угольная кислота, диметилъ и малое количество окиси углерода. При электролизѣ свободной кислоты, разведенной равнымъ объемомъ воды, выдѣлялись: кислородъ, малыя количества угольной кислоты и окиси углерода и слѣды диметила.

Выше было замѣчено, что Б у р г у а н ъ, основываясь на электролизѣ муравьиной кислоты, оправдываетъ теорію К о л ъ б е и говоритъ, что выдѣленіе углеводородовъ, какъ радикаловъ, не можетъ быть разсматриваемо, какъ общее дѣйствіе электрическаго тока. Это мнѣніе онъ подкрѣпляетъ еще тѣмъ, что смѣсь равныхъ частей уксусной и муравьиной солей не образовала, какъ бы нужно было предполагать, болотнаго газа; а смѣсь бензойной и муравьиной соли не дала бензола, а только продукты окисленія этихъ кислотъ.

Подвергая электролизу соль бензойной кислоты, Б у р г у а н ъ дѣйствовалъ электрическимъ токомъ на ея среднюю соль и на щелочную съ избыткомъ ѣдкаго калия въ отношеніяхъ:



При всѣхъ этихъ условіяхъ газъ, собирающійся при положительномъ полюсѣ, состоялъ преимущественно изъ кислорода, которому въ малыхъ количествахъ сопутствуютъ угольная кислота и окись углерода. Кромѣ этихъ газовъ, при менѣе щелочномъ растворѣ, получаютъ иногда слѣды ацетилену.

При среднемъ растворѣ и первомъ щелочномъ при положительномъ полюсѣ собирается свободная бензойная кислота. Наконецъ при электролизѣ свободной бензойной кислоты который совершается съ трудомъ, при положительномъ полюсѣ собирается чистый кислородъ.

При электролизѣ средней щавелево-каліевой соли реакція происходитъ очень легко. При положительномъ полюсѣ собирается чистая угольная кислота, при отрицательномъ — чистый водородъ; при болѣе продолжительномъ дѣйствіи тока является и кислородъ, количество котораго постепенно увеличивается. Этотъ газъ является вслѣдствіе разложенія гидрата окиси калия, который выдѣляется изъ разлагающейся соли.

Электролизъ смѣси средней соли съ избыткомъ ѣдкаго калия, происходитъ тоже довольно легко. Сначала собирается при положительномъ полюсѣ чистый кислородъ, но далѣе, по истеченіи двухъ часовъ, количество образующихся газовъ вдругъ увеличивается, выдѣляется все болѣе и болѣе угольной кислоты; между тѣмъ какъ количество кислорода постепенно уменьшается и даже совершенно исчезаетъ.

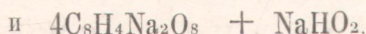
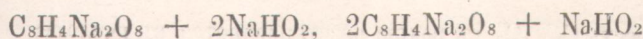
Всѣ фазы этой реакціи авторъ объясняетъ слѣдующимъ образомъ: угольная кислота, образующаяся при началѣ электролиза, поглощается совершенно избыткомъ ѣдкаго калия, вслѣдствіе чего и собирается только чистый кислородъ.

Послѣ насыщенія щелочи выдѣляется также и угольная кислота, происходящая отъ разложенія углекислаго калия. Исчезновеніе же кислорода объясняется тѣмъ, что на счетъ его сгораетъ остатокъ щавелевой кислоты. Появленіе кислорода вновь зависитъ отъ того, что въ растворѣ количество соли уменьшилось.

Электролизъ свободной щавелевой кислоты происходитъ очень легко, — при положительномъ полюсѣ собирается чистая угольная кислота, не заключающая и слѣдовъ кислорода.

Далѣе Б у р г у а н ъ ^(*) подвергалъ электролизу натріевыя соли янтарной кислоты, среднюю и съ избыткомъ ѣдкаго натрія въ слѣдующихъ отношеніяхъ:

(*) Bull. ch. 9, 301.



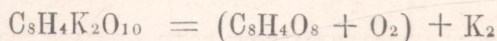
Только въ последнемъ случаѣ онъ получилъ этиленъ (21,4%), во всѣхъ же другихъ случаяхъ не являлось и слѣдовъ этого углеводорода, а только смѣсь, состоящая изъ кислорода, угольной кислоты и окиси углерода; эта же самая смѣсь сопровождала и этиленъ, въ упомянутомъ только что случаѣ.

Электролизъ свободной янтарной кислоты, совершающійся очень медленно, далъ слѣдующіе результаты: у положительнаго полюса получалась смѣсь вышеупомянутыхъ газовъ, въ которой преобладалъ кислородъ, составляя 94,4% всего количества газа.

При электролизѣ соли виннокаменной кислоты, Бургунъ⁽⁷⁾ употреблялъ ея среднюю соль и соль съ избыткомъ фдкаго калия въ отношеніи: $4\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12} + \text{KHO}_2$. Въ первомъ случаѣ онъ получилъ преимущественно угольную кислоту и малыя количества окиси углерода и кислорода, при совмѣстномъ выдѣленіи кислаго виннокаменнокислаго калия. Во второмъ, кромѣ этихъ газовъ, онъ получилъ слѣды диметила, при чемъ въ растворѣ содержался уксусно-кислый калий. Свободная кислота даетъ тѣже результаты и растворъ содержитъ уксусную кислоту.

При электролизѣ яблочко-калиевой соли⁽⁸⁾ сначала выдѣляется при положительномъ полюсѣ чистая угольная кислота, къ которой потомъ присоединяется окись углерода и кислородъ, количество послѣдняго затѣмъ все болѣе и болѣе увеличивается. Растворъ при положительномъ полюсѣ былъ кисель, имѣлъ запахъ альдегида и съ амміачною окисью серебра давалъ металлическое зеркало.

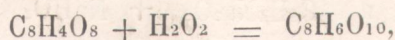
Реакцію, которая происходитъ въ этомъ случаѣ, можно представить слѣдующимъ уравненіемъ:



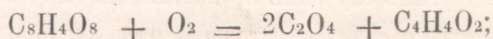
(7) Bull. ch. II, 400.

(8) Ibid. 9, 427.

Одна часть $C_8H_4O_8$ съ водою восстанавливается въ кислоту:



другая же окисляется и образуетъ альдегидъ:



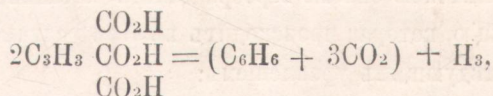
при этомъ небольшая часть альдегида окисляется въ уксусную кислоту.

При электролизѣ смѣси средней соли съ избыткомъ щелочи въ отношеніи $4C_8H_4K_2O_{10} + KNO_2$, сначала не развивается почти никакихъ газовъ, но потомъ черезъ короткое время начинается выдѣляться газъ, составъ котораго въ различныхъ промежуткахъ времени довольно постоянный. Газъ этотъ состоитъ преимущественно изъ угольной кислоты, кислорода отъ 5% до 9% и окиси углерода отъ 5,9%—6%.

Растворъ, при положительномъ полюсѣ, слегка нагрѣтый, выдѣляетъ запахъ альдегида и восстанавливаетъ амміачный растворъ серебра.

Наконецъ электролизъ свободной яблочной кислоты совершался медленно; газы, собиравшіеся при положительномъ полюсѣ, были такіе же, какъ и въ предъидущихъ случаяхъ, только количество кислорода постепенно уменьшалось. Альдегидъ здѣсь образуется точно также, какъ и въ предъидущихъ случаяхъ.

