

К-216.

8
4

Annales de l'Université Impériale de Kharkow.

ЗАПИСКИ
ИМПЕРАТОРСКАГО
ХАРЬКОВСКАГО УНИВЕРСИТЕТА.

1912 г.

Книга 1-я.

~~10794~~

178019



ХАРЬКОВЪ.
Типографія и Литографія М. Зильбербергъ и С-вья.
Донецъ-Захаржевская, с. д. № 6.
1912.



Центральна наукова бібліотека
ХНУ імені В. Н. Каразіна
20130

БІБЛІОТЕКА
Кабинета прант. занят
при И. Ф. Факун
И. Х. У.

89
79

ЧАСТЬ ОФИЦИАЛЬНАЯ.

ОТЧЕТЪ

о заграничной командировкѣ съ 1 мая 1908 г. по 15 Августа 1910 г.

Приватъ-доцента химіи Н. А. Валяшко.

Данною Физико-Математическимъ Факультетомъ инструкцію былъ намѣченъ въ моей командировкѣ первымъ Лейпцигскій университетъ, и предполагались, по мѣрѣ надобности, поѣздки и въ другіе университеты. Но такъ какъ въ Лейпцигѣ мною были найдены очень удобныя условія для выполненія намѣченныхъ цѣлей, то все время командировки я провелъ въ этомъ университетѣ, при чемъ посѣщалъ лекціи и работалъ практически въ трехъ институтахъ: въ Химической лабораторіи проф. A. Hantzsch'a, въ Физико-химическомъ институтѣ проф. Le-Blanc'a и въ институтѣ Теоретической Физики у проф. Des Coudres. За это время я подписывался на слѣдующіе теоретическіе и практическіе курсы:

Experimental-Physik (отд. оптика, магнетизмъ и электричество), Prof. Wiener. 1 семестръ.

Physikalische Chemie, Prof. Le-Blanc. 1 сем.

Ueberblick über theoretische und technische Elektrochemie, Prof. Le-Blanc. 1 сем.

Konstitutionsbestimmungen organischer Verbindungen, Prof. Ley. 1 сем.

Chemisches Vollpraktikum für Vorgerücktere, Prof. Hantzsch. 5 сем.

Physikalisch-chemischer Einführungskursus, Prof. Le-Blanc. 2 сем.

Physikalische Arbeiten für Vorgeschriftene, Prof. Des Coudres. 1 сем.

Затѣмъ я посѣщалъ постоянно коллоквиумы, ведущіеся подъ руководствомъ проф. Hantzsch'a, и по физико-химіи—подъ руководствомъ проф. Le-Blanc'a и засѣданія мѣстнаго химическаго общества, членомъ котораго я тогда состоялъ.

Кромѣ приведенныхъ выше я подписывался и на другіе курсы, но названія ихъ не даю въ виду того, что они меня не удовлетворяли, и посѣщеніе ихъ я скоро оставилъ.

Наконецъ, въ мартѣ 1910 г. я прослушалъ V каникулярный курсъ научной микроскопіи съ демонстраціями и упражненіями, организованный при Лейпцигскомъ университетѣ фабрикою Zeiss'a.

Ходатайствуя о заграничной командировкѣ, я имѣлъ въ виду, главнымъ образомъ, три цѣли: пополнить свои свѣдѣнія по физико-химіи,

изучить приложѣніе методовъ физико-химическихъ изслѣдованій къ установленію конституціи органическихъ соединений и, наконецъ, получивъ, благодаря отъѣзду за границу, свободу отъ обязательныхъ занятій, я пріобрѣталъ возможность сосредоточиться надъ изученіемъ и надъ разработкой интересующихъ меня вопросовъ по общей химіи.

Первая цѣль была выполнена мною тѣмъ, что я прослушалъ полный курсъ физико-химіи у проф. Le-Blanc'a и прошелъ практическій курсъ по плану, установленному еще Ostwald'омъ и изложенному въ книгѣ Ostwald-Luther'a: *Hand und Hülfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen*. Въ физико-химическомъ Институтѣ я имѣлъ возможность ознакомиться также и съ главнѣйшими методами электро-синтеза органическихъ соединений.

Выполненіе второй и третьей цѣлей сливалось вмѣстѣ, такъ какъ мною была намѣчена къ разработкѣ соответствующая тема, а именно, изученіе особенныхъ свойствъ и конституціи производныхъ флавоновъ, интересовавшихъ меня уже давно (см. «Къ вопросу о строеніи флавоновъ», Труды Общ. Физ. Хим. Наукъ за 1902 г.).