Бертелло⁽⁹⁾ подвергалъ щелочной растворъ аконитовой калиевой соли дѣйствію тока. Онъ предполагалъ, что разложенеіе пойдетъ такъ:

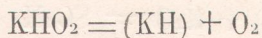


но получилъ при положительномъ полюсѣ только кислородъ, окись углерода и малое количество ацетилена.

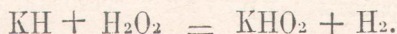
(9) Bull. ch. 9, 26.

Далѣ Б у р г у а н ь первый высказываетъ мнѣніе, что вода даже окисленная или съ прибавкою щелочи не разлагается при дѣйствіи электрическаго тока; дѣйствію его, подвергается только кислота или щелочь.

Гидратъ окиси калия, по взгляду Б у р г у а н а ⁽¹⁰⁾ разлагается соотвѣтственно уравненію:

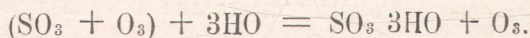
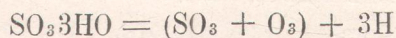


и эта группа KH въ прикосновеніи съ водою образуетъ:



Изъ результатовъ электролиза нѣкоторыхъ растворовъ Б у р г у а н ь выводитъ заключеніе о существованіи въ нихъ группъ частицъ, которыя подвергаются разложенію.

Опыты, сдѣланные надъ растворами сѣрной кислоты различной концентраціи отъ состава $\text{SO}_4\text{H}_2 + 4\text{aq}$ до $\text{SO}_4\text{H}_2 + 250\text{aq}$, должны были показать, что разложеніе происходитъ только въ группѣ частицъ съ составомъ $(\text{SO}_3, 3\text{HO})$ слѣдующимъ образомъ:



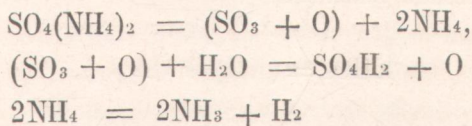
Для азотной кислоты должна быть группа $\text{NO}_5 2\text{H}_2\text{O}_2$, для раствора сѣрнокислаго калия— SO_4K ; тоже повторяется и для сѣрнокислаго натрія SO_4Na , а гидраты этихъ солей должны образоваться только во время кристаллизаціи.

Средняя сѣрно-аммиачная соль ⁽¹¹⁾ разлагается очень легко отъ дѣйствія электрическаго тока и разложеніе, которое здѣсь

⁽¹⁰⁾ Bull. ch. 12, 435.

⁽¹¹⁾ Bull. ch. II, 39; 12, 438.

происходитъ, въ основаніи аналогично электролизу щелочныхъ солей. Кислота восстанавливается при положительномъ полюсѣ, а амміакъ—при отрицательномъ. Реакцію можно представить слѣдующимъ образомъ:



Послѣднія работы Бургуана состояли въ электролизѣ солей алкалоидовъ. Онъ вывелъ, какъ основное правило, что при разложеніи этихъ солей кислота собирается при положительномъ полюсѣ, а алкалоиды—при отрицательномъ. Однако Бургуанъ замѣчаетъ, что кромѣ этой главной реакціи, существуютъ еще и второстепенныя, незамѣченныя другими изслѣдователями. Опыты свои онъ производилъ надъ средними и кислыми сѣрнокислыми солями атропина, бруцина, стрихнина и хинина.

При всѣхъ этихъ электролизахъ онъ замѣчалъ окрашиваніе при положительномъ полюсѣ, сходное съ окрашиваніемъ происходящимъ при дѣйствіи азотной кислоты. Газъ, собирающійся при этомъ полюсѣ, состоитъ преимущественно изъ кислорода и малыхъ количествъ угольной кислоты и окиси углерода; иногда эти послѣднія являются въ равномъ объемѣ.

Наконецъ въ кислыхъ растворахъ образуются другіе сложные алкалоиды, происходящіе вслѣдствіе разложенія первоначальныхъ подъ вліяніемъ кислорода *in statu nascendi*.

Но особеннаго вниманія заслуживаютъ наблюденія Бунге⁽¹²⁾, имѣющія цѣлью опредѣлить: слѣдуютъ-ли соединенія, имѣющія строеніе алкогелей, закону Даніеля и со-

⁽¹²⁾ Ber. 3, 295.

бираются-ли на анодахъ остатки кислородныхъ кислотъ, какъ сложныя группы или же какъ смѣсь ангидрида съ кислородомъ?

Для разрѣшенія перваго вопроса авторъ употребилъ соединеніе нитрофенола съ калиемъ, которое, будучи подвергнуто электролизу, образовало на анодѣ нитрофеноль и кислородъ; фактъ этотъ вполне оправдываетъ предположеніе автора.

Второй вопросъ авторъ рѣшаетъ электролизомъ тиоуксусной и тиобензойной кислотъ; въ которыхъ на анодѣ собираются сѣрнистыя соединенія бензоила и ацетила, $(C_7H_5O)_2S_2$, $(C_2H_3O)_2S_2$. На основаніи этихъ опытовъ авторъ выводитъ заключеніе, что, судя по аналогіи, и въ кислородныхъ кислотахъ остатокъ кислоты, собирающейся на анодѣ, представляется какъ сложная группа, какъ цѣлое, а не какъ смѣсь.

Наконецъ посторонній случай возстановляющаго дѣйствія водорода, образующагося при электролизѣ, представляетъ электролизъ разведеннаго раствора угле-натріевой соли, произведенный Бекетовымъ ⁽¹⁵⁾, при которомъ получалась муравьино-натріевая соль.

Опыты Колбе, Кекуле и Бургуана, а въ особенности заключенія, которыя они вывели изъ нихъ, были поводомъ повторенія этихъ изслѣдованій, но при другихъ условіяхъ, съ тѣмъ намѣреніемъ, чтобы нѣсколько собранныхъ опытовъ могли послужить прибавленіемъ къ исторіи электролиза.

Такъ какъ электролизъ уксуснокислыхъ солей наиболѣе изслѣдованъ, то я, во первыхъ, подвергнулъ дѣйствию электрическаго тока расплавленный уксуснокислый натрій; но при употребленіи даже 8 элементовъ Бунзена не происходило никакой реакціи, а только, вслѣдствіе высокой температуры, образовался ацетонъ и угольная кислота.

Безводная уксусная кислота, при томъ же напряженіи тока, не подвергается разложенію; но разложеніе происходитъ очень

⁽¹⁵⁾ Курзь органической химіи П. П. Алексѣева.

легко въ присутствіи крѣпкой сѣрной кислоты, а количество образующихся газовъ, повидимому, увеличивается по мѣрѣ прибавленія сѣрной кислоты.

При электролизѣ, происходящемъ въ такихъ условіяхъ, жидкость скоро нагрѣвается и, если ея не охлаждать до обыкновенной температуры погруженіемъ пробирки, въ которой реакція происходитъ, въ воду, то въ короткое время жидкость принимаетъ бурый цвѣтъ и изъ нея осаждаются хлопья того же цвѣта.

Все опыты были производимы въ пробиркахъ закрытыхъ пробками, черезъ которыя проходили платиновые полюсы и отводная трубка для газовъ, собирающихся одновременно при обоихъ полюсахъ.

Для перваго опыта употреблена была смѣсь обоихъ кислотъ въ отношеніи—на 4 объема уксусной кислоты 1 объемъ сѣрной кислоты.

Газъ, собранный въ самомъ началѣ и подвергнутый анализу, далъ слѣдующіе результаты:

Употреблено для поглощенія CO_2 . . .	65,2
Послѣ поглощенія ея	40,0
Введено въ эвдіометръ	10,0
По прибавленіи O_2	38,9
Послѣ сожженія	24,7
По поглощеніи CO_2	22,4

Изъ этого, опредѣливъ черезъ $\text{X}-\text{CO}$, $\text{Y}-\text{H}_2$, $\text{Z}-\text{C}_2\text{H}_6$ посредствомъ уравненій:

$$\begin{aligned}\frac{\text{X}}{2} + \frac{\text{Y}}{2} + 3,5\text{Z} &= 6,5 \\ \text{X} + 2\text{Z} &= 2,3 \\ \frac{\text{X}}{2} + \frac{3\text{Y}}{2} + 2,5\text{Z} &= 14,2,\end{aligned}$$

вычисляется:

$$\begin{aligned}\text{X}-\text{CO} &= 1,3 \\ \text{Y}-\text{H}_2 &= 8,2 \\ \text{Z}-\text{C}_2\text{H}_6 &= 0,5.\end{aligned}$$

Отсюда процентный составъ:	CO ₂	. . .	38,6
	CO	. . .	7,9
	H ₂	. . .	50,3
	C ₂ H ₆	. . .	3,0
			99,8

По истеченіи 12-ти часовъ, собранный газъ далъ слѣдующіе результаты:

Употреблено для поглощенія CO ₂	. . .	56,8
Послѣ поглощенія ея		39,2
Введено въ эвдіометръ		23,6
По прибавленіи O ₂		74,6
Послѣ сожженія		40,9
По поглощеніи CO ₂		40,9

Изъ этого процентный составъ слѣдующій:

CO ₂		30,6
H ₂		65,3
O ₂		3,2
		99,1

Разсматривая результаты этихъ анализовъ, видно, что такъ какъ окисленіе уксусной кислоты происходитъ на счетъ разложенія сѣрной кислоты, то каждому объему угольной кислоты должны соотвѣтствовать два объема водорода, а объему окиси углерода—одинъ объемъ водорода. Въ обоихъ этихъ результатахъ, а особенно въ первомъ, количество водорода весьма недостаточно.

Случайнымъ образомъ сѣрная кислота, употребленная для электролиза, оказалась съ содержаніемъ небольшой примѣси азотной кислоты и можно было изъ этого заключить, что часть водорода производила возстановленіе азотной кислоты въ амміакъ.

По этой причинѣ опыты были повторены съ совершенно чистой сѣрной кислотою. Для этой цѣли употреблена смѣсь изъ 1-го объема сѣрной кислоты и 3-хъ объемовъ уксусной кислоты.

Газъ, собранный по истеченіи времени необходимаго для вытѣсненія воздуха изъ прибора, далъ слѣдующіе результаты:

Употреблено для поглощенія CO_2	65,9
Послѣ поглощенія ея	43,5
Введено въ эвдиометръ	16,5
По прибавленіи O_2	63,6
Послѣ сожженія	41,0
По поглощеніи CO_2	37,7

Обозначивъ чрезъ $X - \text{CO}$, $Y - \text{H}_2$, $Z - \text{C}_2\text{H}_6$, посредствомъ уравненій:

$$X + Y + Z = 16,5$$

$$\frac{X}{2} + \frac{Y}{2} + 3,5Z = 9,4$$

$$X + 2Z = 3,3$$

вычисляется:

$$X - \text{CO} = 2,5$$

$$Y - \text{H}_2 = 13,5$$

$$Z - \text{C}_2\text{H}_6 = 0,4$$

Откуда процентный составъ:	CO_2	34,0
	CO	10,0
	C_2H_6	1,6
	H_2	54,0
		99,6

Съ тою же сѣрною кислотою повторень былъ опытъ, при употребленіи, какъ въ предыдущемъ случаѣ, 4-хъ объемовъ уксусной кислоты на 1 объемъ сѣрной кислоты.

Газъ, собранный по истеченіи 64-хъ часовъ, далъ слѣдующіе результаты:

Употреблено для поглощенія CO_2	69,8
Послѣ поглощенія ея	47,9
Введено въ эвдиометръ	19,6
По прибавленіи O_2	59,2
Послѣ сожженія	31,8
По поглощеніи CO_2	31,7

Изъ этого, обозначивъ черезъ $X-\text{O}_2$; $Y-\text{H}_2$ посредствомъ уравненій:

$$X+Y = 19,6$$

$$\frac{3}{2}(Y-2X)+3X = 27,4$$

вычисляется $X=1,4$

$Y=18,2$. Отсюда процентный составъ:

$$\text{CO}_2 = 31,4$$

$$\text{H}_2 = 63,7$$

$$\text{O}_2 = 4,9$$

$$\hline 100,0$$

Разсматривая результаты этихъ четырехъ анализовъ, видно, что во всѣхъ количество водорода слишкомъ мало. Водородъ въ началѣ выдѣляется изъ разлагающейся сѣрной кислоты; эта убыль въ количествѣ водорода съ самаго начала реакціи больше, чѣмъ по истеченіи извѣстнаго времени.

По истеченіи трехъ часовъ, въ первомъ опытѣ недоставало водорода: $76,1-50,3=25,8$; во второмъ: $68,2-65,3=2,9$; въ третьемъ: $73,2-54=19,2$; въ четвертомъ: $72,6-63,7=9,9$.

Кажется, что эта неправильность происходитъ отчасти вслѣдствіе того, что обыкновенно собираются на положительномъ полюсѣ малыя количества угля, — отчасти же отъ возстановляющаго дѣйствія водорода; ибо жидкость насыщенная амміакомъ, послѣ электролиза, при нагреваніи съ азотнокислымъ серебромъ, образовала слабое зеркало изъ возстановленнаго серебра.

Кромѣ того, при довольно продолжительномъ дѣйствіи электрическаго тока, жидкость сначала безцвѣтная принимала впоследствии бурый цвѣтъ, хотя температура ея не превышала 12° . Жидкость эта, по разбавленіи водою, образовала хлопьевидный осадокъ, похожій снаружи на осадокъ гидрата окиси желѣза. Надо замѣтить, что въ продолженіи цѣлаго электролиза не было замѣчено ангидридъ сѣрнистой кислоты, ибо разведенный растворъ іода не обезцвѣтился въ теченіи 12-ти часовъ.

Опыты эти до извѣстной степени подтверждаютъ мнѣніе высказанное Б у р г у а н о м ъ, что при электролизѣ воды разлагается не она, а только сѣрная кислота; уксусная кислота, по крайней мѣрѣ въ началѣ реакціи, подвергается также непосредственному дѣйствію электрическаго тока, ибо хотя и въ малыхъ количествахъ, однакожь образуется C_2H_6 . Выдѣляющійся при положительномъ полюсѣ кислородъ, какъ *in statu nascendi* и какъ озонъ, окисляетъ уксусную кислоту. Количество озона тѣмъ значительнѣе, чѣмъ болѣе концентрирована сѣрная кислота, такъ что, при электролизѣ совершенно безводной кислоты, выдѣляется столь значительное количество озона, что онъ очень быстро разъѣдаетъ всѣ каучуковыя соединенія газоотводной трубки.

Окисленіе при болѣе продолжительномъ дѣйствіи тока дѣлается сложнымъ—жидкость густѣетъ; а при дѣйствіи тока въ теченіе 5 дней образовался желтый аморфный осадокъ, содержащій сѣру, при совершенномъ отсутствіи ангидрида сѣрнистой кислоты. Во всякомъ случаѣ, при этихъ условіяхъ, окисленіе полифе; въ газахъ собранныхъ нѣтъ углеводорода.