Въ этой части моихъ предположеній меня постигла вначалѣ неудача, стоившая мнѣ потери болѣе половины семестра. Проф. Hantzsch письменно охотно согласился дать мнѣ мѣсто въ его лабораторіи съ правомъ работать на свою тему о флавонахъ, но, когда я прибылъ въ Лейпцигъ, онъ предложилъ мнѣ для изслѣдованія другія вещества. Какъ выяснилось позже, причиною этого было то, что проф. Herzig въ Вѣнѣ пожелалъ оставить изслѣдованіе этой области флавоновъ за собою. На одно изъ сообщеній на эту тему, вышедшихъ затѣмъ изъ лабораторіи Herzig'a, мною было написано возраженіе въ защиту своего пріоритета: N. Walliaschko: *Bemerkung zu der Abhandlung von J. Herzig und Br. Hofmann über vollkommen methylierte Flavonol-Derivate* (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XXXXII, 726, 1909). (Отдѣльный оттискъ прилагается).

Проф. Hantzsch'емъ было предложено мнѣ изслѣдованіе солей салицилового, моно-и дибромъ-салицилового альдегида съ различными щелочными металлами. По его мнѣнію, эти соединенія должны были дать хромоизомерныя соли, т. е. соли одинаковаго состава, но различнаго цвѣта, и обладаютъ, кромѣ того, многими свойствами, сходными съ тѣми, которыя интересовали меня въ флавонахъ.

Предложеніе проф. Hantzsch'a однако не оправдалось, такъ какъ хромоизомерныхъ солей салицилового альдегида и его бромистыхъ производныхъ получить не удалось. Перейти же затѣмъ къ розыскиванію случаевъ хромоизомеріи въ другихъ соединеніяхъ я рѣшительно уклонился, такъ какъ это суживало мою задачу. Я успѣлъ къ этому времени озна-

комиться съ методомъ изслѣдованія спектровъ поглощенія органическихъ соединений Hartley-Baly. Этотъ способъ даетъ возможность, не ограничиваясь только областью видимой окраски, сравнивать между собою соединения, имѣющія и невидимую глазу окраску, т. е. обладающія спектромъ поглощенія въ области ультрафіолетовыхъ лучей. Знакомясь съ работами Baly и его учениковъ и принимая въ общихъ чертахъ его теорію динамическаго состоянія бензола, я не могъ согласиться съ нѣкоторыми его выводами, напримѣръ, о вліяніи NO_2 -группы, о конституціи NO_2 -феноловъ и др. Я рѣшилъ поэтому предпринять изслѣдованіе конституціи производныхъ бензола, исходя отъ альдегид-феноловъ. Это изслѣдованіе представляло для меня тѣмъ болѣе интересъ, что я такимъ образомъ возвращался къ изученію вопросовъ болѣе тонкаго строенія органическихъ веществъ, не выражаемаго структурными, обычными формулами, намѣченныхъ мною при предполагавшемся раньше изслѣдованіи флавоновъ.

При спектроскопическомъ изслѣдованіи о-, m- и p-альдегид-феноловъ, бензальдегида и фенола и нѣкоторыхъ ихъ производныхъ мною было установлено два основныхъ типа спектровъ поглощенія бензольныхъ производныхъ: α и φ , и указано, что спектры этихъ двухъ типовъ часто образуютъ сложные спектры производныхъ бензола, которыя такимъ образомъ существуютъ въ видѣ равновѣсныхъ системъ молекулъ въ двухъ изомерныхъ состояніяхъ.

Параллельнымъ изслѣдованіемъ нитрофеноловъ и ихъ производныхъ, нитро-толуоловъ, и нитробензола съ соответствующими альдегидными соединениями мнѣ удалось установить большое сходство во вліяніи нитро- и альдегидной группъ на бензольное кольцо и доказать, что эти группы создаютъ новую форму внутреннихъ движеній бензольнаго кольца, а не задерживаютъ уже существующія, какъ полагалъ Baly. Далѣе, была выяснена генетическая связь спектровъ альдегидо- и нитро-феноловъ со спектрами бензальдегида (соотв.), нитробензола и фенола. Наконецъ, изученіемъ спектра p-бензо-хинона было выяснено отношеніе бензальдегида и нитробензола, а слѣдовательно альдегидо- и нитро-феноловъ къ этому послѣднему.