Признавая вполнѣ мнѣніе Б у р г у а н а относительно главнаго первоначальнаго дѣйствія электрическаго тока на кислоты или ихъ соли, мнѣ кажется, что и второстепенныя реакціи зависятъ не только отъ условій, въ которыхъ находятся соединенія подвергнутыя электролизу, но и отъ напряженія самого электричества.

На сколько условія, при которыхъ совершается электролизъ, имѣютъ вліяніе на исходъ реакціи, это показываетъ электролизъ уксусной кислоты, разведенной равнымъ объемомъ воды, на которую Б у р г у а н ъ дѣйствовалъ электрическимъ токомъ.

Вслѣдствіе значительнаго сопротивленія электричеству, внутренняя трубка у Бургана была почти совершенно открыта въ низу и при положительномъ полюсѣ газъ, собранный по истеченіи 24-хъ часовъ, состоялъ изъ:

$$\text{CO}_2 = 2,3$$

$$\text{O}_2 = 97,3,$$

а по истеченіи трехъ дней:

$$\text{CO}_2 = 2,7$$

$$\text{O}_2 = 95,8.$$

По истеченіи четырехъ дней, кромѣ этихъ двухъ газовъ онъ состоялъ изъ окиси углерода и, можетъ быть, слѣдовъ диметила.

Въ моемъ опытѣ, какъ и въ предыдущихъ, оба полюса, окончивающіеся платиновыми пластинками, были погружены въ смѣсь равныхъ объемовъ воды и уксусной кислоты, находившихся въ пробиркѣ. Образованіе газовъ, при употребленіи 4-хъ элементовъ Бунзена было медленно.

Для удаленія воздуха реакція велась въ продолженіи шести часовъ; собранный газъ далъ тогда слѣдующіе результаты:

Употреблено для поглощенія CO_2 . . . 96,3

Послѣ поглощенія 62,9

Введено въ эвдиометръ 4,5

По прибавленіи O_2 16,7

Послѣ сожженія 8,9

По поглощеніи CO_2 4,6

Обозначивъ чрезъ $X = \text{CO}$, $Y = \text{H}_2$, $Z = \text{C}_2\text{H}_6$, посредствомъ уравненій:

$$X + Y + Z = 4,5$$

$$\frac{X}{2} + \frac{Y}{2} + 3,5Z = 7,6$$

$$X + 2Z = 4,3$$

вычисляется:

$$X - \text{CO} = 0,7$$

$$Y - \text{H}_2 = 2,0$$

$$Z - \text{C}_2\text{H}_6 = 1,8.$$

Откуда процентный состав:	CO_2	. . .	34,7
	CO	. . .	10,1
	H_2	. . .	29,0
	C_2H_6	. . .	26,1
			99,9.

При этомъ опытѣ замѣчено было, что на положительномъ полюсѣ осадилось немного угля.

Б у р г у а н ъ, подвергая въ своемъ аппаратѣ концентрированный растворъ средней уксусно-каліевой соли дѣйствію электрическаго тока, получалъ при положительномъ полюсѣ, по истеченіи

12-ти часовъ	20-ти часовъ	42-хъ часовъ
CO_2 — 21,4	24,5	29,2
O_2 — 74,4	72,2	64,3
CO — 2,2	3,3	6,5

Вмѣсто уксусно-каліевой соли, я употребилъ уксусно-амміачную, полученную насыщеніемъ уксусной кислоты амміакомъ; газъ, собранный по истеченіи времени необходимаго для вытѣсненія воздуха изъ прибора, далъ слѣдующіе результаты:

Употреблено для поглощенія CO_2	. . .	69,1
Послѣ поглощенія		37,9
Введено въ эвдиометръ		10,9
По прибавленіи O^2		56,1
Послѣ сожженія		33,7
По поглощеніи CO_2		21,8

Обозначивъ черезъ $Y - \text{H}_2$, $Z - \text{C}_2\text{H}_6$, посредствомъ уравненій:

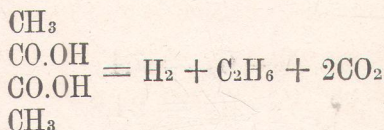
$$Y + Z = 10,9 \text{ и } \frac{Y}{2} + 3,5 Z = 23,4$$

вычисляется: $Y - H_2 = 4,9$
 $Z - C_2H_6 = 5,9.$

Изъ этого процентный составъ:

CO ₂	.	.	.	45,1
H ₂	.	.	.	24,9
C ₂ H ₆	.	.	.	30,1
				100,1

Если бы реакція происходила совершенно правильно, то смотря на химическое сравненіе,



объемы водорода и диметила должны быть равны между собою, а объемъ ангидрида угольной кислоты—въ два раза больше. Значительно меньшее количество его объясняется тѣмъ, что онъ отчасти насыщаетъ амміакъ, освобождающійся вслѣдствіе разложенія уксусно-амміачной соли.

Что касается водорода, котораго объемъ меньше объема диметила, то онъ употребляется на возстановленіе уксусной кислоты въ альдегидъ; ибо концентрированный растворъ уксусно-амміачной соли, послѣ дѣйствія на него электрическаго тока въ теченіи 24-хъ часовъ, окрашивается въ бурый цвѣтъ, имѣетъ сильный запахъ альдегидъ-амміака и очень легко возстановляетъ серебро изъ амміачнаго раствора соли серебра.

Электролизъ муравьиной кислоты, разведенной двумя объемами воды, далъ результатъ довольно сходный съ результатомъ, полученнымъ Бургунномъ.

Собранный газъ, которой вообще очень легко образовался, далъ слѣдующіе результаты:

Употреблено для поглощенія CO_2	74,2
Послѣ поглощенія	56,6
Введено въ эвдіометръ	32,0
По прибавленіи O_2	97,2
Послѣ сожженія	60,2
По поглощеніи CO_2	60,2.

Обозначивъ черезъ $X - \text{O}_2, -Y - \text{H}_2$, посредствомъ уравненій:

$$X + Y = 32$$

$$3X + \frac{3}{2}(Y - X) = 37.$$

вычисляется:

$$X - \text{O}_2 = 7,4$$

$$Y - \text{H}_2 = 24,8.$$

Откуда процентный составъ: CO_2 . . . 23,6

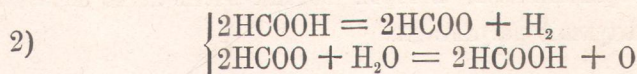
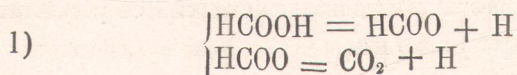
H_2 . . . 59,2

O_2 . . . 17,6

100,4

Результатъ этотъ показываетъ, что муравьиная кислота отчасти подвергается совершенному разложенію, отчасти же восстанавливается. Вычтя изъ объема водорода объемъ соотвѣтствующій кислороду, получимъ 24,0—объемъ почти равный объему ангидрида угольной кислоты.

Здѣсь происходятъ двѣ реакціи, которыя представляются слѣдующимъ образомъ:



Переходя въ электролизу щавелевой кислоты и употребляя насыщенный растворъ этой кислоты, Бургунъ получаетъ при положительномъ полюсѣ чистый ангидридъ угольной кислоты, а именно:

	въ началѣ опыта,	послѣ 48-ми час.	послѣ 72-хъ час.
CO ₂ . . .	98,5 . . .	99,7 . . .	99,6 . . .
воздуха . . .	1,5 . . .	0,3 . . .	0,4 . . .

Въ моихъ опытахъ съ электролизомъ щавелевой кислоты были взяты два раствора. Первый — насыщенный очень легко разлагался и газъ, собранный по истеченіи времени, необходимаго для вытѣсненія воздуха, показалъ слѣдующіе результаты:

Употреблено для поглощенія CO ₂ . . .	73,1
Послѣ поглощенія	51,9
Введено въ эвдіометръ	28,3
Послѣ сожженія	5,4
По прибавленіи O ₂	17,7
Послѣ сожженія	9,3

Изъ этихъ данныхъ вычисляется слѣдующій процентный составъ:

CO ₂	29,0
H ₂	52,0
O ₂	18,3
	99,3

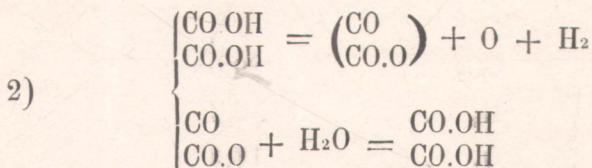
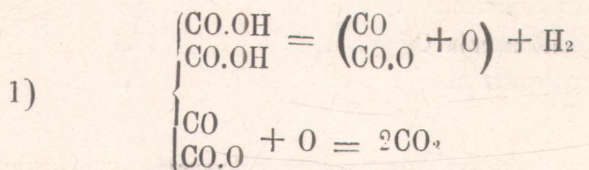
Во второмъ опытѣ насыщенный растворъ щавелевой кислоты былъ разведенъ 10-ю объемами воды; газы образовались медленнѣе, чѣмъ въ предыдущемъ случаѣ и, будучи собранны, дали слѣдующіе результаты:

Употреблено для поглощенія CO_2	70,8
По поглощеніи	63,2
Эвдіометръ содержалъ воздуха	11,1
По введеніи газа	26,4
Послѣ сожженія	10,6

Изъ этихъ данныхъ процентный составъ выходитъ слѣдующій:

CO_2	10,7
O_2	27,4
H_2	61,2
	99,3

Результаты этихъ опытовъ показываютъ, что, послѣ первой реакціи, происходитъ окисленіе и отчасти возстановленіе щавелевой кислоты; это объясняется слѣдующими химическими уравненіями:



Изъ этихъ уравненій видно, что одному объему ангидрида угольной кислоты должна соответствовать половина объема водорода, а одному объему кислорода — два объема водорода; и дѣйствительно, полученные результаты довольно близко подходят къ этимъ объемнымъ отношеніямъ.

Сходство моихъ результатовъ съ результатами Кольбе на счетъ присутствія диметила при электролизѣ среднихъ солей, уксусной кислоты, заставило меня повторить тотъ же опытъ съ среднею янтарно-натріевою солью, при электролизѣ которой Кольбе полагалъ, что образуется метильный эфиръ; Кекуле же показалъ, что газъ этотъ есть чистый этиленъ.

Бургунъ при электролизѣ этой средней соли получилъ при положительномъ полюсѣ газъ, котораго составъ слѣдующій:

CO ₂		13,8
O ₂		78,1
CO		5,4
N ₂		2,8

Подвергая эту соль электролизу, который очень легко происходить, газъ, собранный по истеченіи времени необходимаго для вытѣсненія воздуха изъ прибора, далъ слѣдующіе результаты:

Употреблено для поглощенія CO ₂		44,7
Послѣ поглощенія		33,3
Введено въ эвдиометръ		16,4
По прибавленіи O ₂		58,1
Послѣ сожженія		31,6
По поглощеніи CO ₂		22,2

Обозначивъ черезъ X—CO, Y—H₂, Z—C₂H₄, посредствомъ слѣдующихъ уравненій:

$$X+Y+Z = 16,4$$

$$\frac{X}{2} + \frac{3}{2}Y + 2Z = 26,5$$

$$\frac{X}{2} + \frac{Y}{2} + 3Z = 19,5$$

$$X+2Z = 9,4$$

вычисляется:

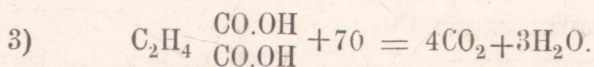
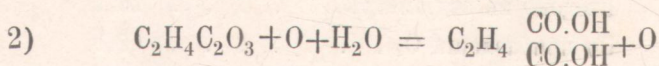
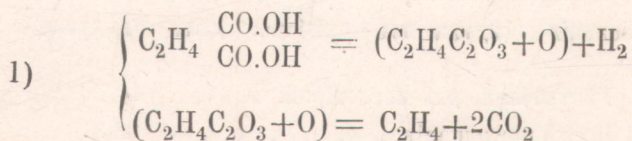
$$X - \text{CO} = 0,4$$

$$Y - \text{H}_2 = 11,5$$

$$Z - \text{C}_2\text{H}_4 = 4,5.$$

Откуда процентный составъ:	CO_2	.	.	.	25,5
	CO	.	.	.	1,8
	C_2H_4	.	.	.	20,4
	H_2	.	.	.	52,2
					99,9

Разсматривая результатъ анализа газовъ, можно сказать, что здѣсь происходятъ всѣ три реакціи, упомянутыя Бургга-номъ, именно:

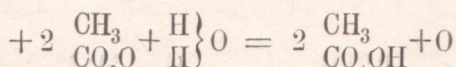


Слишкомъ малое количество ангидрида угольной кислоты, кажется, происходитъ отъ того, что онъ соединяется съ образующимся гидратомъ окиси натрія и даетъ кислый углекислый натрій.

Сопоставляя результаты электролиза этихъ нѣсколькихъ соединений, произведенныхъ Бургга-номъ и мною, объясненіе разницъ, которыя въ нихъ встрѣчаются, становится затруднительнымъ, имѣя даже въ виду и другія условія, при которыхъ электролизъ совершался.

У Б у р г у а н а разстояние между электродами равнялось 12 цент., тогда какъ въ моихъ опытахъ оно не превышало никогда 3-хъ миллиметровъ; тамъ сообщеніе жидкостей, въ которыхъ электроды были погружены, совершалось обыкновенно посредствомъ отверстія въ $\frac{3}{10}$ — $\frac{1}{10}$ м. м. въ діаметрѣ; здѣсь оба электрода погружались свободно въ жидкости подвергаемой разложенію.

Обращая вниманіе только на первое обстоятельство, именно на значительное разстояніе электродовъ, встрѣчаемое у Б у р г у а н а, видно, что сопротивленіе для электричества дѣлается очень значительнымъ, вслѣдствіе того и напряженіе на электродахъ весьма малымъ; остатки кислотъ медленно собираются при положительномъ полюсѣ, и, можетъ быть, они, какъ показываютъ результаты электролиза уксусной кислоты разведенной водою, подъ ея дѣйствіемъ



возстановляютъ кислоту съ выдѣленіемъ почти чистаго кислорода. Средняя соль уксусной кислоты является лучшимъ проводникомъ электричества, напряженіе его увеличивается на полюсахъ (11); а такъ какъ съ увеличеніемъ напряженія электричества, возрастаетъ и сила уничтожающая сродство (постоянство частицъ), то, кромѣ кислорода, является уже въ большомъ количествѣ угольная кислота и окись углерода, показывающія, что уже до извѣстной степени происходитъ болѣе глубокая реакція; трудно однакожь объяснить, почему нѣтъ ни слѣдовъ диметила. Съ самаго начала при относительно маломъ количествѣ соли происходитъ совершенное сожженіе уксусной кислоты, что доказывается присутствіемъ ангидрида угольной кислоты и окиси углерода и совершеннымъ отсутствіемъ диметила. Главная реакція съ образованіемъ диметила происходитъ только при употребленіи щелочнаго раствора въ отношеніи $2\text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2 + \text{KNO}_3$, но при боль-

(11) Pogg. Ann. Bd. XCI.