Эта часть работы уже опубликована въ статьяхъ:

«Спектры поглощенія и конституція производныхъ бензола».

I. Феноль-альдегиды, бензальдегидъ и феноль. Журн. Рус. Физ. Хим. Общ. 42, 751—805, 1910.

II. Нитро- и альдегидо-производныя бензола, толуола, фенола и ацетокси-бензола и p-бензо-хинонъ. Тамъ же 42, 961—1023, 1910.

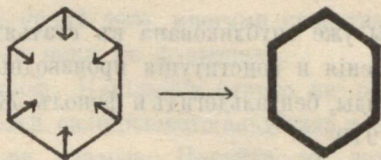
(Отдѣльные оттиски работъ прилагаются).

Затѣмъ мое изслѣдованіе продолжалось въ нѣсколькихъ направле-
ніяхъ. Во-первыхъ, было потрачено много труда на выясненіе того,
какой группировкѣ атомовъ можно приписать установленные мною α и
 ϕ типы спектровъ поглощенія, для чего подвергались изслѣдованію не
бензольныя соединенія: окись мезитила, форонъ, ди-метил- γ -пиронъ, ме-
тил-цикло-гексенонъ и др. Этимъ путемъ удалось получить нѣкоторыя
интересныя данныя, разъясняющія поставленный вопросъ.

Во-вторыхъ, изучалось вліяніе на бензольное кольцо второй гидро-
кисильной группы изслѣдованіемъ изомерныхъ діокси-бензальдегидовъ и
ихъ производныхъ, а также и вліяніе на бензольное кольцо нѣкото-
рыхъ другихъ группъ: $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CO.CH}_3$, $-\text{CH}=\text{N.OH}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$,
 $-\text{CHCl}_2$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$ и др., изслѣдованіемъ соответствующихъ бензольныхъ
соединеній.

Такъ какъ эти изслѣдованія мною еще не закончены, то я изложу
намѣчающіеся выводы въ общей формѣ.

Вышеупомянутымъ, установленнымъ мною, двумъ типамъ спектровъ
должны соответствовать и два типа строенія бензольнаго кольца. Что
такіе типы должны существовать, вытекаетъ непосредственно изъ строе-
нія самого бензола. Уже неоднократно указывалось (Hartley, Valy и др.),
что для объясненія спектровъ бензольныхъ производныхъ обычныя струк-
турныя формулы совершенно недостаточны. Примѣромъ этому могутъ
служить спектры о- и м-ацетокси-, метокси- и окси-бензальдегидовъ. Они
представляютъ постепенное усиленіе спектровъ поглощенія бензальдегида.
Этихъ отношеній нельзя выразить обычными структурными формулами,
признавъ недѣлимость валентности, такъ какъ здѣсь нужно принять, что
распредѣленіе силъ сродства въ молекулахъ совершается въ одномъ и
томъ же направленіи, но измѣняется только въ количественномъ отно-
шеніи. Чтобы быть свободнымъ отъ этого затрудненія, мы примемъ
въ смыслѣ электронной теоріи связыванія атомовъ, что углероды и
водороды бензольнаго кольца соединяются между собой силовыми ли-
ніями. Бензольное кольцо состоитъ изъ шести не вполне насыщенныхъ
углеродныхъ атомовъ:



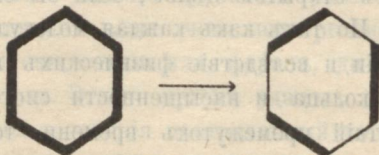
Вслѣдствіе симметріи бензольнаго кольца происходитъ взаимное насы-
щеніе остающихся средствъ и такое распредѣленіе силовыхъ линій, что

получается вполне насыщенное соединеніе, которое было бы очень мало способно къ химическимъ реакціямъ, возможно даже менѣе, чѣмъ предѣльныя соединенія съ открытою цѣпью, если бы система была въ статическомъ состояніи. Но такъ какъ каждая молекула находится въ динамическомъ состояніи и вслѣдствіе физическихъ и химическихъ факторовъ однородность кольца и насыщенности системы можетъ утрачиваться хотя на короткій промежутокъ времени, то такая система является способной къ реакціямъ. Соотвѣтственно этому бензолъ обладаетъ одновременно свойствами насыщеннаго соединенія и способенъ къ нѣкоторымъ реакціямъ, обнаруживающимъ его непредѣльность.