шомъ избыткѣ ѣдкаго калия, эта реакція исчезаетъ, и снова выдѣляется только кислородъ; при чемъ происходитъ уже совершенное окисленіе уксусной кислоты. При электролизѣ янтарой кислоты, ея соли и соли съ избыткомъ щелочей, происходятъ тѣже самыя явленія, которыя встрѣчаются при электролизѣ уксусной кислоты, а нормальное разложеніе съ образованіемъ этилена происходитъ только при электролизѣ концентрированного раствора состава $4C_4H_4Na_2O_4 + NaOH$; оно исчезаетъ при употребленіи въ большомъ количествѣ ѣдкаго натрія, при чемъ, кажется, происходитъ совершенное сожженіе янтарной кислоты, какъ и въ предъидущихъ случаяхъ.

Различіе результатовъ Б у р г у а н а съ нѣкоторыми вышеупомянутыми полученными мною, до извѣстной степени, какъ уже выше указано, можетъ быть объяснено вліяніемъ напряженія электричества на собирающіеся при положительномъ полюсѣ остатки кислотъ.

У меня, при электролизѣ уксусной кислоты и среднихъ солей уксусной и янтарной кислотъ, всегда происходило нормальное разложеніе, при совершенномъ отсутствіи кислорода, у Б у р г у а н а, напротивъ, онъ почти всегда присутствовалъ, а при соли янтарной кислоты — почти въ равномъ этилену объемѣ. Изъ этого можно сдѣлать заключеніе, что избытокъ щелочей, производящихъ у Б у р г у а н а нормальное разложеніе, вліяетъ только на увеличеніе напряженія электричества при электродахъ до той степени, при которой происходитъ нормальное разложеніе кислоты, кислородъ же образуется вслѣдствіе совершающагося электролиза щелочи.

Если эти предположенія вѣрны, то можно считать, что всѣ окисленія совершаются только дѣйствіемъ кислорода, происходящаго отъ остатковъ кислотъ, собирающихся при положительномъ полюсѣ, и которые выдѣляютъ его въ тѣхъ условіяхъ, при которыхъ восстанавливается кислота.

Совершенное сожженіе, которое происходитъ при болѣе значительномъ количествѣ щелочи, можетъ основываться на болѣе сильномъ дѣйствіи кислорода *in statu nascendi*, легко окисляющимъ углеродъ и водородъ въ присутствіи избытка щелочей.

Въ этомъ я убѣдился подвергая электролизу янтарно-каліевую соль съ избыткомъ ѣдкаго калия въ равныхъ частичныхъ отношеніяхъ. Собранный газъ представляетъ чистую смѣсь одного объема кислорода съ двумя объемами водорода, безъ слѣдовъ этилена и окиси углерода, въ растворѣ же находилось значительное количество углекислаго калия.

Здѣсь можно также обратить вниманіе на электролизъ смѣси уксусной и сѣрной кислоты; по видимому, сначала происходитъ окисленіе уксусной кислоты на счетъ кислорода сѣрной кислоты, но кромѣ того, малая часть уксусной кислоты подвергается правильному разложенію, ибо въ собранномъ газѣ встрѣчается нѣсколько процентовъ диметила. Диметилъ исчезаетъ, коль скоро количество кислорода способнаго окислять уксусную кислоту увеличится, и кажется по этой причинѣ въ собранномъ газѣ по истеченіи извѣстнаго времени, присутствіе кислорода сопровождается совершеннымъ отсутствіемъ диметила.

Если предъидущее объясненіе разницы результатовъ можно считать соотвѣтственнымъ, то результаты электролиза нѣсколькихъ другихъ кислотъ представляются совершенно противоположными первымъ.

Уже при электролизѣ свободной янтарной кислоты, который у Бургуана идетъ весьма медленно (въ теченіи 4 хъ дней онъ получилъ только 45^{cc} газа), происходитъ слабое окисленіе, ибо процентный его составъ слѣдующій:

CO ₂		2,2
CO		2,3
O ₂		94,4
N ₂		1,1

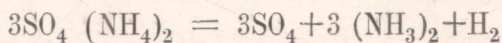
У меня электролизъ насыщеннаго раствора янтарной кислоты происходилъ довольно легко, а газъ, собранный по вытѣсненіи воздуха, показалъ слѣдующіе результаты:

Употреблено для поглощенія CO_2	64,1
Послѣ поглощенія	64,1
Содержащійся воздухъ въ эвдіометрѣ	43,4
По прибавленіи газа	59,7
Послѣ сожженія	43,4

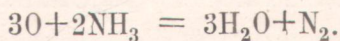
Изъ чего видно, что образующійся при электролизѣ газъ состоитъ изъ одного объема кислорода и двухъ объемовъ водорода. Здѣсь нѣтъ и слѣдовъ окисленія, а прямо остатокъ янтарной кислоты разлагается при положительномъ полюсѣ на ангидридъ, который съ водою возраждаетъ кислоту, и на выдѣляющійся кислородъ.

Но наиболѣе достойный вниманія случай представляетъ электролизъ свободной щавелевой кислоты, при которомъ Бургунъ получаетъ при положительномъ полюсѣ только чистый ангидридъ угольной кислоты, тогда какъ въ моихъ опытахъ, кромѣ его, выступаетъ въ довольно значительномъ количествѣ еще и кислородъ, количество котораго еще болѣе увеличивается при разведеніи раствора водою, что именно и должно происходить.

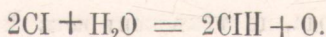
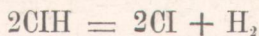
Выходя изъ той точки зрѣнія, что при электролизѣ вода подѣйствіемъ тока не подвергается разложенію, можно составить то мнѣніе во 1-хъ, что вода дѣлается хорошимъ проводникомъ вслѣдствіе прибавленія кислотъ или солей, потому что при уксусной кислотѣ происходитъ окисленіе на счетъ кислорода разлагающейся сѣрной кислоты, во 2-хъ, что водный растворъ амміака разлагается только послѣ прибавленія малаго количества сѣрной кислоты и только сѣрно-амміачная соль подвергается разложенію:



кислородъ, *in statu nascendi*, окисляетъ избытокъ амміака и выдѣляетъ свободный азотъ:



Наконецъ насыщенный водный растворъ соляной кислоты при электролизѣ разлагается на хлоръ и водородъ. Соотвѣтственно изслѣдованіямъ Бунзена⁽¹³⁾, кислородъ является при положительномъ полюсѣ, когда растворъ заключаетъ 23% безводной кислоты, и это еще зависитъ отъ напряженія электричества; вообще тѣмъ болѣе является кислорода, чѣмъ болѣе разведена кислота. По моимъ наблюденіямъ, при употребленіи на 1000^{cc} воды 10^{cc} и 5^{cc} концентрированной соляной кислоты хлоръ все еще являлся, и только, при содержаніи на 5000^{cc} воды 1^{cc} соляной кислоты, образовался гремучій газъ безъ слѣдовъ хлора; при чемъ употреблялось 4 элемента Бунзена и электроды были на разстояніи небольшемъ 3-хъ^{mm}. Такого рода реакція, если принять съ Бургуаномъ, что подъ вліяніемъ электрическаго тока только нормальная реакція происходитъ, заставляетъ предполагать, что образованіе кислорода при электролизѣ разведенной соляной кислоты, происходитъ отъ того, что хлоръ, *in statu nascendi*, подъ вліяніемъ значительной массы воды, при положительномъ полюсѣ до извѣстной степени разлагаетъ воду:



Основываясь на этомъ, можно объяснить присутствіе кислорода вмѣстѣ съ CO_2 при электролизѣ щавелевой кислоты и самаго кислорода при янтарной кислотѣ, какъ болѣе постоянной.

Что касается свободной муравьиной кислоты, то результаты Бургуана и мои довольно сходны между собою въ самомъ началѣ реакціи, но только замѣчательно то, что у Бургуана количество кислорода постепенно уменьшается и по истеченіи извѣстнаго времени онъ совершенно исчезаетъ; когда напротивъ, можно бы было предполагать, что въ слѣдствіе уменьшенія количества кислоты черезъ разложеніе, растворъ дѣлается менѣ кон-

⁽¹³⁾ Pogg. Ann. C. 164.

центрированнымъ, вслѣдъ за тѣмъ уменьшается напряженіе электричества на электродахъ и большее количество остатка кислотъ возстановляется въ кислоту съ выдѣленіемъ кислорода.

Находя не возможнымъ объяснить эти послѣднія разницы въ опытахъ Бургана и моихъ, безъ повторенія при различныхъ условіяхъ электролиза щавелевой и муравьиной кислотъ, я намѣренъ сопоставить тѣ заключенія, которыя по моему мнѣнію можно вывести изъ сдѣланнаго до тѣхъ поръ.

Соглашаясь вполне, что главная реакція состоитъ въ раздѣленіи частицы кислоты, соли, или основанія на водородъ или металлъ, собирающійся при отрицательномъ электродѣ и остатокъ — при положительномъ, предполагаю, если напряженіе электричества малое, вслѣдствіе слабаго тока или значительнаго количества воды, употребленной для раствора, что этотъ остатокъ преимущественно возстановляетъ кислоту съ выдѣленіемъ кислорода и наконецъ, если растворы концентрированы и если напряженіе электричества на электродахъ увеличивается, то имѣетъ мѣсто нормальное разложеніе. Оно обнаруживается различно, какъ это видно на свободныхъ кислотахъ: муравьиной и щавелевой, съ одной стороны, съ другой — на уксусной кислотѣ и среднихъ соляхъ уксусной и янтарной кислотъ, гдѣ не замѣчается и слѣдовъ кислорода, до тѣхъ поръ пока не увеличится количество углекислой соли на столько, что и она начинаетъ разлагаться, образуя О и Н; кажется, что это различіе зависитъ отъ индивидуальныхъ свойствъ самихъ соединений, и, можетъ быть, отъ спеціальнаго дѣйствія самого тока на нихъ.

Другіе нижепоименованные опыты не противурѣчаютъ выше-сказанному и отчасти показываютъ вліяніе разлагающихся соединений на другія, которыя не подвергаются дѣйствію тока.

Валеріаново амміачная соль, подвергнутая электролизу, выдѣляла обильно газъ, который показалъ слѣдующіе результаты:

Употреблено для поглощенія CO_2	66,5
Послѣ поглощенія ея	26,3
Введено въ эвдіометръ	31,8
Послѣ прибавленія O_2	161,0

Послѣ сжженія	91,1
Послѣ поглощенія CO_2	40,8

Обозначивъ черезъ $X - \text{H}_2$; $Y - \text{C}_8\text{H}_{16}$, посредствомъ уравненій:

$$\begin{aligned} X + Y &= 31,8 \\ \frac{3X}{2} + 5Y &= 69,9 \\ \frac{X}{2} + 12Y &= 88,4 \\ 8Y &= 50,3 \end{aligned}$$

вычисляется:

$$\begin{aligned} X - \text{H}_2 &= 25,5 \\ Y - \text{C}_8\text{H}_{16} &= 6,3 \end{aligned}$$

Откуда процентный составъ:

CO_2 . . .	60,4
H_2 . . .	31,7
C_8H_{16} . . .	7,8
	99,9

Въ присутствіи октилена я убѣдился, получивъ бромистый октиленъ посредствомъ пропусканія газовъ черезъ бромъ.

0,4629 грм. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Br}_2$ дали 0,6180 грм. бромистаго серебра.

Что въ процентахъ составитъ:

	опытъ	теорія
Br.	59,04	58,82.

Жидкость, образуемая на поверхности раствора во время электролиза валеріаново-амміачной соли, послѣ удаленія углеводорода, представляла чистый валеріано-бутиловый эфиръ.

0,1404 грм. дали при сжиганіи 0,4249 грм. CO_2 и 0,1440 грм. H_2O .

Изъ этого находимъ процентный составъ:

	опытъ	теорія
C.	68,3	68,3
H.	11,4	11,3

Электролизъ бутирино-амміачной соли происходитъ довольно легко; газъ, собранный по истеченіи времени необходимаго для вытѣсенія воздуха изъ прибора, далъ слѣдующіе результаты:

Употреблено для поглощенія CO_2 . . .	68,3
Послѣ поглощенія ея	30,1
Введено въ эвдіометръ	11,6
По прибавленіи O_2	154,9
Послѣ сжженія	134,0
По поглощеніи CO_2	125,6

Изъ этого обозначивъ черезъ $\text{X}—\text{H}_2$; $\text{Y}—\text{C}_6\text{H}_{12}$, посредствомъ уравненій:

$$\text{X} + \text{Y} = 11,6$$

$$\frac{3\text{X}}{2} + 4\text{Y} = 20,9$$

$$\frac{\text{X}}{2} + 9\text{Y} = 17,7$$

$$6\text{Y} = 8,4$$

вычисляется:

$$\text{X}—\text{H}_2 = 10,2$$

$$\text{Y}—\text{C}_6\text{H}_{12} = 1,4$$

Откуда процентный составъ:	CO_2	. . .	55,9
	H_2	. . .	38,7
	C_6H_{12}	. . .	5,3
			99,9.

Очень правильно происходит окисленіе алкоголя. Подвергая электролизу смѣсь 1-го объема сѣрной кислоты съ 10-ю объемами безводнаго этильнаго алкоголя, при отрицательномъ полюсѣ газъ выдѣляется обильно, при положительномъ же являются только слѣды его. Собранный газъ далъ слѣдующіе результаты:

Употреблено для поглощенія CO_2	. . .	55,7
Послѣ поглощенія		53,7
Введено въ эвдіометръ		23,4
По прибавленіи O_2		62,6
Послѣ сожженія		27,5

Изъ этого вычисляется слѣдующій процентный составъ:

CO_2	. . .	3,6
H_2	. . .	96,3
		99,9

Реакція происходитъ столь правильно, что этотъ способъ можно даже считать однимъ изъ болѣе удобныхъ для добыванія альдегида, который, при охлажденіи смѣси, получается очень чистымъ и въ значительномъ количествѣ. Реакція эта повторяется тоже и при амильномъ алкогольѣ, только для предохраненія альдегида валеріановой кислоты отъ дѣйствія концентрированной кислоты, отношенія были нѣсколько измѣнены, а именно: электролизу подвергнута смѣсь состоящая изъ 8-и объемовъ амильнаго алкоголя, 1-го объема сѣрной кислоты и 1-го объема воды. Собранный газъ, выдѣленіе котораго было очень обильно, далъ слѣдующіе результаты:

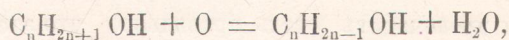
Употреблено для поглощенія CO_2 . . .	72,8
Послѣ поглощенія	71,2
Введено въ эвдіометръ	25,9
Послѣ сожженія	14,8
По прибавленіи O_2	56,9
Послѣ сожженія	34,8
По поглощеніи CO_2	34,8

Изъ этого процентный составъ вычисляется:

CO_2 . . .	2,2
O_2 . . .	13,9
H_2 . . .	83,0
	99,1

Жидкость, по истеченіи нѣсколькихъ часовъ, имѣла характеристическій запахъ альдегида валеріановой кислоты и весьма сильно восстанавливала амміачный растворъ соли серебра.