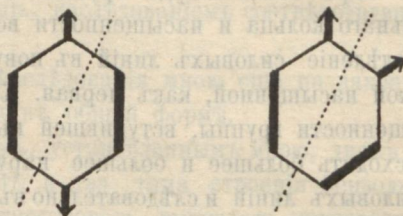
Вступленіе въ ядро какой-нибудь группы вызываетъ нарушеніе однородности бензольнаго кольца и насыщенности всей системы. Происходитъ новое распредѣленіе силовыхъ линій въ новую систему, которая не можетъ быть такой насыщенной, какъ первая. Кромѣ того, въ зависимости отъ ненасыщенности группы, вступившей въ ядро и ея полярности, можетъ происходить большее и большее нарушеніе однородности въ распредѣленіи силовыхъ линій и слѣдовательно въ насыщенности всей системы. Введеніе второй группы можетъ или поддерживать вліяніе первой, конкурировать съ нею, или пересилить ее въ зависимости отъ свойства второй группы и ея относительнаго разстоянія отъ первой. Въ результатѣ получится или усиленная первая, или смѣсь двухъ системъ, или новая система распредѣленія силовыхъ линій. На основаніи работъ А. Баeyer'a (Gesamm. Werke Bd II, 256) я считаю болѣе вѣроятнымъ, что распредѣленіе и перемѣщеніе энергіи происходитъ въ кольцо главнымъ образомъ по цѣпи углеродныхъ атомовъ, а не по діагоналямъ. Діагональныя связи, если и происходятъ, то только въ исключительныхъ случаяхъ могутъ играть замѣтную роль въ молекулѣ, такъ какъ во первыхъ силовыя линіи не могутъ пересѣкаться, а во вторыхъ, по сравненію съ вліяніемъ атомовъ другъ на друга въ цѣпи, діагональныя связи представляли бы дѣйствіе силъ на нѣкоторомъ болѣемъ разстояніи. То же слѣдуетъ сказать и о взаимномъ вліяніи боковыхъ группъ внѣ цѣпи.

Такъ какъ замѣщенные бензолы все болѣе приближаются по свойствамъ къ ненасыщеннымъ соединеніямъ жирнаго ряда, то въ бензольномъ кольцѣ производныхъ съ сильно ненасыщенными группами нужно предполагать такое состояніе атомовъ, въ какомъ они находятся у жирныхъ не насыщенныхъ соединеній, и которое выражается двойною связью. Система силовыхъ линій между атомами даетъ возможность, не считаясь съ ученіемъ о недѣлимости валентностей, выразить постепен-

ный переходъ отъ полной насыщенности кольца до предѣльной ненасыщенности, находящей свое выраженіе въ формулѣ бензола Кекулѣ:



Всѣ другіе случаи предѣльной ненасыщенности кольца бензола уже даны для формулы Кекулѣ и извѣстны подѣ именемъ пара- и орто-хиноидныхъ формулъ:



Такимъ образомъ, въ кольцо производныхъ бензола возможны только три главныхъ предѣльныхъ системы распредѣленія силовыхъ линій.

Мною было установлено два главнѣйшихъ типа кривыхъ спектровъ поглощенія производныхъ бензола, названныхъ фенольнымъ и альдегиднымъ. Фенольному типу спектровъ будетъ соответствовать распредѣленіе силовыхъ линій по типу, выражаемому формулою Кекулѣ, съ большимъ или меньшимъ приближеніемъ къ предѣльной ненасыщенности, которое обнаруживается спектроскопически большимъ развитіемъ фенольной по-

лосы. Въ фенолахъ мы имѣемъ группировку атомовъ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{OH} \\ \parallel \\ \text{CH} \end{array}$, анало-

гичную таковой у ацето-уксуснаго эфира въ энольной формѣ. На сходство спектровъ фенола и натріевой соли ацето-уксуснаго эфира уже указывалось Валу и др., но и въ свободномъ состояніи энольная форма ацето-уксуснаго эфира обладаетъ такимъ же спектромъ, лежащимъ только въ крайней ультра-фіолетовой области, почему онъ и не былъ полученъ до сихъ поръ въ полномъ видѣ.