Основываясь на этихъ двухъ опытахъ, видно, что здѣсь, какъ и при уксусной кислотѣ, подвергается дѣйствию электрическаго тока только сѣрная кислота и кислородъ остатка SO_4 , соединяясь съ двумя атомами радикала, превращаетъ алкоголь въ альдегидъ:



а образующаяся вода восстанавливаетъ вновь сѣрную кислоту изъ ангидрида.

Электролизъ этилата натрія тоже очень легко происходитъ, выдѣляется только водородъ, но тотчасъ, съ самаго начала электролиза, растворъ бурѣетъ, дѣлается густъ и получается смолообразное вещество, которое запахомъ своимъ совершенно сходно со смолами, образующимися при дѣйствиіи ѣдкихъ щелочей на альдегидъ. Соединеніе амильнаго алкоголя съ натріемъ даже при

употребленіи 6 элементовъ Бунзена не подвергается разложению.

Соединенія, разлагающіяся отъ дѣйствія электрическаго тока, въ смѣси съ соединеніями неразлагающимися совершенно, или только очень трудно, не дѣлаютъ этихъ послѣднихъ хорошими проводниками электричества, способными подвергаться разложению. Разлагаются только хорошіе проводники, производя дальнѣйшія разложенія исключительно вълѣдствіе химическихъ реакцій. Слѣдующіе два опыта могутъ служить тому доказательствомъ.

Безводная уксусная кислота, насыщенная газообразною соляною кислотою была подвергнута электролизу обыкновеннымъ образомъ, съ тѣмъ только измѣненіемъ, что вмѣсто платиновыхъ электродовъ употреблены были угольные, для избѣжанія дѣйствія хлора на платину. Соотвѣтственно степени насыщенія хлористоводородною кислотою и напряженія электричества, при положительномъ полюсѣ, выдѣлялось или очень малое количество хлора, или онъ вовсе не выдѣлялся, тогда какъ при отрицательномъ полюсѣ водородъ выдѣлялся очень обильно.

Эта манипуляція насыщенія соляною кислотою и разложенія электрическимъ токомъ повторены нѣсколько разъ и, послѣ нейтрализаціи углекислымъ баріемъ и повторенной кристаллизаціи отдѣленъ хлористый барій и уксуснокислый барій.

Кристаллы галоидо-производныхъ, послѣ высушиванія въ пустомъ пространствѣ надъ сѣрною кислотою, дали слѣдующіе результаты (*):

Употреблено соли 2,2838 грм. которые дали сѣрнокислаго барія 1,4389 грм., т. е. барія 0,8463 грм. Или 100 частей зтой соли содержатъ 37,058% барія. Такъ какъ въ 100 частяхъ

уксуснокислаго барія содержится металла	53,74%
моноклоруксуснаго	42,30%
дихлоруксуснаго	34,87%

(*) Анализъ производился ст. В. Ленпертомъ

то, предполагая присутствие соли этой послѣдней кислоты и исключая трихлороуксусную, въ 100 частяхъ содержалось бы:

моноклороуксуснокислаго барія . . . 29,31%

дихлороуксуснокислаго барія . . . , 70,69%

Вѣроятнѣе всего что, здѣсь образуются всѣ три хлоропроизводныя. Слишкомъ малыя количества матеріала не позволяли сдѣлать какъ качественное, такъ и количественное опредѣленіе.

Производя такого же самаго рода реакцію съ безводнымъ спиртомъ, насыщеннымъ газообразною соляною кислотою, явленіе повторяется; только здѣсь было замѣчено еще болѣе сильное поглощеніе хлора, чѣмъ при уксусной кислотѣ, кромѣ того, сначала значительная часть раствора улетучивалась въ видѣ хлористаго этила.

Жидкость, полученная послѣ электролиза, кипѣла отъ 90 до 93°; послѣднія же ея части—при болѣе высокой температурѣ и съ значительнымъ потемнѣніемъ; съ водою сначала она не смѣшивалась, но въ короткое время значительная часть ея разтворѣется въ водѣ; водяной растворъ имѣетъ ароматическій и вмѣстѣ съ тѣмъ пронизательный запахъ, очень сильно возстановляетъ амміачный растворъ серебра, чернѣетъ съ сѣрною кислотою. Нерастворимая въ водѣ жидкость имѣетъ тѣ же самыя свойства, но въ высшей степени, возвышаетъ температуру, при смѣшиваніи съ сухимъ углекислымъ калиемъ и принимаетъ бурый цвѣтъ. Всѣ эти свойства напоминаютъ продукты охлоренія спирта, изслѣдованные Вюрцомъ.

Наконецъ, я подвергнулъ электролизу кислоты гиппуровую и пикриновую; въ обоихъ случаяхъ, такъ какъ эти кислоты довольно трудно растворимы въ водѣ, электролизъ происходилъ въ насыщенныхъ растворахъ при 100°.

При электролизѣ гиппуровой кислоты, растворъ окрашивается съ самаго начала, а собранный газъ далъ слѣдующіе результаты:

Употреблено для поглощенія CO_2 . . .	85,6
По поглощеніи	78,5
Введено въ эвдіометръ.	27,5
Послѣ сожженія.	4,6

По прибавленіи кислорода 20,8

Послѣ сожженія. 13,9

Изъ этого вычисляется слѣдующій процентный составъ:

CO ₂		8,2
O ₂		25,4
H ₂		66,1
		99,7

Растворъ, послѣ дѣйствія тока, выпаренъ до суха, остатокъ обработанъ эфиромъ и по удаленіи послѣдняго выпариваньемъ, получены кристаллы бензойной кислоты; а извлеченіе водой дало бурый смолообразный остатокъ, который въ нѣсколько дней превратился въ кристаллическую массу; малое количество этого остатка не позволяло сдѣлать никакихъ дальнѣйшихъ наблюденій.

При электролизѣ пикриновой кислоты также образовался газъ, состоящій изъ малаго количества ангидрида угольной кислоты и преимущественно изъ гремучаго газа. Растворъ скоро принималъ совершенно темно—бурый цвѣтъ; очевидно, что здѣсь съ самаго начала происходило окисленіе малаго количества этой кислоты, и преимущественно возстановленіе водородомъ *in statu nascenti*.

Что касается электролиза солей алкалоидовъ, то согласно указаніямъ Бургана онѣ, разлагаясь, подвергаются окисленію, если растворы соли концентрированы и напряженіе электричества значительно.

При слабомъ напряженіи и употребленіи разведенныхъ растворовъ, алкалоиды осаждаются въ кристаллическомъ видѣ и часто даже не замѣчается выдѣленія газовъ.

Выдѣленіе алкалоидовъ даже изъ солей содержащихся въ сырыхъ продуктахъ довольно легко происходитъ при употребленіи за положительный полюсъ цинковой пластинки, отдѣленной сосудомъ изъ слабообожженной глины, отъ раствора соли, въ который погружается платиновая пластинка какъ отрицательный полюсъ; при этихъ условіяхъ однакоже алкалоидъ сопровождается гидратомъ окиси цинка, отъ котораго можно алкалоидъ отдѣлить спиртомъ.