Спектры поглощенія типа, названнаго пока альдегиднымъ—, „α“, даютъ производныя бензола, имѣющія распредѣленіе силовыхъ линій въ кольцо по типамъ, выражаемымъ въ предѣльной степени ненасыщенности пара- и орто-хиноидными формулами. Обѣ эти формулы представляются

сходными, какъ составленныя (только неодинаково) изъ двухъ подобныхъ половинъ (отмѣчено пунктиромъ). Соответственно этому пара- и орто-хиноны даютъ подобные спектры, различающіеся только бѣльшимъ развитіемъ однѣхъ полосъ поглощенія передъ другими. Такъ какъ силовыми линіями можетъ быть выраженъ постепенный переходъ къ предѣльно ненасыщенному соединенію, то этимъ объясняется существованіе производныхъ бензола со слабыми свойствами хинонныхъ соединеній и слабо выраженнымъ спектромъ „ α “ типа. Такимъ образомъ, бензальдегидъ и нитробензолъ могутъ быть названы на основаніи ихъ спектровъ поглощенія слабыми хинонами. Въ соединеніяхъ, дающихъ спектры поглощенія „ α “—типа, мы имѣемъ такъ называемое конъюгированіе двойныхъ связей кольца съ таковыми внѣ кольца (бензальдегидъ, нитробензолъ и ихъ производныя, хиноны и др.). Фенольные и адегидные типы спектровъ поглощенія даютъ многія производныя бензола, другія даютъ переходные спектры отъ бензольнаго къ фенольному и, наконецъ, многія болѣе сложныя производныя бензола даютъ сложныя кривыя спектровъ поглощенія.

Мое изслѣдованіе заключалось главнымъ образомъ въ изученіи спектровъ поглощенія въ области видимыхъ и ультрафіолетовыхъ лучей въ различныхъ растворителяхъ, въ кислыхъ и щелочныхъ жидкостяхъ, при чемъ мною было сдѣлано въ общей сложности около 450 фотографическихъ снимковъ спектровъ; всѣ они измѣрены, и вычерчены ихъ кривыя. Затѣмъ были сдѣланы также опыты сравненія со спектроскопическими данными и другихъ физико-химическихъ константъ: молекулярныхъ вѣсовъ, коэффициентовъ рефракціи и др. Повидимому происходить возрастаніе коэффициентовъ рефракціи и магнито-оптическихъ аномалій параллельно съ большимъ развитіемъ спектровъ поглощенія. Такъ какъ большая величина молярной рефракціи органическихъ соединеній противъ высчитанной, такъ называемая оптическая экзальтація, является въ сущности показателемъ растущей непредѣльности соединенія, то это находится въ согласіи съ приведеннымъ выше взглядомъ объ увеличеніи ненасыщенности бензольнаго кольца подъ вліяніемъ замѣстителей. Въ виду тѣсной связи между спектрами поглощенія и магнито-оптическими аномаліями мною намѣчено изслѣдованіе измѣняемости спектровъ поглощенія изслѣдуемыхъ соединеній въ магнитномъ полѣ.

Эти изслѣдованія еще не опубликованы. Два сообщенія готовятся къ печати, другія же еще не закончены и изслѣдованія будутъ мною продолжены, для чего приобрѣтенъ спектрографъ Hilger'a и необходимые приборы.

За время пребывания за границей мною были осмотрѣны: въ Лейпцигѣ кромѣ институтовъ, въ которыхъ я работалъ, еще институтъ прикладной химіи проф. Вескманн'а, въ Берлинѣ—Химическій институтъ проф. Е. Fischer'а и Фармацевтический институтъ проф. Thoms'а, затѣмъ фабрика оптическихъ инструментовъ К. Zeiss'а въ Іенѣ.

Съ 27 мая по 2 іюня 1909 г. я принималъ участіе въ качествѣ члена въ VII международномъ конгрессѣ по прикладной химіи въ Лондонѣ.

Интересуясь особенно спектрографіей, я осматривалъ спектрографы фабрики Zeiss'а въ Іенѣ, въ Лондонѣ посѣтилъ спектроскопическую лабораторію проф. Baly въ College of University, затѣмъ во время работы въ Институтѣ теоретической химіи въ Лейпцигѣ мнѣ посчастливилось ознакомиться подъ личнымъ руководствомъ проф. Schumann'а съ приборами, имъ самимъ конструированными, съ которыми онъ произвелъ свои замѣчательныя спектральныя изслѣдованія въ самой крайней ультрафіолетовой области, и со снимками спектровъ на особыхъ, приготовленныхъ имъ пластинкахъ, почти или совсѣмъ не содержащихъ желатины.

Заканчивая свой отчетъ, я приношу Физико-Математическому Факультету мою искреннюю признательность за предоставленіе мнѣ заграничной командировки и выражаю надежду, что Факультетъ признаетъ данную командировку достаточно продуктивно использованной мною.

Н. Валяшко.